



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“Evaluación de Inhibidores de la Corrosión
Derivados del Bagazo de Café para el Acero X-70 en
Salmuera con CO₂”**

**TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
OPCIÓN TERMINAL TECNOLOGÍA EN MATERIALES**

NÉSTOR BELISARIO GÓMEZ GUZMÁN

**DIRECTORES: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN**

**SINODALES: DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ
DRA. VIVECHANA AGARWAL
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

CUERNAVACA, MORELOS

2018

RESUMEN

La eficiencia inhibitoria de la corrosión de una amida grasa sintetizada a partir del aceite del bagazo de café fue evaluada para un acero X70 en condiciones estáticas e hidrodinámicas mediante técnicas electroquímicas como son curvas de polarización potenciodinámica, mediciones de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. La eficiencia de inhibición fue evaluada en salmuera saturada con CO₂ a 60 °C a velocidades de rotación de 0 (condiciones estáticas), 10, 100, 500, 1000, 2000 y 4000 rpm. En condiciones estáticas se encontró que el inhibidor afecta a la rama catódica provocando una disminución en la densidad de corriente con el incremento en la concentración de inhibidor adicionado. Los resultados de las diferentes técnicas mostraron que el inhibidor es del tipo catódico con una eficiencia superior al 95% a concentraciones mayores de 10 ppm, siendo 25 ppm la concentración óptima de inhibición. El análisis del proceso de adsorción mostro que el inhibidor es adsorbido sobre la superficie del acero por un proceso de quimiosorción siguiendo la isoterma de adsorción de Langmuir.

Bajo condiciones hidrodinámicas, el acero X70 mostró un incremento en su velocidad de corrosión con la modificación de su rama catódica a las diferentes velocidades de rotación. En estas condiciones la concentración óptima de inhibición fue evaluada (25 ppm). Los resultados de las diferentes técnicas electroquímicas mostraron un ligero incremento en la eficiencia de inhibición a velocidades de rotación de 10 y 100 rpm, mientras que, a velocidades mayores a esta se observó una disminución en la eficiencia de inhibición con una modificación de la rama catódica conforme la velocidad de corrosión fue incrementada. El inhibidor fue del tipo mixto en este caso.

ABSTRACT

The performance of a fatty amide type of inhibitor synthesized from coffee bagasse oil was evaluated under static and hydrodynamic conditions for a API X70 steel using electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization curves, open circuit potential measurements, resistance to linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Its inhibited efficiency was evaluated in CO₂ saturated brine at 60 °C, at rotation speeds of 0 (static conditions), 10, 100, 500, 1000, 2000 and 4000 rpm. Under static conditions it was found that the inhibitor affects the cathodic branch causing a decrease in the corrosion current density with an increase in the concentration of the inhibitor. The results of the different techniques showed that the inhibitor is a cathodic one and it has an efficiency higher than 95% at concentrations above 10 ppm, with 25 ppm being the optimal inhibition concentration. Analysis of the adsorption process showed that the inhibitor is absorbed onto the steel surface by a chemisorption process by following a Langmuir type adsorption isotherm.

Under hydrodynamic conditions, the X70 steel showed an increase in its corrosion rate with the modification of the cathodic branch at different rotation speeds. Under these conditions, the optimal inhibition concentration was 25 ppm. The results of the different electrochemical techniques showed a slight increase in the inhibition efficiency at rotation speeds of 10 and 100 rpm, while at higher speeds a decrease in the inhibition efficiency was observed with a modification of the cathodic branch as the corrosion rate was increased.

AGREDECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP) por permitirme pertenecer al programa de maestría.

Al Instituto de Ciencias Físicas (ICF), UNAM, por permitirme colaborar y ser asesorado por distintos investigadores.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico otorgado durante la maestría con convenio No. 445176.

A mi asesor, Dr. José Gonzalo González Rodríguez por permitirme trabajar bajo su tutela, así como el apoyo brindado.

A mi co-asesor, Dr. Jesús Porcayo Calderón por su apoyo y consejos en las diferentes etapas del proyecto.

A mis revisores, Dra. Vivechana Agarwal, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. Lorenzo Martínez Gómez, por sus observaciones y correcciones.

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez por permitirme colaborar con su grupo de trabajo y ampliar mi visión en el mundo de la investigación.

Al grupo de Ciencias de los Materiales, ICF: Maura Casales Díaz, Edna Vázquez Vélez, Oscar Sotelo Mazón, Guillermo Salinas Solano, José Juan Ramos Hernández.

A mis amigos, María Elena Escalante, Eladio Prieto, Yilber Pacheco, Alexis Escobar, Marco Antonio Vázquez, Elías Guzmán, Adrián Neri, Emily Benítez por su apoyo y consejos a lo largo de la maestría.

Dedicatorias

A mi familia por su apoyo incondicional.

INDICE

CAPITULO 1	1
ANTECEDENTES.....	1
Planteamiento del problema	6
Justificación	7
Hipótesis.....	9
Objetivos.....	9
CAPITULO 2	10
MARCO TEORICO.....	10
Inhibidores de la corrosión.....	14
Isotermas de adsorción	15
Técnicas electroquímicas	19
Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	19
Resistencia a la polarización lineal (LPR)	25
Extrapolación de Tafel.....	27
Electrodo de cilindro rotatorio (RCE)	30
Bagazo de café.....	35
CAPITULO 3	39
Metodología experimental	39
CAPITULO 4	45
Resultados y Discusión	45
Condiciones estáticas	45
Curvas de Polarización Potenciodinámica	45
Potencial a Circuito Abierto (OCP)	48
Resistencia a la polarización lineal (LPR)	49
Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	51
Análisis superficial por microscopia electrónica de barrido (SEM)	60
Isotermas de adsorción	66
Condiciones hidrodinámicas.....	68
Curvas de polarización potenciodinámica	68

Potencial a Circuito Abierto (OCP)	76
Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).....	78
Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	81
Análisis superficial por microscopia electrónica de barrido (SEM), en condiciones de flujo.	95
Análisis por Difracción de Rayos X.	99
Conclusiones y Recomendaciones	109
Referencias bibliográficas.	111

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variación del contenido de ácidos grasos en el bagazo de café Ed. 8	8
Tabla 2. Factores que afectan el proceso de corrosión por CO ₂	12
Tabla 3. Isotermas de adsorción comúnmente usadas en el estudio de inhibidores de la corrosión.	16
Tabla 4. Elementos eléctricos empleados en el análisis de espectros de impedancia por medio de circuitos equivalentes.....	21
Tabla 5. Deferentes designaciones del elemento de fase constante Ed.	23
Tabla 6. Composición del acero API X70 (wt%).....	39
Tabla 7. Valores del número de Reynolds, velocidad tangencial y esfuerzos cortantes correspondientes a las diferentes velocidades de rotación.	40
Tabla 8. Porcentaje contenido de amidas grasas en el inhibidor evaluado ..	40
Tabla 9. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica.	47
Tabla 10. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor.	63
Tabla 11. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 5 ppm de inhibidor.	63
Tabla 12. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 10 ppm de inhibidor.	64
Tabla 13. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm de inhibidor.	64
Tabla 14. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 50 ppm de inhibidor.	64
Tabla 15. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 100 ppm de inhibidor.	65
Tabla 16. Valores promedio de R _p y R _{ct} de las mediciones de LPR y EIS con sus respectivas eficiencias y grados de cobertura.....	67
Tabla 17. Valores de <i>K_{ads}</i> y ΔG°_{ads} obtenido a partir de las mediciones de Tafel, LPR y EIS.	67
Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.	70

Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a diferentes velocidades de rotación.....	74
Tabla 20. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a 10 rpm.....	102
Tabla 21. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a 100 rpm.....	102
Tabla 22. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a 500 rpm.....	103
Tabla 23. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a 1000 rpm.....	103
Tabla 24. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a 2000 rpm.....	103
Tabla 25. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a 4000 rpm.....	104
Tabla 26. Datos obtenidos del modelado de los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a 10 rpm.....	106
Tabla 27. Datos obtenidos del modelado de los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a 100 rpm.....	106
Tabla 28. Datos obtenidos del modelado de los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a 500 rpm.....	106
Tabla 29. Datos obtenidos del modelado de los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a 1000 rpm.....	107
Tabla 30. Datos obtenidos del modelado de los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a 2000 rpm.....	107
Tabla 31. Datos obtenidos del modelado de los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO ₂ y 25 ppm inhibidor a 4000 rpm.....	107
Tabla 32. Eficiencias de inhibición a diferentes velocidades de rotación obtenidos a partir de los valores de R _{ct}	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de los diferentes tipos de corrosión	10
Figura 2. Esquema sobre los factores que influyen sobre la corrosión en un ducto de transporte de crudo	11
Figura 3. Ajuste típico de una Isoterma de Langmuir.....	16
Figura 4. Diagramas de impedancia obtenidos usualmente en las mediciones de EIS, a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode (Módulo de impedancia) y c) Diagrama de Bode (Ángulo de fase).	20
Figura 5. Circuito simple de Randles.	21
Figura 6. Gráfico hipotético de resistencia a la polarización.	25
Figura 7. Diagrama hipotético de polarización anódica y catódica.....	27
Figura 8. Polarización a) anódica y b) catódica.....	28
Figura 9. Transición entre flujo laminar y flujo turbulento con base en los datos de transporte de masa E_d	32
Figura 10. Esquema del electrodo a) disco rotatorio y b) cilindro rotatorio .	33
Figura 11. Partes de la cereza de café.	35
Figura 12. Probeta empleada en las diferentes evaluaciones electroquímicas	39
Figura 13. Síntesis del inhibidor tipo amida a partir del aceite de bagazo de café. R representa a los ácidos grasos contenidos en el aceite de café.....	41
Figura 14. Montaje experimental usado en las diferentes mediciones electroquímicas; (a) ensayos en condiciones estáticas, (b) ensayos en condiciones dinámicas.....	43
Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 sumergido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO_2 a $60^\circ C$ en con diferentes concentraciones de inhibidor.....	45
Figura 16. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) para el acero API X70 inmerso en solución 3.5% NaCl saturado con CO_2 a $60^\circ C$ y diferentes concentraciones de inhibidor.	48
Figura 17. Variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) en presencia y ausencia de inhibidor para el acero API X70 inmerso en una solución 3.5% NaCl saturada con CO_2 a $60^\circ C$	49
Figura 18. Eficiencia de inhibición a diferentes concentraciones de inhibidor a partir de los datos de resistencia a la polarización lineal (LPR) sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a $60^\circ C$	50
Figura 19. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a $60^\circ C$, en ausencia de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 5 ppm de inhibidor: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	53

Figura 20. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en presencia de 10 ppm de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 25 ppm de inhibidor: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	55
Figura 21. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en presencia de 50 ppm de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 100 ppm de inhibidor: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	56
Figura 22. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, a diferentes concentraciones de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.	58
Figura 23. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C con 25 ppm de inhibidor durante 100 h de exposición: a) Nyquist, b) módulo de impedancia, c) ángulo de fase.	59
Figura 24. Aspecto de la superficie del acero API X70 corroído en salmuera saturada con CO ₂ en presencia y en ausencia de inhibidor después de 24 h de inmersión: a) 0 ppm, b) 5 ppm, c) 10 ppm, d) 25 ppm, e) 50 ppm, f) 100 ppm.	61
Figura 25. Circuitos equivalentes propuestos para modelar los datos de EIS; (a) en ausencia de inhibidor, (b) en presencia de inhibidor.	62
Figura 26. Isotermas de adsorción tipo Langmuir obtenidas a partir de los valores de I _{corr} , R _p y R _{ct}	66
Figura 27. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en una solución 3.5% NaCl a 60°C en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.	68
Figura 28. Valores de densidades de corriente obtenidos de las diferentes curvas de polarización en ausencia de inhibidor en 3.5% NaCl saturado con CO ₂ en función de la velocidad de rotación u elevada a la 0.7. a) Densidad de corriente limite catódica vs U ^{0.7} y b) Densidad de corriente y densidad de corriente limite catódica vs u ^{0.7}	72
Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C y 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.	73
Figura 30. Valores de densidades de corriente obtenidos de las diferentes curvas de polarización en presencia de 25 ppm de inhibidor en 3.5% NaCl saturado con CO ₂ en función de la velocidad de rotación u elevada a la 0.7.	75
Figura 31. Variación de potencial a circuito abierto (OCP) en 3.5% NaCl saturado con CO ₂ a 60°C en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.	76

Figura 32. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) en 3.5% NaCl saturado con CO ₂ a 60°C y 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.	77
Figura 33. Variación de la resistencia a la polarización en 3.5% NaCl saturado con CO ₂ a 60°C en ausencia de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.	78
Figura 34. Variación de la resistencia a la polarización en 3.5% NaCl saturado con CO ₂ a 60°C y 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.	79
Figura 35. Eficiencias de inhibición sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C con diferentes velocidades de rotación.	80
Figura 36. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en ausencia de inhibidor a 10 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 100 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	82
Figura 37. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en ausencia de inhibidor a 500 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 1000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	84
Figura 38. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en ausencia de inhibidor a 2000 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 4000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	85
Figura 39. Diagramas de EIS en ausencia de inhibidor en 3.5% de NaCl saturado con CO ₂ a 60°C y diferentes velocidades de rotación a 24 de inmersión, a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.	87
Figura 40. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en presencia de 25 ppm a 10 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 100 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	88
Figura 41. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en presencia de 25 ppm a 500 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 1000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	90
Figura 42. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C, en presencia de 25 ppm a 2000 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 4000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.	91
Figura 43. Diagramas de EIS en presencia de 25 ppm de inhibidor en 3.5% de NaCl saturado con CO ₂ a 60°C y diferentes velocidades de rotación a las 24 de inmersión, a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.	93

Figura 44. Aspecto de la superficie del acero API X70 corroído en salmuera saturada con CO ₂ en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación después de 24 h de inmersión: a) 10 rpm, b) 100 rpm, c) 500 rpm, d) 1000 rpm, e) 2000 rpm, f) 4000 rpm.	96
Figura 45. Aspecto de la superficie del acero API X70 corroído en salmuera saturada con CO ₂ en presencia de 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación después de 24 h de inmersión: a) 10 rpm, b) 100 rpm, c) 500 rpm, d) 1000 rpm, e) 2000 rpm, f) 4000 rpm.	97
Figura 46. Difractograma correspondiente al acero X70 previo a las pruebas electroquímicas en ausencia de inhibidor.	99
Figura 47. Difractogramas correspondientes para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C durante 24 h en ausencia de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.....	100
Figura 48. Difractogramas correspondientes para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO ₂ a 60°C durante 24 h en presencia de 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.	100
Figura 49. Circuito equivalente utilizado para simular los datos EIS a diferentes velocidades de rotación en ausencia de inhibidor.	101
Figura 50. Circuito equivalente utilizado para simular los espectros de EIS a diferentes velocidades de rotación en presencia de 25 ppm de inhibidor. ...	105

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Diferentes estudios reportan el desempeño de inhibidores de la corrosión para aceros al carbón en diferentes medios agresivos, y éstos se han evaluado tanto en condiciones estacionarias como bajo condiciones de flujo variables [1].

Kosari *et al.* estudiaron el desempeño de dos derivados de piridina como inhibidores de corrosión en HCl bajo condiciones estáticas e hidrodinámicas empleando curvas de polarización potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [1]. Ellos observaron una relación entre la concentración de los derivados de piridina y la eficiencia en condiciones estáticas, en cuanto a las condiciones hidrodinámicas encontraron una disminución en la eficiencia con el incremento de la velocidad de rotación.

Olvera Martínez *et al.* realizaron una investigación en un electrodo de cilindro rotario (RCE) en un acero API 5L X52, haciendo énfasis en el efecto de la velocidad de rotación sobre la corrosión ocasionada por CO₂, además de la evaluación de 2-mercaptobenzimidazole como inhibidor de la corrosión [2]. Ellos reportaron que la velocidad de corrosión es dependiente de la temperatura bajo condiciones de flujo turbulento. Además, observaron que la corriente límite catódica es modificada conforme la velocidad de rotación es incrementada. A una velocidad constante de rotación el inhibidor evaluado por los investigadores mostró una eficiencia en función de su concentración.

La evaluación de un inhibidor comercial tipo imidazolina en un medio 3% NaCl saturado con CO₂, sobre un acero C45 en condiciones hidrodinámicas por medio de EIS fue realizada por Xi Chen *et al.* [3]. Los diferentes espectros de impedancia obtenidos por Xi Chen y sus colaboradores indicaron que la película formada por el inhibidor tiende a ser más porosa con el incremento de

la temperatura y la velocidad de rotación, además el inhibidor mostró una disminución en su eficiencia debido al incremento de esfuerzos cortantes y al constante impacto de burbujas sobre la superficie del material. En otra investigación realizada por Galvan Martinez *et al.* [4] se estudió el efecto del flujo turbulento sobre la corrosión de un acero X52 expuesto a una solución acuosa con H₂S. Ellos encontraron una fuerte influencia del flujo sobre los procesos electroquímicos que se suscitan sobre la superficie del metal, además observaron un incremento en el potencial y la velocidad de corrosión conforme la velocidad de rotación fue incrementada. En otro estudio realizado por los mismos autores, evaluaron el efecto del flujo sobre las cinéticas de las reacciones catódica y anódica en una solución con H₂S utilizando un RCE [5]. Observaron una fuerte dependencia a la transferencia de masa en la cinética de la reacción catódica en el acero X52, que presentó un incremento en relación al aumento de la velocidad de rotación.

El comportamiento de un acero inoxidable AISI 316L en ácido fosfórico (H₃PO₄) puro y contaminado, a diferentes condiciones hidrodinámicas y de temperatura fue investigado por R. Sánchez-Tovar *et al.* [6]. Encontraron que en el caso del acero AISI 316L la temperatura tiene mayor influencia sobre la velocidad de corrosión que el número de Reynolds y las impurezas contenidas en el medio agresivo.

H. Ashassi-Sorkhabi y E. Asghari reportaron el desempeño de hidrógeno-fosfato de potasio como inhibidor de la corrosión sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE) empleando un acero St52-3 [7]. Ellos observaron que en ausencia y en presencia del inhibidor la velocidad de corrosión incrementó, el valor del potencial de corrosión se desplazó a valores más positivos y los valores de la resistencia a la transferencia de carga disminuyeron. No obstante, observaron un incremento en la eficiencia de inhibición con el incremento de la velocidad de rotación. En el caso de E. Barmatov *et al.*

utilizaron un inhibidor con moléculas polimerizables (alquenilfenonas), una sal cuaternaria de un compuesto aromático heterocíclico conteniente de nitrógeno (sal de quinolino), tensioactivos no iónicos y disolventes (alcoholes) [8]. Ellos reportaron un incremento de la velocidad de corrosión cuando el inhibidor presenta un alto grado de cobertura y la velocidad de rotación es incrementada, este comportamiento lo atribuyeron a la erosión de la película a altas velocidades de rotación. No obstante, cuando el inhibidor presentó un grado de cobertura menor la velocidad de corrosión disminuyó, este comportamiento lo relacionaron al incremento en la velocidad del transporte de masa de las moléculas del inhibidor hacia la superficie del metal.

Un terpolímero base agua fue evaluado como inhibidor de la corrosión por M. Vakili Azghandi *et al.* en medio de crudo simulado conteniente de ácido, sobre un acero SAE1018 en condiciones estáticas e hidrodinámicas [9]. Los estudios electroquímicos revelaron un incremento en la velocidad de corrosión en ausencia del inhibidor, pero un incremento en la eficiencia del inhibidor conforme la velocidad de rotación fue en aumento. Este comportamiento lo atribuyeron al incremento en el transporte de moléculas del terpolímero hacia la superficie del metal.

D. Burkle *et al.* realizaron un estudio *in situ* de la cinética de precipitación del FeCO_3 sobre un acero al carbón [10]. El estudio fue realizado *in situ* en una celda de flujo en la cual se realizaron mediciones de difracción de rayos X con radiación de sincrotrón y de corrosión. El flujo que utilizaron fue de 0.1 m/s a una temperatura de 80°C a diferentes pH. Bajo estas condiciones reportaron que, a altos pH y áreas de exposición grandes, se forma rápidamente una película delgada, compacta, protectora y densa de cristales de carbonato de hierro.

El efecto de monoetilenglicol a pH de 4 y 6 en condiciones hidrodinámicas sobre la corrosión por CO₂ fue reportado por T. Pojtanabuntoeng y M. Salasi [11]. Ellos observaron que en un pH de 4 en presencia del monoetilenglicol se presentaba una baja y poca dependencia del flujo de la densidad de corrosión. A un pH de 6, la densidad de corrosión incrementó ligeramente con una concentración de 50% en peso de monoetilenglicol, que atribuyeron al incremento de los esfuerzos cortantes mientras que a una concentración de 80% esta disminuyó.

A. Espinoza y F. Rodríguez por medio de EIS evaluaron la eficiencia de la cafeína y nicotina como inhibidores de la corrosión bajo condiciones estáticas y flujo turbulento sobre un acero AISI 1018 inmerso en NaCl + CO₂ [12]. Reportando una buena eficiencia de inhibición por parte de los compuestos en condiciones estáticas. No obstante, al ser sometidos a condiciones de flujo la eficiencia de estos disminuyó considerablemente.

La evaluación del fosfato de potasio (K₃PO₄) como inhibidor de la corrosión en función de la concentración y régimen de flujo en un acero St-37 inmerso en 3.5% NaCl, fue estudiada por H. Ashassi *et al.* [13]. Ellos reportaron una dependencia de la concentración del inhibidor con la velocidad de flujo. Además, observaron una eficiencia sin cambios significativos a concentraciones altas, esto lo atribuyeron a la poca influencia del flujo sobre una película protectora formada en la superficie del metal. No obstante, a concentraciones bajas reportaron una disminución en la eficiencia con el incremento de la velocidad de rotación.

Son diversos los estudios sobre la corrosión provocada por CO₂ que se puede encontrar en la literatura, que incluyen diversos factores como son temperatura, pH, velocidad de flujo, concentración de especies agresivas, etc.

Para el control de este tipo de corrosión han sido reportados diferentes tipos de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos que son capaces de formar una película protectora sobre la superficie del metal. Sin embargo, la mayoría de estos compuestos son evaluados en condiciones estáticas y muy pocos los son en condiciones de flujo variable.

Planteamiento del problema

La corrosión es un problema que tiene un gran impacto en la industria de los hidrocarburos, debido a que esta representa graves pérdidas materiales como económicas al ser la uno de los principales factores en la fallas de las líneas de transporte de crudo [14]. Uno de los métodos más rentables y de fácil aplicación para el control de la corrosión es el uso de inhibidores de la corrosión [15] [16]. Sin embargo, la mayoría de estos compuestos presentan una alta toxicidad y baja eficiencia de mitigación [17]. Debido a estos factores, actualmente se investigan nuevos tipos de compuestos orgánicos que no representen un riesgo para el medio ambiente en el término de su vida útil [18]. Otro factor de suma importancia que debe ser considerado es la fuente de obtención, debido a que muchos provienen de materiales sintéticos en donde la aparición de subproductos puede representar un riesgo para el medio ambiente al no presentar un grado de biodegradabilidad. Como una solución alternativa se ha planteado la síntesis de inhibidores a partir de fuentes naturales, pero muchas de estas presentan un alto coste de adquisición o una baja disponibilidad.

Justificación

Los inhibidores del tipo amina e imidazolina contienen una base aminada y una cadena hidrocarbonada, por lo cual han sido estudiados recurrentemente para mitigar la corrosión en medio dulce. Este tipo de inhibidores son considerados como inhibidores verdes por presentar un grado de biodegradabilidad [19].

Los aceites vegetales han resultado buenos precursores para la síntesis de amidas e imidazolinas grasas. Sin embargo, debido a que algunos aceites son de consumo humano o su costo de obtención es elevado, se ha optado por buscar otras alternativas de fuentes oleicas como son los desechos agrícolas, materiales orgánicos con sobreproducción o no aptos para consumo humano, que contengan un alto porcentaje de ácidos grasos [20-25] como es el caso del bagazo de café.

Bagazo de café

El café es una de las bebidas más consumidas a nivel mundial, por tal motivo existe una gran fuente de material de desecho con un alto potencial como materia prima para la obtención de productos con alto valor agregado [26]. En la producción del café soluble el principal producto de desecho es el bagazo, esto es debido a que en la elaboración de este producto solo se utiliza el concentrado obtenido por medio de extracción con agua caliente. Debido a la forma de extracción del café soluble la mayor parte de lípidos permanece en el bagazo [27-28].

El resumen presentado por Campos *et al.* [29] se expone la variación del porcentaje de ácidos grasos contenidos en el bagazo de café dependiendo de la especie del grano, región de procedencia y tipo de tostado. Los porcentajes reportados de triglicéridos van desde el 10% hasta por encima del 20% en rendimiento de extracción. Los ácidos grasos con mayor presencia en el

bagazo de café son el palmítico, linoleico y oleico (Tabla 1). Por ello, dado su alto contenido de ácidos grasos y alta disponibilidad, el bagazo de café es una excelente fuente oleica sustentable como precursor para la obtención de inhibidores de la corrosión tipo amida amigables con el medio ambiente.

Tabla 1. Variación del contenido de ácidos grasos en el bagazo de café Ed. [29].

Referencia	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
Acevedo <i>et al.</i> (2013)	-	0.05%	32.45%	8.35%	9.0%	45.04%	4.12%	-
De Melo <i>et al.</i> (2014)	-	-	37.37%	7.07%	8.31%	44.67%	1.42%	1.16%
Cruz <i>et al.</i> (2014)	-	0.1%	32.80%	7.10%	10.3%	44.20%	1.50%	2.60%
Jenkis <i>et al.</i> (2014)	-	-	35.40%	6.7%	6.7%	22.00%	-	0.00%
Jenkis <i>et al.</i> (2014)	-	-	41.40%	13.50%	24.0%	49.90%	1.40%	1.5%
Ahangari and Sargolzaei (2013)	3.50%	2.00%	43.64%	6.55%	8.18%	32.35%	1.31%	2.39%
Todaka <i>et al.</i> (2013)	-	0.4%	0.50%	0.30%	12.90 %	56.90%	8.50%	9.80%
Todaka <i>et al.</i> (2013)	-	0.3%	1.00%	28.00%	0.60%	24.90%	5.50%	37.80 %
Acevedo <i>et al.</i> (2013)	-	-	35.78%	6.25%	-	46.53%	2.02%	-
De Melo <i>et al.</i> (2014)	-	-	37.48%	6.02%	9.53%	44.52%	0.99%	-
Ahangari and Sargolzaei(2013)	-	-	34.04%	5.45%	5.45%	25.83%	-	-
Couto <i>et al.</i> (2009)	-	-	35.86%	5.26%	7.56%	35.35%	-	1.53%
Ahangari and Sargolzaei (2013)	11.69 %	4.36%	36.86%	11.32%	15.87 %	44.15%	2.16%	6.91%
Couto <i>et al.</i> (2009)	7.4%	2.42%	41.87%	10.4%	15.79 %	41.19%	1.88%	4.29%

Hipótesis

Por medio de ensayos electroquímicos se puede describir el efecto de las condiciones de flujo, proceso de adsorción y eficiencia de inhibición de las amidas grasas derivadas del bagazo de café en sobre el acero API-X70 en una solución 3.5% NaCl con CO₂ a 60 °C.

Objetivos

Objetivo general:

- Determinar el efecto del régimen de flujo sobre la eficiencia de inhibición del inhibidor derivado del bagazo de café.

Objetivos específicos:

- Por medio de ensayos electroquímicos determinar la concentración óptima de inhibición de la amida derivada del aceite de café en condiciones estáticas sobre el acero API-X70 en solución 3.5 % NaCl saturada con CO₂ a 60°C.
- Evaluar el efecto del régimen de flujo sobre la eficiencia de inhibición de la amida derivada del aceite de café sobre el acero API-X70 en solución 3.5 % NaCl saturada con CO₂ a 60°C.

CAPITULO 2

MARCO TEORICO

La corrosión puede ser definida como un proceso de degradación de los materiales, que comúnmente ocurre por acción electroquímica (reacciones de óxido-reducción). Este proceso de degradación metálica ocurre cuando un metal se encuentra expuesto a un ambiente corrosivo el cual ocasiona la pérdida de electrones del metal (reacción anódica). Este proceso es conocido como disolución metálica.



Los electrones producidos son consumidos por reacciones catódicas que se llevan a cabo sobre la superficie metálica, como son la evolución de hidrogeno y la reducción de oxígeno.

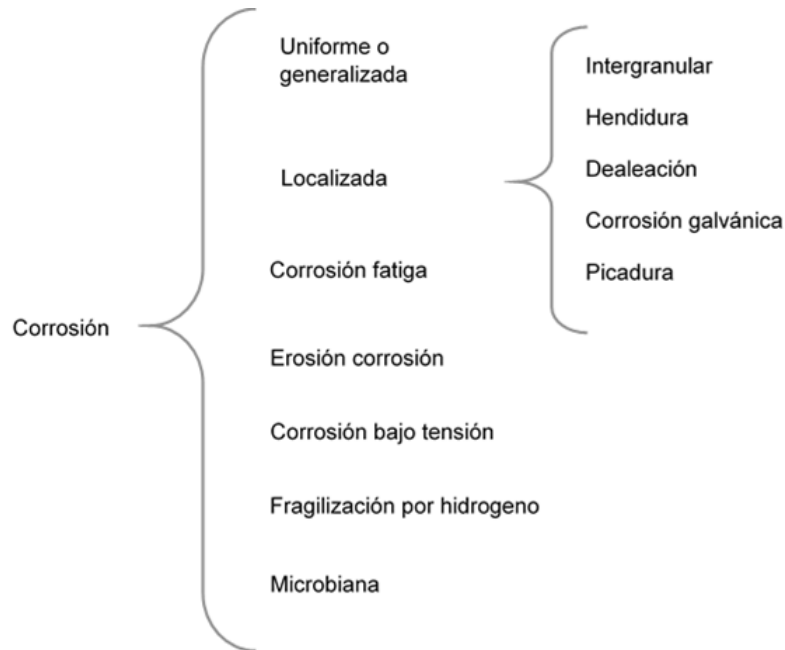
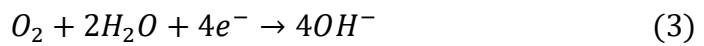


Figura 1. Diagrama de los diferentes tipos de corrosión

Las diferentes reacciones que se suscitan durante el proceso de corrosión son susceptibles a diferentes factores ambientales y de trabajo (Figura 2) en dónde la cinética de las diferentes reacciones se ve modificadas provocando un incremento en la velocidad de corrosión.

Dependiendo del tipo de medio corrosivo y forma en que ocurre la corrosión se pueden presentar diferentes variables de esta (Figura 1).

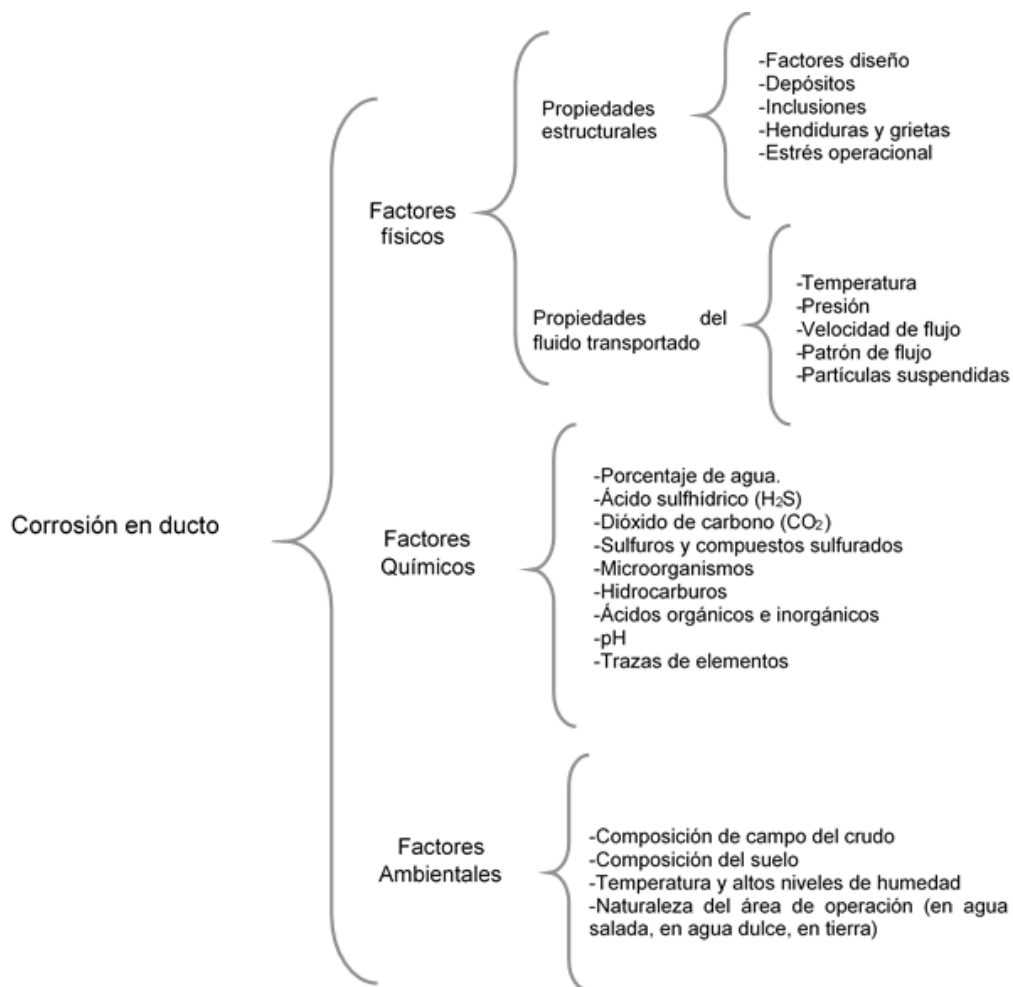


Figura 2. Esquema sobre los factores que influyen sobre la corrosión en un ducto de transporte de crudo [30].

Corrosión por CO₂

Este tipo particular de corrosión también es conocida como “corrosión dulce” y representa un grave problema en el transporte de hidrocarburos debido a que su mecanismo es modificado por diversos factores (Tabla 2).

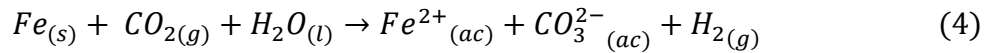
Tabla 2. Factores que afectan el proceso de corrosión por CO₂ [31].

Factores que afectan la corrosión por CO₂	
pH	pH < 4, la reducción directa de iones H ⁺ incrementan la velocidad de corrosión; pH 4-6, la principal reacción es la reducción de H ₂ CO ₃
Concentración de oxígeno	Los iones Fe ²⁺ pueden ser oxidados a iones Fe ³⁺ cuando la concentración de oxígeno es mayor a 40 ppb, provocando inestabilidad en la película de FeCO ₃ .
Contenido de iones Fe²⁺	El grado de supersaturación debe ser mayor a la unidad para que exista la formación de una película.
Temperatura	A bajos pH un incremento en la temperatura incrementa la velocidad de corrosión. A altos pH un incremento en la temperatura ayuda a formar una película protectora de FeCO ₃ . A altas temperaturas se forman una película más protectora de FeCO ₃ . A temperaturas entre 60 y 80°C la velocidad de corrosión incrementa dependiendo de las condiciones de flujo.
Flujo	La velocidad de flujo influye en la transferencia de masa de las especies hacia y desde la superficie metálica.
Presión parcial del CO₂	En condiciones en la cual la formación de una película es favorable, el incremento de la presión parcial del CO ₂ disminuye la velocidad de corrosión. No obstante, en condiciones no favorables para la formación de una película de FeCO ₃ , el aumento en la presión parcial del CO ₂ , incrementa la velocidad de corrosión.

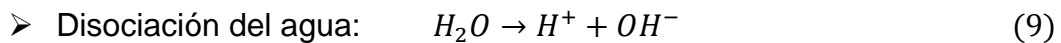
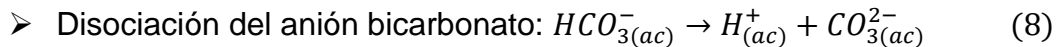
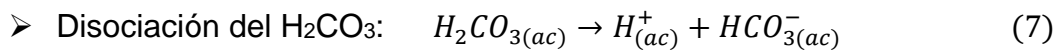
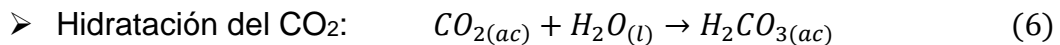
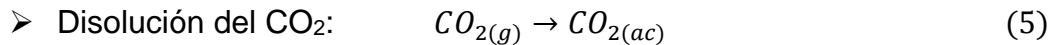
El mecanismo de corrosión por CO₂ fue propuesto por primera vez por De Waard y Milliams [32], y ha sido ampliamente estudiado por el grupo de Nestic

[33] en dónde plantea las diferentes reacciones que se pueden llevar a cabo en el proceso de corrosión por CO₂.

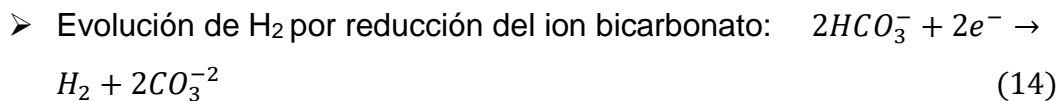
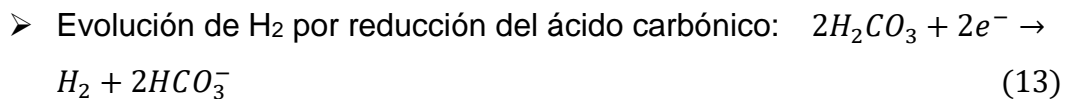
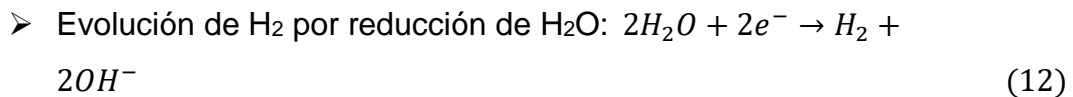
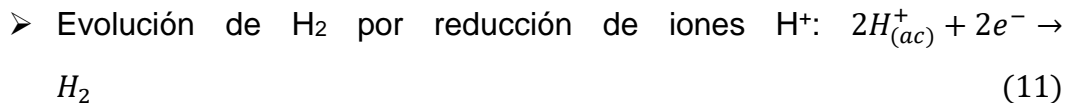
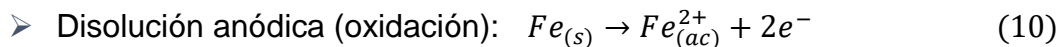
La reacción general de la corrosión por CO₂ puede ser escrita como:



En el electrolito se llevan a cabo diferentes reacciones secundarias:



En la superficie del metal se llevan a cabo las principales reacciones de óxido-reducción que provocan la corrosión por CO₂.



La formación del $FeCO_3$ dependerá de la combinación de diferentes factores (Tabla 2), una vez que la concentración de cationes Fe^{2+} y aniones CO_3^- superen su límite de solubilidad para formar el carbonato de hierro sólido [33].



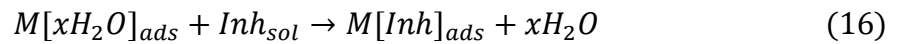
Inhibidores de la corrosión

Diversos métodos han sido empleados para el control de la corrosión, siendo el uso de inhibidores de la corrosión uno de los más valorados debido a su buena eficiencia para mitigar el proceso corrosivo [34-35].

Un inhibidor de la corrosión puede ser definido como un compuesto que al ser agregado en pequeñas cantidades disminuyen la velocidad de corrosión sin modificar el medio y sus propiedades [36]. Estos compuestos son clasificados de diversas formas, una de ellas está en función de su fuente de obtención que los clasifica como inorgánicos y orgánicos. Los inhibidores inorgánicos son compuestos que no contienen C ni N y son sintetizados a partir de fuentes sintéticas. Este tipo de inhibidores tienden a presentar algunos inconvenientes al momento de su aplicación, como son una baja eficiencia en la disminución de la velocidad de corrosión, baja o nula tasa de degradación y altos grados de toxicidad. Los inhibidores de carácter orgánico son estructuras que contienen C y/o N en su estructura y pueden ser sintetizados a partir de fuentes naturales como pueden ser desechos agroindustriales, frutos, semillas, extractos de plantas, etc.

Las principales ventajas de los inhibidores naturales son el bajo costo de obtención, altos rendimientos en el control de la corrosión, alta tasa de degradación y nula o baja toxicidad.

El mecanismo de protección por acción de un inhibidor sobre un metal expuesto a un medio agresivo se da por la adsorción de sus moléculas. En dónde las moléculas del inhibidor remplazan a las moléculas de agua que se encuentran absorbidas sobre la superficie metálica [37].



La interacción entre las moléculas del inhibidor y la superficie del metal puede llevarse a cabo de dos diferentes maneras, una ocurre por medio de atracción electrostática en la cual intervienen fuerzas de Vander Walls, dipolo-dipolo o fuerzas de London, este tipo de interacción se conoce como adsorción física o fisisorción. El otro mecanismo es conocido adsorción química o quimisorción, en este caso la interacción metal-inhibidor se da por medio de los electrones π presentes en la parte polar del inhibidor y la superficie metálica.

Otra característica esencial con la que cuentan algunos inhibidores es la capacidad de repeler al electrolito debido a sus propiedades hidrofóbicas, lo cual los hace actuar como una barrera entre los iones agresivos y la superficie del metal.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son modelos matemáticos que ayudan a la descripción del mecanismo de adsorción de las moléculas del inhibidor sobre un metal en función de su concentración y el grado de cobertura por parte de las moléculas. Dada la complejidad de los mecanismos de inhibición en diversos medios, se han desarrollado diversas modificaciones a modelos ya existentes de isotermas de adsorción (Tabla 3).

Tabla 3. Isotermas de adsorción comúnmente usadas en el estudio de inhibidores de la corrosión.

Modelo	Isoterma	Referencia
Langmuir	$K_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta}$	M. El Azzouzi (2016) [38]
Temkin	$K_{ads}C_{inh} = e^{f\theta}$	A. Yurt et. al (2014) [39]
Frumkin	$K_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-2f\theta}$	A. Yurt et. al (2014) [39]
Freundluich	$K_{ads}C_{inh} = \theta$	W. Li (2007) [40]

f factor energético de inhomogeneidad

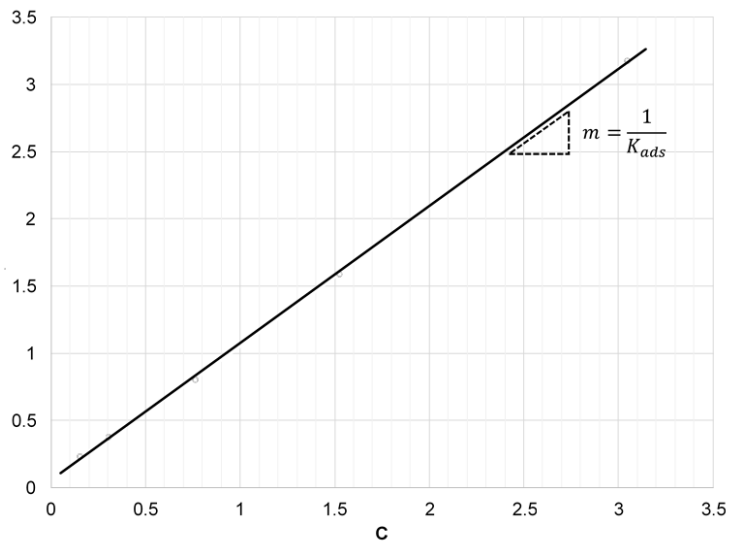


Figura 3. Ajuste típico de una Isoterma de Langmuir.

Una gran variedad de compuestos han sido estudiados bajo el modelo Langmuir, que supone la adsorción de moléculas en forma de monocapa [41]. La correlación es obtenida al graficar el valor de la concentración sobre el grado de cobertura respecto a la concentración (C/θ vs C). De esta relación

se obtiene una recta con una pendiente igual a $1/K_{ads}$ como se observa en la Figura 3, donde K_{ads} representa la constante de adsorción.

El grado de cobertura puede ser determinado por medio de mediciones de pérdida de masa o por medio de los parámetros obtenidos de pruebas electroquímicas en ausencia y en presencia del inhibidor como se muestra a continuación [42-45]:

➤ Pérdida de masa:

$$\theta = \frac{P_{inh} - P_o}{P_{inh}} \quad (17)$$

donde P_o es la pérdida de masa en ausencia de inhibidor y P_{inh} es la pérdida de masa en presencia del inhibidor.

➤ Resistencia a la polarización lineal (LPR)

$$\theta = \frac{R_{p,inh} - R_{p,o}}{R_{p,inh}} \quad (18)$$

donde $R_{p,inh}$ es la resistencia a la polarización en presencia del inhibidor y $R_{p,o}$ es la resistencia a la polarización en ausencia del inhibidor.

➤ Curvas de polarización potenciodinámicas

$$\theta = \frac{I_{corr,o} - I_{corr,inh}}{I_{corr,o}} \quad (19)$$

donde $I_{corr,o}$ e $I_{corr,inh}$ son las densidades de corriente en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente.

➤ Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

$$\theta = \frac{R_{ct,inh} - R_{ct,o}}{R_{ct,inh}} \quad (20)$$

donde $R_{ct,inh}$ representa la resistencia a la transferencia de carga en presencia del inhibidor y $R_{ct,o}$ es la resistencia a la transferencia de carga en ausencia del inhibidor.

La constante de adsorción puede ser utilizada para determinar la energía libre de Gibbs de adsorción (ΔG°_{ads}) por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (21)$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura en grados Kelvin y el valor de 55.5 corresponde a la concentración molar del agua en solución. Un valor negativo indica una adsorción espontánea, y de acuerdo al rango de valores obtenidos se puede determinar si se trata de una adsorción física o una adsorción química.

Técnicas electroquímicas

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que ha sido ampliamente utilizada en el estudio del fenómeno de la corrosión. Así como en la evaluación de inhibidores de la corrosión en diferentes condiciones, dado que permite identificar cambios en los mecanismos de las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie de un metal sin causar una gran perturbación al sistema [46-48].

La impedancia Z es definida como una resistencia compleja en una señal de corriente alterna (CA) en función de la frecuencia ($\omega = 2\pi f$). La medición de dicho valor se da por la aplicación de un potencial E que da como respuesta una corriente I .

$$E = IZ \quad (22)$$

La impedancia puede ser definida como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (23)$$

Dónde Z' representa el componente en fase o real de la impedancia, Z'' es el componente imaginario o fuera de fase, y j es un número imaginario con valor de $\sqrt{-1}$.

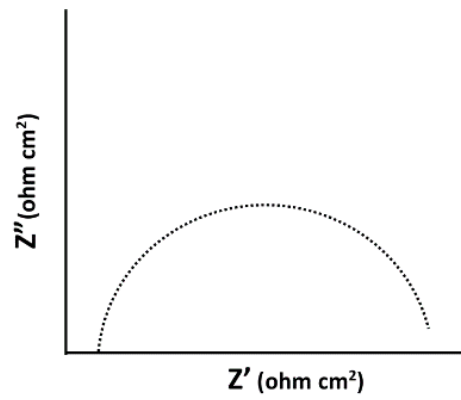
El módulo de impedancia está dado por:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (24)$$

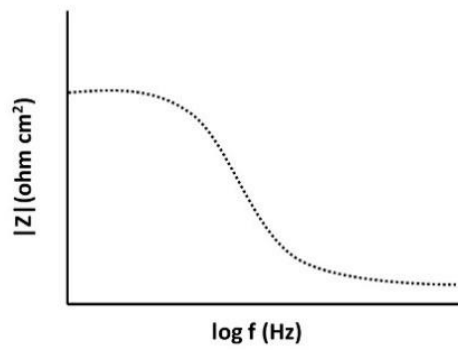
Mientras que el ángulo de fase:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (25)$$

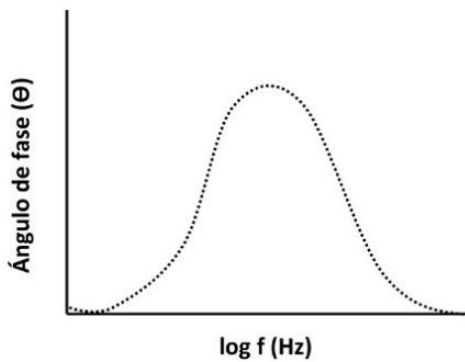
Generalmente los gráficos de impedancia son presentados por tres diferentes gráficos: Nyquist (Z' vs Z'') (Figura 4a), Bode en formato de módulo de impedancia ($|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$ vs $\log f$) (Figura 4b) y, Bode en formato de ángulo de fase (θ vs $\log f$) (Figura 4c).



a)



b)



c)

Figura 4. Diagramas de impedancia obtenidos usualmente en las mediciones de EIS, a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode (Módulo de impedancia) y c) Diagrama de Bode (Ángulo de fase).

Para poder realizar una completa interpretación y análisis de los espectros de impedancia se ha planteado el uso de circuito equivalentes ya que estos

permiten dar una interpretación física de los diferentes procesos que intervienen en el proceso de corrosión por medio de elementos eléctricos. El circuito equivalente más simple es el circuito equivalente de Randles (Figura 5) que plantea un proceso completamente controlado por transferencia de carga.

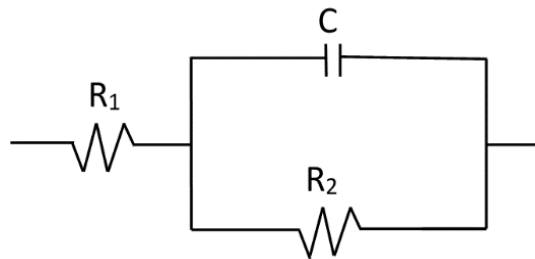


Figura 5. Circuito simple de Randles.

Donde R_1 corresponde a la resistencia a la solución, C es un capacitor que representa la capacitancia de la doble capa electroquímica que está en paralelo con R_2 que representa la resistencia a la transferencia de carga. Dada a la complejidad de los diferentes sistemas electroquímicos se emplean modificaciones al circuito de Randles mediante el uso de otros elementos eléctricos (Tabla 4).

Tabla 4. Elementos eléctricos empleados en el análisis de espectros de impedancia por medio de circuitos equivalentes.

Elemento	Símbolo	Unidades
Resistencia (R)		Ω
Capacitor (C)		$F = \Omega^{-1}s$
Inductor (L)		$H = \Omega s$
Elemento de fase constante (CPE)		$q = \Omega^{-1}s^n, n = 1$
Warburg (W)		$\Omega s^{-1/2}$

Resistencia. En un circuito con corriente directa (CD), la resistencia puede ser calculada por medio de la Ley de Ohm:

$$V = RI \quad (26)$$

En un circuito con CA, la resistencia se denomina impedancia:

$$V = ZI \quad (27)$$

En el dominio de la frecuencia la parte imaginaria de la impedancia es cero, por lo cual ésta es obtenida solo por la parte real, en la cual se engloba la resistencia a la transferencia, resistencia electrónica, resistencia iónica y resistencia a la transferencia de masa.

$$Z_R(\omega) = R \quad (28)$$

Capacitancia. Un capacitor es un elemento eléctrico en el cual se almacena carga por medio de un campo eléctrico. En un sistema electroquímico un comportamiento capacitivo se hace presente cuando existe una acumulación de cargas en la superficie del electrodo, la cual puede ser medida por medio de la capacitancia:

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (29)$$

donde Q es la carga, V es el potencial, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica o la permitividad relativa del medio, A es el área del electrodo y d es la distancia entre las interfaces.

La impedancia del capacitor en dominio de la frecuencia está dada por:

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (30)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular.

Inductancia. La inductancia es el fenómeno que se produce en respuesta al paso de corriente a través de un inductor, la cual genera un campo magnético. La impedancia de un inductor está dada por:

$$Z_L(\omega) = i\omega L \quad (31)$$

Elemento de fase constante (CPE). El elemento de fase constante es un elemento comúnmente usado en los circuitos equivalentes que ayuda a describir el comportamiento del sistema en relación de los factores que afectan su idealidad [49]. La impedancia para un CPE se expresa bajo la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (32)$$

donde q es el factor de proporcionalidad con valores numéricos, y n es el exponente que caracteriza al cambio de fase. El elemento de fase constante también puede ser empleado para representar distintos elementos de un circuito equivalente (Tabla 5).

Tabla 5. Diferentes designaciones del elemento de fase constante Ed. [50].

n	Designación de CPE	q (significado)	Unidades
1	Capacitancia	C	F = $\Omega^{-1}s$
0	Resistencia	R ⁻¹	Ω^{-1}
-1	Inductancia	L ⁻¹	H ⁻¹ = $\Omega^{-1}s^{-1}$
0.5	Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-\frac{1}{2}}$

Warburg. El elemento denominado Warburg es empleado para describir fenómenos electroquímicos en donde el transporte de masa se hace presente [51]. Este elemento es dependiente de la frecuencia y puede ser considerado como un resistor en serie con un capacitor.

La impedancia para el elemento Warburg está dado por:

$$Z_{\omega} = \sigma \omega^{-1/2} - i(\sigma \omega^{-1/2}) \quad (33)$$

donde el valor de σ es definido por:

$$\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}} \left(\frac{\beta_o}{D_o^{\frac{1}{2}}} - \frac{\beta_R}{D_R^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (34)$$

donde D_o y D_R son los coeficientes de difusión de las especies oxidante y reductoras respectivamente, el valor de i es igual a $\sqrt{-1}$, los valores β_o y β_R se definen como sigue:

$$\beta_o = \left[\frac{\partial E}{\partial C_o(0, t)} \right]_{iC_R(0, t)} \quad (35)$$

$$\beta_R = \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0, t)} \right]_{iC_o(0, t)} \quad (36)$$

donde C_o y C_R son las concentraciones de las especies oxidantes y reductoras respectivamente.

Resistencia a la polarización lineal (LPR)

La ecuación establecida por Stern-Geary define como la resistencia a la polarización (R_p) a la relación que existe entre la variación del potencial y la densidad de corriente en el potencial de corrosión (E_{corr}) (Figura 6):

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{E_{corr}} \quad (37)$$

donde la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es inversamente proporcional a R_p :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (38)$$

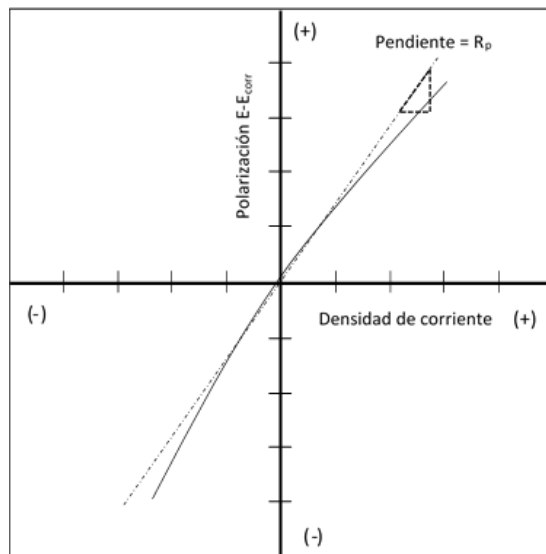


Figura 6. Gráfico hipotético de resistencia a la polarización [52].

El valor de B está dado por:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (39)$$

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

Para la aplicación de la técnica a la resistencia a la polarización se tiene que tomar en consideración los siguientes aspectos [53]:

- El ataque corrosivo debe ser uniforme.
- El valor de OCP no debe cambiar durante las mediciones.
- Ninguna otra reacción debe ocurrir además de la reacción de corrosión.
- Las resistencias óhmicas del sistema deben ser más pequeñas comparadas con el valor de la resistencia a la polarización.

Extrapolación de Tafel

La relación lineal entre el potencial E y el logaritmo de la corriente I se presenta al aplicar un sobrepotencial en dirección anódica como catódica. La región donde se presenta esta linealidad es conocida como la región de Tafel.

$$I = I_{corr} \left[\exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ -\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (40)$$

donde I_{corr} es la corriente de corrosión para un potencial E_{corr} , E es el potencial aplicado.

Esta relación puede ser observada detalladamente en la siguiente figura:

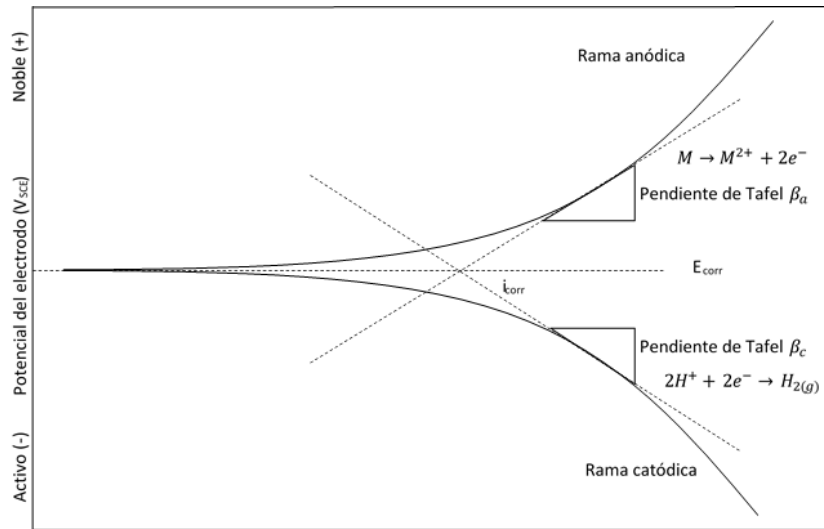


Figura 7. Diagrama hipotético de polarización anódica y catódica [52].

El sobrepotencial aplicado para la rama anódica (η_a) y catódica (η_c) está dado por:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (41)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (42)$$

Del sobrepotencial aplicado se pueden obtener diferentes comportamientos, tanto en la rama anódica como en la catódica.

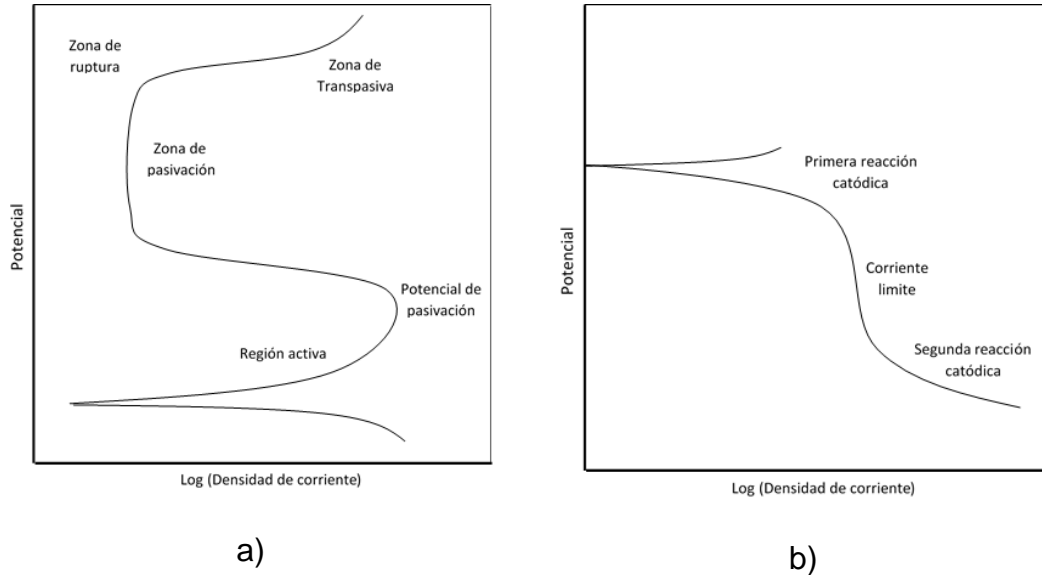


Figura 8. Polarización a) anódica y b) catódica.

En la Figura 8a se muestra algunas regiones que se pueden presentar en la polarización anódica en donde la región activa corresponde a la disolución metálica. Con el incremento en el potencial aplicado se presenta un potencial de pasivación en donde la densidad de corriente disminuye. La zona de pasivación puede hacerse presente debido a la presencia de productos de corrosión protectores, recubrimientos o inhibidores de corrosión que impidan la disolución del metal. Una vez que el potencial llega a cierto potencial positivo (dependiente del material) se presenta una zona de ruptura en donde la disolución del metal comienza a incrementarse a lo que se conoce como zona transpasiva.

En la polarización catódica (Figura 8b), en procesos dominados por transferencia de carga la primera reacción puede representar la evolución de hidrogeno. Sin embargo, en medios donde existe la presencia de oxígeno se hace presente una corriente limite (dependiente de la concentración y pH) en dónde la forma de la curva estará dada por la suma de dos reacciones: la evolución de hidrogeno y la reducción de oxígeno, esta última será la reacción catódica dominante debido a que depende de la velocidad de disolución del oxígeno en el medio (controlado por el transporte de masa) [54]. Conforme el potencial es incrementado en dirección negativa se pueden presentar reacciones secundarias correspondientes a especies presentes en el medio.

Electrodo de cilindro rotatorio (RCE)

El electrodo de cilindro rotatorio ha sido principalmente utilizado en la simulación de procesos industriales donde el electrolito está en movimiento que requieren hacerse a escalas pequeñas o en cuando el transporte de masa necesite ser maximizado [55].

Cuando un fluido es transportado sus moléculas interactúan con las paredes del contenedor, lo que provoca que el fluido se adhiera a la superficie del material ejerciendo una serie de esfuerzos cortantes tangenciales en dirección del movimiento desarrollado. La relación lineal entre el esfuerzo cortante y la viscosidad del fluido está dada por la ley de fricción de Newton.

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (43)$$

donde du es la variación de la velocidad del fluido y dy es la distancia desde la pared del contenedor.

Debido a las variables que son constantemente modificadas en el estudio de un sistema en condiciones de flujo turbulento (presión y velocidad), además de los procesos de transferencia de calor, masa y *momentum*, no existen métodos para una descripción acertada de todos los procesos que se presentan bajo estas condiciones. Por tal motivo se han empleado aproximación basadas principalmente en tres números adimensionales:

- Número de Reynolds (Re): Define la velocidad de flujo en términos de dimensiones críticas, lo cual nos permite distinguir entre un flujo laminar y un flujo turbulento.

$$Re = \frac{ul}{\nu} \quad (44)$$

donde u es la velocidad de flujo, ν es la viscosidad cinemática del fluido y l es la longitud de la superficie.

- Número de Schmidt (Sc): Es un número adimensional asociado a las propiedades de transferencia de masa de una especie i .

$$Sc_i = \frac{\nu}{D_i} \quad (45)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión para las especies i .

- Número de Sherwood (Sh): este número es asociado al coeficiente de transferencia de masa de una especie i . Para una reacción catódica controlada por transferencia de masa puede describirse de la siguiente manera.

$$Sh_i = \frac{i_{lim,i}l}{nFD_iC_{b,i}} \quad (46)$$

donde $i_{lim,i}$ es la corriente límite asociada a la reacción de reducción de especies i presentes en el fluido, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y $C_{b,i}$ es la concentración de especies i en el fluido.

La relación determinada por Eisenberg *et al.* [56] entre una densidad de corriente límite para una especie i y la velocidad de rotación esta descrita bajo la siguiente ecuación:

$$I_{lim,i} = 0.0791nFC_{b,i}d_{RCE}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}u_{RCE}^{0.7} \quad (47)$$

donde d_{RCE} es el diámetro del electrodo de cilindro rotatorio y u_{RCE} es la velocidad tangencial del RCE. La cual puede ser reescrita bajo los conceptos de los números adimensionales ya mencionados.

$$Sh_{i,RCE} = 0.079Re_{RCE}^{0.7}Sc_i^{0.356} \quad (48)$$

Cornet y Kaspsesser [57] analizaron el valor crítico del número de Reynolds para determinar la transición entre un flujo laminar y uno turbulento en relación al número de Sherwood como se muestra en la siguiente imagen.

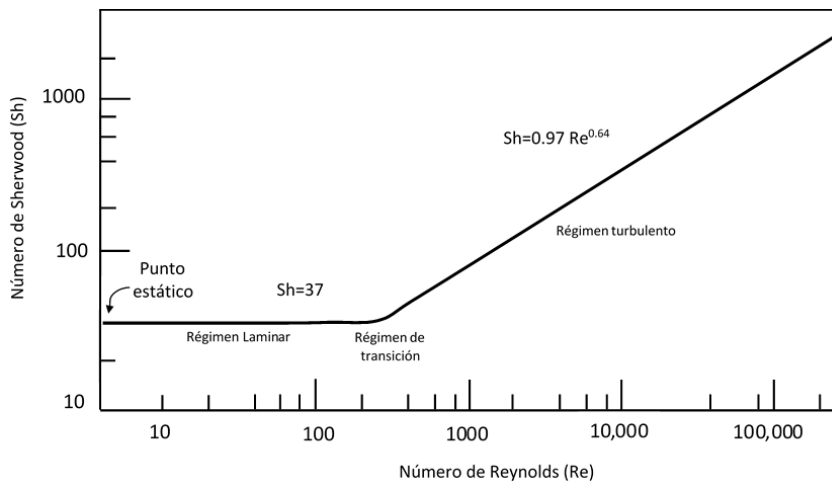


Figura 9. Transición entre flujo laminar y flujo turbulento con base en los datos de transporte de masa Ed. [55].

El diseño del RCE nos permite simular condiciones de flujo turbulento con mayor facilidad a nivel laboratorio a diferencia del electrodo de disco rotatorio (RDE) en el cual se requiere una mayor velocidad de rotación. El número de Reynolds para un cilindro rotatorio está definido por la ecuación 49 el cual nos permite diferenciar las condiciones de flujo en base a la Figura 9, mientras que

el número de Reynolds para un RDE se define por la ecuación 50. Sin embargo, las condiciones de flujo para un RDE no se ajustan a la Figura 9. Para un RDE un $Re < 10^5$ es considerado flujo laminar [58].

$$Re = \frac{u_{RCE} d_{RCE} \rho}{\mu} \quad (49)$$

$$Re = \frac{\omega r_{RDE}^2}{\nu} \quad (50)$$

donde ρ es la densidad del fluido, μ es la viscosidad dinámica, ω es la frecuencia angular y r_{RDE} es el radio del RDE.

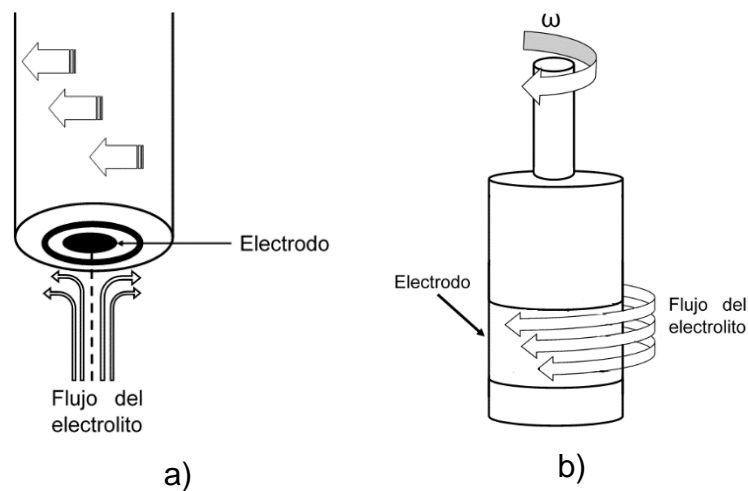


Figura 10. Esquema del electrodo a) disco rotatorio y b) cilindro rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (Figura 10a) se ha empleado principalmente en el estudio de cinéticas dado a que en este se presenta un régimen laminar estable, en cambio el electrodo de cilindro rotatorio (Figura 10b) es particularmente utilizado en estudios con alto índice de transferencia de masa y condiciones de flujo turbulento.

Dada las características de este tipo de electrodo, ha sido empleado en diferentes tipos de estudios como son aplicaciones electroquímicas, mediciones de viscosidad, transferencia de calor en maquinaria rotatoria, corrosión de partes sometidas a rotación, columnas giratorias de extracción de cilindros. Las aplicaciones más específicas son en química analítica, deposición selectiva de un metal, ciencia de la corrosión, electrodeposición y síntesis orgánica entre otras [55].

Bagazo de café

El café es una de las bebidas más populares en el mundo, por lo cual su demanda es grande y se tiene una gran producción a nivel mundial. Desde los años 50, la producción se ha incrementado en un 200% [59].

El grano de café se encuentra constituido por diferentes compuestos como son celulosa, minerales, sacáridos, lípidos, taninos, y polifenoles. Entre los sacáridos se encuentran la sacarosa, glucosa, fructosa, arabinosa, galactosa, fructosa, arabinosa y manosa. Entre los minerales que se pueden encontrar en el grano están el potasio, magnesio, calcio, sodio, estroncio, cromo, vanadio, bario, níquel, cobalto, plomo, molibdeno, titanio y cadmio. Además, el grano cuenta con una gran cantidad de aminoácidos como son alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, treosina, y valina [60].

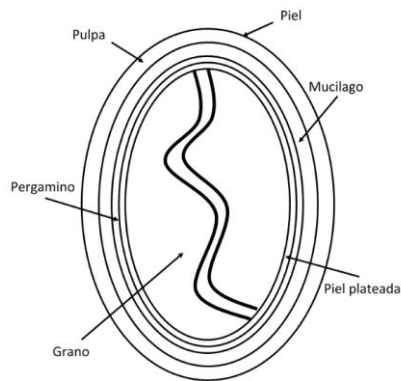


Figura 11. Partes de la cereza de café.

En la producción de café soluble existe una gran cantidad de desechos sólidos (bagazo) provenientes del tratamiento hidrotermal. Los azúcares presentes en el bagazo son celulosa, hemicelulosa, manosa, galactosa, glucosa y arabinosa. Entre los aminoácidos se encuentra leucina, valina, fenilalanina e isoleucina. Los ácidos grasos predominantes en este residuo son linoleico,

palmítico, esteárico y oleico. Todos estos componentes pueden variar según el tipo de grano, región de procedencia y por el tipo de tostado empleado.

Dado los compuestos que aún permanecen en el bagazo después de la producción de café soluble, se han buscado alternativas para el aprovechamiento de este material tales como combustible para calderas dado su alto poder calorífico [61], materia prima para la obtención de antioxidantes [62], fuente de obtención de polisacáridos con actividad inmunoestimuladora [63], producción de biodiesel y pellet fuel [64], obtención de carbohidratos [65], absorbente de colorantes catiónicos en el tratamiento de aguas residuales [66], producción de α -amilasa [67], sustrato para la obtención de polifenoles [68], entre otros.

El café como fuente para el desarrollo de inhibidores de la corrosión

A la fecha en la literatura internacional se reportan pocos estudios acerca de los componentes del grano de café como posibles inhibidores de la corrosión. Algunos de ellos son:

- V. Vasconcelos Torres *et al.* [69] usaron extractos del bagazo de café obtenidos por medio decocción e infusión. Los extractos obtenidos fueron evaluados en un medio 1 M de HCl sobre un acero al carbón en dónde observaron el comportamiento de un inhibidor tipo mixto con un mecanismo de adsorción de acuerdo a la isoterma de Langmiur.
- J. Porcayo-Calderon *et al.* [70] evaluaron una hidroxietil-imidazolina como inhibidor de la corrosión sintetizada a partir del aceite extraído del bagazo de café en salmuera saturada con CO₂ y 10% diésel sobre un acero al carbón, en dónde reportan como concentración óptima de mitigación 10 ppm con una eficiencia por encima del 90%.

- S. Paul y B. Kar [71] utilizaron diferentes materiales como inhibidores verdes entre los cuales se encuentra el café. El estudio consistió en el secado y trituración del material que luego fue disuelto en ácido en diferentes concentraciones. La eficiencia la evaluaron en un medio 1 N de HCl sobre un acero al carbón. Ellos observaron un grado de cobertura arriba de 90%, con una concentración de 200 ppm en donde plantean como principal compuesto inhibitorio a la cafeína.
- En otra investigación realizada por F. Sílvia de Souza *et al.* [72] evaluaron la capacidad inhibitoria de la cafeína sobre el cobre en un medio aireado 0.1 M de H₂SO₄, en donde los datos mostraron un mecanismo de adsorción de acuerdo a la isoterma de Temkin con un grado de cobertura por encima del 72%.
- E.C. do Carmo Assumpção de Souza *et al.* [73] evaluaron el extracto del café tostado sobre un acero al carbón inmerso en 1 M de HCl, en donde atribuyeron como principales compuestos inhibitorios a las melanoidinas.
- El extracto de café Arabica sobre un acero al carbón en un medio 1 M HCl a temperaturas de 30, 40, 50 y 60°C fue evaluado por S. HariKrishna [74]. Los investigadores observaron un incremento en la eficiencia de mitigación del extracto con el incremento de la concentración, esta eficiencia se mantuvo constante hasta los 60°C. El comportamiento de adsorción del extracto sobre la superficie fue descrito de acuerdo a la isoterma de Langmuir.
- F. M. Bin Yahmed *et al.* [75] evaluaron el extracto del grano verde café como inhibidor sobre aluminio en un medio artificial de lluvia acida a diferentes temperaturas. Los investigadores observaron un incremento

de la eficiencia con el incremento de la temperatura a una concentración de 8.0 g/L. Los datos que obtuvieron se ajustaron a la isoterma de adsorción de Langmiur.

Este análisis permite observar que los estudios del control de la corrosión relacionados con el café o el bagazo de café se encuentran principalmente enfocados a los extractos y en el aislamiento de ciertos componentes como la cafeína, y solo un estudio se ha reportado sobre el aprovechamiento del aceite contenido en el bagazo de café como materia prima para la síntesis de inhibidores de la corrosión, además ese estudio está enmarcado dentro del grupo de trabajo en el cual se desarrolló el presente trabajo de investigación. Esto permite observar que el grano de café ofrece una amplia gama de compuestos con posible aplicación en el campo de inhibidores aun sin investigar.

CAPITULO 3

Metodología experimental

Material de prueba

A partir de una placa de acero API X70 se fabricaron probetas con geometría cilíndrica. La composición química del acero se reporta en la tabla 6. Las dimensiones de las probetas fueron de 1.2 cm de altura y 0.8 cm de diámetro con área expuesta de 3.016 cm².

Tabla 6. Composición del acero API X70 (wt%) [76].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu	Fe
0.051	0.2	1.56	0.014	0.0029	0.026	0.21	0.14	0.014	0.032	0.016	0.18	Bal.

Las probetas obtenidas fueron pulidas con papel carburo de silicio (SiC) con grados 120, 240, 320, 400, 600 y 1200, después fueron lavadas con agua destilada, etanol y acetona. Este procedimiento se realizó para cada una de las probetas antes de cada ensayo electroquímico.

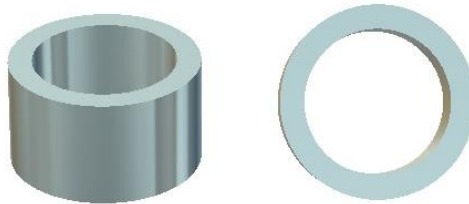


Figura 12. Probeta empleada en las diferentes evaluaciones electroquímicas

Medio corrosivo

El medio agresivo empleado fue una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a una temperatura de 60°C (pH = 4.8). Previo a introducir las probetas de acero API X70 la solución fue burbujeada con CO₂ al menos durante una hora y este burbujeo se mantuvo durante todo el ensayo. Las muestras fueron expuestas al medio corrosivo durante 24 h. Para el estudio a diferentes condiciones de

flujo se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio a diferentes velocidades de rotación: 0, 10, 100, 500, 1000, 2000 y 4000 rpm.

Tabla 7. Valores del número de Reynolds, velocidad tangencial y esfuerzos cortantes correspondientes a las diferentes velocidades de rotación.

RPM	u (cm/s)	Re	τ (Pa)
0	0	0	0
10	0.42	82	3.70E-04
100	4.19	817	1.86E-02
500	20.94	4087	2.86E-01
1000	41.89	8173	9.30E-01
2000	83.78	16346	3.02
4000	167.55	32693	9.82

Los valores de la Tabla 7 fueron calculados a partir de la ecuación 49 y la siguiente ecuación [5, 77]:

$$\tau = 0.0791\rho Re^{-0.3}u_{RCE}^2 \quad (51)$$

Inhibidor de corrosión

El inhibidor evaluado fue un inhibidor tipo amida sintetizado a partir del aceite de bagazo de café, cuya composición se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8. Porcentaje contenido de amidas grasas en el inhibidor evaluado [22].

Amida	Porcentaje (%)
Amida linoleica	44.20
Amida palmítica	34.41
Amida oleica	8.53
Amida esteárica	7.56

La síntesis del inhibidor fue realizada con base en la reacción de la Figura 13, por cada mol de triglicérido se adicionaron 3 moles de N-2-hidroxi-etil-amino-etilamina. La reacción se llevó a cabo en un matraz balón en el cual se adicionaron 20 g de aceite de bagazo de café (927 g/mol) con 6.74 g de N-2-hidroxi-etil-amino-etilamina (104.15 g/mol) bajo agitación constante a una temperatura de 140°C y presión atmosférica. La reacción fue monitoreada por medio de cromatografía de capa fina hasta la desaparición de la marca característica del aceite.

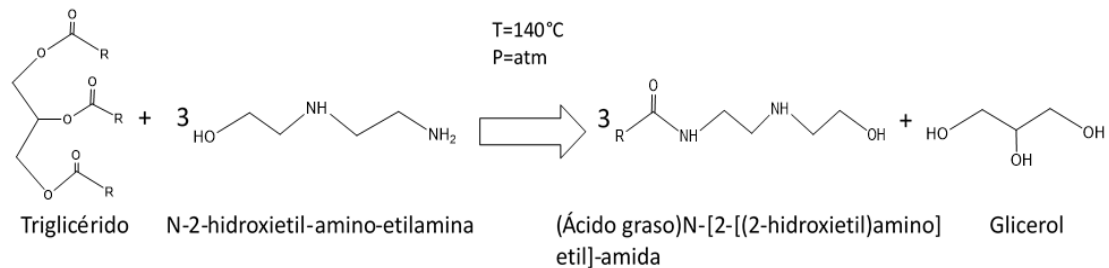


Figura 13. Síntesis del inhibidor tipo amida a partir del aceite de bagazo de café. R representa a los ácidos grasos contenidos en el aceite de café.

Para los ensayos en condiciones estáticas, las concentraciones de inhibidor adicionadas al medio corrosivo fueron 0, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm. Para el estudio a diferentes velocidades de rotación se utilizó la concentración óptima obtenida en la evaluación a condiciones estáticas.

Para calcular las eficiencias de inhibición en cada una de las técnicas se emplearon las siguientes ecuaciones:

- Resistencia a la polarización lineal (LPR):

$$E(\%) = \left(\frac{R_{p,inh} - R_{p,o}}{R_{p,inh}} \right) \times 100 \quad (52)$$

- Curvas de polarización potenciodinámicas:

$$E(\%) = \left(\frac{I_{corr,o} - I_{corr,inh}}{I_{corr,o}} \right) \times 100 \quad (53)$$

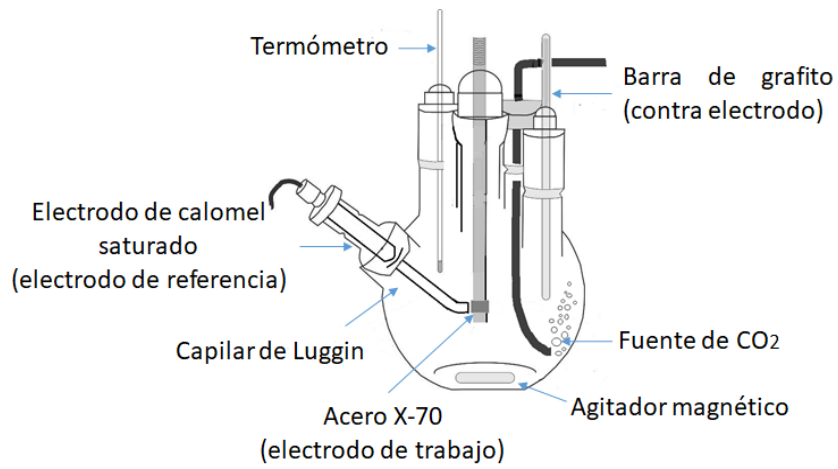
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS):

$$E(\%) = \left(\frac{R_{ct,inh} - R_{ct,o}}{R_{ct,inh}} \right) \times 100 \quad (54)$$

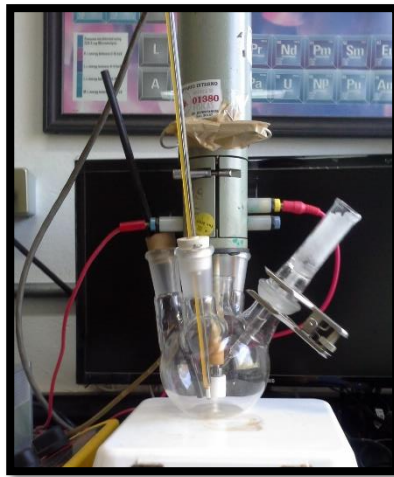
donde $R_{p,inh}$, $I_{corr,inh}$ y $R_{ct,inh}$ son la resistencia a la polarización, la densidad de corriente y la resistencia a la transferencia de carga en presencia del inhibidor respectivamente. $R_{p,o}$ es la resistencia a la polarización, $I_{corr,o}$ la densidad de corriente y $R_{ct,o}$ es la resistencia a la transferencia de carga, todas estas en ausencia del inhibidor.

Arreglo experimental

Para los diferentes ensayos electroquímicos se empleó una celda electroquímica con capacidad de 500 ml con un arreglo típico de tres electrodos, adicionando 400 ml de solución. Una barra de grafito fue utilizada como electrodo auxiliar (EA), un electrodo de calomel saturado (SCE = 0.242 V vs S.H.E.) como electrodo de referencia (ER), y para establecer una conexión entre el electrodo de trabajo (probetas del acero API X70) y el electrodo de referencia se empleó un capilar de Luggin con una solución saturada de KCl.



(a)



(b)

Figura 14. Montaje experimental usado en las diferentes mediciones electroquímicas; (a) ensayos en condiciones estáticas, (b) ensayos en condiciones dinámicas.

Técnicas electroquímicas

Potencial a circuito abierto (OCP). Las mediciones del potencial a circuito abierto fueron realizadas en intervalos de una hora entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Resistencia a la polarización lineal (LPR). Los valores de resistencia a la polarización lineal fueron medidos aplicando un sobrepotencial de ± 15 mV con respecto al valor del potencial a circuito abierto a una velocidad de barrido de 1 mV/s durante 24 h.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones de impedancia electroquímica fueron realizadas usando una señal de corriente alterna (CA) con una amplitud de ± 10 mV con respecto al potencial a circuito abierto en un rango de frecuencia de 10^5 - 10^{-2} Hz.

Curvas de polarización potenciodinámica. Después de un tiempo de estabilización de 10 h (tiempo en el cual el inhibidor presentó eficiencias constantes) las curvas de polarización fueron realizadas aplicando un sobrepotencial de -400 mV a 1200 mV con respecto al potencial de equilibrio con una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Para realizar las técnicas de OCP, LPR, y EIS se utilizó un potenciostato-galvanostato marca Gamry Interface 1000 y para el caso de las curvas de polarización potenciodinámicas se empleó un potenciostato-galvanostato marca GillAC.

Análisis superficial

La morfología superficial fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM-IT 500) a diferentes magnificaciones: 100x, 500x, 100x y 2000x. Las mediciones de difracción de rayos X (XRD, Bruker-D8-Advance, radiación Cu K- α , $k=0.154056$ nm) en un rango angular de $10^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$ con un tamaño de paso 0.003° y un tiempo de 320 s por paso.

CAPITULO 4

Resultados y Discusión

Condiciones estáticas

Curvas de Polarización Potenciodinámica

En la Figura 15 se muestran las diferentes curvas de polarización obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C.

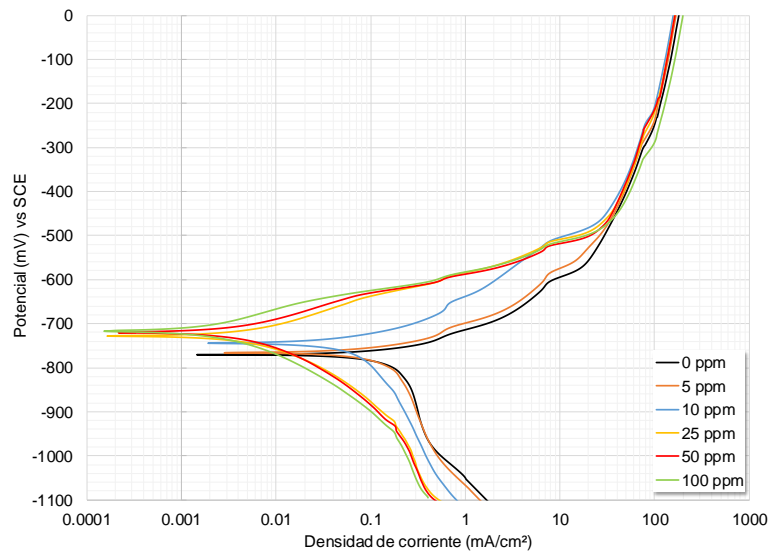


Figura 15 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 sumergido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a 60°C en con diferentes concentraciones de inhibidor.

En ausencia de inhibidor, un comportamiento activo del acero X70 es observado con un ligero incremento del potencial con respecto a su potencial de corrosión, esto sugiere la incapacidad del material para formar una capa de productos de corrosión sobre la superficie que prevenga la disolución continua del Fe (ecuación 10).

En lo que concierne a la rama catódica se observa un comportamiento típico de sistemas con baja concentración de oxígeno disuelto, así que, la presencia de una corriente límite catódica se puede observar a un potencial entre -800 y

-1000 mV. A potenciales más negativos que -1000 mV se observa un aumento en la corriente límite catódica, lo cual es debido a la evolución de hidrogeno. La presencia de una corriente límite indica la existencia de procesos controlados por transferencia de masa, y si se toma en cuenta que la principal reacción catódica es la reducción de oxígeno, entonces la velocidad de corrosión es limitada por el continuo suministro de oxígeno disuelto a los sitios catódicos en la superficie metálica. Sin embargo, en sistemas saturados con CO₂, el proceso de degradación del material es asistido por el CO₂ disuelto el cual da paso a la formación del ácido carbónico (ecuación 6). Entonces la degradación del acero X70 puede ocurrir por el contacto de especies del ácido carbónico disociadas con la superficie metálica (ecuación 15) [78-81]. La combinación de la reacción anódica y catódica promueven la formación del carbonato de hierro con características protectoras limitadas, además se ha reportado que su precipitación sobre la superficie del metal ocurre por encima de los 50°C con tiempos de exposición prolongados [82].

En presencia del inhibidor, un incremento en los valores de E_{corr} hacia potenciales más nobles es observado, con un desplazamiento de las curvas de polarización hacia densidades de corriente más bajas. Además, es observado que la corriente límite de la rama catódica decrece en función de la concentración de inhibidor adicionada. Lo anterior es más notable a concentraciones por encima de 10 ppm. Los cambios observados en presencia del inhibidor indican una disminución en la velocidad de corrosión del acero provocado por la incapacidad de los iones agresivos para interactuar con la superficie del acero debido a la absorción de una película protectora de inhibidor [83].

En la Tabla 9 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización electroquímica. De acuerdo a los valores calculados es observado que la adición del inhibidor provoco un cambio significativo en los

valores de E_{corr} , I_{corr} , y β_c debido a la disminución de los sitios activos en la superficie del metal como consecuencia de la adsorción del inhibidor. En esta tabla se puede observar que el valor más bajo en el valor de I_{corr} , y por lo tanto la eficiencia más alta, se obtuvo con una concentración de 25 ppm. Adiciones mayores a 25 ppm no produjo cambio alguno en estas dos variables. Se puede observar así mismo que la pendiente de Tafel anódica casi no es afectada por el inhibidor solamente la pendiente catódica, lo cual indica que este no afecta las reacciones anódicas, como la disolución del acero sino principalmente las reacciones catódicas como la reducción de oxígeno y la evolución de hidrogeno, comportándose, por lo tanto, como un inhibidor del tipo catódico. El máximo grado de cobertura del metal por el inhibidor, dado por θ , fue obtenido a concentraciones mayores o iguales que 25 ppm.

Tabla 9. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica.

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	θ	E(%)
0	-769.29	0.1817	66.71	486.50	-	-
5	-764.86	0.1335	71.35	339.40	0.2648	26.48
10	-742.83	0.0640	73.74	264.92	0.6473	64.73
25	-728.78	0.0070	67.58	116.10	0.9610	96.10
50	-720.84	0.0071	61.97	138.33	0.9606	96.07
100	-716.92	0.0072	62.87	160.92	0.9598	95.98

Potencial a Circuito Abierto (OCP)

En la Figura 16 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero API X70 inmerso en una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂.

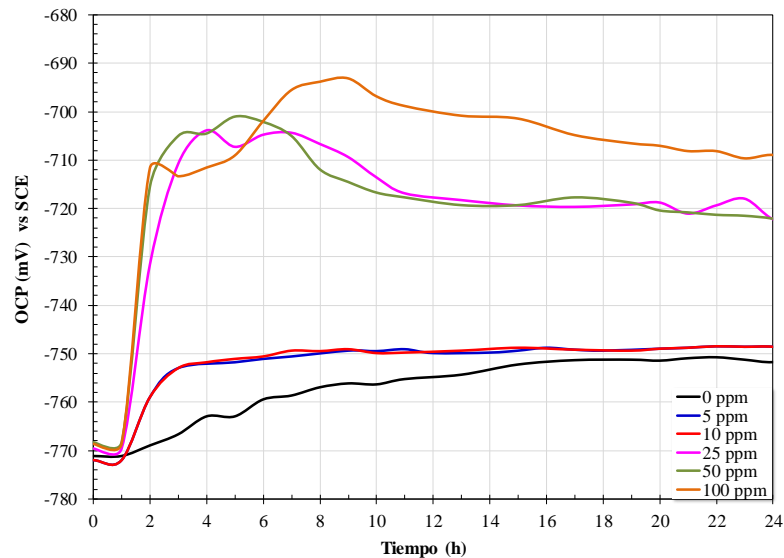


Figura 16. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) para el acero API X70 inmerso en solución 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60°C y diferentes concentraciones de inhibidor.

En ausencia del inhibidor se presenta un ligero incremento en valor del OCP hacia valores más nobles conforme el tiempo de exposición aumenta, esta respuesta puede ser ocasionada por la formación y acumulación de productos de corrosión sobre la superficie del acero [84-85]. En todas las mediciones se observan esta tendencia de OCP hacia valores más nobles con respecto a los obtenidos en ausencia de este. Un incremento abrupto en los valores de OCP es observado en las dos primeras horas de medición, lo cual puede indicar una fuerte afinidad del inhibidor hacia la superficie del metal. Este comportamiento ha sido observado cuando existe la adsorción de moléculas de inhibidor sobre la superficie metálica que forman productos de corrosión protectores sobre la superficie del metal [86]. La disminución del potencial en concentraciones por

encima de 10 ppm después de 6 horas de exposición puede ser provocada por la desorción del metal de esa capa de productos de corrosión protectores.

Resistencia a la polarización lineal (LPR)

La Figura 17 muestra la evolución de la resistencia a la polarización en función del tiempo para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60 °C con y sin la adición de inhibidor.

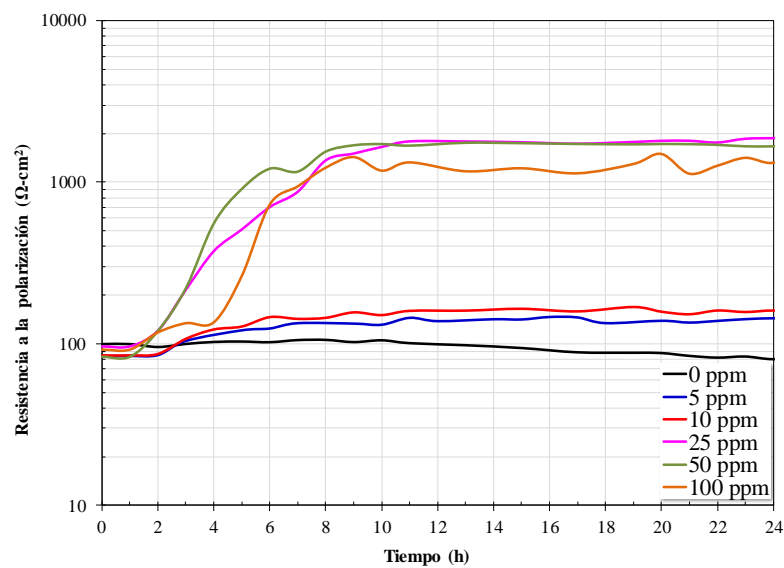


Figura 17. Variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) en presencia y ausencia de inhibidor para el acero API X70 inmerso en una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a 60°C

La variación en los valores de resistencia a la polarización observados para el acero API X70 en ausencia de inhibidor, muestran valores casi constantes en las primeras 12 horas de inmersión y posteriormente se observa un ligero decremento hasta el final del ensayo. Este comportamiento puede estar asociado a la formación de una capa de productos de corrosión que no fueron capaces de impedir la disolución metálica debido posiblemente a la presencia de imperfecciones como porosidad o grietas sobre ella. Sin embargo, en presencia de inhibidor los valores de R_p tienden a incrementar constantemente

en las primeras 10 horas de inmersión para posteriormente permanecer prácticamente constantes. Este comportamiento es más notorio con la adición de 25, 50 y 100 ppm de inhibidor. El gran incremento en los valores de R_p (mayor a un orden de magnitud) es consecuencia de la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica actuando con una barrera aislante entre el medio agresivo y los sitios activos de la aleación debido a la característica hidrofóbica que ayuda a repeler al electrolito [84].

En la Figura 18 presenta los diferentes valores de eficiencia obtenidos a partir de los datos de LPR a diferentes concentraciones de inhibidor sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C .

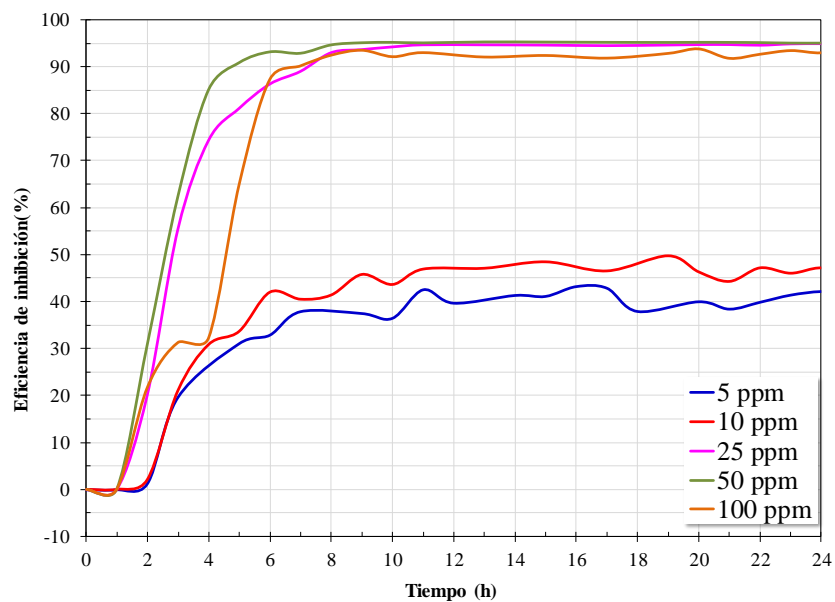


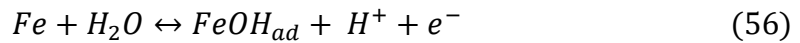
Figura 18. Eficiencia de inhibición a diferentes concentraciones de inhibidor a partir de los datos de resistencia a la polarización lineal (LPR) sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C .

En la figura anterior puede ser observado un incremento en la eficiencia de inhibición como en función de la concentración de inhibidor, siendo eso para concentraciones mayores a 10 ppm, eficiencias de inhibición por lo menos del 90% fueron alcanzadas después de diez horas de inmersión. La mejor

eficiencia fue observada con la adición de 25 y 50 ppm. Por encima de 25 ppm todas las concentraciones tienen eficiencias similares, así que, 25 ppm es la concentración óptima de inhibición por ser la más baja concentración de inhibidor.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

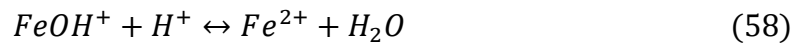
Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero API X70 expuesto en un medio 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60°C en ausencia de inhibidor pueden ser observados en la Figura 19 (a, b y c). Las mediciones tomadas en los diferentes lapsos de tiempo muestran un comportamiento similar, en donde la medición a 0 h presenta una mayor resistencia que tiende a disminuir conforme el tiempo de exposición se incrementa. Los diferentes semicírculos deprimidos presentan un comportamiento capacitivo con su centro en el eje de las abscisas. La aparición de semicírculos deprimidos refleja las heterogeneidades de la superficie del electrodo y ciertos fenómenos físicos que se llevan a cabo durante el proceso de corrosión. La disminución en el diámetro de los semicírculos es un indicio del incremento de la velocidad de corrosión, esto puede ser debido a que en la superficie del metal existe la formación de productos de corrosión que al no ser protectores incentivan a la disolución del metal dejando zonas activas descubiertas al desprenderse o en todo caso estos presentan una porosidad en donde el electrolito es capaz de penetrar para continuar con la disolución metálica. A bajas frecuencias puede ser observado un pequeño semicírculo capacitivo, que se ve reflejado en el diagrama de $|Z|$ con un cambio de pendiente y en $(^\circ)$ como un pequeño máximo con una elevación cercano a los -5° . Diversos autores relacionan este comportamiento con la adsorción de especie intermedias formadas por la hidrólisis del Fe durante la disolución metálica, de acuerdo al siguiente mecanismo [87-89]:



En primera instancia ocurre la hidrólisis del hierro por moléculas de agua dando lugar al hidróxido de hierro:



Donde $FeOH_{ad}$ es una especie intermedia la cual es absorbida en la superficie. Este hidróxido se desprende y se combina con un protón que produce la formación de agua y del ion Fe^{2+} :



En lo que concierne a un ángulo de fase menor a los -90° indica un proceso no enteramente capacitivo, lo que sugiere que sobre la superficie se llevan a cabo procesos de transferencia de carga y masa simultáneamente sobre la superficie del electrodo. Basado en esto, se puede observar que en la región de frecuencia intermedia (Figura 19c) el acero X70 muestra un ligero incremento y desplazamiento de su máximo ángulo de fase hacia frecuencias más bajas en función del tiempo. Esto indica un incremento en el comportamiento capacitivo de la superficie del acero X70, y esto puede ser atribuido a la acumulación o formación de especies intermedias debido a la hidrólisis del Fe anteriormente explicado [84]. De otra manera, en la región de baja frecuencia una segunda constante de tiempo es observada, esto es asociado con el segundo semicírculo observado en el diagrama de Nyquist, además el plato a baja frecuencia no está completamente definido. Esa característica puede ser asociada con la limitación de transferencia de masa debido a la presencia de especies absorbidas en la superficie del electrodo.

En la Figura 19 (d, e y f) se muestran los espectros de impedancia obtenidos para el acero API X70 expuesto a una solución 3.5% NaCl saturada con CO_2 a $60^\circ C$ en presencia de 5 ppm de inhibidor. La adición del inhibidor a esta concentración no resulta ser significativa, dado que no se observa un

incremento considerable en la impedancia real. No obstante, el pequeño incremento en el diámetro de los semicírculos indica la presencia de moléculas del inhibidor sobre la superficie del electrodo que no logran formar una película protectora que ocasione una disminución notoria en la velocidad de corrosión.

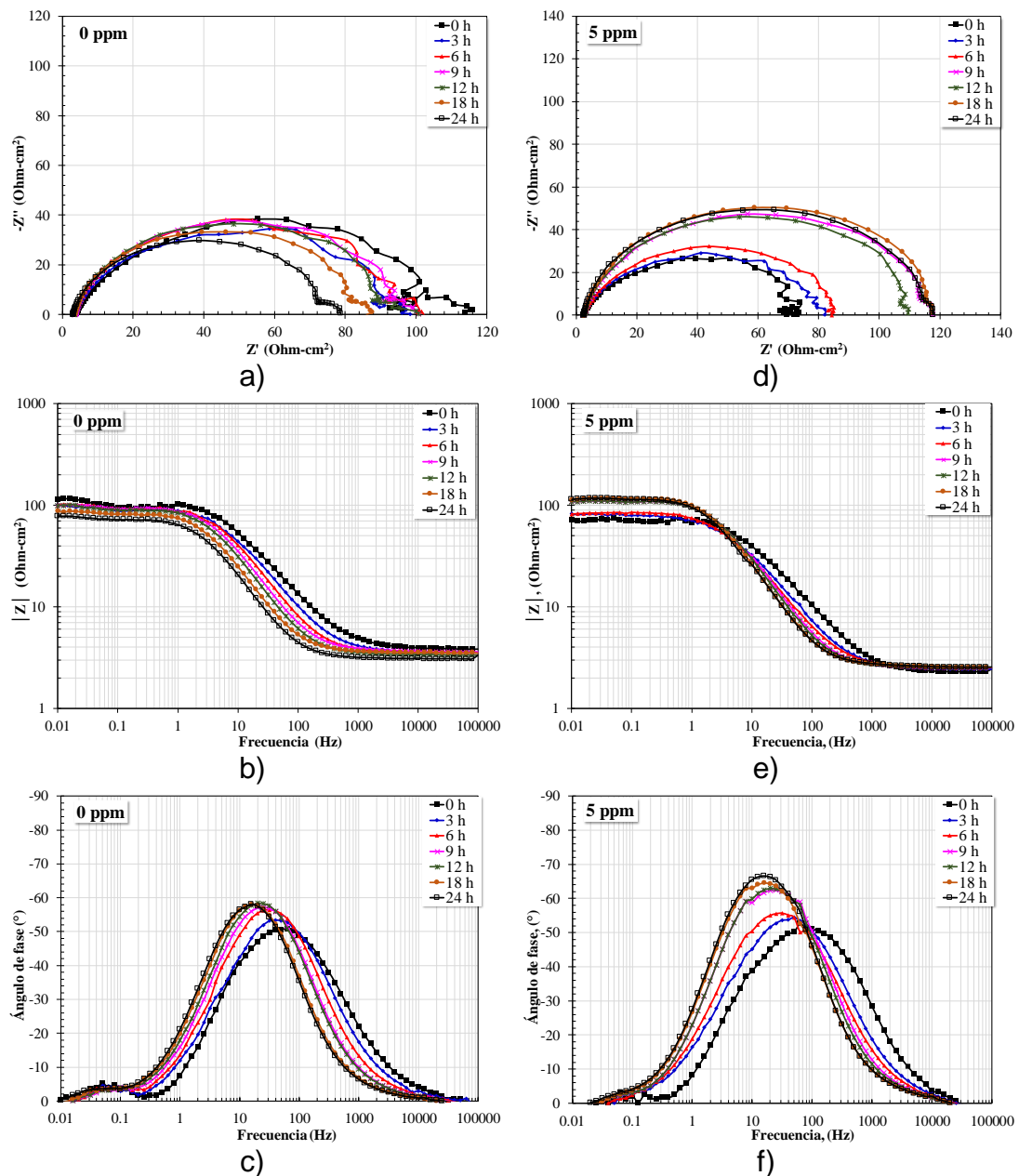


Figura 19. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, en ausencia de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 5 ppm de inhibidor: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

En la Figura 20 (a, b y c) se presentan los diferentes diagramas de impedancia obtenidos para el acero API X70 expuesto a una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a 60°C en presencia de 10 ppm de inhibidor. El comportamiento obtenido en presencia de 10 ppm de inhibidor es similar a los obtenidos al adicionar 5 ppm. Sin embargo, en la región de baja frecuencia el semicírculo capacitivo observado en ausencia de inhibidor y en la concentración de 5 ppm no se hace presente. Esto indica que la formación de especies intermedias se ve interrumpida por la presencia del inhibidor.

En las Figuras 20 (d, e y f) y 21 se muestran en los resultados obtenidos en presencia de 25, 50 y 100 ppm de inhibidor para el acero API X70 expuesto a una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a 60°C. La forma de los semicírculos no presenta un cambio con el incremento en la concentración de inhibidor adicionada y el tiempo de exposición, indicando que el mecanismo de corrosión no es modificado. Con la adición del inhibidor concentraciones a partir de 25 ppm, se observa un incremento considerable en el diámetro de los semicírculos indicando la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. La disminución en el diámetro del semicírculo observado a una concentración de 100 ppm puede ser provocado por una sobresaturación de moléculas de inhibidor presentes en la superficie del electrodo de trabajo. Esto puede ser ocasionado por la presencia de fuerzas de repulsión entre las moléculas del inhibidor que dan lugar a un proceso de desorción, de este modo el número de sitios activos expuestos al electrolito es incrementado. De los diagramas de Bode, es posible observar la presencia de dos constantes de tiempo desde la región de alta frecuencia hacia la región de frecuencia intermedia. La primera constante de tiempo (alta frecuencia) es una respuesta típica de la formación de una película de inhibidor con característica hidrofóbica en la superficie del electrodo de trabajo. Este tipo de característica ha sido reportado previamente en la presencia de inhibidores de ácidos grasos de amida e imidazolina [70,

84, 90-91]. De otra manera, la segunda constante de tiempo observada en la región de frecuencia intermedia corresponde a la respuesta capacitiva de la superficie del metal [92].

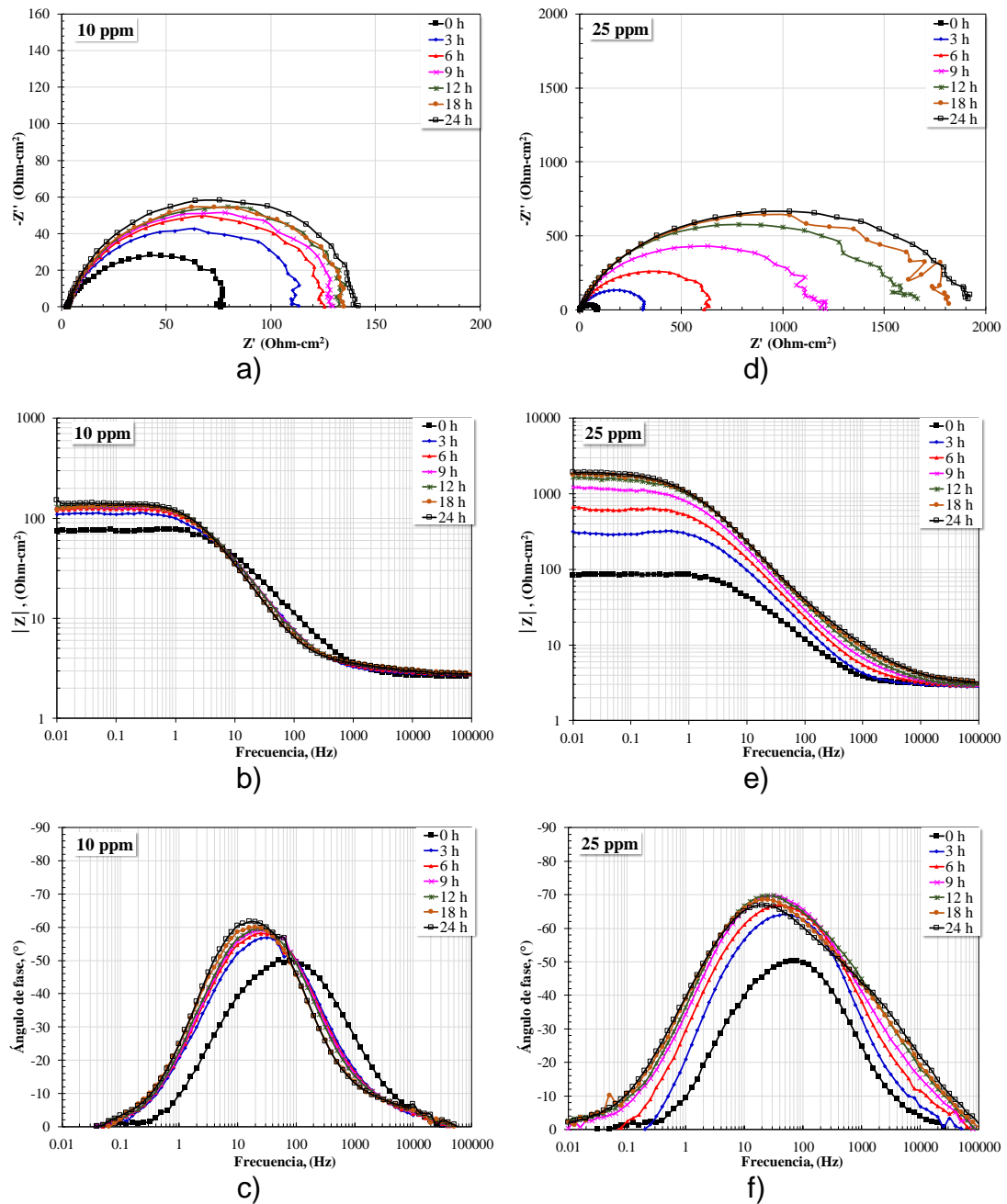


Figura 20. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C , en presencia de 10 ppm de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 25 ppm de inhibidor: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

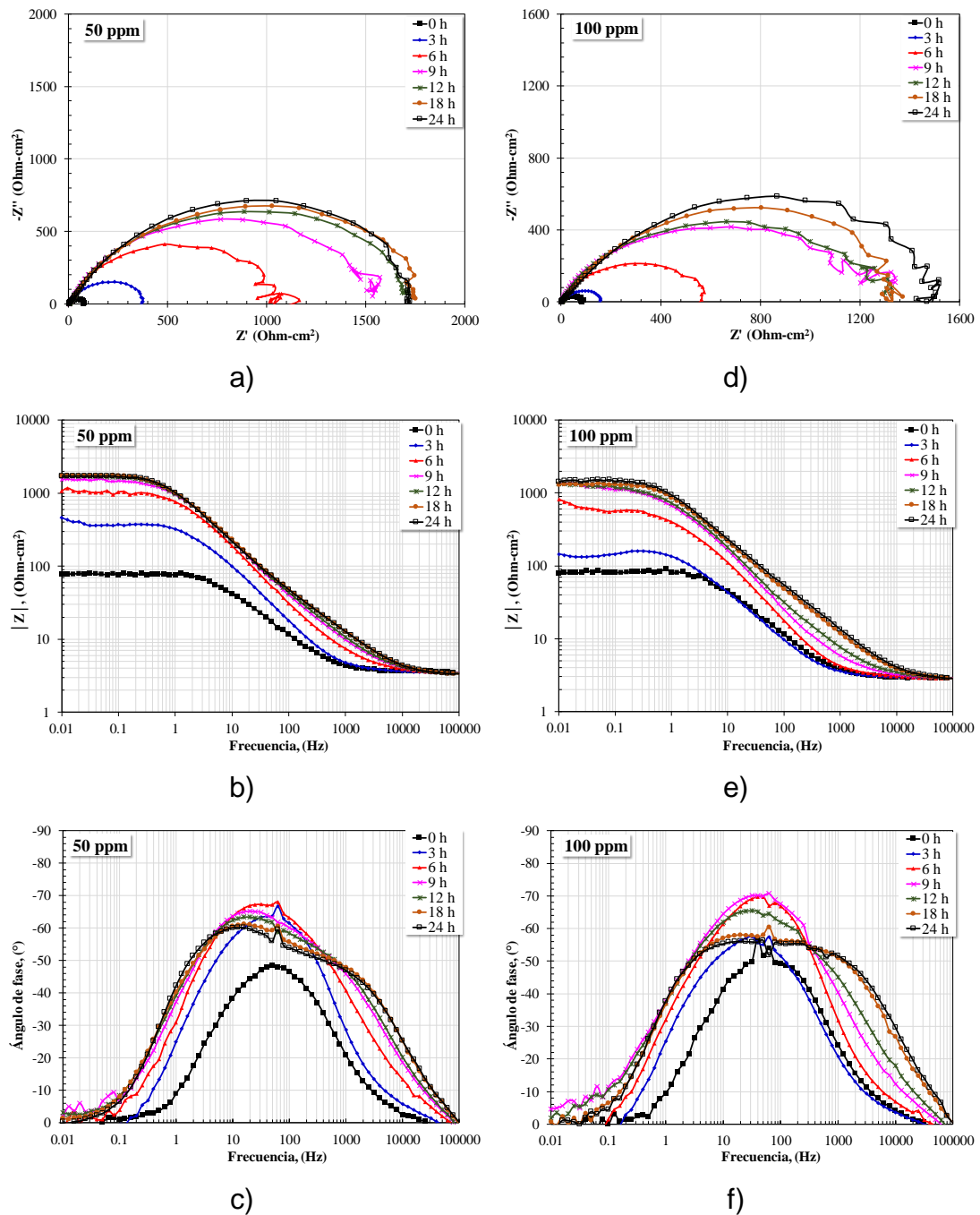


Figura 21. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, en presencia de 50 ppm de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 100 ppm de inhibidor: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

En la Figura 22 se presentan los espectros de impedancia correspondiente a las diferentes concentraciones de inhibidor empleadas con un tiempo de inmersión de 24 h para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ a 60°C. Al comparar los diferentes espectros es apreciable un mejor desempeño por parte del inhibidor a concentraciones altas al presentar mayores resistencias a la transferencia de carga. Dado a que en 25 y 50 ppm se observan comportamientos similares la concentración más baja es tomada como la mejor concentración de mitigación.

En la Figura 23 se muestran los espectros de impedancia obtenidos para el acero API X70 expuesto a una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a 60°C con un tiempo de inmersión de 100 h en presencia de 25 ppm de inhibidor (concentración óptima de inhibición). Se puede observar que después de 24 h de inmersión el diámetro del semicírculo tiende a disminuir ligeramente y se aprecia un ligero incremento en el ángulo de fase. Esto indica que la película formada por las moléculas del inhibidor, tienden a desorberse formando sitios activos a tiempos largos de exposición, lo que provoca el incremento en la velocidad de corrosión.

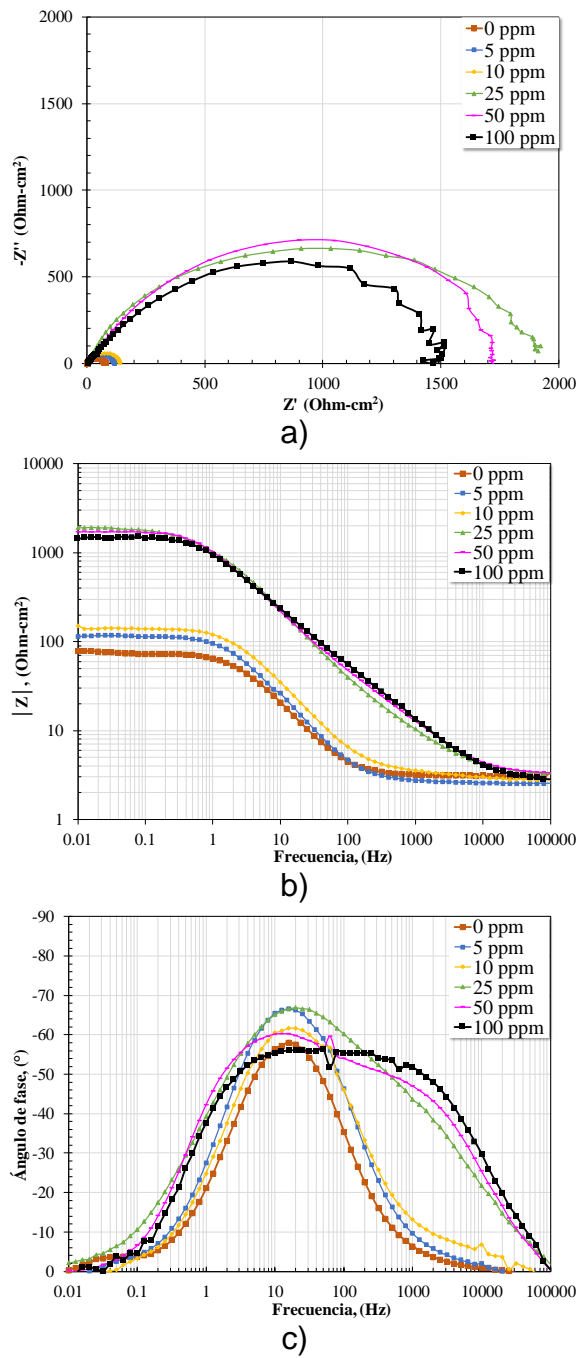
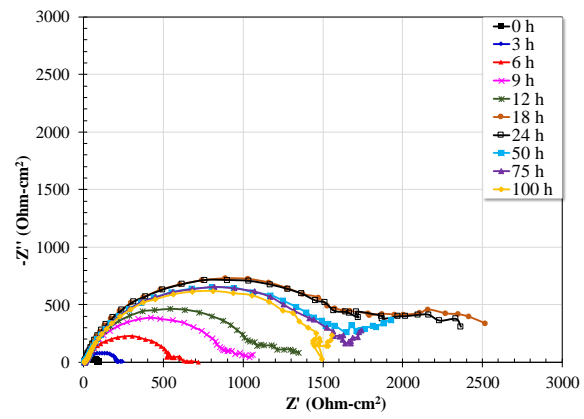
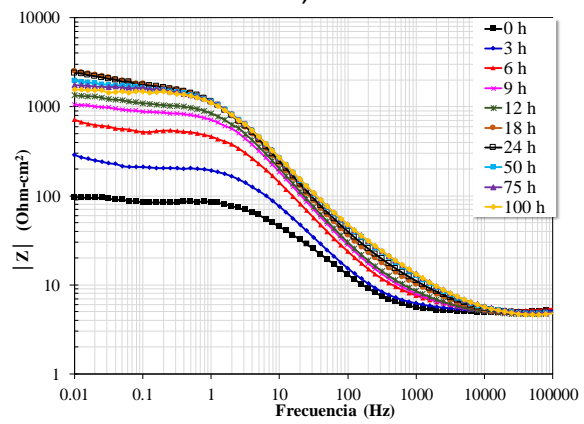


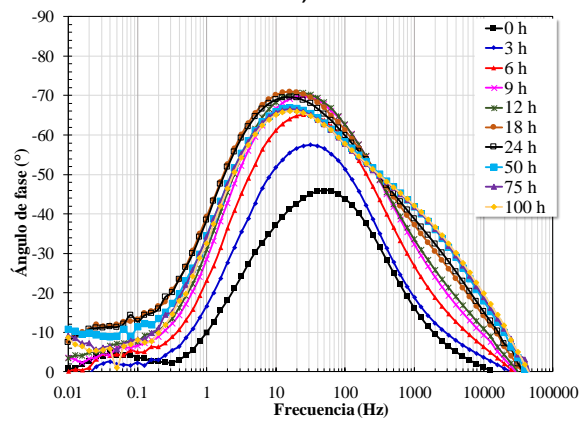
Figura 22. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, a diferentes concentraciones de inhibidor: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.



a)



b)



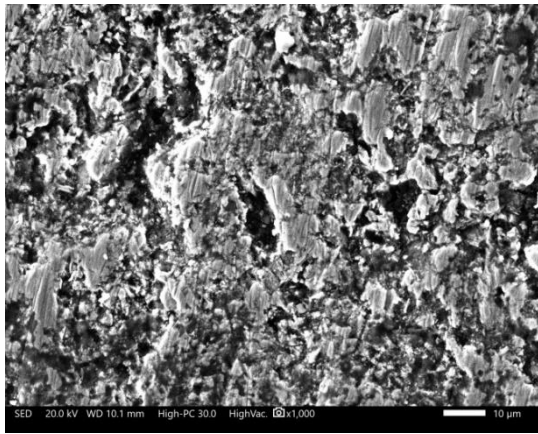
c)

Figura 23. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C con 25 ppm de inhibidor durante 100 h de exposición: a) Nyquist, b) módulo de impedancia, c) ángulo de fase.

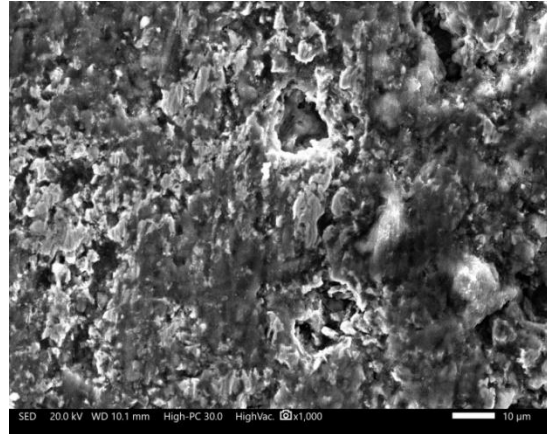
Análisis superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 24 se muestra el aspecto morfológico de la superficie para el acero API X70 corroído durante 24 h en salmuera saturada con CO₂ sin y con adición de inhibidor a 60°C. De acuerdo a la figura 24a es observado que la morfología superficial del acero API X70 evaluado en ausencia de inhibidor muestra una superficie corroída con presencia de ataque localizado (picaduras). De acuerdo a esto, es claro que el acero es incapaz de desarrollar una capa protectora de productos de corrosión que limite el ataque corrosivo del electrolito. Sin embargo, cuando el inhibidor es adicionado al medio corrosivo se observó un cambio en la apariencia de la superficie del acero API X70 dependiente de la concentración de inhibidor adicionado.

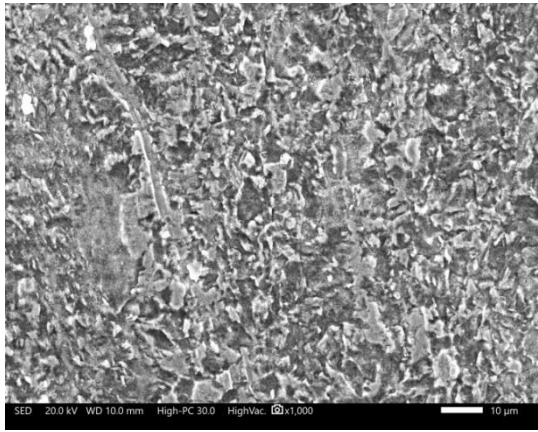
Con 5 ppm de inhibidor (Figura 24b) una superficie con menos daño fue observada pero la presencia de un ataque localizado aún fue visible, esto es porqué la concentración de inhibidor fue insuficiente para formar una película protectora en la superficie del acero. Con la adición de 10 ppm de inhibidor (Figura 24c) una superficie menos rugosa fue observada y no se observó la presencia de ataques localizados. No obstante, con la adición de 25, 50, y 100 ppm (Figuras 24d-24f) se observó una superficie homogénea y aún es posible detectar la presencia de algunas líneas debido al acabado superficial realizado antes de las pruebas de corrosión. El aspecto de la superficie concuerda con lo reportado en relación a las eficiencias de inhibición, dónde la concentración óptima de inhibición es 25 ppm.



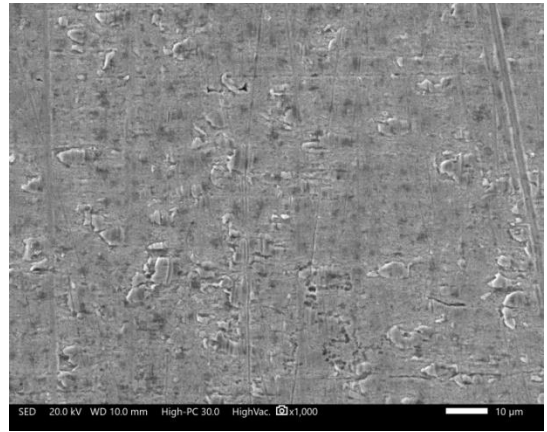
(a)



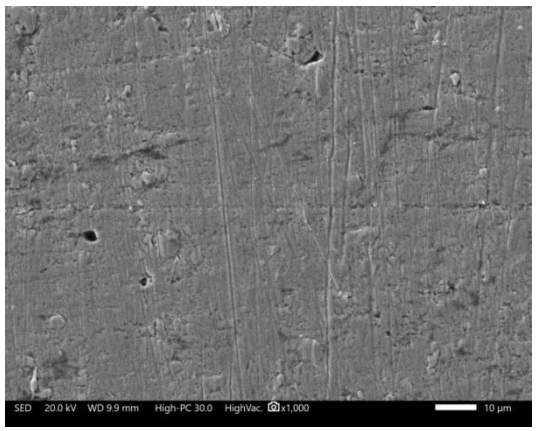
(b)



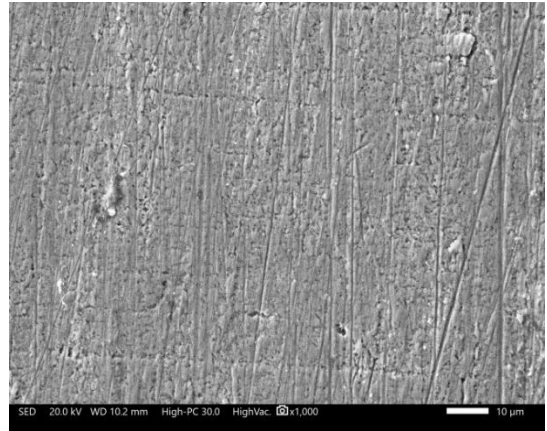
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 24. Aspecto de la superficie del acero API X70 corroído en salmuera saturada con CO_2 en presencia y en ausencia de inhibidor después de 24 h de inmersión: a) 0 ppm, b) 5 ppm, c) 10 ppm, d) 25 ppm, e) 50 ppm, f) 100 ppm.

Análisis de espectros de impedancia por medio de circuitos equivalentes

El modelado de los espectros de impedancia fue realizado con base a los circuitos equivalentes de la Figura 25. El circuito equivalente utilizado para modelar los datos de EIS del acero API X70 en ausencia del inhibidor es el mostrado en la Figura 25a. En este caso, R_s representa la resistencia de la solución, CPE_{dl} es el elemento de fase constante de la doble capa electroquímica, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y W_s es el elemento de Warburg representativo del fenómeno de difusión en una capa finita. La modificación del circuito de Randless, con la inclusión de un elemento de fase constante y un elemento de Warburg, es comúnmente empleado para la descripción de especies adsorbidas sobre la superficie metálica considerando la combinación de cinéticas de difusión e irregularidades causadas por la no uniformidad de la superficie [50, 84, 90-91]. En presencia de inhibidor se utilizó el circuito equivalente de la Figura 25b donde CPE_f y R_f son la respuesta capacitiva producida por la película de inhibidor adsorbida sobre la superficie del acero y su resistencia respectivamente. Este tipo de circuito ha sido ampliamente empleado para modelar la presencia de una película de inhibidor del tipo amida o imidazolina de ácidos grasos sobre la superficie del electrodo de trabajo [84, 90-91,93].

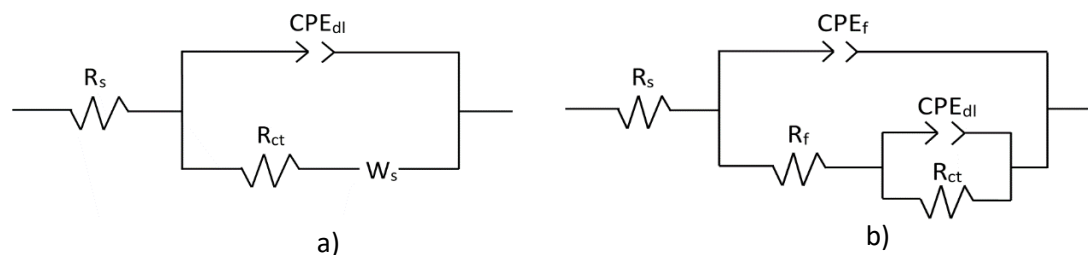


Figura 25. Circuitos equivalentes propuestos para modelar los datos de EIS; (a) en ausencia de inhibidor, (b) en presencia de inhibidor.

En las Tablas 10-15 se muestran los valores de los elementos de los circuitos equivalentes en ausencia y presencia de inhibidor. El análisis de los datos obtenidos hace evidente que los valores de R_{ct} calculados se mantienen muy cercanos en todos los casos a aquellos reportados en las mediciones de RPL, obteniendo los mayores valores a 25 ppm. Esto indica que los circuitos equivalentes propuestos se ajustan perfectamente a los procesos de superficie que ocurren en el electrodo de trabajo. En general, se observa que en presencia de inhibidor los valores de CPE_{dl} son menores a aquellos obtenidos en ausencia de inhibidor. Ha sido señalado que esto puede indicar una disminución en la constante dieléctrica o un incremento en el espesor de la doble capa electroquímica debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor que desplazan las moléculas de agua y hacen que la velocidad de corrosión disminuya [94-95].

Tabla 10. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO_2 en ausencia de inhibidor.

t (h)	CPE_{dl} ($\mu F cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} (Ωcm^2)	R_w (Ωcm^2)
0	5.05E-04	0.79	98.24	9.98
3	5.93E-04	0.81	88.78	5.56
6	6.94E-04	0.85	91.19	6.27
9	7.03E-04	0.87	91.11	4.59
12	7.88E-04	0.87	87.75	6.29
18	9.77E-04	0.88	79.72	3.74
24	1.19E-03	0.89	79.46	4.99

Tabla 11. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO_2 y 5 ppm de inhibidor.

t (h)	CPE_f ($\mu F cm^2$)	n_f	R_f (Ωcm^2)	CPE_{dl} ($\mu F cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} (Ωcm^2)	θ	E (%)
0	-	-	-	7.19E-04	0.77	66.07	-	-
3	8.99E-04	0.76	0.032	1.16E-04	0.89	79.13	0.1650	16.50
6	9.49E-04	0.77	0.013	1.38E-04	0.90	85.11	0.2237	22.37
9	7.48E-04	0.85	0.005	9.30E-05	0.91	115.4	0.4275	42.75
12	6.17E-04	0.89	1.265	2.18E-04	0.86	107.1	0.3831	38.31
18	6.08E-04	0.90	1.506	2.93E-04	0.88	114.4	0.4225	42.25
24	6.87E-04	0.89	1.025	2.77E-04	0.88	114.2	0.4215	42.15

Tabla 12. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 10 ppm de inhibidor.

t (h)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	θ	E (%)
0	-	-	-	7.48E-04	0.75	71.9	-	-
3	6.27E-04	0.81	2.39	2.25E-04	0.79	111	0.3514	35.14
6	3.60E-04	0.84	1.409	4.25E-04	0.81	124.6	0.4222	42.22
9	2.39E-04	0.87	1.126	5.09E-04	0.81	129.4	0.4437	44.37
12	2.42E-04	0.86	1.235	4.81E-04	0.83	132.1	0.4550	45.50
18	1.88E-04	0.88	1.165	5.97E-04	0.85	130.7	0.4492	44.92
24	1.46E-04	0.90	1.056	5.99E-04	0.86	139.2	0.4828	48.28

Tabla 13. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm de inhibidor.

t (h)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	θ	E (%)
0	-	-	-	6.00E-04	0.78	68.52	-	-
3	2.66E-04	0.82	8.99	3.13E-05	0.81	330.3	0.7926	79.26
6	1.85E-04	0.80	10.47	3.61E-05	0.88	667.1	0.8973	89.73
9	1.47E-03	0.79	14.07	2.64E-05	0.92	1163	0.9411	94.11
12	1.20E-04	0.79	23.68	2.46E-05	0.91	1582	0.9567	95.67
18	1.31E-04	0.77	30.17	2.31E-05	0.92	1775	0.9614	96.14
24	1.37E-04	0.75	41.89	2.35E-05	0.92	1886	0.9637	96.37

Tabla 14. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 50 ppm de inhibidor.

t (h)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	θ	E(%)
0	-	-	-	6.67E-04	0.77	62.64	-	-
3	2.98E-04	0.82	11.74	2.18E-05	0.71	379.6	0.8350	83.50
6	9.02E-05	0.84	14.88	6.94E-05	0.81	1040	0.9398	93.98
9	8.77E-05	0.81	35.36	6.52E-05	0.80	1531	0.9591	95.91
12	9.35E-05	0.80	51.85	6.61E-05	0.79	1702	0.9632	96.32
18	7.32E-05	0.80	49.23	8.70E-05	0.78	1775	0.9647	96.47
24	8.13E-05	0.79	58.09	7.82E-05	0.82	1744	0.9641	96.41

Tabla 15. Parámetros electroquímicos usados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 100 ppm de inhibidor.

t(h)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	θ	E(%)
0	-	-	-	6.17E-04	0.78	68.68	-	-
3	8.39E-04	0.77	2.308	2.07E-07	0.74	169.2	0.5941	59.41
6	1.04E-04	0.92	2.131	2.18E-04	0.70	594.8	0.8845	88.45
9	7.16E-05	0.89	2.935	1.59E-04	0.73	1218	0.9436	94.36
12	3.02E-06	0.75	72.84	1.36E-05	0.94	1234	0.9443	94.43
18	1.19E-05	0.78	83.9	7.86E-05	0.79	1303	0.9473	94.73
24	1.11E-05	0.76	117.5	7.19E-05	0.81	1434	0.9521	95.21

Isotermas de adsorción

Para definir el tipo de adsorción del inhibidor bajo estudio, se utilizó la isoterma de Langmuir. La descripción de una monocapa quimiosorbida de acuerdo al modelo de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (55)$$

donde C es la concentración del inhibidor, θ es el grado de cobertura y K_{ads} es la constante de adsorción.

En la Figura 26 se muestran los ajustes a la isoterma de Langmuir a partir de los parámetros obtenidos de las mediciones de LPR, curvas de polarización potenciodinámica y EIS sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C.

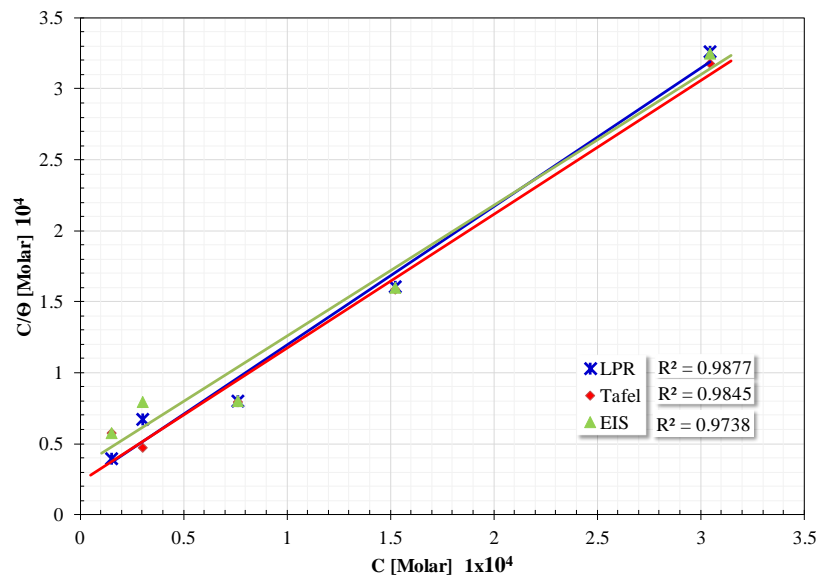


Figura 26. Isotermas de adsorción tipo Langmuir obtenidas a partir de los valores de I_{corr} , R_p y R_{ct} .

Tabla 16. Valores promedio de R_p y R_{ct} de las mediciones de LPR y EIS con sus respectivas eficiencias y grados de cobertura.

Concentración de inhibidor (ppm)	LPR			EIS		
	R_p	E (%)	θ	R_{ct}	E (%)	θ
0	86.78	-	-	82.31	-	-
5	141.63	38.72	0.3872	111.90	26.44	0.2644
10	158.67	45.30	0.4530	134.00	38.57	0.3857
25	1801.10	95.18	0.9518	1747.66	95.29	0.9529
50	1710.86	94.93	0.9493	1740.33	95.27	0.9527
100	1313.23	93.39	0.9339	1323.66	93.78	0.9378

Con base a los datos de los grados de cobertura (θ) obtenidos de los valores de I_{corr} , R_p y R_{ct} , obtenidos a partir de las ecuaciones 18-20, los cuales se muestran en las Tablas 9-16, se obtuvo el gráfico de la Figura 26, y de las líneas de ajuste se obtuvieron los valores de la constante de adsorción mostradas en la Tabla 17. A partir de la constante de adsorción se determinó la energía estándar de adsorción (ΔG°_{ads}) mediante la ecuación 21 utilizando un valor de $R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [96-98].

Tabla 17. Valores de K_{ads} y ΔG°_{ads} obtenido a partir de las mediciones de Tafel, LPR y EIS.

	$K_{ads}(\text{M}^{-1})$	$\Delta G^\circ_{ads}(\text{KJ mol}^{-1})$	R^2
LPR	4.61E+04	-40.87	0.9877
Tafel	4.40E+04	-40.74	0.9845
EIS	2.95E+04	-39.63	0.9737

Un valor negativo de la energía estándar de adsorción indica que el proceso de adsorción del inhibidor ocurre de manera espontánea. Además, diversos autores reportan que un proceso de adsorción física ocurre cuando se obtienen valores cercanos a los -20 KJ mol^{-1} , y un proceso de adsorción química cuando ocurren valores al menos de -40 KJ mol^{-1} [40, 99-100]. Por tanto, de acuerdo a los valores reportados en la Tabla 12, se puede aseverar que las moléculas del inhibidor son quimiosorbidas sobre la superficie del acero API X70 formando un posible complejo metal-inhibidor que protegió a la superficie metálica al reducir los sitios activos expuestos al medio agresivo.

Condiciones hidrodinámicas.

Curvas de polarización potenciodinámica

En la Figura 27 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas a diferentes velocidades de rotación en ausencia del inhibidor con un tiempo de inmersión de 10 h en un medio 3.5 % NaCl saturado con CO₂ a 60°C.

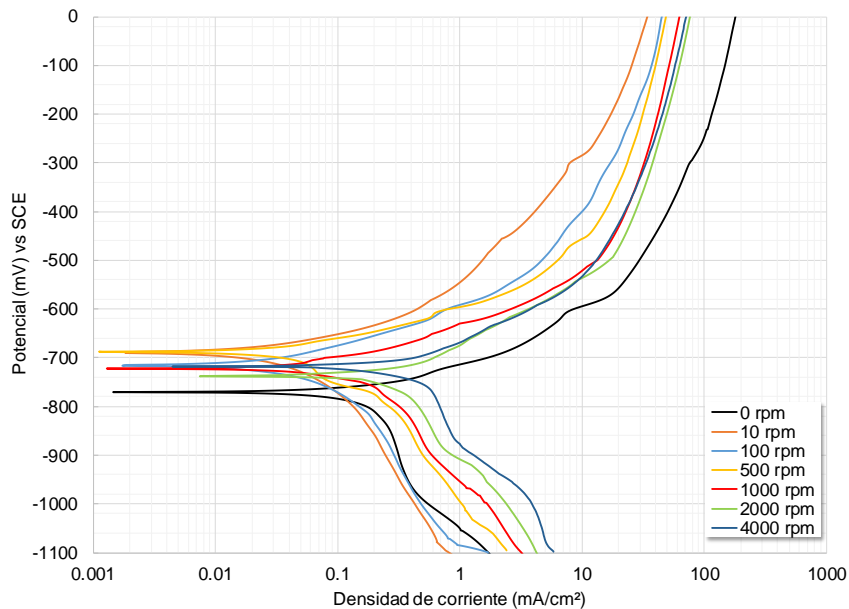
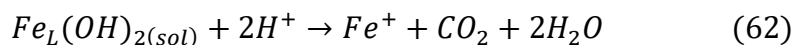
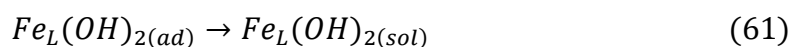
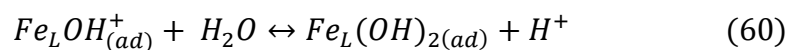
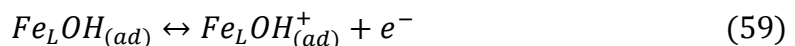
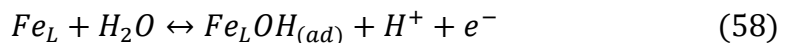


Figura 27. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en una solución 3.5% NaCl a 60°C en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.

Bajo estas condiciones, el acero X70 presentó un comportamiento activo en las diferentes velocidades de rotación con un ligero incremento en el potencial hacia valores más nobles, esto puede ser provocado por una mayor presencia de productos de corrosión sobre la superficie, pero al no ser estos protectores no impiden la disolución continua del material. Se puede observar una corriente límite catódica entre -800 y -900 mV debido a la reducción de oxígeno, y luego un aumento en la densidad de corriente a potenciales más negativos provocado por la evolución de hidrógeno. Además, se puede

apreciar otra corriente límite catódica a potenciales más negativos que -1000 mV debido a la reducción del ácido carbónico [101].

Bajo velocidades de 10 y 100 rpm se presenta una menor velocidad de corrosión, esta respuesta puede ser ocasionada por una mayor estabilidad de los productos de corrosión y menores esfuerzos cortantes ejercidos sobre la superficie, así como un mayor transporte del O₂. Con el incremento de las velocidades de rotación se presentan desplazamientos de las curvas de polarización hacia zonas de densidades de corrientes de corrosión más altas, esto en parte puede ser ocasionado por la continua remoción de los productos de corrosión de la superficie que permiten el contacto de las especies agresivas con las zonas activas del material, así como el transporte del O₂. Sin embargo, esto no explica enteramente porque las densidades de corriente de corrosión son mayores (Tabla 18) con el incremento de las velocidades de rotación, se sabe que la transferencia de masa tiende a incrementar por lo cual existe una mayor concentración de oxígeno sobre la superficie lo que ocasiona un incremento en la cinética de la reacción catódica, por consiguiente, un aumento la tasa de disolución del Fe. Con el fin de tratar de explicar este comportamiento S. Nesic *et al.* [88, 102] replantearon un mecanismo con un producto intermedio el cual puede catalizar la disolución metálica en presencia del CO₂, el cual se muestra a continuación:



donde Fe_L es la especie intermedia adsorbida en la superficie, la cual puede ocasionar un incremento en la disolución metálica.

A un pH de entre 4 y 6 la principal reacción catódica es la reducción del ácido carbónico, la cual afecta a la corriente límite catódica (Figura 27) debido a que esta reacción es capaz de proveer iones H^+ por disociación los cuales son consumidos en la superficie del electrodo [103], lo cual tiende a incrementar la velocidad de corrosión en combinación con lo discutido anteriormente.

En la Tabla 18 se presentan los diferentes parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización bajo las diferentes velocidades de rotación en ausencia de inhibidor. Se puede observar que ambas pendientes, anódica y catódica fueron afectadas, afectando así la reacción anódica

Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.

Velocidad de rotación	E_{corr}	I_{corr}	I_{lim}	β_a	β_c
(rpm)	(mV)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	(mV/década)	(mV/década)
0	-769.29	0.1274822	0.181715	66.71	486.5
10	-686.28	0.0358868	0.0976957	122.34	515.52
100	-715.7	0.0646526	0.14684	133.98	591.25
500	-690.51	0.0616771	0.20494	111.76	558.15
1000	-723.5	0.1220176	0.29011	134.24	596.52
2000	-739.62	0.1914354	0.37668	140.37	549.58
4000	-715.03	0.415507	0.49707	139.86	597.27

La variación en los valores de la pendiente anódica puede ser ocasionado por los cambios en la cinética de disolución del Fe por el incremento de la presencia del oxígeno. En el caso de la parte catódica, el incremento en la corriente límite catódica con el incremento de la velocidad de rotación es un

reflejo de la dependencia de las reacciones catódicas con la velocidad de flujo. En este caso la reacción catódica más representativa es la reducción del ácido carbónico, así como la reducción de oxígeno; la reducción del ácido carbónico a pesar de ser una reacción rápida se encuentra delimitada por una etapa previa (hidratación del CO₂) con una cinética más lenta, lo que ocasiona que las demás reacciones catódicas (dependientes del transporte de masa) sean afectadas por esta etapa ya que esta es independiente de la velocidad de flujo [101].

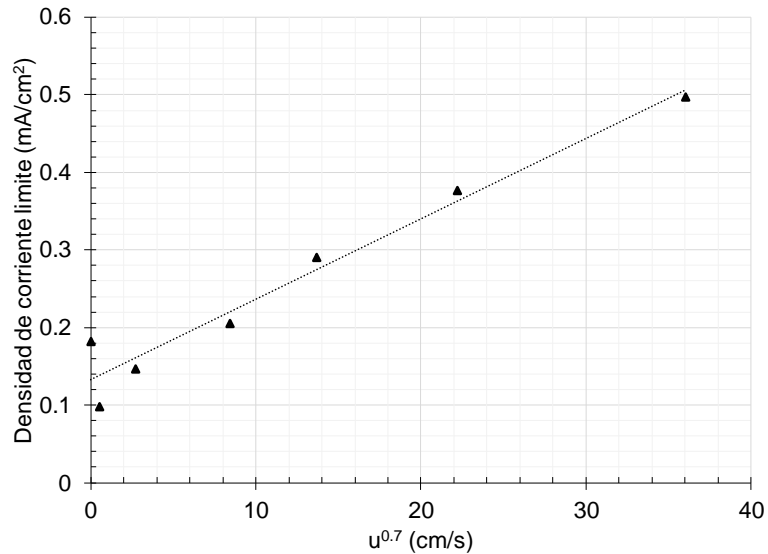
En la Figura 28 se reportan los valores de densidades de corriente y densidades de corriente límite catódica en ausencia de inhibidor en un medio 3.5 % NaCl saturado con CO₂ a 60°C a diferentes velocidades de rotación. La representación de los valores de la corriente límite catódica en función de la velocidad tangencial elevada a la 0.7 se realizó en función de la relación entre la corriente límite catódica y la velocidad de rotación del electrodo a una temperatura constante determinada por Eisenberg *et al.* (ecuación 47) [2, 56], los datos utilizados fueron los obtenidos de la Figura 27 y los valores de las velocidades tangenciales de la Tabla 7.

Una intercepción en el eje de las ordenadas diferente de cero como se muestra en la Figura 28a ha sido asociada a procesos independientes del flujo. En un sistema saturado con CO₂ el valor de I_{lim} ha sido definido como la suma de un componente relacionado a los procesos de difusión ($I_{lim,dif}$) y un componente independiente del flujo, asociado a la lenta reacción de formación de H₂CO₃ en solución (I_{lim,R,H_2CO_3}) [86, 104-106].

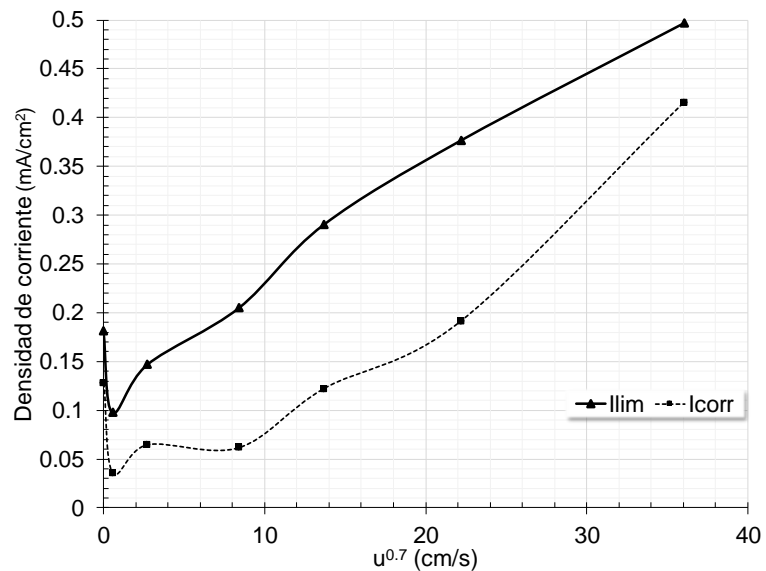
$$I_{lim} = I_{lim,dif} + I_{lim,R,H_2CO_3} \quad (63)$$

En la Figura 29 se presentan las diferentes curvas de polarización potenciodinámicas para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C en presencia de 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación. Con la adición de 25 ppm de inhibidor, el acero API X70 presento una

disminución en su velocidad de corrosión con un incremento en su potencial con respecto a lo observado en ausencia de este a las diferentes velocidades de rotación, esto indica una modificación en el proceso de corrosión ocasionado por la presencia del inhibidor.



a)



b)

Figura 28. Valores de densidades de corriente obtenidos de las diferentes curvas de polarización en ausencia de inhibidor en 3.5% NaCl saturado con CO₂ en función de la velocidad de rotación u elevada a la 0.7. a) Densidad de corriente limite catódica vs $U^{0.7}$ y b) Densidad de corriente y densidad de corriente limite catódica vs $u^{0.7}$.

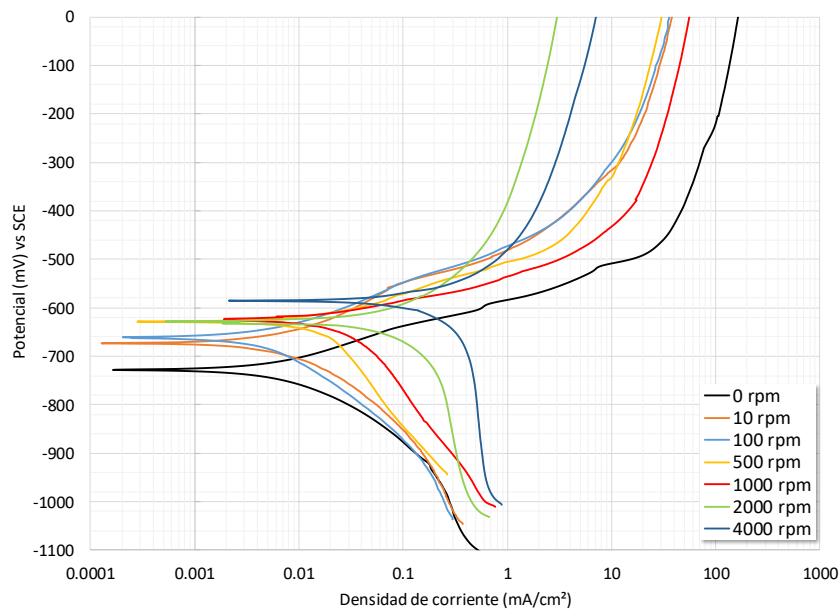


Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C y 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.

A velocidades de 10 y 100 rpm se presentó una mayor disminución en la velocidad de corrosión, incluso estas fueron menores a la observada en condiciones estáticas. Esto indica que a estas velocidades de rotación la formación de una película protectora de inhibidor es favorecida por la acción del flujo, esto puede ser ocasionado por una mejor movilidad de las moléculas del inhibidor desde la solución hacia la superficie del electrodo, además a estas velocidades de rotación los esfuerzos cortantes ejercidos sobre la superficie no son suficientes para dañar a la película formada.

A partir de 500 rpm las curvas comienzan a desplazarse hacia valores mayores de densidad de corriente, es decir, la velocidad tiende a incrementar con el incremento de la velocidad de rotación (desde 500 rpm hasta 4000 rpm). Esto sugiere que la adsorción de las moléculas sobre la superficie es afectada por el incremento en los esfuerzos cortantes.

En presencia de la concentración óptima de inhibición se observa una clara modificación en la rama catódica en comparación a las obtenidas en ausencia del inhibidor. Además de acuerdo a los valores reportados en la Tabla 19, las pendientes catódicas en presencia del inhibidor son menores en relación con las obtenidas en ausencia de este. Esto es provocado por una modificación de las reacciones catódicas que tienen lugar en la superficie del electrodo, ocasionada por la adsorción de moléculas de inhibidor que impiden la interacción entre la superficie del electrodo y los iones agresivos presentes en la solución. Conforme la velocidad de rotación es incrementada, los valores en la pendiente catódica también se incrementan, esto ocurre por el incremento en la velocidad del flujo que dificulta la adsorción de las moléculas de inhibidor sobre la superficie, lo que ocasiona la formación de una película más porosa.

Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a diferentes velocidades de rotación.

Velocidad de rotación	E_{corr}	I_{corr}	I_{lim}	β_a	β_c	E (%)
(rpm)	(mV)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	(mV/década)	(mV/década)	
0	-728.78	0.0070866	0.0070866	67.58	116.1	94.44
10	-674.85	0.0053673	0.0106874	89.43	153.95	85.04
100	-659.17	0.0062376	0.0125769	89.93	170.84	90.35
500	-630.57	0.0175798	0.0201169	81.85	287.17	71.49
1000	-625.23	0.0246139	0.0342881	58.38	212.48	79.82
2000	-627.98	0.0775747	0.1865189	169.97	243.19	59.47
4000	-586.41	0.2316474	0.415939	157.18	435.74	44.24

Los valores en la eficiencia de inhibición tienden a disminuir a partir de 100 rpm, esto indica que con el incremento de la velocidad de rotación la formación de una película protectora se hace más difícil debido al incremento de los esfuerzos cortantes ejercidos sobre la superficie del electrodo.

En la Figura 30 se reportan los valores de densidades corriente de corrosión y densidades de corriente límite para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C en presencia de 25 ppm de inhibidor con base a la Figura 29.

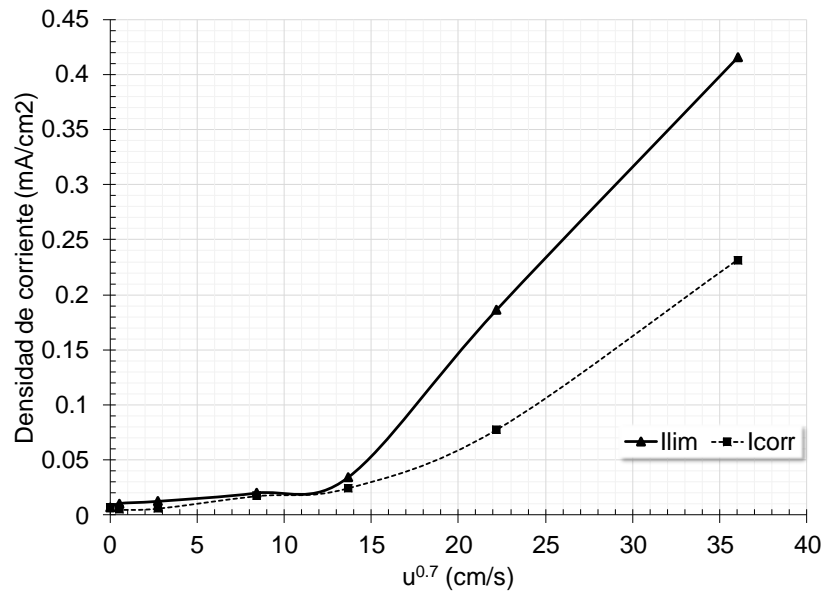


Figura 30 Valores de densidades de corriente obtenidos de las diferentes curvas de polarización en presencia de 25 ppm de inhibidor en 3.5% NaCl saturado con CO₂ en función de la velocidad de rotación u elevada a la 0.7.

Como se puede apreciar en la Figura 30, a bajas velocidades de rotación se presenta un comportamiento similar entre la densidad de corriente y la densidad de corriente límite por debajo de 2000 rpm. Sin embargo, con el incremento de la velocidad de rotación, la densidad de corriente límite tiende a ser mayor que la densidad de corriente de corrosión. Esto refleja una menor adsorción del inhibidor y una mayor presencia de sitios activos sobre la superficie del electrodo, lo cual es ocasionado por el incremento en los esfuerzos cortantes que dificultan la adherencia de las moléculas del inhibidor en las paredes del electrodo.

Potencial a Circuito Abierto (OCP)

En la Figura 31 se presenta la variación del potencial a circuito abierto (OCP) del acero API X70 en 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60 °C en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación. Los valores de OCP en presencia de rotación del electrodo de trabajo mostraron un desplazamiento hacia valores más nobles. Este comportamiento puede ser provocado por el incremento en la concentración de productos de corrosión sobre la superficie metálica originado por un mayor consumo de iones carbonato, que a su vez incrementan la concentración de iones H⁺ disueltos sobre la superficie, al ser liberados de acuerdo a la ecuación 7 [7,107-109]. Es decir, la rotación del electrodo de trabajo favoreció la transferencia de masas de reactantes hacia su superficie provocando un incremento en la cinética de las reacciones electroquímicas, tanto anódicas (disolución de Fe) y catódicas (reducción de O₂, iones CO₃²⁺ y evolución de hidrogeno).

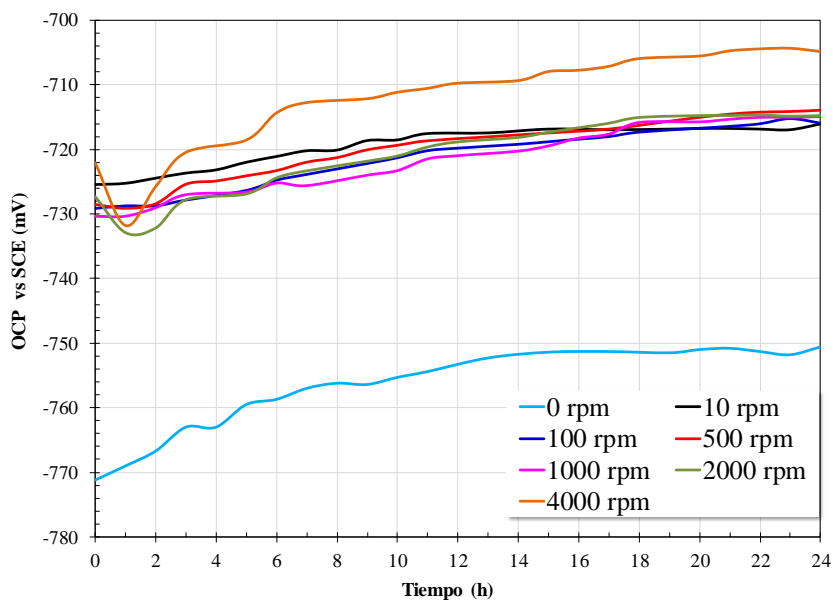


Figura 31 Variación de potencial a circuito abierto (OCP) en 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60°C en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación.

En la Figura 32 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) en 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60°C en presencia de 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación. Con la adición del inhibidor, a una velocidad de 10 rpm los valores del potencial son similares a los obtenidos en ausencia del inhibidor. Con el incremento de la velocidad de rotación (a partir de 100 rpm) el desplazamiento del potencial tiende hacia valores más nobles que en ausencia de este. Esto puede indicar que el inhibidor llega más fácil a la superficie del acero y modifica las reacciones que se llevan a cabo en la superficie del electrodo, ya que algunas de estas presentan cierta sensibilidad a la velocidad de flujo [110-111].

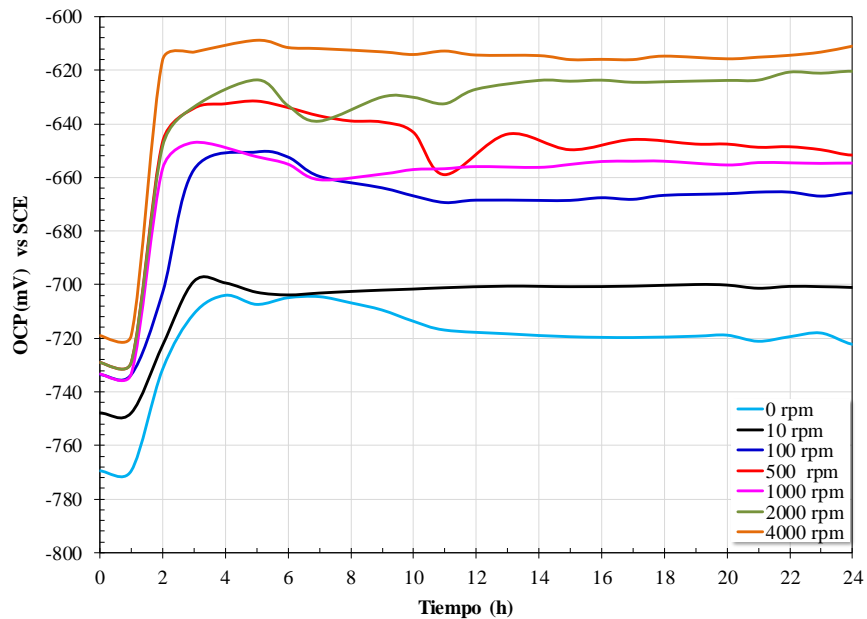


Figura 32. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) en 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60°C y 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.

Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)

En el gráfico de la Figura 33 se muestra la evolución del valor de R_p con el tiempo en un medio 3.5% NaCl saturado con CO_2 a 60°C bajo diferentes velocidades de rotación en ausencia de inhibidor.

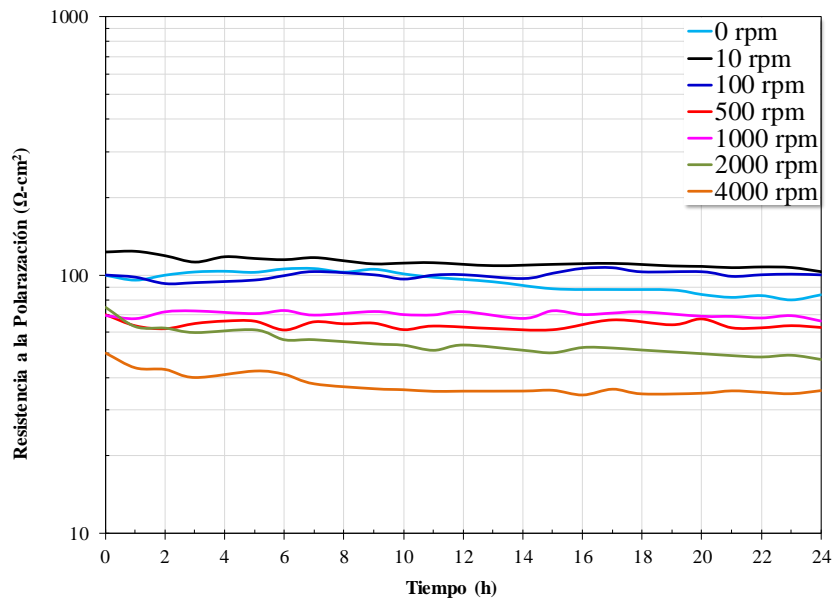


Figura 33. Variación de la resistencia a la polarización en 3.5% NaCl saturado con CO_2 a 60°C en ausencia de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.

Los resultados para el acero API X70 en ausencia de inhibidor muestran un ligero incremento en la resistencia a la polarización a velocidades de 10 y 100 rpm respecto a 0 rpm, esto puede indicar que hay una mayor concentración de productos de corrosión sobre la superficie del acero lo que ocasiona un ligero decremento en la velocidad de corrosión. A velocidades de rotación a partir de 500 rpm la resistencia a la polarización tiende a disminuir. Esto indica que a mayores velocidades de rotación el metal es más propenso a corroerse dado al incremento en el transporte de especies agresivas (como el O_2) que van desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo de trabajo. Además, los esfuerzos cortantes que actúan sobre la superficie ocasionan un

desprendimiento de los productos de corrosión dejando una mayor zona activa [112-113].

En la Figura 34 se presenta la variación de R_p con el tiempo en presencia de 25 ppm de inhibidor para el acero API X70 inmerso en un medio 3.5% NaCl saturado con CO_2 a 60°C con diferentes velocidades de rotación.

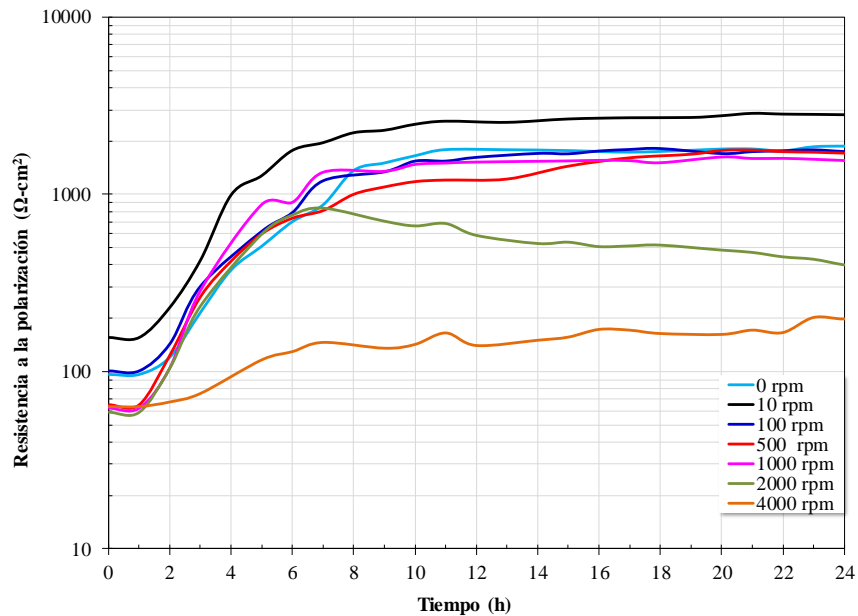


Figura 34. Variación de la resistencia a la polarización en 3.5% NaCl saturado con CO_2 a 60°C y 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.

Los valores de la resistencia a la polarización tienden a incrementar una vez que el inhibidor es adicionado. A velocidades hasta 1000 rpm los resultados sugieren la formación de una película de inhibidor estable sobre la superficie del electrodo que impide que las especies agresivas interactúen con el acero. Esto es provocado por una mayor concentración de moléculas de inhibidor sobre la superficie del acero debido a que el flujo favorece el transporte de dichas moléculas desde el seno de la solución hacia la superficie del acero [58]. Además, se puede observar un comportamiento casi constante después de las 8 h de inmersión, lo que sugiere una cierta resistencia a la desorción de

las moléculas del inhibidor a estas velocidades de rotación. A mayor velocidad de rotación (2000 y 4000 rpm) se obtiene un incremento en los esfuerzos cortantes sobre la superficie del electrodo, lo que provoca la desorción de la película de inhibidor y productos de corrosión. Este efecto tiende a incrementar la velocidad de corrosión y esto se ve reflejado en una disminución en los valores de R_p [58].

En la Figura 35 se presenta la variación de la eficiencia de inhibición obtenidos a partir de los valores de LPR sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a $60^\circ C$ con un tiempo de inmersión de 24 h a diferentes velocidades de rotación. Se puede observar eficiencias de inhibición alrededor del 95% a velocidades de rotación hasta de 1000 rpm. Sin embargo, a velocidades mayores la eficiencia del inhibidor decrece debido al incremento en la turbulencia del flujo, mayores esfuerzos cortantes y al impacto de burbujas en la superficie [3].

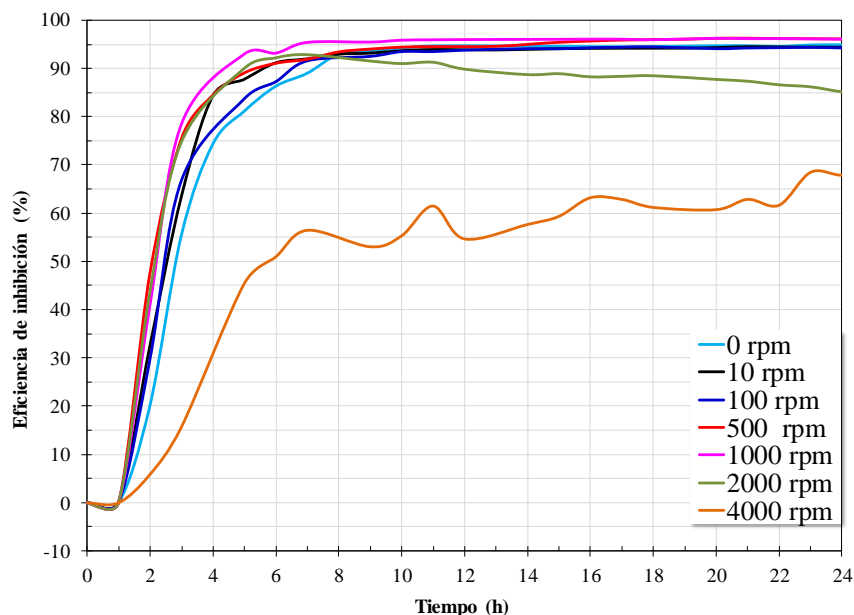


Figura 35 Eficiencias de inhibición sobre el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a $60^\circ C$ con diferentes velocidades de rotación.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 36 se muestran los diferentes espectros de impedancia obtenidos para el acero API X70 inmerso en un medio 3.5 % NaCl saturado CO₂ a 60°C sometido a velocidades de rotación de 10 y 100 rpm en ausencia de inhibidor.

A una velocidad de rotación de 10 rpm se presenta un ligero incremento en el diámetro de los semicírculos con respecto a los obtenidos en condiciones estáticas. Esto indica que los productos de corrosión formados a estas condiciones tienden a ser ligeramente más adherentes y estables durante las 24 h de inmersión, esto puede ser observado en la ligera o nula modificación de la pendiente en el diagrama de bode módulo de impedancia y el ángulo de fase en el diagrama de bode-ángulo.

A 100 rpm se observa el mismo comportamiento a excepción del pequeño semicírculo inductivo observado a bajo frecuencias que tiende a desaparecer. Esto indica la adsorción/desorción de especies intermedias relacionadas con $FeOH_{ads}$ es la reacción más lenta y la que controla el proceso de corrosión. Los diámetros de los semicírculos capacitivos, así como la impedancia total del sistema fueron muy similares a 10 y 100 rpm.

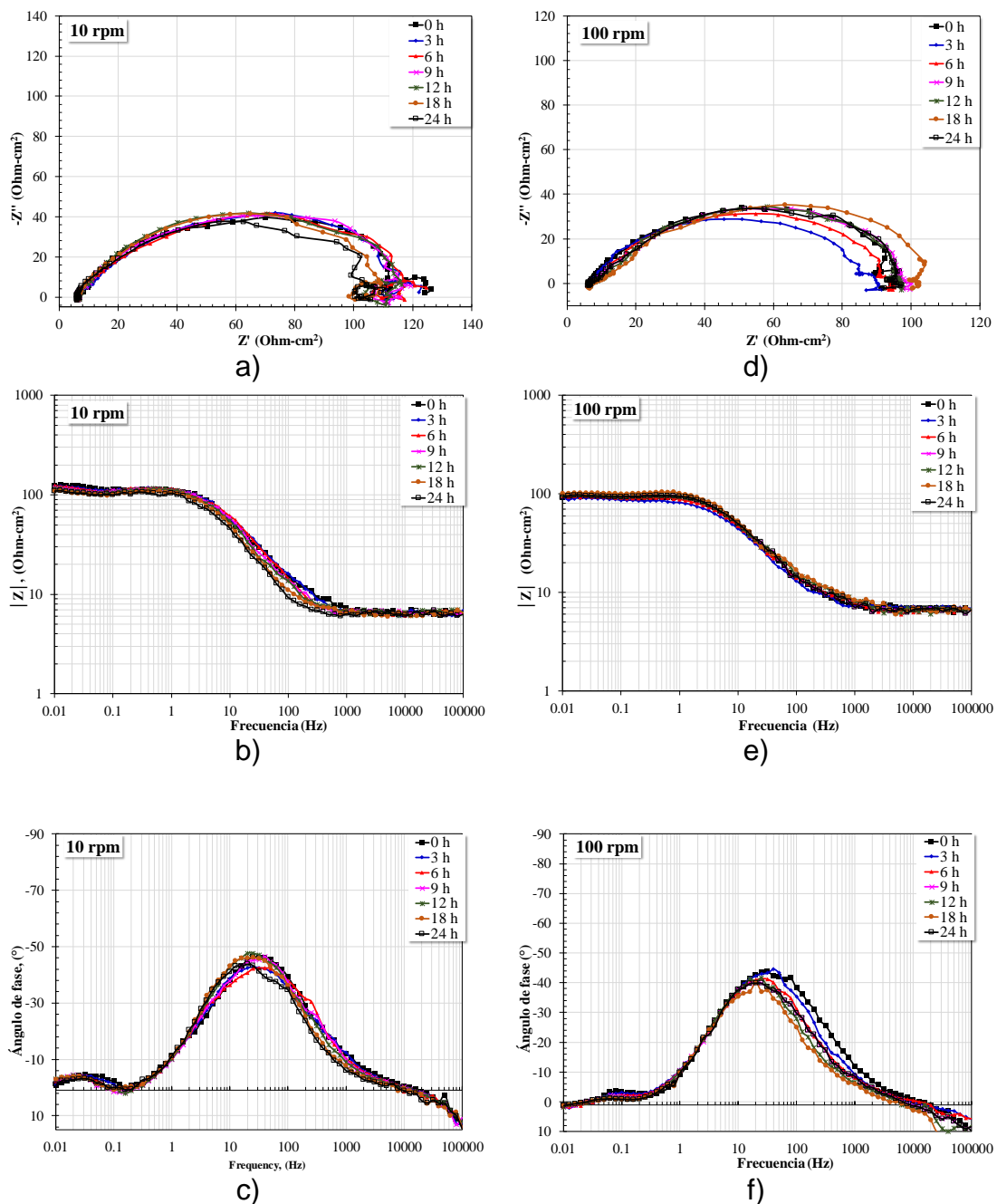
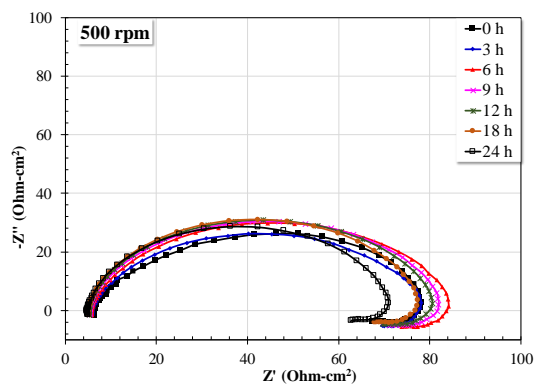


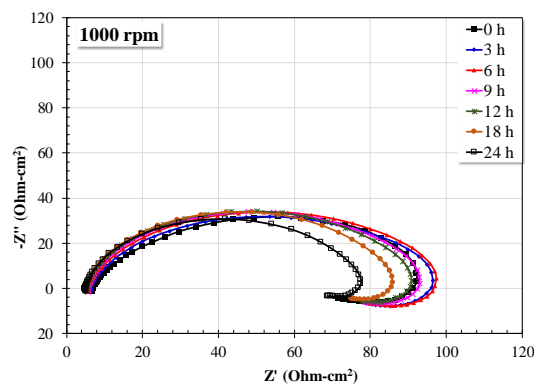
Figura 36 Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, en ausencia de inhibidor a 10 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 100 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

En las Figuras 37-38 se muestra los diferentes espectros de impedancia obtenidos para el acero API X70 inmerso en solución 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 60°C bajo diferentes velocidades de rotación: 500, 1000, 2000 y 4000 rpm en ausencia de inhibidor. En todos los casos es posible observar que con el incremento en la velocidad de rotación el diámetro del semicírculo capacitivo depresivo tiende a disminuir conforme el tiempo de inmersión se incrementa. Esto es provocado por una constante remoción de los productos de corrosión poco adherentes de la superficie del metal que incrementa los sitios activos sobre la superficie del acero. Así mismo, en todos los casos se puede observar un semicírculo del tipo inductivo a frecuencias bajas, lo cual indica que la adsorción/desorción de especies intermedias es el paso más lento y domina la reacción.

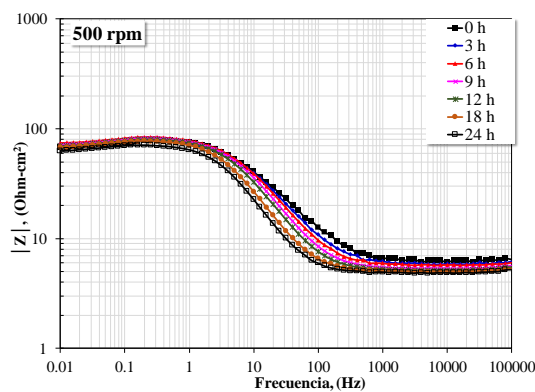
De los diagramas de Bode se aprecia un desplazamiento de la pendiente y del ángulo de fase hacia la región de baja frecuencia, además de un ligero incremento en el ángulo de fase. Este comportamiento puede ser relacionado con la incapacidad de los productos de corrosión de formar una capa uniforme sobre la superficie del electrodo conforme la velocidad de rotación es incrementada, aunado a que existe una mayor velocidad de transporte de iones agresivos que van desde la solución hacia las zonas activas del electrodo, dando como resultado una respuesta más capacitiva por parte del electrodo. En la región de baja frecuencia es apreciable la formación de un lazo inductivo que es asociado a procesos de relajación debido a la adsorción de especies [114], en este caso esto puede ser atribuido a la presencia de iones H⁺ o moléculas de H₂CO₃ sobre la superficie del electrodo. Además, se sabe que la presencia de CO₂ en un medio acuoso incrementa la presencia de iones H⁺ [115-116].



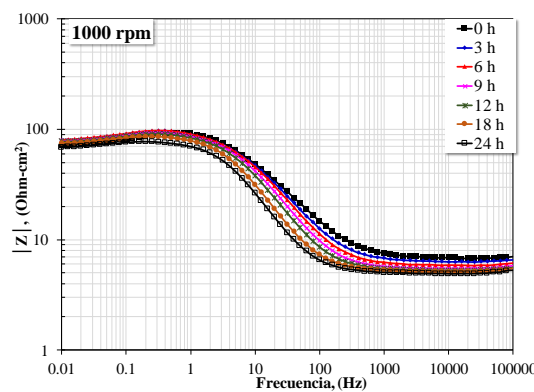
a)



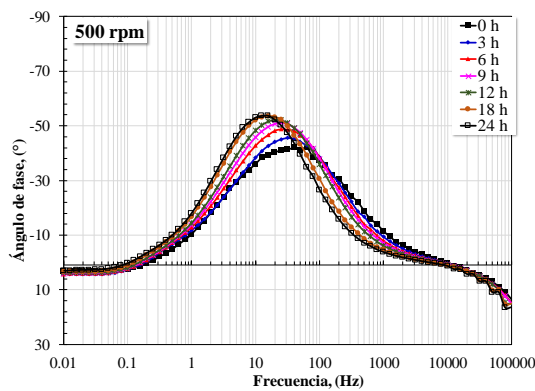
d)



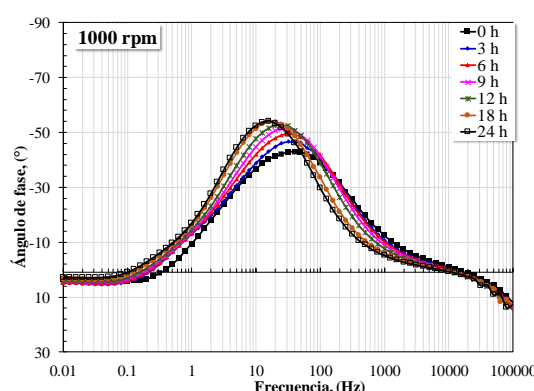
b)



e)



c)



f)

Figura 37. Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C , en ausencia de inhibidor a 500 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 1000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

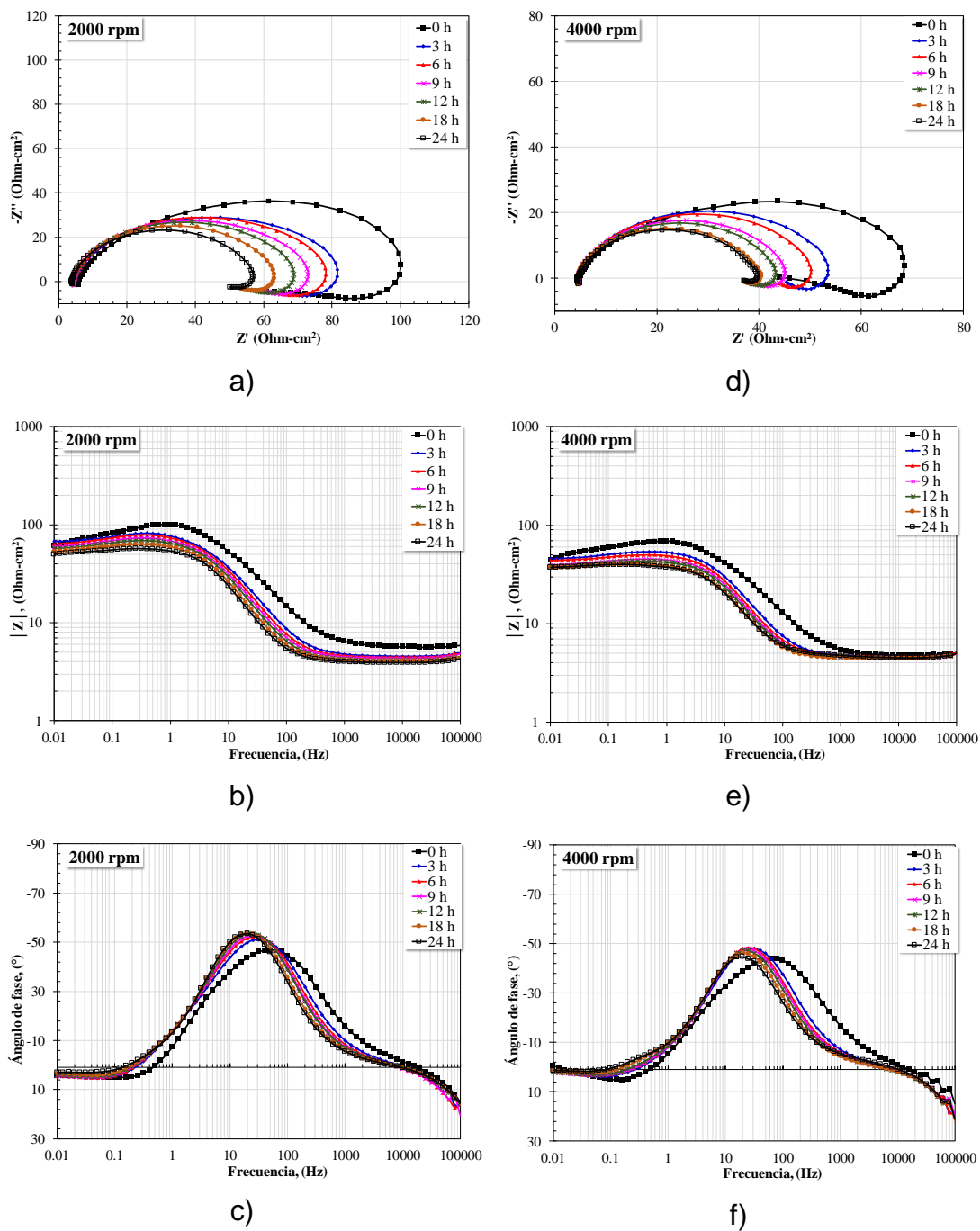


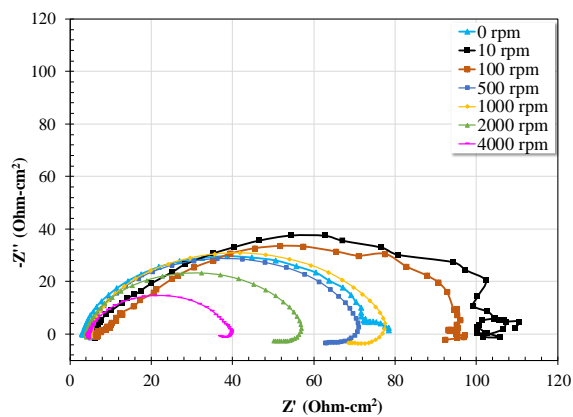
Figura 38 Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, en ausencia de inhibidor a 2000 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 4000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

En la Figura 39 se presentan los espectros de impedancia a todas las velocidades de rotación en un tiempo de inmersión de 24 h para el acero API

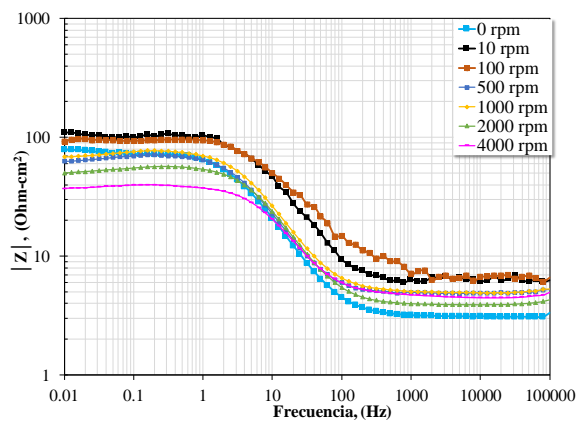
X70 expuesto a una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor. De acuerdo a los diagramas de Nyquist, se observa que respecto a las condiciones estáticas, a 10 y 100 rpm, la resistencia a la transferencia de carga incrementa ligeramente, aumentando así ligeramente su resistencia a la corrosión. Sin embargo, a partir de 500 rpm la resistencia a la transferencia de carga tiende a disminuir con un aumento en la velocidad de corrosión, y es evidente la presencia de un lazo inductivo. De los diagramas de bode se observa que el ángulo de fase (Figura 39c) es menor al observado en condiciones estáticas, lo que sugiere un adelgazamiento de la capa de productos de corrosión provocado por un incremento en los esfuerzos cortantes desarrollados sobre la superficie del acero y al aumento en el transporte de oxígeno.

En la Figura 40 se presentan los espectros de impedancia para el acero API X70 inmerso en una solución 3.5% de NaCl saturada con CO₂ a 60°C en presencia de 25 ppm de inhibidor a velocidades de rotación de 10 y 100 rpm. A estas velocidades de rotación se presentan dos semicírculos capacitivos; uno a frecuencias altas e intermedias y otro a bajas frecuencias, con un incremento en el diámetro de los semicírculos indicando la formación de una película de inhibidor sobre la superficie del acero.

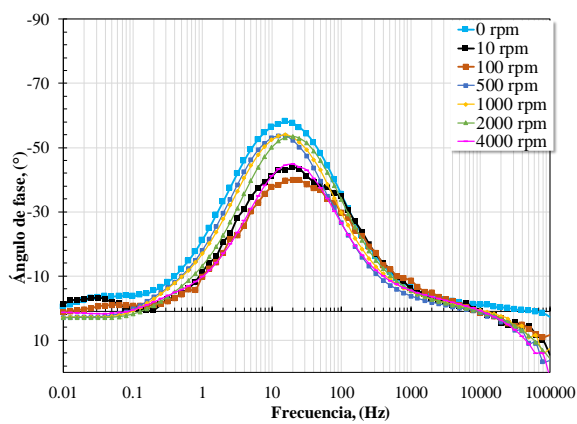
La respuesta típica de una película formada por moléculas de un inhibidor tipo amida puede ser observada entre la región de alta e intermedia frecuencia, esto es visible como una segunda pendiente en el diagrama de Bode módulo de impedancia (Figura 40b y 40e) y como la formación de un nuevo máximo en el diagrama de Bode-ángulo de fase (Figura 40c y 40f). La constante de tiempo observada en el diagrama de Bode-ángulo de fase en la región de frecuencia intermedia representa el comportamiento capacitivo del acero, observándose que ésta incrementa al transcurrir el tiempo, esto indica una disminución en la velocidad de corrosión.



a)

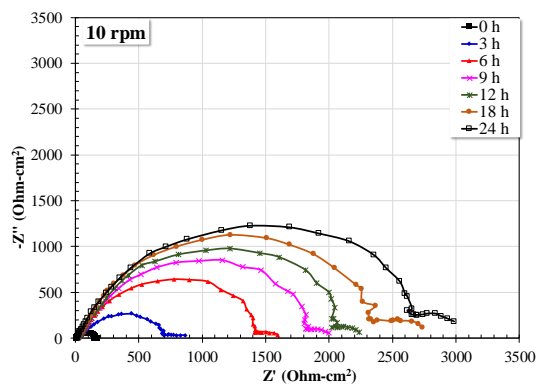


b)

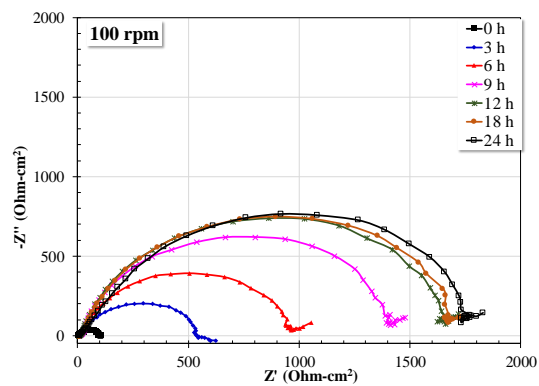


c)

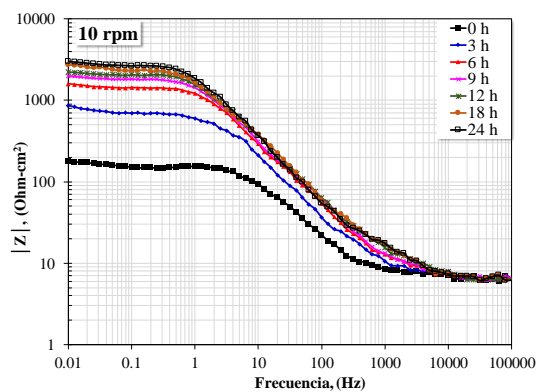
Figura 39 Diagramas de EIS en ausencia de inhibidor en 3.5% de NaCl saturado con CO₂ a 60°C y diferentes velocidades de rotación a 24 de inmersión, a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.



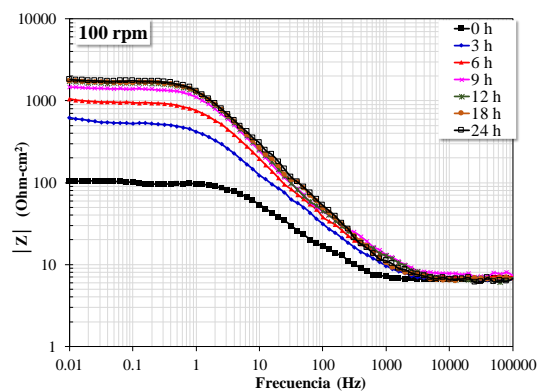
a)



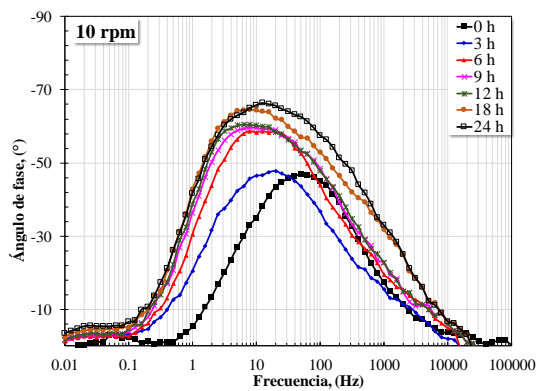
d)



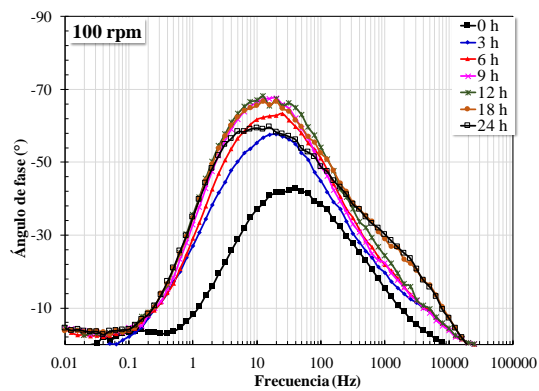
b)



e)



c)



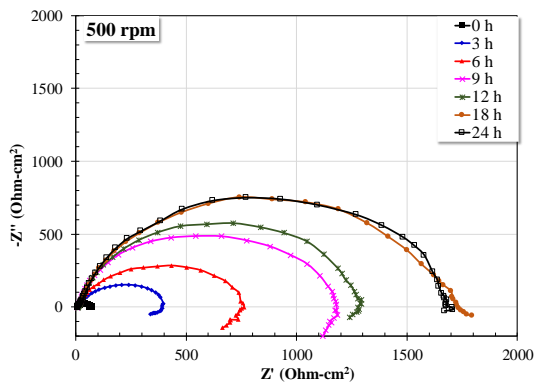
f)

Figura 40 Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, en presencia de 25 ppm a 10 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 100 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

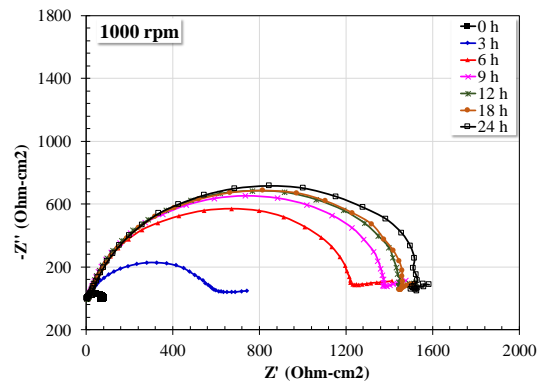
En la Figura 41 se presentan los espectros de impedancia correspondientes al acero API X70 inmerso en una solución 3.5% NaCl saturada con CO₂ a 60°C en presencia de 25 ppm de inhibidor a velocidades de rotación de 500 y 1000 rpm. Con la adición de inhibidor, se observa la desaparición del lazo inductivo presente a bajas frecuencias en ausencia del inhibidor a 500 rpm, mientras que a 1000 rpm se puede observar que la parte imaginaria de la impedancia permanece constante debido a la acumulación de productos de corrosión sobre la superficie a frecuencias más bajas.

La persistencia de una segunda pendiente y un segundo ángulo de fase en los diagramas de Bode indican que aún a estas velocidades de rotación las moléculas del inhibidor aún logran formar una película protectora. Sin embargo, los valores en la resistencia son menores con relación a velocidades más bajas (10 y 100 rpm), lo que sugiere una menor cobertura superficial del inhibidor debido al incremento en los esfuerzos cortantes desarrollados sobre la superficie del acero.

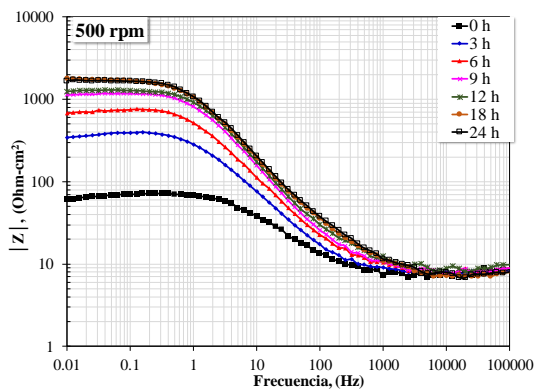
En la Figura 42 se muestran los diferentes espectros de impedancia para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a una temperatura de 60°C en presencia de 25 ppm a velocidades de rotación de 2000 y 4000 rpm. Se puede observar semicírculos inductivos a bajas frecuencias, a 2000 rpm aún es apreciable una constante de tiempo en la región de alta frecuencia en los diferentes diagramas de Bode. No obstante, la resistencia a la transferencia de carga es menor con respecto a aquella observada a menores velocidades de rotación. Esto puede ser provocado por la incompleta formación de una película de inhibidor debido a la desorción de moléculas de la superficie. Además, los sitios activos formados permiten la presencia de iones H⁺ y moléculas de H₂CO₃ sobre la superficie del acero, esto se ve reflejado en la persistencia del lazo inductivo en la región de baja frecuencia.



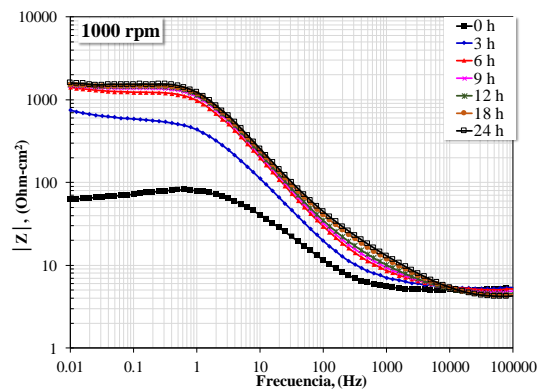
a)



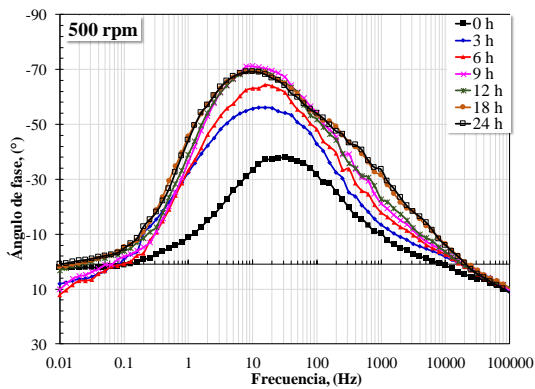
d)



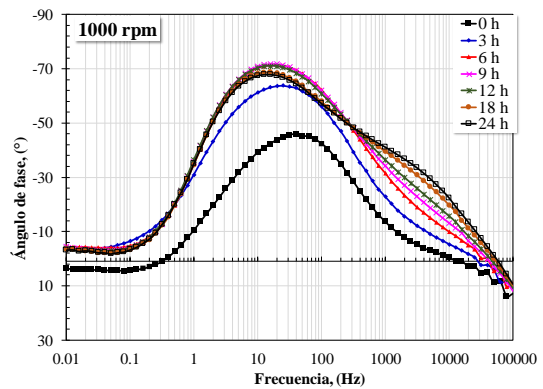
b)



e)

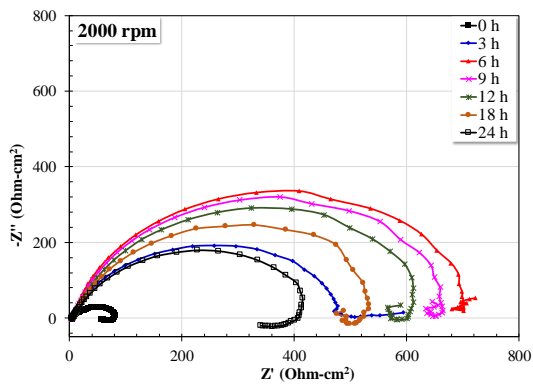


c)

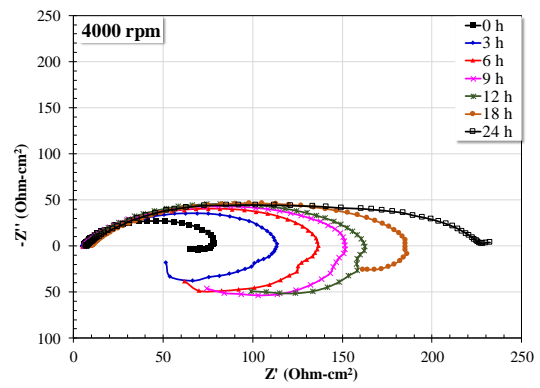


f)

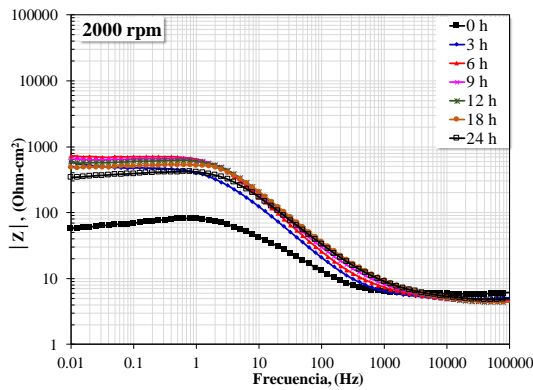
Figura 41 Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C , en presencia de 25 ppm a 500 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 1000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.



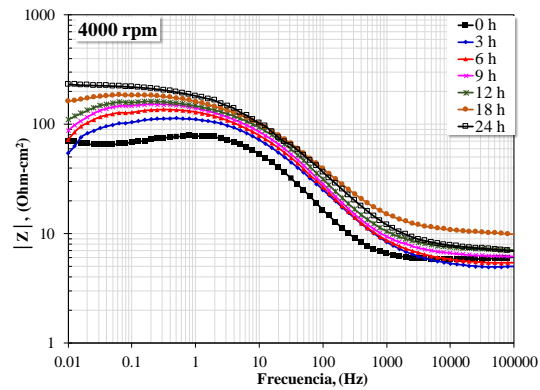
a)



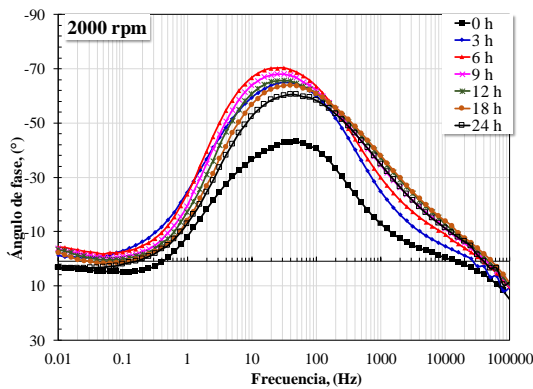
d)



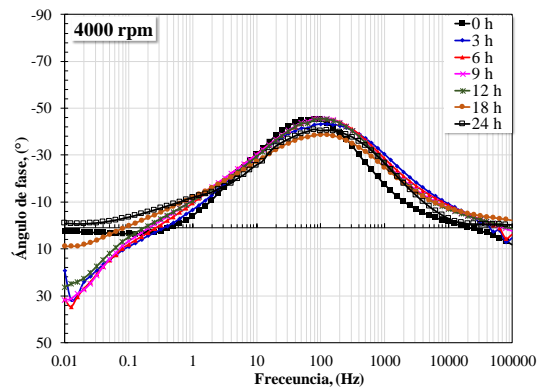
b)



e)



c)



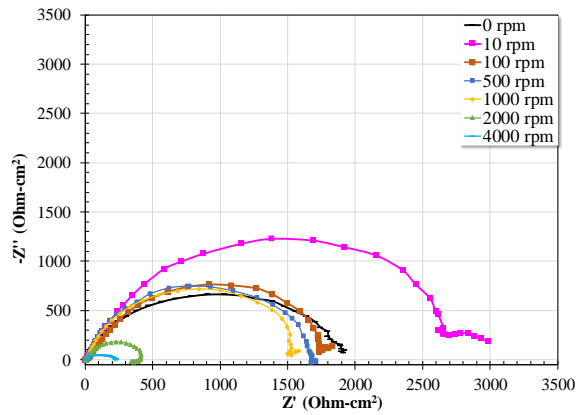
f)

Figura 42 Diagramas de EIS para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C, en presencia de 25 ppm a 2000 rpm: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y 4000 rpm: d) Nyquist, e) módulo de impedancia f) ángulo de fase.

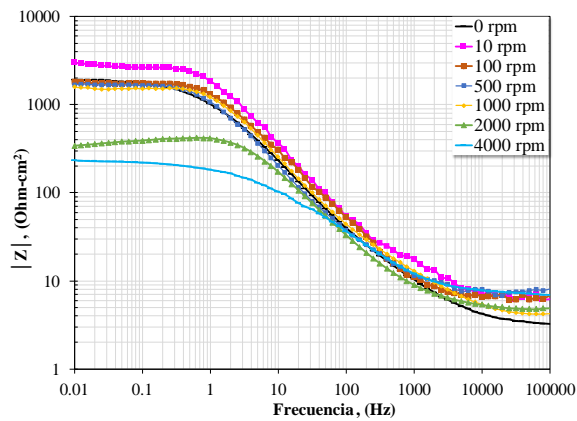
Con una velocidad de 4000 rpm las moléculas de inhibidor difícilmente son adsorbidas en la superficie del acero, esto se observa en el pequeño incremento en el diámetro de los semicírculos capacitivos observados en el diagrama de Nyquist. Además, en los diagramas de Bode en la zona de alta e intermedia frecuencia no se observa de manera clara la respuesta correspondiente a la formación de una película de inhibidor, pero se puede intuir por el ancho de la campana de la constante de tiempo que abarca hasta los 10,000 Hz. Sin embargo, es apreciable una disminución en el máximo del ángulo de fase, respecto a las otras mediciones en presencia del inhibidor, esta respuesta puede ser provocada una menor adsorción de moléculas de inhibidor y la presencia de mayor número de sitios activos que disminuyen la respuesta capacitiva del electrodo de trabajo.

En la Figura 43 se presentan los espectros de impedancia para el acero API X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ a 60°C con 24 h de inmersión y 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.

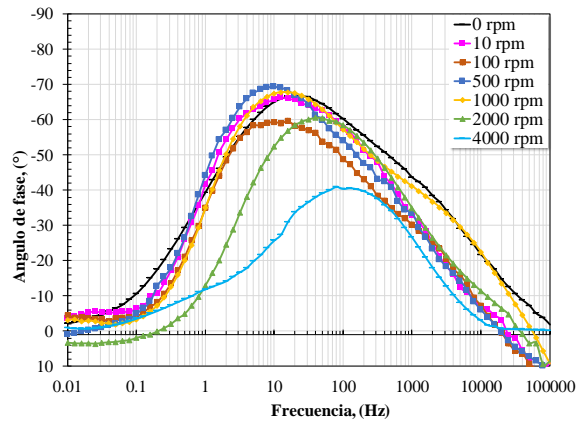
A 10 rpm se observa un semicírculo capacitivo de mayor diámetro con respecto a las demás velocidades de rotación. Esto sugiere a que esta velocidad existe un mayor número moléculas que interactúan con la superficie, lo que puede provocar un mayor grado de cobertura del inhibidor. La desaparición de los lazos inductivos puede sugerir que el proceso de adsorción de especies ya no es el más lento o una disminución en la velocidad de disolución del metal por la presencia del inhibidor sobre la superficie del electrodo [117]. Con el incremento de la velocidad de rotación es evidente la remoción de productos de corrosión y moléculas de inhibidor de la superficie ocasionado por el incremento de los esfuerzos cortantes sobre la superficie del acero [77]. A bajas frecuencias se observa un segundo semicírculo capacitivo debido a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del metal.



a)



b)



c)

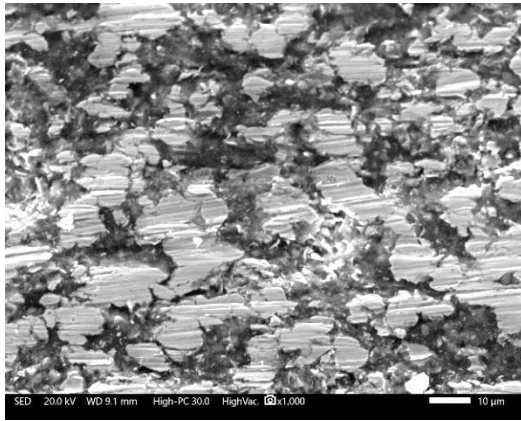
Figura 43. Diagramas de EIS en presencia de 25 ppm de inhibidor en 3.5% de NaCl saturado con CO₂ a 60°C y diferentes velocidades de rotación a las 24 de inmersión, a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.

A las velocidades de rotación de 2000 y 4000 rpm, es apreciable un desplazamiento del ángulo de fase hacia frecuencias menores (Figura 43c) con respecto a las demás mediciones, esto sugiere un desprendimiento de la capa de inhibidor adsorbido o de la capa de productos de corrosión con el incremento de la velocidad de rotación. Un ángulo de fase con menor altura (Figura 43c) y una menor pendiente (Figura 43b) se presentan a una velocidad de 4000 rpm en donde la acción del inhibidor se ve interrumpida por la acción de los esfuerzos cortantes sobre la superficie del electrodo, esto es claramente reflejado en una disminución de la resistencia del material.

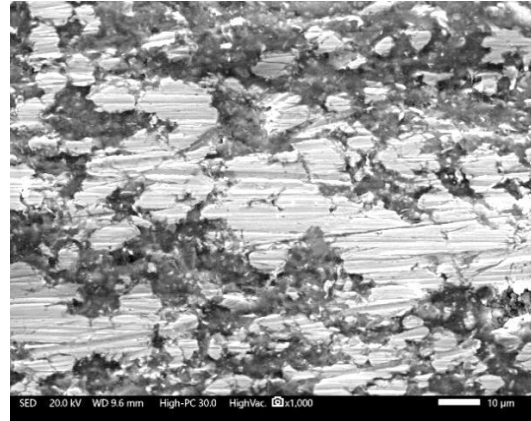
Análisis superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM), en condiciones de flujo.

En la Figura 44 se muestra el aspecto de la morfología superficial del acero API X70 corroído durante 24 horas en salmuera saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor a 60°C bajo diferentes velocidades de rotación. El análisis de la morfología superficial del acero API X70 en diferentes condiciones de flujo en ausencia de inhibidor reveló una superficie rugosa a las diferentes velocidades de rotación con la presencia de productos de corrosión poco compactos (Figuras 44a - 44f). Además, se observan las marcas dejadas por el acabado superficial realizado antes de las mediciones de corrosión, estas marcas tienden a ser menos visibles a una velocidad de rotación de 4000 rpm (Figura 44f), lo que sugiere una mayor degradación de la superficie, lo cual puede ser provocado por una disminución en la densidad y grosor de la capa de productos de corrosión que se ve afectada por el impacto de burbujas y los esfuerzos cortantes desarrollados sobre la superficie del acero.

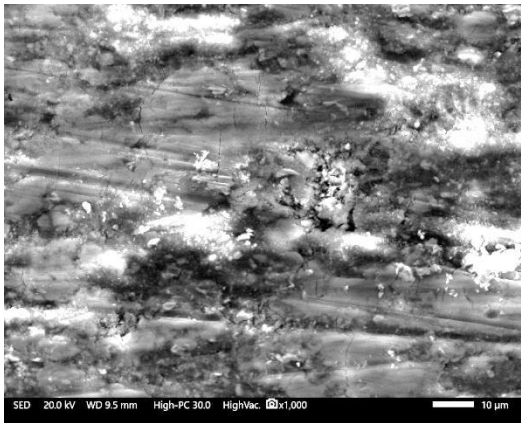
En la Figura 45 se muestra el aspecto de la morfología superficial del acero API X70 corroído durante 24 horas en salmuera saturada con CO₂ con la adición de 25 ppm inhibidor a 60°C bajo diferentes velocidades de rotación. Con la adición de 25 ppm de inhibidor se observó una disminución en la rugosidad superficial del acero API X70 en todas las velocidades de rotación y las marcas realizadas por el acabado superficial son claramente visibles. En velocidades de 10 y 100 rpm (Figuras 45a-45b) es claramente visible la presencia de aparentes micro-grietas poco profundas que pueden ser ocasionadas por la presencia de imperfecciones o por la fractura de la película del inhibidor formada que favorece una disolución preferencial en los sitios catódicos expuestos.



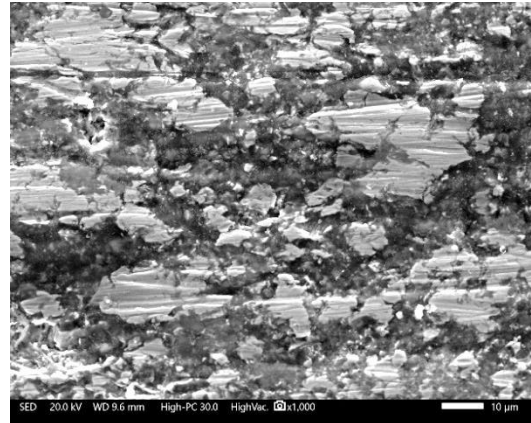
a)



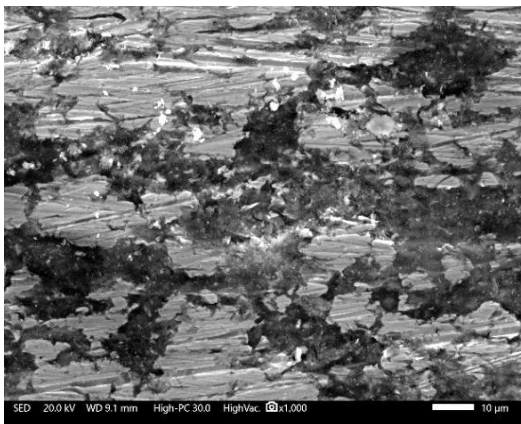
b)



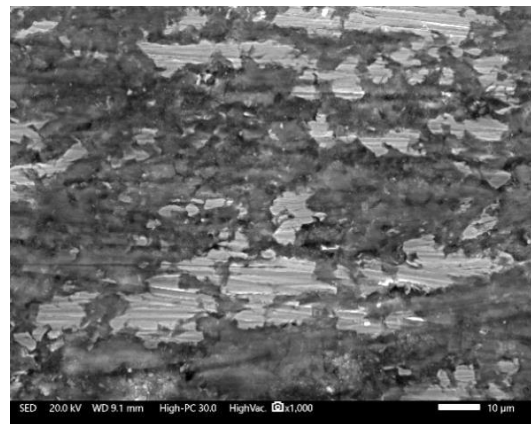
c)



d)

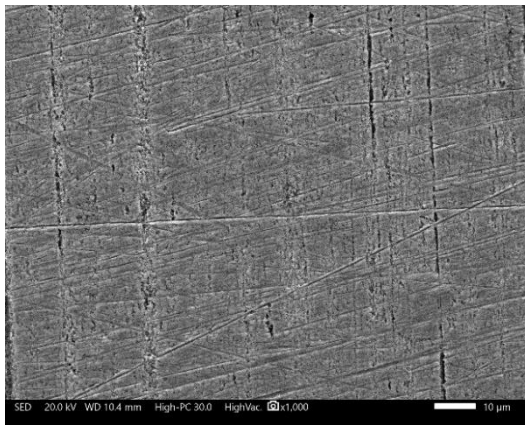


e)

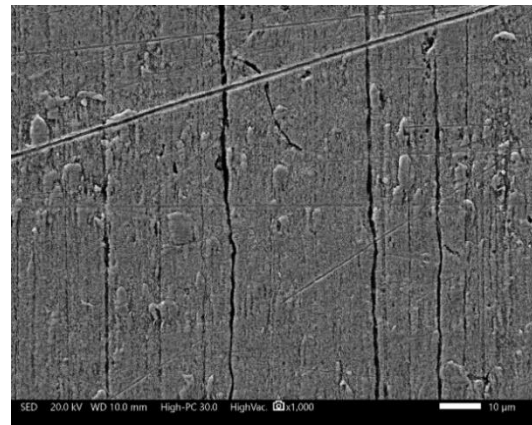


f)

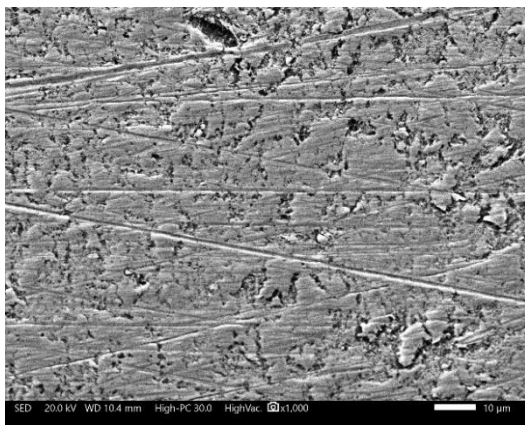
Figura 44 Aspecto de la superficie del acero API X70 corroído en salmuera saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación después de 24 h de inmersión: a) 10 rpm, b) 100 rpm, c) 500 rpm, d) 1000 rpm, e) 2000 rpm, f) 4000 rpm.



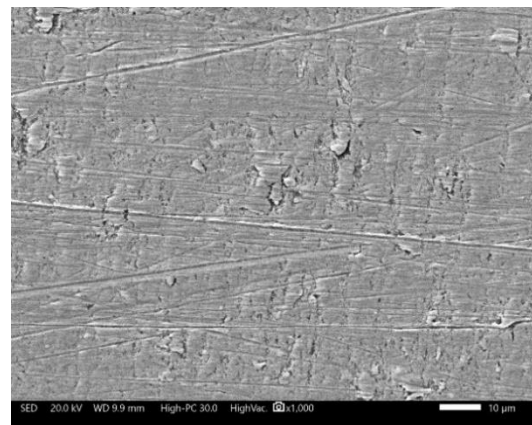
a)



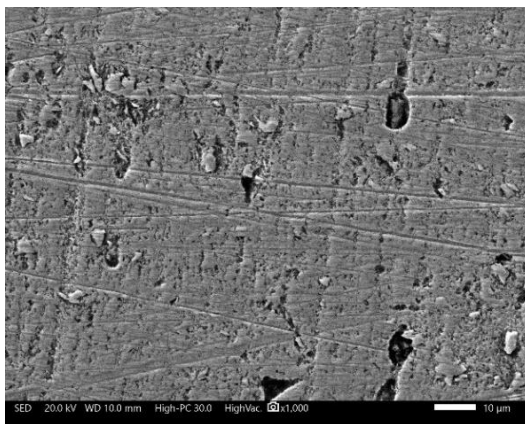
b)



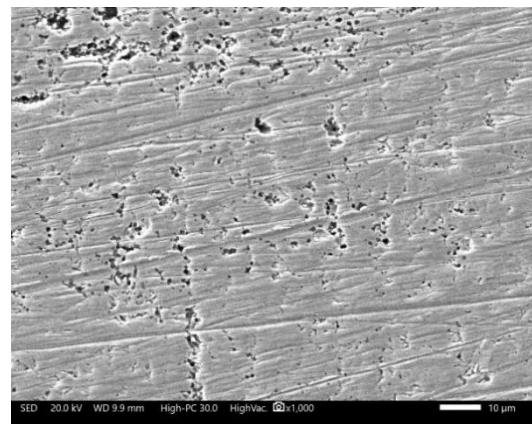
c)



d)



e)



f)

Figura 45. Aspecto de la superficie del acero API X70 corroído en salmuera saturada con CO_2 en presencia de 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación después de 24 h de inmersión: a) 10 rpm, b) 100 rpm, c) 500 rpm, d) 1000 rpm, e) 2000 rpm, f) 4000 rpm.

Con una velocidad de 500 rpm (Figura 45c) se observó una serie de ataques localizados cercanos a las rayas producidas por el acabado superficial. La micrografía correspondiente a una velocidad de rotación de 1000 rpm presentó una disminución aparente en la presencia de las aparentes micro-grietas, pero aún se observó una serie de ataques localizados. A mayores velocidades de rotación (Figuras 45e-45f) es evidente la presencia de ataque localizado más profundo provocado por la incapacidad del inhibidor de permanecer adherido o adherirse a la superficie favoreciendo así una disolución selectiva en diferentes puntos de la superficie.

Análisis por Difracción de Rayos X.

En las Figuras 46-48 se presentan los diferentes difractogramas obtenidos para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO₂ bajo las diferentes condiciones de trabajo. El patrón típico del difractograma correspondiente al Fe no presentó una modificación considerable bajo las diferentes condiciones experimentales, lo que sugiere que la capa de productos de corrosión es demasiado delgada para ser diferenciada.

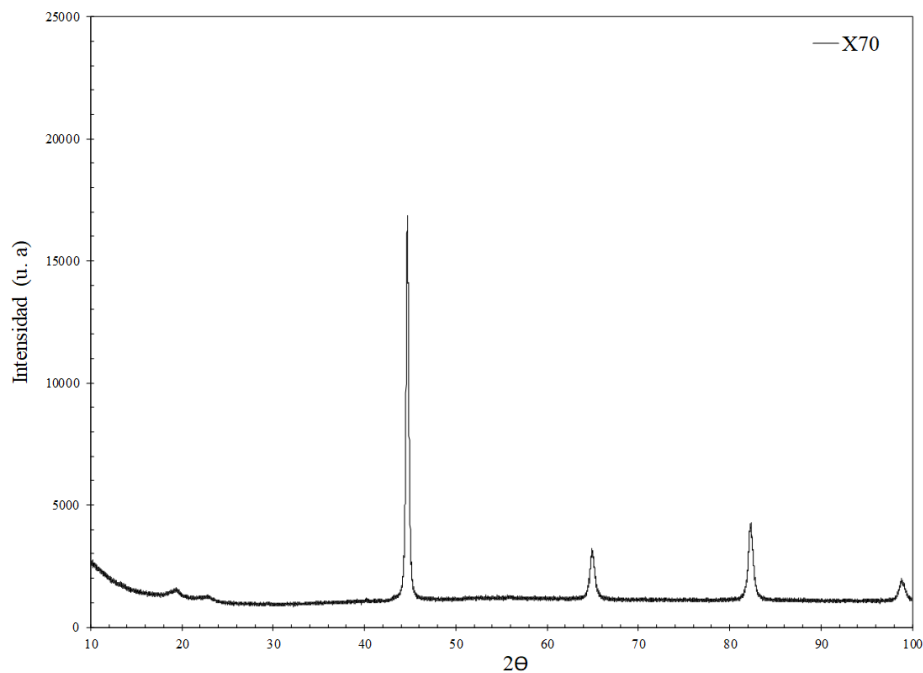


Figura 46. Difractograma correspondiente al acero X70 previo a las pruebas electroquímicas en ausencia de inhibidor.

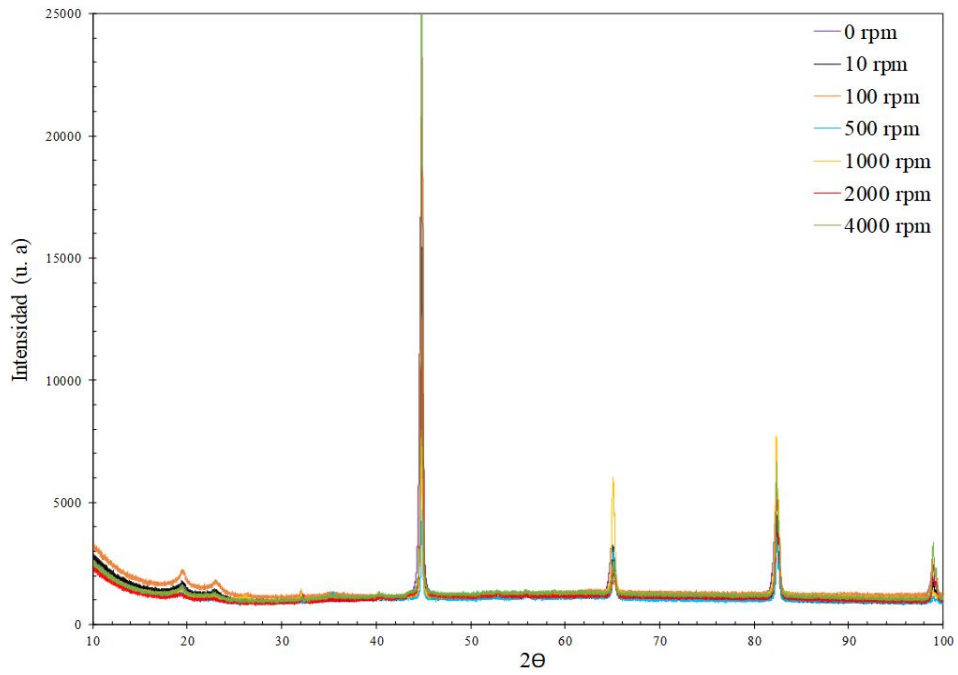


Figura 47. Difractogramas correspondientes para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C durante 24 h en ausencia de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.

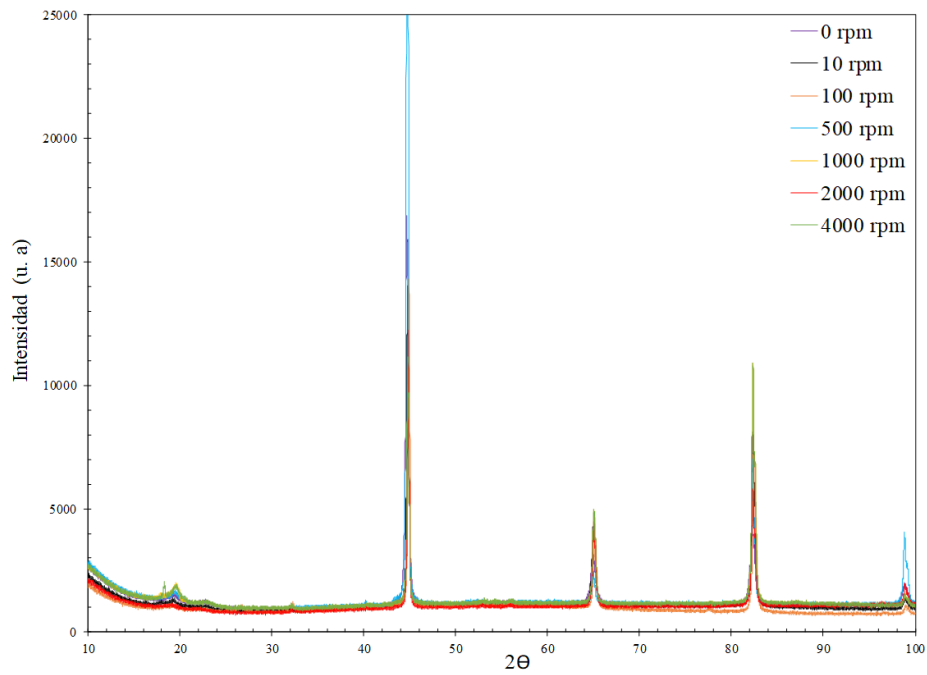


Figura 48. Difractogramas correspondientes para el acero X70 inmerso en salmuera saturada con CO_2 a 60°C durante 24 h en presencia de 25 ppm de inhibidor bajo diferentes velocidades de rotación.

Análisis por circuitos equivalentes en condiciones hidrodinámicas

El modelado de los espectros de impedancia en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de rotación se realizó por medio de los circuitos equivalentes de la Figura 49. A una velocidad de 10 rpm se empleó el circuito de la Figura 49a, donde R_s representa la resistencia de la solución, CPE_{dl} el elemento de fase constante de la doble capa electroquímica, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, CPE_w es el elemento de fase constante representativo al elemento Warburg en una difusión finita [118]. A partir de 100 rpm se utilizó el circuito 49b, donde R_L es la resistencia de adsorción y L es la inductancia de adsorción que es utilizado cuando se hacen presentes procesos de relajación atribuidos a la adsorción de especies [119-120]. El efecto inductivo provocado por la adsorción de especies puede ser descrito como:

$$L = R\Gamma \quad (64)$$

Donde Γ es la constante de tiempo de relajación para la absorción en la superficie del electrodo [121].

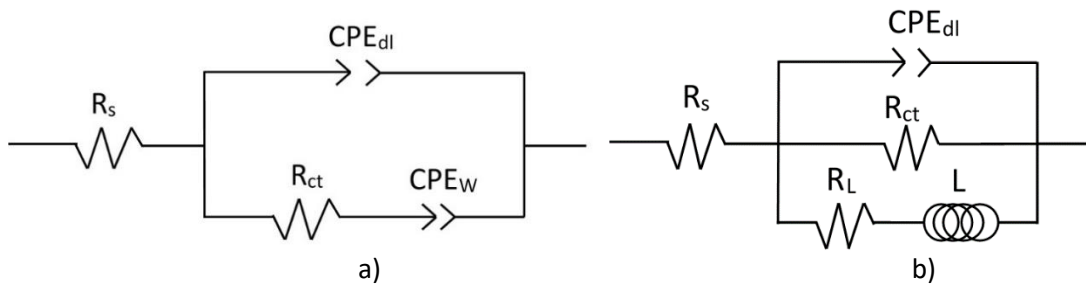


Figura 49. Circuito equivalente utilizado para simular los datos EIS a diferentes velocidades de rotación en ausencia de inhibidor.

En las Tablas 20-25 se reportan los resultados obtenidos del modelado de los espectros de impedancia en ausencia de inhibidor a diferentes velocidades de

rotación. Los valores correspondientes a la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} son muy similares a los obtenidos en LPR, esto sugiere que los circuitos equivalentes empleados pueden ser utilizados para describir los procesos que se llevan a cabo en la interface metal-electrolito en ausencia del inhibidor. La variación en los valores de n puede ser provocado por un cambio en la rugosidad de la superficie ocasionado por un el incremento del flujo en dónde un valor de n más cercano a 1 indica una mayor uniformidad de la superficie [122-124].

Tabla 20. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO_2 en ausencia de inhibidor a 10 rpm.

t (h)	R_s (Ωcm^2)	CPE_{dl} ($\mu F cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} (Ωcm^2)	CPE_w ($\Omega s^{-1/2}$)	n_w
0	6.59	5.33E-04	0.79	110.3	0.57	0.56
3	6.41	5.24E-04	0.78	110.0	1.21	0.58
6	6.46	4.43E-04	0.82	107.8	0.90	0.63
9	6.54	4.49E-04	0.84	106.5	1.59	0.54
12	7.05	7.90E-04	0.73	90.98	1.30	0.50
18	6.42	5.08E-04	0.86	99.43	2.24	0.50
24	6.32	5.55E-04	0.86	96.65	1.21	0.56

Tabla 21. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO_2 en ausencia de inhibidor a 100 rpm.

t (h)	R_s (Ωcm^2)	CPE_{dl} ($\mu F cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} (Ωcm^2)	R_L (Ωcm^2)	L (Ωs)
0	6.73	7.12E-04	0.76	99.75	882.1	196.5
3	7.01	8.16E-04	0.76	89.98	832	198
6	6.72	9.80E-04	0.71	103.6	548.2	86.5
9	6.79	8.78E-04	0.72	106.9	609.8	128.1
12	6.98	9.53E-04	0.71	108.1	504.3	111.8
18	7.53	6.79E-04	0.76	100.1	1035	552.3
24	6.79	8.71E-04	0.72	106.3	506.3	127.7

Tabla 22. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor a 500 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	6.19	8.12E-04	0.77	75.27	353.5	860.9
3	5.85	7.29E-04	0.81	72.68	370	1806
6	5.71	6.92E-04	0.84	78.81	397.7	1929
9	5.34	7.12E-04	0.86	77.05	384.3	1761
12	5.15	7.56E-04	0.87	75.65	383.4	1745
18	5.04	9.01E-04	0.89	72.91	400.5	1836
24	4.91	1.05E-03	0.91	66.29	406.2	2064

Tabla 23. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor a 1000 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	6.73	6.92E-04	0.76	91.54	253.4	356.8
3	6.29	6.49E-04	0.79	91.36	319.7	1084
6	5.80	6.16E-04	0.82	92.63	340	1195
9	5.44	6.28E-04	0.84	88.4	365	1284
12	5.29	6.71E-04	0.86	86.28	388.2	1424
18	5.18	7.92E-04	0.88	81.52	415.6	1609
24	4.97	9.31E-04	0.89	73.01	443.6	2013

Tabla 24. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor a 2000 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	5.62	5.41E-04	0.78	98.91	185.3	269
3	4.52	7.32E-04	0.83	78.12	281	792.6
6	4.47	7.46E-04	0.86	74.10	260.9	843.7
9	4.36	7.71E-04	0.87	68.84	258.5	889.5
12	4.14	8.02E-04	0.88	65.19	258.5	882.4
18	4.12	8.63E-04	0.89	59.48	272.1	995.9
24	3.96	9.31E-04	0.90	53.42	323.2	1207

Tabla 25. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ en ausencia de inhibidor a 4000 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	4.72	6.45E-04	0.77	66.34	160.4	220.1
3	4.70	7.19E-04	0.88	49.54	227.2	445.3
6	4.68	7.79E-04	0.89	45.97	256.8	570.5
9	4.48	8.34E-04	0.90	40.97	219.4	544.3
12	4.56	8.91E-04	0.90	38.9	227.1	627.5
18	4.49	1.03E-03	0.90	35.52	316.1	1386
24	4.60	1.20E-03	0.88	34.97	367.8	1933

En presencia de inhibidor para velocidades de rotación de 10 y 100 rpm se empleó el circuito de la Figura 24b para el modelado de los espectros de impedancia debido a que estos presentaron un comportamiento similar a los obtenidos en condiciones estáticas, lo que sugiere que estas velocidades de rotación la acción del inhibidor no es afectada por los esfuerzos cortantes. En las Tablas 24-25 se presentan los resultados del modelado de los espectros de impedancia correspondientes a estas velocidades de rotación. En las tablas se puede apreciar el incremento en la resistencia de la película y en la resistencia a la transferencia de carga que es ocasionada por una mayor presencia de moléculas del inhibidor sobre la superficie.

A partir de 500 rpm se empleó el circuito equivalente de la Figura 50 donde CPE_f y R_f son elemento de fase constante correspondiente a una película formada por el inhibidor y su resistencia respectivamente [125].

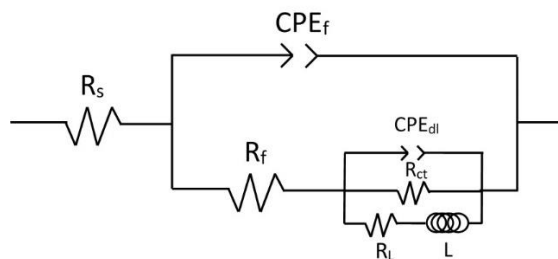


Figura 50. Circuito equivalente utilizado para simular los espectros de EIS a diferentes velocidades de rotación en presencia de 25 ppm de inhibidor.

En las Tablas 26-31 se muestran los resultados correspondientes al modelado de los espectros de impedancia en presencia de 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación. El circuito equivalente de la Figura 50 es similar al utilizado en ausencia del inhibidor con la adición de una resistencia y elemento de fase constante para describir la película de inhibidor formada. Este circuito fue elegido para la descripción de los espectros de impedancia en velocidades mayores 500 rpm debido a que estos presentan un comportamiento similar con la aparición de una segunda constante de tiempo entre la región de media y alta frecuencia provocada por la presencia del inhibidor.

Los valores de CPE_{dl} en presencia del inhibidor a velocidades inferiores a 2000 rpm tienden a ser menores a los obtenidos en ausencia de este. Esto puede ser provocado por la permanencia de moléculas del inhibidor sobre la superficie que provocan una disminución en la constante dieléctrica. Sin embargo, por encima de esta velocidad de rotación (4000 rpm) los valores tienden a ser similares en ausencia y presencia del inhibidor, lo que sugiere una baja absorción de moléculas sobre la superficie.

Tabla 26. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a 10 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)
0	6.82	-	-	-	2.94E-04	0.80	153.7
3	7.11	2.82E-05	0.93	12.76	1.49E-04	0.77	697.4
6	7.22	3.60E-05	0.88	23.69	6.91E-05	0.81	1441
9	7.15	3.76E-05	0.87	23.55	6.53E-05	0.79	1889
12	7.19	2.75E-05	0.87	22.27	6.39E-05	0.81	2132
18	7.22	1.40E-05	0.95	21.17	7.76E-05	0.79	2550
24	7.25	1.03E-05	0.98	17.06	6.80E-05	0.83	2820

Tabla 27. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a 100 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)
0	6.49	-	-	-	5.96E-04	0.76	96.54
3	6.79	4.05E-05	0.95	16.77	2.21E-04	0.79	532.2
6	7.39	1.16E-05	1.03	11.52	1.45E-04	0.81	973.8
9	7.97	2.74E-05	0.94	26.83	7.46E-05	0.88	1397
12	7.01	3.00E-05	0.93	24	6.78E-05	0.87	1653
18	6.82	2.45E-05	0.97	33.33	8.38E-05	0.81	1707
24	6.69	2.92E-05	0.94	41.26	7.64E-05	0.80	1749

Tabla 28. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a 500 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	6.19	-	-	-	8.12E-04	0.77	75.27	353.5	860.6
3	7.90	4.88E-04	0.78	1.98	1.74E-05	0.72	422.6	1158	7620
6	8.38	6.43E-05	0.94	13.56	1.80E-04	0.82	742.5	1192	28638
9	8.37	5.24E-05	0.96	19	8.93E-05	0.89	1152	649.8	51998
12	9.09	3.61E-05	0.97	21.3	9.52E-05	0.88	1276	9420	154600
18	7.38	5.53E-05	0.90	34.08	7.68E-05	0.87	1698	--	--
24	7.67	5.20E-05	0.90	40.56	7.16E-05	0.88	1663	--	--

Tabla 29. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a 1000 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	4.95	-	-	-	7.69E-04	0.78	80.74	230.5	356.1
3	5.34	9.05E-05	0.90	6.167	1.94E-04	0.77	591.7	--	--
6	5.17	4.49E-05	0.92	11.01	7.34E-05	0.88	1268	--	--
9	4.86	3.74E-05	0.91	12.16	7.03E-05	0.89	1424	--	--
12	4.66	3.83E-05	0.89	15.08	6.66E-05	0.89	1493	--	--
18	4.46	4.01E-05	0.87	22.74	6.19E-05	0.89	1499	--	--
24	4.30	3.90E-05	0.85	25.83	6.11E-05	0.88	1589	--	--

Tabla 30. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a 2000 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	5.76	-	-	-	7.53E-04	0.76	80.2	181	241.1
3	5.02	6.00E-06	0.87	4.74E-07	2.33E-04	0.83	498.6	9466	8052
6	4.72	1.60E-05	1.03	4.048	1.37E-04	0.84	849.4	4057	736.6
9	4.55	3.41E-05	0.93	8.26	1.04E-04	0.83	785	3548	891.6
12	4.51	4.39E-05	0.90	12.12	8.87E-05	0.83	709.8	2912	1021
18	4.55	4.32E-05	0.8	11.33	8.93E-05	0.81	607.1	2394	993.6
24	4.93	4.74E-05	0.90	10.96	1.14E-04	0.79	436.1	1600	2169

Tabla 31. Parámetros electroquímicos utilizados para modelar los espectros de impedancia para el acero API X70 en salmuera saturada con CO₂ y 25 ppm inhibidor a 4000 rpm.

t (h)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f (μF cm ²)	n _f	R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl} (μF cm ²)	n _{dl}	R _{ct} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	L (Ω s)
0	5.73	-	-	-	4.19E-04	0.80	75.69	303.7	265
3	4.83	4.38E-04	0.70	0.0014	1.13E-05	0.70	111.3	59.69	1033
6	5.31	4.20E-04	0.70	0.5317	9.16E-06	0.78	133.1	47.94	1429
9	6.09	4.09E-04	0.72	1.3	3.71E-06	0.71	147.1	53.84	1691
12	7.00	3.49E-04	0.70	1.0170	1.64E-06	0.98	155.3	76.53	2445
18	10.11	3.36E-04	0.69	2.7	4.50E-11	0.70	168.6	277.3	8676
24	7.45	5.97E-04	0.68	1.95E-05	1.33E-05	0.72	220.6	--	--

En la Tabla 32 se presenta la variación de la eficiencia de inhibición en presencia de 25 ppm de inhibidor a diferentes velocidades de rotación a partir de los valores de R_{ct} obtenidos de los diferentes ajustes de los espectros de impedancia.

Tabla 32. Eficiencias de inhibición a diferentes velocidades de rotación obtenidos a partir de los valores de R_{ct} .

<i>Tiempo</i> (h)	<i>Eficiencia (%)</i>					
	<i>10 rpm</i>	<i>100 rpm</i>	<i>500 rpm</i>	<i>1000 rpm</i>	<i>2000 rpm</i>	<i>4000 rpm</i>
0	-	-	-	-	-	-
3	77.96	82.57	82.19	86.35	83.91	31.99
6	89.33	90.09	89.86	93.63	90.56	43.13
9	91.86	93.09	93.47	94.33	89.78	48.55
12	92.79	94.16	94.10	94.59	88.70	51.26
18	93.97	94.34	95.57	94.61	86.79	55.11
24	94.55	94.62	95.47	94.92	81.61	65.69

Los valores en las eficiencias son muy similares a los obtenidos a partir de LPR lo que muestra la validez de los circuitos equivalentes empleados para el modelado de los espectros de impedancia. Es apreciable una disminución en la eficiencia de inhibición a las velocidades de rotación más altas (2000 y 4000 rpm) lo que indica una disminución en la acción del inhibidor a altas velocidades de flujo.

Conclusiones y Recomendaciones

- La concentración óptima de inhibición fue 25 ppm con una eficiencia del 95% de acuerdo con los resultados de las diferentes técnicas electroquímica empleadas.
- Las curvas de polarización potenciodinámicas mostraron que el inhibidor exhibe un comportamiento catódico porque este modifica la rama catódica.
- La adsorción de moléculas del inhibidor sobre la superficie del acero provocó un cambio en los valores de OCP del acero X70 hacia potenciales más nobles debido a que el inhibidor presentó una fuerte afinidad a la superficie metálica.
- Las pruebas de LPR y EIS indicaron que, con la adición del inhibidor, una barrera protectora es formada entre la superficie del metal y el medio agresivo, lo que provocó un incremento en los valores R_p y R_{ct} mayor a un orden de magnitud.
- El mecanismo de adsorción de las moléculas se ajustó al modelo de Langmuir, y de acuerdo a los valores de la energía libre de Gibbs la adsorción ocurre de manera espontánea por un proceso de adsorción química.
- Bajo condiciones hidrodinámicas en ausencia de inhibidor, el incremento en las velocidades de rotación provocó un cambio en los valores de OCP del acero X70 hacia potenciales más nobles provocado por una mayor concentración de productos de corrosión sobre la superficie del acero.
- Las curvas de polarización potenciodinámicas mostraron un incremento en la densidad de corriente catódica con el incremento en la velocidad de rotación.
- Las mediciones de LPR y EIS indicaron la adsorción de moléculas de inhibidor sobre la superficie del acero que disminuyeron el número de

sitios activos, esto se observó en el incremento de los valores de R_p y R_{ct} .

- De acuerdo con las diferentes técnicas electroquímicas, los valores de eficiencia tienden a decrecer con el incremento en la velocidad de rotación provocado por el incremento de los esfuerzos cortantes sobre la superficie del electrodo que dañan o impiden la formación de una película protectora.

Referencias bibliográficas.

- [1] A. Kosari, M. H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assesment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitor for mil steel in HCl solutions under stagnant condition and hydrodinamic flow. *Corros. Sci.* 78 (2014) 138-150.
- [2] M. E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca, CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. *J. Loss Prev. Process Ind.* 35 (2015) 19-28.
- [3] X. Chen, Y. Fan, C. Luo, Y. He, EIS Studies of the Destruction Behavior of a Corrosion Inhibitor Film on Carbon Steel Surface under Hydrodynamic Conditions. *Russ. J. Appl. Chem.* 89 (2016) 1512-1519.
- [4] R. Galvan-Martinez, J. Mendoza-Flores, R. Duran -Romero and J. Genesca-Llongueras, Effects of turbulent flow on the corrosion kinetics of X52 pipeline steel in aqueous solutions containing H₂S. *Mater. Corros.* 55 (2004) 586-593.
- [5] R. Galvan-Martinez, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, and J. Genesca, Effect of turbulent flow on the anodic and cathodic kinetics of API X52 steel corrosion in H₂S containing solutions. A rotating cylinder electrode study. *Mater. Corros.* 58 (2007) 514-521.
- [6] R. Sánchez-Tovar, M. T. Montañés, J. García-Antón, A Guenbour, Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior af AISI 316L stainless steel in pure and polluted H₃PO₄: Application of the response surface methodology. *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 289-298.
- [7] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, Influence of flow on the corrosion inhibition of St52-3 type steel by potassium hydrogen-phosphate. *Corros. Sci.* 51 (2009) 1828-1835.
- [8] E. Barmatov, T. Hughes, M. Nagl, Efficiency of film-forming corrosion inhibitors in strong hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions. *Corros. Sci.* 92 (2015) 85-94.
- [9] M. Vakili Azghandi, A. Davoodi, G.A Farzi, A. Kosari, Water-base acrylic termopolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions. *Corros. Sci.* 64 (2012) 44-54.
- [10] D. Burkle, R. De Motte, W. Taleb, A. Kleppe, T. Comyn, S.M Vargas, A. Neville, In situ SR-XRD study of FeCO₃ precipitation kinetics onto carbon steel in CO₂-containing enviroments: The influence of brine pH. *Electrochim. Acta.* 255 (2017) 127-144.
- [11] T. Pojtanabuntoeng, M. Salasi, An electrochemical study of carbon steel CO₂ corrosion in the presence of monoethylene glycol: The effects of pH and hydrodynamic. *Electrochim. Acta.* 258 (2007) 442-452.
- [12] A. Espinoza-Vázquez, F. J Rodríguez-Gómez, Caffeine and nicotine in 3% NaCl solution with CO₂ as corrosion inhibitors for low carbon steel. *RSC Adv.* 6 (2016) 70226-70236.

- [13] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, and S. Z. Mozaffari, Individual and Combined Effects of Fluid Flow and Inhibitor Concentration on Inhibition of St-37 Steel Corrosion using K_3PO_4 in Neutral Solution. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 51 (2015) 651-658.
- [14] Y. Yang, F. Khan, P. Thodi, R. Abbassi, Corrosion induced failure analysis of subsea pipelines, *Reliab. Eng. Syst. Safe* 159 (2017) 214-222.
- [15] C. Verma, E. E. Ebenson, M. A. Quraishi, Ionic Liquids as Green Corrosion Inhibitors for Industrial Metals and Alloys, *Green Chemistry* Hosam El-Din M. Saleh, IntechOpen, 2018.
- [16] R. Yıldız, An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions, *Corros. Sci.* 90 (2015) 544-553.
- [17] E. Rodriguez-Clemente, J. G. Gonzalez-Rodriguez, M. G. Valladares-Cisneros, J. G. Chacon-Nava, Evaluation of *Allium sativum* as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid under hydrodynamic conditions, *Green Chem. Lett. Rev.* 8 (2015) 49-58.
- [18] E. Asghari, H. Ashassi-Sorkhabi, M. Ahangari, R. Bagheri, Optimization of a Three-Component Green Corrosion Inhibitor Mixture for Using in Cooling Water by Experimental Design, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 1416-1425.
- [19] H. Zhang, X. Pang, M. Zhou, C. Liu, L. Wei K. Gao. The behavior of pre-corrosion effect on the performance of imidazoline-based inhibitor in 3 wt.% NaCl solution saturated with CO_2 . *Appl. Sci. Res.* 356 (2015) 63-72
- [20] M. Lopez, J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, I. Carrillo, J. Canto, L. M. Martinez de la Escalera, C. Cuevas-Arteaga, I. Regla, R. M. Melgoza-Aleman, L. Martinez-Gomez. Internal Corrosion Solution for Gathering Production Gas Pipelines Involving Palm Oil Amide Based Corrosion Inhibitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 7166-7179.
- [21] H. AbdulRahem Ali. Modification of Caster Oil and Study Its Efficiency as Corrosion Inhibitors in Formation Water Media. *Engineering.* 9 (2017) 254-262.
- [22] N. Velazquez-Torres, H. Martinez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez. Use of amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl. *Green Chem. Lett. Rev.* 11 (2018) 1-11.
- [23] A. Adewuyi, A. Göpfert, T. Wolff. Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus* seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium. *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 439-449.
- [24] M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad. Vegetables oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Ar. J. Chem.* 7 (2014) 469-479.
- [25] E. Sharmin, F. Zafar, D. Akram, M. Alam, S. Ahmad. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. *Ind. Crops Prod.* 76 (2015) 215-229.

- [26] S. Phimsen, W. Kiatkittipong, H. Yamada, Tomohiko Tagawa, K. Kiatkittipong, N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Oil extracted from spent coffee grounds for bio-hydrotreated diesel production, *Energy Convers. Manag.* 126 (2016) 1028-1036.
- [27] G. Florette, Y. Juarez, K. Branden, C. Pabiloña, K. Brandon, L. Manlangit, A. Woo Go. Direct Dilute Acid Hydrolysis of Spent Coffee Grounds: A New Approach in Sugar and Lipid Recovery. *Waste Biomass Valor.* 9 (2018) 235-246.
- [28] N. Chen, J. Ren, Z. Ye, Q. Xu, J. Liu, S. Sun. Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature-raising pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 221 (2016) 534-540.
- [29] R. Campos-Vega, G. Loarca-Piña, A. Vergara-Castañeda, B. Dave Oomah. Spent coffee grounds: A review on current research and futures prospects. *Trends Food Sci. Technol.* 45 (2015) 24-36.
- [30] C. I. Ossai, B. Boswell, I. J. Davies. Pipeline failures in corrosive environments-A conceptual analysis of trends and effects. *Eng. Fail. Anal.* 53 (2015) 36-58.
- [31] B. J. Usman, S. A. Ali, Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors: A review, *Arab. J. Sci. Eng.* 43 (2018) 1-22.
- [32] D. E. M. C. DE WAARD, «Carbonic Acid Corrosion of Steel,» *CORROS.*, vol. 31, nº 5, pp. 177-181, 1975.
- [33] S. Nesic, «Effects of Multiphase Flow on Internal CO₂ Corrosion Mild Steel Pipelines,» *Energy Fuels*, vol. 26, pp. 4098-4111, 2012.
- [34] A. L. Chong, J. I. Mardel, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, A. E. Somers, Synergistic Corrosion Inhibition of Mild Steel in Aqueous Chloride Solutions by an Imidazolinium Carboxylate Salt,» *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 1746-1755.
- [35] C. G. Dariva, A. F. Galio, *Developments in Corrosion,» de Corrosion Inhibitors-Principles, Mechanisms and Applications*, Dr. M. Aliofkhaezai (Ed), InTech, 2014.
- [36] P. Bothi Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M. Che Ismail, S. Kakooei, A. Abdul Rahim, *Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View*, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 1245-1156.
- [37] V. S. Sastri, *Corrosion inhibitors: principles and applications*, Michigan: Wiley, 1998.
- [38] M. El Azzouzi, A. Aouniti, S. Tighadouin, H. Elmsellem, S. Radi, B. Hammouti, A. El Assry, F. Bentiss, A. Zarrouk, Some hydrazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl: Weight loss, electrochemical, SEM and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 633-641.
- [39] A. Yurt, B. Duran, H. Dal, An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 732-740.

- [40] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media, *Electrochem. Acta* 52 (2007) 6386-6394.
- [41] I. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum,» *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 136-403.
- [42] P. Morales-Gil, G. Negrón-Silva, M. Romero-Romo, C. Ángeles-Chávez, M. Palomar-Pardavé, Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochem. Acta* 49 (2004) 4733-4741.
- [43] A. Y. El-etre, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. copper in neutral aqueous solution, *Corros. Sci.* 40 (1988) 1845-1850.
- [44] T. Poornima, J. Nayak, A. N. Shetty, Effect of 4-(N, N-diethylamino)benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3688-3685.
- [45] M. G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution,» *Electrochem. Acta* 52 (2007) 3680-3685.
- [46] D. C. Silverman, J. E. Carrico, Electrochemical Impedance Technique — A Practical Tool for Corrosion Prediction, *Corrosion* 44 (1988) 280-287.
- [47] F. Mansfeld, «1988 Whitney Award Lecture: Don't Be Afraid of Electrochemical Techniques — But Use Them with Care!,» *Corrosion* 44 (1988) 856-868.
- [48] Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Corros. Sci.* 38 (1996) 1545-1561.
- [49] G. J. Brug, A. L. G. van der Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275-295.
- [50] X. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer, London 2010.
- [51] C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343-350.
- [52] ASTM G3-89 ,1999 Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, ASTM International, West Conshohocken, 1999.
- [53] P. Marcus, F. B. Mansfeld. *Analytical Methods in CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING*. s.l. : Taylor & Francis Group, 2006.

- [54] H. J. Flitt, D. P. Schweinsberg. A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system. *Corros. Sci.* 47 (2005) 2125-2156.
- [55] D. R. GABE. The rotating cylinder electrode. *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 91-108.
- [56] M. Eisenberg, C. W. Tobias, C. R. Wilke. Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes, *J. Electrochem. Soc* 101 (1954) 306-320.
- [57] Kappeser, I. Cornet and R., *Trans.Inst. Chem. Eng.*, vol. 47, n° T194, 1969.
- [58] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari. Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of L-methionine as a “green” inhibitor. 2008, *Electroch. Acta.* 54 (2008) 162-167.
- [59] R. Gurram, M. Al-Shannag, S. Knapp, T. Das, E. Singasaas, M. Alkasrawi, Technical possibilities of bioethanol production from coffee pulp: a renewable feedstock.,»*Clean Technol. Environ. Policy* 18 (2016) 269-278.
- [60] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, J. A. Teixeira, Production, Composition and Application of coffee and Its Industrial Residues,» *Food Bioprocess Technol.* 4 (2011) 661-672.
- [61] M. A. Silva, S. A. Nebraa, M. J. Machado Silvaa, C. G. Sanchez, The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry,» *Biomass Bioenergy* 14 (1988) 457-467.
- [62] W. J. Yen, B. S. Wang, L. W. Chang, P. D. Duh, Antioxidant properties of roasted coffee residues, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 2658-2663.
- [63] J. Simões, P. Madureira, F. M. Nunes, M. do Rosário Domingues, M. Vilanova, M. A. Coimbra. Immunostimulatory properties of coffee mannans,»*Mol. Nutr. Food Res.*53 (2009) 1036-1043.
- [64] N. Kondamudi, S. K. Mahapatra, M. Misra. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 11757-11760.
- [65] S. I. Mussatto, L. M. Carneiro, J. P. A. Silva, I. C. Roberto, J. A. Teixeira. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 368-374.
- [66] A. S. Franca, L. S. Oliveira, M. E. Ferreira. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249 (2009) 267-272.
- [67] P. S. Murthy, M. M. Naidu, P. Srinivas. Production of α -amylase under solidstate fermentation utilizing coffee waste,» *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1246-1249, 2009.
- [68] P. Esquivel, V. M. Jiménez. Functional properties of coffee and coffee by products. *Food Res. Int.* 34 (2012) 49-56.

- [69] V. Vasconcelo Torres, R. Salgado Amado, C. Faia de Sá, T. Lopez Fernandez, C. A. da Silva Riehl, A. Guedes Torres, E. D'Elia. Inhibitory action aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2385-2392.
- [70] J. Porcayo-Calderon, L. M. Martínez de la Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz. Imidazoline Derivatives Base on Based Coffee Oil as CO₂ Corrosion Inhibitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 3160-3176.
- [71] B. Kar, S. Paul, Mitigation of Mild Steel Corrosion in Acid by Green Inhibitors: Yeast, Pepper, Garlic, and Coffe,» *ISRN Corros.* 2012 (2012) 8 pag.
- [72] F. Sílvio de Souza, C. Giacomelli, R. Simoes Goncalves, A. Spinelli, Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper, *Mater. Sci. Eng.* 32 (2012) 2436-2444.
- [73] E. C. do Carmo Assumpção de Souza, B. de Andrade Ripper, D. Perrone, E. D'Elia, Roasted coffee Extracts as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution, *Mater. Res.* 19 (2016) 1276-1285.
- [74] S. HariKrishna, A. Begum, Sathiyarayani, Mylius Thermometric and Adsorption Technique to Study Corrosion Inhibition Efficiency of Coffee Seed (*Coffea Arabica*) Extract on Mild Steel under Corrosive Media, *Inter. J. Sci. Res.*, 1 (2013) 2502-503.
- [75] F. M. BinYehmed, A. M. Abdullah, Z. Zainal, R. M. Zawawi. Green Coffee Bean Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Aluminium in Artificial Acid Rain Medium, *Inter. J. Appl. Environ. Sci.* 2 (2008) 171-183.
- [76] Y. Liu, Y. Feng, Q. Ma, X. Song. Dynamic fracture toughness of X70 pipeline steel and its relationship with arrest toughness and CVN. *Mater. Des.* 23 (2002) 693-699.
- [77] B. Evgeny, T. Hughes, D. Eskin. Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions. *Corros. Sci.* 103 (2016) 196-205.
- [78] S. Rajappa, R. Zhang, M. Gopal. Modeling the diffusion effects through the iron carbonate layer in the carbonate layer in the carbon dioxide. *Corros.* 98 (1998).
- [79] S. L. Wu, Z. D. Cui, F. He, Z. Q. Bai, S. L. Zhu, X. J. Yang. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel. *Mater. Letters.* 58 (2004) 1076-1081.
- [80] M. Heydari, M. Ja vidi. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions. *Corros. Sci.* 61 (2012) 148-155.
- [81] R. Barker, Y. Hua & Neville Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO₂ transport in carbon capture and storage (CCS)-a review. *Int. Mater. Rev.* 62 (2017) 1-31.

- [82] L. M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D. M. Ortega-Toledo, J. G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez Gomez. CO₂ corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Based on Coconut Oil. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 13044-13057.
- [83] P. C. Okafor, X. Liu, Y. G. Zheng. Corrosion inhibition of mild Steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution. *Corros. Sci.* 51 (2009) 761-768.
- [84] J. Porcayo-Calderon, I. regla, E. Vazquez-Velez, L. M. Martinez de la Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz. Effect of the Unsaturation of the Hydrocarbon Chain of Fatty-Amides on the CO₂ Corrosion of Carbon Steel using EIS and Real-Time Corrosion Measurement. *Journal of Spectroscopy* 2015 (2015) 1-13 .
- [85] G. Palumbo, J. Banás, A. Balkowiec, J. Mizaera, U. Lelek-Borkowska. Electrochemical study of the corrosion behaviour of carbon Steel in fracturing fluid. *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 2933-2945.
- [86] M. E. Olver-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca. CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. *J. Loss Prev. Process Ind.* 35 (2015) 19-28.
- [87] T. das Chagas Almeida, M. C. Elaine Bandeira, R. Maia Moreira, O. Rosa Mattos. New insights on the role of CO₂ in the mechanism of carbon steel corrosion. *Corros. Sci.* 120 (2017) 239-250.
- [88] J. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochem. Acta.* 4 (1961) 325-361.
- [89] E. J. Kelly. The active iron electrode I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions. *J. Electrochem. Soc.* 4 (1965) 325-361.
- [90] J. Porcayo-Calderon, E.M. Rivera-Muñoz, C. Peza-Ledesma, M. Casales-Diaz, L.M. Martínez de la Escalera, J. Canto, and L. Martinez-Gomez. Sustainable Development of Palm Oil: Synthesis and Electrochemical. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 8 (2017) 133-145.
- [91] S. Godavarthi, J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, E. Vazquez-Velez, A. Neri, L. Martinez- Gomez. Electrochemical Analysis and Quantum Chemistry of Castor Oil-Based Corrosion Inhibitors. *Curr. Anal. Chem.* 12 (2016) 476-488.
- [92] C. Liu, Q. Biu, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1257-1273.
- [93] M. P. Desimone, G. Grundmeier, G. Gordillo, S. N. Simison. Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO₂ saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies. *Electroch. Acta.* 56 (2011) 2990-2998.
- [94] R. Solmaz. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321-3330.

- [95] I. Ahamad, M.A.Quraishi. Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media. *Corros. Sci.* 51 (2009) 2006-2013.
- [96] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472-1481.
- [97] J. Aljourani, K. Raeissi, M. A. Golozar. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
- [98] H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss. Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *J. Electroanal. Chem.* 803 (2017) 125-134.
- [99] I. B. Obot, S. A. Umoren, Z. M. Gasem, R. Suleiman, B. El Ali. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 1328-1339.
- [100] Y. Sasikumar, A. S. Adekunle, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, R. Baskar, M. M. Kabanda, I. B. Obot, E. E. Ebenso. Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies on the corrosion inhibition of some alkyl imidazolium ionic liquids containing tetrafluoroborate anion on mild steel in acidic medium. *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 105-118.
- [101] S. Netic, J. Postlethwaite, S. Olsen. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. *Corros. Sci.* 52 (1996) 280-294.
- [102] S. Netic, N. Thevenot, J. L. Crolet, D. M. Drazic, Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂-Basics revisited, *Corros.* 96 (1996) Paper No 3.
- [103] S. Netic, W. Sun, *Corrosion in Acid Gas Solutions, Liquid Corrosion Environments, Shreir's Corrosion*, 2010, pp. 1270-1298.
- [104] B. Schmitt, G. Rothman. Corrosion of unalloyed and low alloyed steels in carbonic acid solutions CO₂ corrosion in oil and gas production. Newton, L.E, Hausler, R.H. (Eds.), NACE International (1984)
- [105] J. Mendoza-Flores, S.Turgoose. A rotating cylinder electrode study of cathodic kinetics and corrosion rates in CO₂ corrosion 1995, *Corros.* 95, Nace International, Vol. Paper No. 124.
- [106] S. Netic, B. F. M. Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot. Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents application to CO₂. *J. Corros. Sci. Eng.* 1 (1995) 1-14.

- [107] M. N. Zafar, R. Rihan, L. Al-Hadhrami. Evaluation of the corrosion resistance of SA-543 and X65 steels in emulsions containing H₂S and CO₂ using a novel emulsion flow loop. *Corros. Sci.* 94 (2015) 275-287.
- [108] M. H. Sk, A. M. Abdullah, M. Ko, B. Ingham, N. Laycock, R. Arul, D. E. Williams. Local supersaturation and the growth of protective scales during CO₂ corrosion of steel: Effect of pH and solution flow. *Corros. Sci.* 126 (2017) 26-36.
- [109] A. Muñoz, J. Genesca, R. Duran, J. Mendoza. MECHANISM OF FeCO₃ FORMATION ON API X70 PIPELINE STEEL IN BRINE SOLUTIONS CONTAINING CO₂. *NACE Corros.* (2005) 1-14.
- [110] M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Al-Mazroa, H. Z. Alkathlan. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Ar. J. Chem.* 7 (2014) 340-346.
- [111] B. M. Mistry, S. K. Sahoo, S. Jauhari. Experimental and theoretical investigation of 2-mercaptoquinoline-3-carbaldehyde and its Schiff base as an inhibitor of mild steel in 1 M HCl. *J. Electroanal. Chem.* 704 (2013) 118-129.
- [112] T. Sydberger, U. Lotz. Relation Between Mass Transfer and Corrosion in a Turbulent Pipe Flow. *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 276-283.
- [113] D. M. Ortega-Toledo, J. G. Gonzalez-Rodriguez, M. Casales, L. Martinez, A. Martinez-Villafañe. CO₂ Corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by a modified imidazoline. *Corros. Sci.* 52 (2011) 3780-3787.
- [114] J. Wang, Y. Jang, G. Wan, V. Giridharan, G. Song, Z. Xu, Y. Koo, P. Qi, J. Sankar, N. Huang, Y. Yun. Flow-induced corrosion of absorbable magnesium alloy: In-situ and real-time electrochemical study. *Corros. Sci.* 104 (2016) 277-289.
- [115] S. Nestic. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines-A review. *Corros. Sci.* 49 (2007) 4308-4338.
- [116] S. Sim, I. S. Cole, Y.-S. Choi, N. Birbilis. A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purpose. *Int. J. Greenh. Gas Cont.* 29 (2014) 185-199.
- [117] J. A. Calderón, J. E. Henao, M. A. Gómez, Erosion–corrosion resistance of Ni composite coatings with embedded SiC nanoparticles, *Electroch. Acta* 124 (2014) 190-198.
- [118] R. L. Hurt, J. R. Macdonald, Distributed circuit elements in impedance spectroscopy: A unified treatment of conductive and dielectric systems, *Solid. State Ion* 20 (1986) 111-124 1986.
- [119] X. Jiang, Y. G. Zheng, W. Ke. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. *Corros. Sci.* 47 (2005) 2636-2658.

- [120] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amin. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies. *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6359-6366
- [121] A. M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-EIDahab, Sh. Adeel, Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound, *Mater. Chem. Phys.* 19 (2008) 297-305.
- [122] B. T. Lu, J. L. Luo, H. X. Guo, L. C. Mao. Erosion-enhanced corrosion of carbon steel at passive state. *Corros. Sci.* 53 (2011) 432-440.
- [123] A. K. Satpati, P. V. Ravindran, Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media,» *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 352-359.
- [124] K. Jüttner, W. J. Lorenz, M. W. Kending, F. Mansfeld, Electrochemical Impedance Spectroscopy on 3-D Inhomogeneous Surfaces-Corrosion in Neutral Aerated Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 332-339.
- [125] G. Pustaj, F. Kapor, Z. Veinovic. Olive Leaf Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in CO₂-Saturated Chloride-Carbonate Solution. *Inter. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 7811-7829.