

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

“USO DE UN COMPUESTO ORGÁNICO HÍBRIDO CON  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{CeO}_2$  COMO INHIBIDOR DE LA  
CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE TIPO DUPLEX LDX  
2101 EN SALMUERA CON  $\text{CO}_2$ ”

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

ALFREDO BRITO FRANCO

DIRECTOR: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

CODIRECTORA: DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ

CUERNAVACA, MORELOS

MARZO DE 2023

## RESUMEN.

En el presente trabajo se investigó la eficiencia inhibitoria de la sal de amonio cuaternaria y de las nanopartículas de óxido de cerio como inhibidores de la corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C. Se obtuvo primero la mejor concentración de la sal de amonio cuaternaria para después combinarlo con diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de cerio para crear un compuesto orgánico híbrido el cual fue evaluado mediante diferentes técnicas electroquímicas, así como también determinar el efecto de los tratamientos térmicos de recocido y templado en presencia de este compuesto. Para el análisis se utilizaron las técnicas electroquímicas de curvas de polarización potencio dinámicas, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Los resultados demostraron que la sal de amonio cuaternaria actuó como un inhibidor de tipo mixto con un efecto más fuerte en las reacciones electroquímicas catódicas teniendo una concentración óptima de inhibición de 25 ppm. Para el compuesto orgánico híbrido se mostró una disminución en la velocidad de la corrosión dando una mejor estabilidad en los resultados de resistencia a la polarización y manteniendo eficiencias de inhibición por encima del 96%. El efecto de los tratamientos térmicos de recocido y templado mejoraron el comportamiento corrosivo del acero inoxidable aumentando sus valores de resistencia a la corrosión sin la adición del compuesto orgánico híbrido.

El análisis morfológico mostro que el compuesto orgánico híbrido reduce significativamente el daño en la superficie del acero inoxidable en su condición de llegada mientras que para los tratamientos térmicos se muestra este mismo efecto sin la adición del compuesto orgánico.

## ABSTRACT

In the present work, the inhibitory efficiency of quaternary ammonium salt and cerium oxide nanoparticles as corrosion inhibitors on duplex stainless steel LDX 2101 in a 3.5% NaCl solution saturated with CO<sub>2</sub> at 50°C was investigated. The best concentration of the quaternary ammonium salt was first obtained and then combined with different concentrations of cerium oxide nanoparticles to create a hybrid organic compound which was evaluated using different electrochemical techniques, as well as determining the effect of thermal treatments. annealed and tempered in the presence of this compound. For the analysis, the electrochemical techniques of potentiodynamic polarization curves, resistance to linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy were used.

The results demonstrated that the quaternary ammonium salt acted as a mixed type of inhibitor with a stronger effect on the cathodic electrochemical reactions having an optimal inhibition concentration of 25 ppm. For the hybrid organic compound, a decrease in the corrosion rate was shown, giving better stability in the polarization resistance results, and maintaining inhibition efficiencies above 96%. The effect of the annealing and tempering heat treatments improved the corrosive behavior of the stainless steel, increasing its corrosion resistance values without the addition of the hybrid organic compound.

The morphological analysis showed that the hybrid organic compound significantly reduces the damage on the surface of the stainless steel in its arrival condition, while for the thermal treatments this same effect is shown without the addition of the organic compound.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por su orientación, apoyo y asesorías brindadas durante este proceso.

A la Dra. Edna Vázquez Vélez por el compartir sus conocimientos y tiempo para la realización de esta investigación.

A la Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. Horacio Martínez Valencia, Dra. América María Ramírez Arteaga, Dra. Ana Karen Gálvez Larios y al Dr. Roy López Sesenes por la revisión y corrección de este trabajo.

Al centro de investigación en ingeniería y ciencias aplicadas (CIICAp) por el apoyo brindado para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM (ICF) por las facilidades dadas para el desarrollo de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada durante el doctorado.

## **DEDICATORIA.**

A mi madre por ser la persona que me ha acompañado durante todo mi trayecto tanto estudiantil como de vida, por su confianza y amor.

A mi padre quien con sus consejos me enseñó a no desfallecer ni rendirme ante nada y del cual estoy seguro de que desde el cielo él está orgulloso de la persona en la que me he convertido.

Por qué sé que no existirá una forma de agradecerles toda una vida de sacrificios y esfuerzos quiero que sientan que el objetivo logrado también es suyo y que la fuerza que me ayudo fue apoyo.

Con cariño y admiración.

## INDICE

CAPITULO I.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	7
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	11
1.4 HIPOTESIS.....	11
1.5 OBJETIVO GENERAL.....	11
1.6 OBJETIVOS PARTICULARES.....	11
CAPITULO 2.....	12
2.1 CORROSIÓN.....	12
2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CORROSIÓN.....	14
2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	17
2.2.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	17
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	19
2.2.4 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	22
2.3 CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> .....	25
2.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.....	26
2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	27
2.6 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO.....	29
2.7 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	32
CAPITULO 3.....	34
3.1 METODOLOGIA.....	34
3.1.1 MATERIAL DE TRABAJO.....	34
3.1.2 MEDIO CORROSIVO.....	34
3.1.3 INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN.....	35
3.1.4 NANOPARTÍCULAS DE CeO <sub>2</sub> .....	37
3.1.5 ARREGLO EXPERIMENTAL.....	38
3.1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	39
3.1.7 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN.....	39
CAPITULO 4.....	40
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1.1 ANALISIS MICROESTRUCTURAL DEL ACERO INOXIDABLE TIPO DUPLEX LXD 2101.....	40

4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LA SAL DE AMONIO CUATERNARIA.....	43
4.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS DE CeO <sub>2</sub> .....	44
4.2 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA SAL DE AMONIO CUATERNARIA. ....	47
4.2.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS.....	47
4.2.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR) .....	49
4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS). ....	51
4.3 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LAS NANOPARTICULAS DE OXIDO DE CERIO. ....	61
4.3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS.....	61
4.3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	63
4.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. ....	65
4.4 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL COMPUESTO ORGÁNICO HIBRIDO DE LA SAL DE AMONIO CUATERNARIA CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO.....	73
4.4.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA. ....	73
4.4.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	75
4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA. ....	76
4.5 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RECOCIDO Y TEMPLADO.....	83
4.5.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA. ....	83
4.5.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	90
4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA PARA EL ACERO INOXIDABLE CON TRATAMIENTO TERMICO DE RECOCIDO.....	97
4.5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA EL ACERO INOXIDABLE CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE TEMPLADO. ....	110
CONCLUSIONES.....	129
ANEXO .....	130
ANÁLISIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES. ....	130
ANÁLISIS POR ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	133
REFERENCIAS .....	135

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de Tafel.....	23
Figura 2 Polarización anódica .....	24
Figura 3 Polarización catódica.....	25
Figura 4 Relación lineal entre el valor de la concentración y el grado de cobertura respecto a una concentración .....	28
Figura 5 Síntesis del Inhibidor tipo amida a partir del aceite de aguacate.....	35
Figura 6 Esquema grafico del proceso de la síntesis de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> .....	37
Figura 7 Arreglo experimental utilizado para las técnicas electroquímicas. ....	38
Figura 8 Microestructura del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico a) llegada, b) recocido y c) templado. ....	41
Figura 9 Mapeo elemental del precipitado presente en la microestructura del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101. ....	42
Figura 10 Espectro FTIR del aceite de aguacate, amidas grasas y de la sal de amonio.....	44
Figura 11 Patrón DRX de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> .....	45
Figura 12 Micrografía de SEM para las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> .....	45
Figura 13 Micrografía TEM de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> con y sin inhibidor, mostrado a) y c) solo nanopartículas y en b) y d) nanopartículas dispersas en el inhibidor.....	46
Figura 14 Efecto de la concentración de la sal de amonio cuaternario en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C .....	48
Figura 15 Efecto de la concentración de la sal de amonio cuaternaria sobre los valores de Rp y eficiencia del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C.....	50
Figura 16 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 0 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	52
Figura 17 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 10 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	54
Figura 18 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	55

Figura 19 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 50 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	57
Figura 20 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 100 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	58
Figura 21 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con diferentes concentraciones de la sal de amonio cuaternaria en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	59
Figura 22 Variación del módulo de impedancia con respecto al tiempo para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones de la sal de amonio cuaternaria .....	61
Figura 23 Efecto de la concentración de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C. ....	62
Figura 24 Efecto de la concentración de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> sobre los valores de Rp y eficiencia del inhibidor del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C. ....	64
Figura 25 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	66
Figura 26 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	67
Figura 27 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.....	69
Figura 28 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	71

Figura 29 Diagrama de módulo de impedancia para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con diferentes concentraciones de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> . .....	72
Figura 30 Efecto de la concentración de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en una sal de amonio cuaternaria a 25 ppm sobre las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C .....	74
Figura 31 Efecto de la concentración de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en una sal de amonio cuaternaria a 25 ppm sobre los valores de Rp y eficiencia del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C. ....	76
Figura 32 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 200 ppm de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	77
Figura 33 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 400 ppm de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	79
Figura 34 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 800 ppm de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	81
Figura 35 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C usando 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y varias concentraciones de CeO <sub>2</sub> en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	82
Figura 36 Efecto de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> y tratamiento térmico en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C .....	84
Figura 37 Efecto de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y la concentración de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C a) 0 ppm, b) 25 ppm, c) 25-200 ppm, d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm.....	88

Figura 38 Efecto de la concentración de las nanopartículas de $\text{CeO}_2$ sobre los valores de $R_p$ del acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ .....	93
Figura 39 Efecto de la sal de amonio cuaternaria y las nanopartículas de $\text{CeO}_2$ en concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm, c) 25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm sobre los valores de $R_p$ del acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ .....	96
Figura 40 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una concentración de 0 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	98
Figura 41 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	99
Figura 42 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	101
Figura 43 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	102
Figura 44 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	104
Figura 45 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-200 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	105
Figura 46 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con $\text{CO}_2$ a $50^\circ\text{C}$ con una	

concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-400 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	106
Figura 47 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-800 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	108
Figura 48 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones del compuesto orgánico híbrido en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	109
Figura 49 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración 0 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	111
Figura 50 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	112
Figura 51 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	114
Figura 52 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	115
Figura 53 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	117
Figura 54 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-200 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	118

Figura 55 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-400 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	120
Figura 56 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-800 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	121
Figura 57 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones del compuesto orgánico híbrido en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia. ....	122
Figura 58 Micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en condición de llegada corroído en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm c)25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm.....	124
Figura 59 Micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido corroído en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm c)25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm. ....	126
Figura 60 Micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado corroído en una solución 3.5% NaCl saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C con concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm c)25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm. ....	128
Figura 61 Circuito equivalente propuesto para modelar los datos de EIS en presencia del inhibidor .....	130
Figura 62 Isotermas de adsorción de a) Langmuir, b) Frumkin y c) Temkin para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 corroído en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C en presencia de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión.....	133

## LISTA DE TABLAS.

Tabla 1 Modelos de adsorción.....	28
Tabla 2 Composición química del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 (% en peso) .....	34
Tabla 3 Composición de los elementos de aleación en fases de ferrita y austenita del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico. ....	42
Tabla 4 Composición del aceite de aguacate. ....	43
Tabla 5 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C .....	49
Tabla 6 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C. ....	63
Tabla 7 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para el compuesto orgánico híbrido en diferentes concentraciones en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C. ....	75
Tabla 8 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO <sub>2</sub> a 50°C.....	85
Tabla 9 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización de la sal de amonio cuaternaria y del compuesto orgánico híbrido en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% .....	90
Tabla 10 Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos EIS.....	132
Tabla 11 Valores termodinámicos calculados con los isothermas de absorción de Langmuir, Temkin y Frumkin.....	134

## CAPITULO I.

### 1.1 INTRODUCCIÓN.

La corrosión es un fenómeno que causa el deterioro de un material metálico a consecuencia del intercambio de iones (reacciones químicas o electroquímicas), con el medio en el que se encuentra inmerso, lo que resulta en la pérdida de propiedades del material (Tronco, 2017)

El deterioro de los materiales metálicos debido a la corrosión se traduce en grandes pérdidas económicas en los países, y la prevención o disminución de la velocidad del proceso de corrosión conlleva a importantes inversiones. Un metal con un proceso de corrosión avanzado puede producir accidentes que afecten tanto la integridad física de las personas, ecosistema o mayores pérdidas económicas (Orozco Cruz *et al.*, 2007).

Existen diferentes alternativas para combatir el deterioro por corrosión como, es el uso de resinas epóxicas, uso de polímeros avanzados y el uso de nuevas aleaciones más resistentes por mencionar algunos; además del uso de sustancias químicas (orgánicas o inorgánicas) conocidas como inhibidores de corrosión que se usan con mayor frecuencia en la industria (Tejada Benítez *et al.*, 2014).

Para prevenir el ataque del metal base durante los procesos que generan esta problemática, se emplean ampliamente inhibidores de corrosión. La selección de inhibidores apropiados depende principalmente del tipo de medio, su concentración, temperatura, velocidad, presencia de sólidos disueltos y el tipo de materiales metálicos involucrados. Un criterio importante para caracterizar la eficiencia de los inhibidores es su relación eficiencia/concentración. Para prevenir el ataque del metal base y reducir el consumo excesivo de ácido durante estos procesos, los inhibidores de corrosión se emplean ampliamente (El Azhar *et al.*, 2001).

Los inhibidores de la corrosión han sido la respuesta de como los metales pueden tener una mayor vida útil o que no se corroan tan rápido en el medio en el que se están utilizando. La búsqueda de compuestos que sean cada vez más efectivos depende tanto de la facilidad con que éstos puedan ser obtenidos en grandes cantidades, así como del conocimiento del medio en el que se aplicarán dichos compuestos

Dentro de las distintas metodologías para el control y disminución de la corrosión, el uso de inhibidores es una de las más utilizadas. Los inhibidores son sustancias orgánicas o inorgánicas que añadidas a un medio disminuyen las reacciones de óxido-reducción de un material metálico (Venegas *et al*, 2016). Actualmente la aplicación de inhibidores de la corrosión en la industria está sujeta principalmente a que la evaluación de estos en laboratorio sea satisfactoria y que los medios en los que se realice la evaluación sean lo más parecidos posible a aquellos en los que se aplicarán los compuestos (Zúñiga, 2017) Los inhibidores se pueden dividir en:

- i) Anódicos
- ii) Catódicos
- iii) Mixtos (Papavinasam, 2011).

La mayoría de los compuestos orgánicos utilizados como inhibidores de la corrosión no solo son costosos; poseen una alta toxicidad tanto para los seres humanos como para el medio ambiente. Ahora están prohibidos debido a la reciente legislación Ambiental (Saviour *et al*, 2016)

Los peligros de la mayoría de los inhibidores orgánicos sintéticos que se conocen comúnmente y las nuevas legislaciones ambientales, como la Ley de Control de Sustancias Tóxicas de la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos y la Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas de la Unión Europea, generan la necesidad de desarrollar inhibidores de corrosión ambientalmente amigables, que no contengan metales pesados como el cromo y plomo o compuestos orgánicos. Debido a esta razón se ha sugerido el uso de extractos naturales derivados de plantas como inhibidores de corrosión. La ventaja de los inhibidores naturales es que no son tóxicos, pero son biodegradables y son abundantes en la naturaleza. Hasta el momento, ya se han utilizado algunos extractos a partir de semillas, frutas, hojas, flores, etc. (Dar, 2011).

En los extractos de plantas, están presentes un gran número de compuestos químicos, especialmente heterocíclicos, que inhiben la corrosión de manera eficiente. El efecto inhibitor se atribuye a la adsorción molecular de estas sustancias orgánicas sobre la superficie del metal, que bloquea los sitios activos mediante la adsorción de moléculas que forman una capa superficial protectora (Singh *et al*, 2010).

La importancia y elección de los inhibidores deriva de diferentes circunstancias:

- Los materiales que se van a proteger.
- El tiempo efectivo de protección (1 semana, 1 mes, 1 año etc.).
- El método de aplicación (inmersión, aspersión, cepillado etc.)
- Tipo de protección requerida (en proceso, almacenamiento o embarque).
- Manejo de la pieza y eliminación de la huella digital.
- Tipo y espesor del recubrimiento deseado
- Condiciones de almacenaje, empaque y/o embarque.
- Condiciones de temperatura, humedad y condiciones ambientales.
- Métodos de remoción (si son requeridos)
- Interacción con procesos subsecuentes, si no es removido.
- Requerimientos ambientales, de salud y de seguridad
- Tipo de producto deseado Base aceite/Solvente o Base agua (Inzunza, 2014).

Actualmente existe un gran interés sobre los inhibidores naturales extraídos de las hojas, raíces y frutos debido a la existencia de compuestos orgánicos que contienen grupos polares que incluyen átomos de Nitrógeno, Azufre, Oxígeno o de la presencia de compuestos heterocíclicos con grupos funcionales polares, compuestos con enlaces dobles conjugados o compuestos con anillos aromáticos, lo cuales se ha demostrado que inhiben eficazmente la corrosión (Sherif & Park, 2006) (Lagrennee *et al*, 2002).

Algunas plantas han sido estudiadas como inhibidores de la corrosión como *Salvia officinalis*, *Musa paradisiaca*, *Capsicum annum*, *Adhotada vasica*, entre otras, en donde la inhibición de la corrosión de estos extractos de plantas se ha atribuido a la presencia de principios activos que forman películas protectoras en la superficie metálicas mediante la coordinación con iones metálicos a través de la presencia de heteroátomos (Velázquez Torres, *et al*, 2018).

Muchas investigaciones proporcionaron la inhibición de la corrosión por adsorción de inhibidores en la superficie del metal (Wang *et al*, 2010). La inhibición de estos compuestos orgánicos se atribuye generalmente a las interacciones con la superficie del metal a través de un proceso de adsorción debido a la presencia de grupos funcionales

polares los cuales estabilizan el proceso de adsorción del inhibidor en la superficie del metal la cual depende de varios factores como la naturaleza del metal, la carga superficial del metal, el modo de adsorción, la estructura química y el tipo la solución electrolítica (Liu, *et al.*, 2011).

Los inhibidores orgánicos a base de nitrógeno, como lo son las imidazolinas, se han utilizado con éxito en aplicaciones para controlar el proceso de corrosión que pueda sufrir el metal en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S (Porcayo-Calderón, *et al.*, 2015). Se emplean diferentes derivados de las imidazolinas como inhibidores de la corrosión en diferentes metales a pesar de que se utilizan especialmente en la industria petrolera en la cual se han realizado investigaciones para comprender como es que estos funcionan (Rivera-Grau, *et al.*, 2012).

En la búsqueda de fuentes sostenibles, hay un gran interés en el uso de materias primas renovables para explotar las capacidades de la naturaleza. El uso de residuos o productos derivados de los agroindustriales como lo son las fuentes de grasas y aceites vegetales pueden ser utilizados para no afectar las principales fuentes de alimentos para el consumo humano, tal progreso es esencial para un crecimiento en el uso de aceites como materias primas renovable ya que serán una gran ventaja tanto en términos de sostenibilidad como en viabilidad industrial. Los aceites y grasas de origen vegetal y animal son la mayor proporción del consumo actual de materias primas renovables en la industria química, ya que ofrecen una gran cantidad de aplicaciones (Porcayo-Calderón, *et al.*, 2014). Dentro de estas aplicaciones se encuentran los recubrimientos orgánicos los cuales son utilizados para proteger las estructuras de metálicas contra la corrosión, ya que estos actúan como una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo. Sin embargo, el uso de estos recubrimientos orgánicos no proporciona protección contra la corrosión a largo plazo debido a su escasa resistencia contra la difusión de electrolitos debido a que existen porosidades o defectos del recubrimiento (González García, *et al.*, 2007). En este sentido, se recomienda la combinación de dos o más compuestos que a menudo muestran un comportamiento sinérgico. La ventaja es que conduce a una reducción de la cantidad de inhibidor y también mejora el efecto de inhibición de la corrosión del inhibidor a baja concentración (Mobin, *et al.*, 2016).

En base a esta problemática y a que se ha especulado que los inhibidores de óxidos metálicos son más efectivos, se han realizado investigaciones para el desarrollo de nanomateriales basados en óxidos metálicos (Wang *et al.*, 2010). Los óxidos metálicos nanoestructurados han atraído una atención considerable por parte de muchos investigadores debido a su diversidad de aplicaciones en diversos campos tecnológicos de la ciencia y la tecnología (Yang Tsa, *et al.*, 2007). Estos óxidos metálicos nanoestructurados tienen propiedades físicas y químicas únicas, que son significativamente diferentes de sus contrapartes a granel. Las nanopartículas, debido a su área específica alta y tamaño de partícula pequeño, pueden mejorar las barreras de los recubrimientos orgánicos al disminuir las porosidades y aumentar la longitud de las vías del medio corrosivo, además de proporcionar mayores propiedades de protección contra la corrosión que los recubrimientos orgánicos (Rostami, *et al.*, 2014).

Como se hizo mención anteriormente, el criterio más importante en la selección de inhibidores de corrosión para aplicaciones prácticas, además de la eficiencia, es el respeto al medio ambiente debido a problemas de contaminación ambiental. En este sentido, la búsqueda se ha centrado en el uso de metales de tierras raras como alternativa verde para las especies de cromo (Arenas, *et al.*, 2002). De manera similar, los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con S, N y O, mostraron una eficiencia de inhibición significativa, pero desafortunadamente la mayoría de esos compuestos no solo son costosos, sino que también poseen una alta toxicidad para los seres vivos y ahora están siendo abandonados debido a la reciente legislación ambiental. Entre los compuestos de tierras raras, las sales de cerio se han utilizado con éxito para inhibir los procesos de corrosión (F. El-Taib, *et al.*, 2012). El Cerio, es el elemento metálico de tierras raras más abundante (Montini, *et al.*, 2016), es una alternativa atractiva al cromo, no solo porque no es tóxico, sino también porque las sales de calidad comercial son relativamente baratas y están disponibles (se informa que es tan abundante como el cobre). La fluorita cúbica  $\text{CeO}_2$  tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras (f.c.c.) con una banda prohibida 3.1eV, menor que  $\text{TiO}_2$  (3.27eV) y  $\text{ZnO}$  (3.37eV). La variación en las propiedades físicas del  $\text{CeO}_2$  dopado las hace importantes en diversas aplicaciones (Chen *et al.*, 2017). De forma similar, se han recomendado los biopolímeros como alternativa a los inhibidores orgánicos tóxicos (Wang *et al.*, 2004). Entre los

compuestos de tierras raras, se ha informado que las sales/iones de cerio inhiben la corrosión de los metales mediante recubrimientos o como inhibidores (Jeyaprabha *et al*, 2006).

La tecnología moderna de modificación de superficies se está volviendo cada vez más importante en la mejora de la resistencia a la corrosión de muchos materiales (L. Rudd *et al*, 2000). Los recubrimientos de óxido de cerio han evolucionado como materiales resistentes al desgaste, a la oxidación y a la corrosión para proteger el acero, Ni, Ti, Co, Al, Ag, metales y aleaciones en varios entornos debido a la humectabilidad, buena adherencia / unión metalúrgica, durabilidad, prevención de la aparición de reacciones secundarias, mayor estabilidad estructural/química, capacidad anticorrosiva, capacidad cíclica y propiedades de autolimpieza (Ramaprakash *et al*, 2016).

Por otra parte, los aceros inoxidable se utilizan ampliamente en los campos industriales debido a su alta resistencia a la corrosión, pero estos materiales tienen tendencia a producir corrosión por picaduras u otra corrosión local en medios que contienen iones agresivos como Cl<sup>-</sup> (Moussa & Hocking , 2001). Los aceros inoxidable dúplex se emplean ampliamente en aplicaciones diversificadas de manera industrial en artículos mecánicos y estructurales, así como también para la producción de intercambiadores de calor, procesos químicos, tuberías de petróleo y gas, en la industria de pulpa y papel, esto debido a que poseen propiedades mecánicas asociadas con un alto rendimiento de corrosión (Gunn, 1997).

Los aceros inoxidable tipo dúplex LDX 2101 son relativamente nuevos con características mecánicas y una resistencia a la corrosión comparable con los aceros inoxidable estándar de una y dos fases (Johansson & Liljas , 2002). Un bajo contenido de elementos de aleación, particularmente níquel, hace que este tipo de acero inoxidable sea más económico que otros aceros inoxidable dúplex comunes. Además, el bajo contenido de elementos de aleación hace que este acero inoxidable sea menos propenso a la formación de precipitados indeseables e intermetálicos (Westin, *et al*, 2008).

El acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 fue desarrollado para reemplazar el acero inoxidable austenítico en muchas aplicaciones donde se requiere una alta resistencia mecánica y una resistencia a la corrosión localizada mejorada, pero en cierta manera

para reemplazar a los aceros al carbono en aplicaciones donde los costos de mantenimiento son significativos (Merello, *et al*, 2003). Este tipo de acero inoxidable tiene una alta resistencia mecánica debido a su microestructura y su alto contenido de nitrógeno, combinado con su resistencia a la corrosión por picaduras y grietas por encima del grado austenítico 304 L y muy cerca de 316 L. Además, su resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión es superior a los grados austeníticos estándar, lo que lo hace candidato para aplicaciones en la industria del petróleo y el gas, en donde el uso del CO<sub>2</sub> se encuentra presente en la mayoría de los procesos de las diversas plantas operativas tanto de producción como de refinación del petróleo y gas (Zonotto, *et al*, 2014).

Ante esta situación, se abre un panorama de investigación a utilizar tecnologías ecológicas y aprovechar los recursos naturales en el campo de la corrosión. En los últimos años numerosos investigadores han estudiado el efecto de inhibición de productos naturales, siendo estos inhibidores ecológicos y amigables con el medio ambiente (Ruíz Reyes *et al*, 2010).

## 1.2 ANTECEDENTES.

Berrocal Bravo & Altamiranda Percy, 2013, evaluaron la eficiencia del extracto de pulpa de aguacate como inhibidor de la corrosión en acero al carbón y el aluminio expuestos en un medio ácido HCl en concentraciones de 1M y 0.5M, comparando los resultados con el extracto de trabajo utilizado en la industria como inhibidor de la corrosión. La técnica electroquímica utilizada para su evaluación fueron las curvas de polarización, así como también se realizaron pruebas gravimétricas y para determinar la composición química del extracto de aguacate se realizó pruebas fitoquímicas. Los resultados de las pruebas gravimétricas mostraron que el extracto de aguacate obtuvo mejores eficiencias comparadas con el extracto de trabajo obteniendo mejores resultados de inhibición en el acero al carbono. Para la técnica de curvas de polarización hubo una disminución de la corriente de corrosión tanto para el acero al carbono como para el aluminio, en donde el acero al carbono obtuvo una disminución del 98.06% de la tasa de corrosión. Las pruebas fitoquímicas mostraron la presencia en alta cantidad de Taninos en el extracto de

aguacate, donde los Taninos tienen un alto potencial de inhibición ya que se absorben en la superficie metálica dificultando la reacción de corrosión. En conclusión, el extracto de aguacate tiene un alto potencial de inhibición en el acero al carbono y un desempeño no tan favorable para el aluminio.

Fei-Long, *et al*, 2014 evaluaron la eficiencia de inhibición de la corrosión en un acero en una solución de poro de hormigón simulado con 3.5% en peso de NaCl en presencia de un inhibidor catiónico, una sal de amonio cuaternaria, mediante diferentes mediciones de técnica electroquímicas y análisis mediante micrografía de la superficie corroída del metal. De los resultados obtenidos se mostró que la sal de amonio cuaternario mejoró significativamente tanto la resistencia a la polarización como el potencial de picado reduciendo así la densidad de corriente de corrosión. El mecanismo de inhibición es probablemente a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero.

Cruz Zabalegui *et al*, 2019 sintetizaron un tensioactivo gemini no iónico, N, N-dietilaminedialquildiamida, a base de aceite de aguacate para evaluar su eficiencia de inhibición en corrosión por CO<sub>2</sub> en acero API X-52 a 50°C a diferentes concentraciones en condiciones estáticas y dinámicas. Los resultados demostraron que la N, N-dietilaminedialquildiamida es un buen inhibidor, obteniendo una eficiencia de 94% en condiciones estáticas a una concentración de 100 ppm, esto debido a que el inhibidor se adsorbe físicamente sobre el acero siguiendo una isoterma de adsorción de Langmuir para protegerlo. En condiciones dinámicas, la velocidad de corrosión aumentó tanto en soluciones con y sin inhibidor debido a que en condiciones dinámicas se mejora la transferencia de masa entre el medio y la superficie del metal, ya que la capa de productos de corrosión protectora formada se separa de la superficie del acero debido a las altas tensiones de cizallamiento.

Sotelo Mazon *et al*, 2019 evaluaron la N-hidroxietil-imidazolina del aceite de aguacate como inhibidor de la corrosión en acero al carbón 1018 utilizando concentraciones de 0, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron las curvas de polarización, potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y la espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados obtenidos mostraron que el inhibidor es de tipo catódico, donde la concentración óptima fue de 10 ppm obteniendo

valores de eficiencia del 99.6%. El análisis óptico reveló que la saturación de CO<sub>2</sub> ayuda a la formación de capas de productos de corrosión como lo son los carbonatos de hierro (FeCO<sub>3</sub>), estos productos de corrosión junto con la absorción del inhibidor en la superficie metálica ayudan a mejorar la protección contra la corrosión en el acero al carbono.

Fedel M, *et al*, 2014 investigaron los mecanismos fundamentales en el comportamiento de las nanopartículas de óxido de cerio en presencia tanto de sulfatos como de cloruros como inhibidores de la corrosión de acero dulce. Sintetizaron nanopartículas mediante el método de precipitación de Cerio obteniendo partículas con un diámetro de 70nm. De las pruebas electroquímicas utilizadas fueron las de espectroscopia de impedancia electroquímica y del potencial de circuito abierto, en las que obtuvieron resultado en las que el óxido afecta las propiedades electroquímicas de la superficie del acero dulce teniendo un efecto de ennoblecimiento y fuertes modificaciones en la respuesta de impedancia.

M. Khowdiary, *et al*, 2022 sintetizaron y evaluaron una sal de amonio cuaternario en una solución de HCl para un acero al carbono mediante técnicas electroquímicas y gravimétricas en donde se observaron excelentes resultados donde la corriente a la corrosión disminuyó teniendo eficiencias máximas de 90% con respecto al blanco en el cual el mecanismo de corrosión está controlado por el proceso de absorción del inhibidor en la superficie metálica.

Lian, *et al*, 2022 templaron acero inoxidable martensítico a tres grados de resistencia típicos e investigaron el comportamiento corrosivo de cada una de las muestras tomando medidas electroquímicas con un análisis morfológico donde analizaron la composición y estructura del óxido formado. Los resultados mostraron que el tratamiento de templado mejora el comportamiento corrosivo ya que se forma una película protectora pasiva además de que los productos de corrosión variaban dependiendo de las temperaturas de templado. De los productos de corrosión formados fueron principalmente una capa de óxido de  $\gamma$ -FeOOH y  $\beta$ -FeOOH. Se localizó un ataque por corrosión localizada por picadura en las distintas muestras donde se la formación de carburo ricos en Cr aumentó el inicio de las picaduras de corrosión.

Rui, *et al*, 2022 investigaron el efecto de las temperaturas de recocido en un acero inoxidable  $X_2CrNi_{12}$  evaluando sus propiedades mecánicas, microestructuras y comportamiento corrosivo. Las temperaturas utilizadas para el tratamiento térmico de recocido fueron de 700, 740, 770, 850 y 950°C. Las técnicas electroquímicas que utilizaron fueron las curvas de polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y pérdida de masa en donde encontraron que a temperatura de 770°C el acero inoxidable obtuvo una menor velocidad de corrosión en comparación con las otras temperaturas evaluadas en una solución de 3.5% de NaCl disminuyendo en un 80% su corriente de corrosión.

### 1.3 JUSTIFICACIÓN.

El propósito de este trabajo es investigar la eficiencia inhibitoria de un compuesto orgánico híbrido de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  con surfactante catiónico, una sal de amonio cuaternaria derivado del aceite de aguacate, como inhibidor de la corrosión por  $\text{CO}_2$  del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.

### 1.4 HIPOTESIS.

A través de la investigación de inhibición de la corrosión de una sal de amonio cuaternaria con nanopartículas de óxido de cerio se logrará una disminución en la velocidad de corrosión del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ .

### 1.5 OBJETIVO GENERAL.

Investigar la eficiencia inhibitoria de una sal de amonio cuaternaria con nanopartículas de óxido de cerio en acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en  $\text{CO}_2$ .

### 1.6 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Sintetizar y caracterizar el surfactante catiónico, sal de amonio cuaternaria, a partir del aceite de aguacate desperdiciado.
- Sintetizar las nanopartículas de óxido de cerio.
- Determinar la eficiencia inhibitoria del surfactante catiónico sin nanopartículas de óxido de cerio.
- Determinar el efecto de las nanopartículas de óxido de cerio en la velocidad, tipo y mecanismo de corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en presencia del surfactante catiónico.
- Determinar el efecto de los tratamientos térmicos en la velocidad, tipo y mecanismo de corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en presencia del surfactante catiónico y nanopartículas de óxido de cerio.

## CAPITULO 2.

### 2.1 CORROSIÓN.

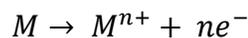
El ataque destructivo de un metal ocurrido por una reacción química o electroquímica debido a la interacción con el medio en el que se encuentra presente, se le denomina corrosión, lo cual produce en el metal una pérdida o deterioro de sus propiedades físicas y químicas (Sánchez Ortiz *et al.* 2010).

Una reacción química involucra la interacción del metal con el medio ambiente la cual determinada por un mecanismo de reacciones químicas, mientras que una reacción electroquímica es la interacción del metal con un electrolito, donde además de transferencia de masa, ocurre transferencia de carga (Raichev, *et al.* 2008).

La corrosión metálica en medio ambiente húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, lo que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica.

En una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

- **Ánodo:** porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la siguiente reacción.



- **Cátodo:** porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones.



- **Electrolito:** sustancia en la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.

- Diferencial de potencial: desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.
- Conductor metálico: cable externo que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción.

La frontera entre el metal y el electrolito recibe el nombre de interfaz y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. En la interfase, también llamada doble capa electroquímica se considera que existe una distribución de cargas en cada una de las fases del metal y del electrolito que limita, pero es eléctricamente neutra.

El deterioro por causas físicas no se llama corrosión, pero se describe como erosión, excoiación o desgaste. En algunos casos, el ataque químico es acompañado por el deterioro físico que se describen como corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. (Winston Revie & H. Uhlig , Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering., 2008)

La corrosión se involucra en aspectos tanto económicos, humanos como sociales y de ahí su importancia.

De los aspectos económicos se tiene:

- Reposición del equipo corroído.
- Coeficiente de seguridad y sobre diseño para soportar la corrosión.
- Mantenimiento preventivo como la aplicación de recubrimientos.
- Paros de producción debida a fallas por corrosión.
- Contaminación de productos.
- Pérdida de eficiencia ya que los coeficientes de seguridad, sobre diseño de equipo y productos de corrosión, por ejemplo, decrecen la velocidad de transferencia de calor en cambiadores de calor.
- Pérdida de productos valiosos.
- Daño de equipo adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla de corrosión.

Dentro de los aspectos humanos y sociales tenemos:

- La seguridad, ya que fallas violentas pueden producir incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos.
- Condiciones insalubres, por ejemplo, contaminaciones debido a productos del equipo corroído o bien un producto de la corrosión misma.
- Agotamiento de los recursos naturales, tanto en metales como en combustibles usados para su manufacturera.
- Apariencia, ya que los materiales corroídos generalmente son desagradables a la vista.

Tanto los aspectos sociales, humanos y económicos están interrelacionados entre sí, lo cual exhibe muchas razones por la cual es importante controlar la corrosión.

### 2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CORROSIÓN.

La corrosión ocurre de diferentes formas, pero su clasificación se basa en los siguientes factores:

En base a las condiciones de operación:

- Corrosión en gases.
- Corrosión en medios no electrolitos.
- Corrosión atmosférica.
- Corrosión subterránea.
- Corrosión en electrolitos.
- Corrosión por corriente vagabunda.
- Corrosión por contacto o corrosión galvánica.
- Corrosión bajo tensión.
- Corrosión por erosión.
- Corrosión por cavitación.
- Corrosión por hendidura.

- Corrosión bacteriana.

Mecanismo de corrosión: puede ser corrosión química o corrosión electroquímica.

Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme donde la corrosión procede sobre toda la superficie metálica que está expuesta a un ambiente corrosivo, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica al ser expuesta a un ambiente corrosivo, solamente resultan afectadas áreas pequeñas (Raichev, *et al.* 2008).

La clasificación por apariencia, corrosión uniforme o localizada es muy útil para una discusión preliminar que, en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible (Marquez, 2002).

Algunas de las definiciones de cada tipo de corrosión se mencionan a continuación:

Corrosión uniforme: Puede ocasionarse química o electroquímicamente; cuando un metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, adelgazando el metal y eventualmente termina en fracturas y perforaciones. Este tipo de corrosión se puede prevenir o reducir eligiendo correctamente los materiales o usando inhibidores de corrosión.

Corrosión Galvánica: Este tipo de corrosión ocurre cuando se presenta una diferencia de potencial entre dos metales de distinta naturaleza química sumergidos en un electrolito. La diferencia de potencial resulta en un flujo de electrones entre los metales.

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los dos metales, mayor es la posibilidad de que se presente la corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en uno de los metales (denominado como ánodo).

Corrosión por picaduras: Es una forma de ataque localizado que resulta en la penetración del metal. Es una de las formas de corrosión más destructiva y perniciosa. Se presenta por la formación de cavidades en una superficie cuya apariencia no revela el ataque

inmediatamente. Se describe como corrosión por concentración de pilas ya que resulta de la existencia de potenciales electroquímicos diferentes dentro y fuera de las picaduras, o por una diferencia de concentración de oxígeno. El pequeño tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarla, hacen que la detección de ésta sea muy difícil en las etapas iniciales (Sastri V. , 2011).

Corrosión por esfuerzos o bajo tensión: Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a esfuerzos mecánicos. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura (Davis, 2000).

Corrosión por exfoliación: La corrosión por exfoliación es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero que se esparce debajo de ella, difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar, las capas completas de material son corroídas y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y ampollado de la superficie.

Corrosión biológica: La actividad metabólica de los microorganismos puede provocar directa o indirectamente un deterioro del metal por procesos de corrosión.

Algunas de las consecuencias de la actividad de este metabolismo podrían ser:

1. Producir un ambiente corrosivo.
2. Crear celdas de concentración electrolítica en la superficie del metal.
3. Modificar la resistencia de las películas superficiales.
4. Tener influencia sobre el índice de reacción anódica o catódica.
5. Modificar la composición ambiental (Bazuldua, 2013).

Corrosión intergranular: Esta forma de corrosión consiste en un ataque localizado en los límites de grano y en lugares adyacentes. Resulta en la desintegración de las aleaciones o metales, y, en consecuencia, en la pérdida de resistencia. Las impurezas del material, presentes en el límite de grano, conforman las áreas más afectadas por la corrosión intergranular.

El fenómeno de límite de grano que causa la corrosión intergranular es sensible al calor por lo que la corrosión de este tipo es un subproducto de un tratamiento térmico como la

soldadura o el relevado de esfuerzos y puede ser corregido por otro tipo de tratamiento térmico o por el uso de una aleación modificada (Huerta, 2000).

## 2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Las técnicas electroquímicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico, para obtener información de éste, analizando la respuesta eléctrica que genera. Para esto, es necesario contar con un equipo llamado Potenciostato-Galvanostato el cual se aplica una señal eléctrica al sistema, este equipo es capaz de manejar tanto potencial como corriente (Jara, 2006). Con la aplicación de una señal eléctrica directa o alterna, se pueden realizar diversos estudios del material como, por ejemplo: determinar el potencial de corrosión, análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, ruido electroquímico, análisis de corrosión localizada, etc. En estos estudios tanto potencioestáticos como galvánicos se pueden determinar parámetros como velocidad de corrosión, resistencia a la polarización o índices de corrosión localizada entre otros (Fagúndez, s.f.).

### 2.2.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

La técnica electroquímica de la resistencia a la polarización permite medir la velocidad instantánea de corrosión, ha sido la más utilizada en los últimos 50 años (Llongueras, 2002) y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las cercanías del potencial de corrosión  $E_{corr}$ , en caso de una reacción controlada por transferencia de carga. Por lo tanto, esta técnica es muy adecuada para detectar los cambios de las velocidades de corrosión debido a la presencia de bacterias, inhibidores, biocidas, etc. (Saavedra, 1998).

Esta técnica electroquímica es una aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer (aplicación de bajos potenciales, variando de  $\pm 5$  a  $\pm 30$  mV), esto implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación, que considera una

relación lineal en la cercanía del potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, esto es:

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial i} = R_p$$

$$\lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{1}{R_p}$$

En el artículo publicado en el Journal of Electrochemical Society en 1957, Stern y Geary escribieron: “se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose” (Llongueras, 2002). La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

Donde

- $b_a$ = pendiente de Tafel anódica.
- $b_c$ = pendiente de Tafel catódica.
- $R_p$ = resistencia a la polarización.
- $i_{corr}$ = densidad de corriente de corrosión.

Cuando los electrones circulan por el electrolito encuentran una cierta dificultad al moverse, a esta "dificultad" se le llama Resistencia a la polarización ( $R_p$ ). La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Así esta ecuación es una analogía de la ley de Ohm, que establece que la intensidad de la corriente eléctrica  $i$  que circula por un elemento resistivo, es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada  $V$ , e inversamente proporcional a la resistencia del mismo  $R$ , según expresa la ecuación:

$$i = \frac{V}{R} \text{ Ley de ohm.}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ Stern y Geary.}$$

La constante B depende exclusivamente de las pendientes de Tafel, que son calculadas a partir de una curva de Tafel o de polarización o su búsqueda en la bibliografía especializada (Graver & Moreland, 1985). Por otra parte, se reportan en la literatura, pendientes de Tafel que oscilan entre valores de 60 a 120 mV/dec (Llongueras, 2002).

Es de suma importancia mencionar que la ecuación de Stern y Geary, es válida cuando exista control de activación o de transferencia de carga. El metal debe estar sumergido en un electrolito conductor, o sea que la resistividad de las soluciones no sea alta y debe encontrarse libre de películas resistivas, pues la  $R_p$  es una técnica que globaliza las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos se recomienda el uso de otra técnica electroquímica llamada Espectroscopia de impedancia electroquímica.

## 2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) se aplica para la evaluación del comportamiento electroquímico de interfaces de electrodo, electrolito y es útil en la interpretación de los fenómenos del interés tanto científico como tecnológico como la electrocatálisis, la corrosión o el comportamiento de recubrimientos sobre substratos metálico (Piratoba Morales et al. 2009).

La EIS debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Es una técnica no destructiva, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios pocos conductores (Gutiérrez, 2007).

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente

dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida (Macdonald & Johnson, 2005)

La impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de los materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos (Gutiérrez, 2007).

Una ventaja importante de la EIS sobre otras técnicas de laboratorio es la posibilidad de usar una pequeña amplitud de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.

La EIS se basa en la aplicación a la interfaz de un voltaje armónico cuya amplitud es de algunos milivoltios y cuya frecuencia se hace variar desde mili Hertz hasta Mega Hertz, se detecta la corriente y se despliegan diagramas de impedancia  $Z$  como lo son el diagrama de Nyquist o módulo de impedancia  $Z$ , donde se representa la parte imaginaria multiplicada por  $-1$  ( $-Z''$ ) frente a la parte real ( $Z'$ ). es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros y en el diagrama de Bode se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\Phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log \omega$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia (Morales, *et al.*, 2009).

El procedimiento experimental comúnmente empleado, es la aplicación de una pequeña señal de potencial alterno a un electrodo, y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. Así el equipo electrónico usado, procesa las mediciones de potencial y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. A la relación existente entre impedancia y frecuencia se le denomina espectro de impedancias. En la EIS generalmente se aplica un barrido de frecuencias de  $10^6$  Hz a  $10^{-4}$  Hz obteniéndose un espectro de impedancias, con una amplitud de 5 a 50 mV (Orozco , 2001). Esta técnica permite trabajar en ambientes con conductividad baja o variable. Debido al tamaño de la señal de excitación, se espera que la respuesta del sistema sea pseudolineal, donde la respuesta en corriente será sinusoidal a la misma frecuencia y diferente ángulo de fase (Arzola, 2001). En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta

con la perturbación al sistema. Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser una impedancia cuando se cumplen las siguientes condiciones (Winston, 2000):

- Causalidad: La respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada.
- Linealidad: la relación entre la perturbación y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- Estabilidad: el sistema regresa a su estado inicial después de la aplicación de la perturbación.
- Finita: el valor de la impedancia debe ser finita cuando la frecuencia se aproxime a 0 y  $\infty$ , ser continua y finita valuada en todas las frecuencias intermedias.

Antes de intentar modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda seno es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fases y las amplitudes del voltaje y la corriente.

El uso de la técnica de impedancia puede proporcionar diferente información sobre un sistema de corrosión:

- Resistencia del electrolito,  $R_s$ .
- Resistencia a la polarización,  $R_p$ , frecuentemente llamada resistencia a la transferencia de carga, la cual se utiliza para calcular la velocidad de corrosión.
- Impedancia de Warburg, la cual proporciona información sobre los procesos controlados por difusión.
- Capacitancia,  $C_{dl}$ , la cual proporciona información sobre las propiedades de la capa dialéctica y películas (O de J, 2009).

En la técnica de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose un espectro de Nyquist donde cada punto del diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente, siendo una extensión del diagrama de Argand.

Otra representación característica de los resultados obtenidos por EIS es el diagrama de Bode, que es una gráfica de ejes cartesianos donde en el eje horizontal se presentan los

valores del logaritmo de la frecuencia  $\log(f)$  y en el eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia  $\log(Z)$ . Otra variante de esta representación es sustituir  $\log(Z)$  por  $\log(\varphi)$ . A diferencia del diagrama de Nyquist, estos gráficos ofrecen información explícita de los valores de frecuencia en un punto determinado.

#### 2.2.4 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

La técnica de extrapolación de Tafel determina la velocidad de corrosión de un material metálico el cual puede expresarse en unidades de velocidad de penetración o en unidades de velocidad de pérdida de masa. Las gráficas de Tafel determinan que tipo de cinética es la que controla la velocidad de las reacciones electroquímicas las cuales pueden ser por activación o por control por difusión. En la técnica de extrapolación de Tafel se aplica un potencial con un intervalo de -250 mV a 250 mV alrededor del potencial de corrosión  $E_{corr}$ .

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

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

Donde  $I_{corr}$  es la corriente de corrosión para un potencial  $E_{corr}$ ,  $E$  es el potencial aplicado,  $\beta_a$  es la pendiente anódica de Tafel y  $\beta_c$  es la pendiente catódica de Tafel.

Esta relación se observa en la Figura 1, donde también se muestra la estructura y las partes principales que componen una gráfica de Tafel. La curva de polarización anódica indica una condición de oxidación progresiva y tiene una dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo. La curva de polarización catódica está asociada con la reducción y tiene una dirección negativa del potencial del electrodo del trabajo (Castro, 2008).

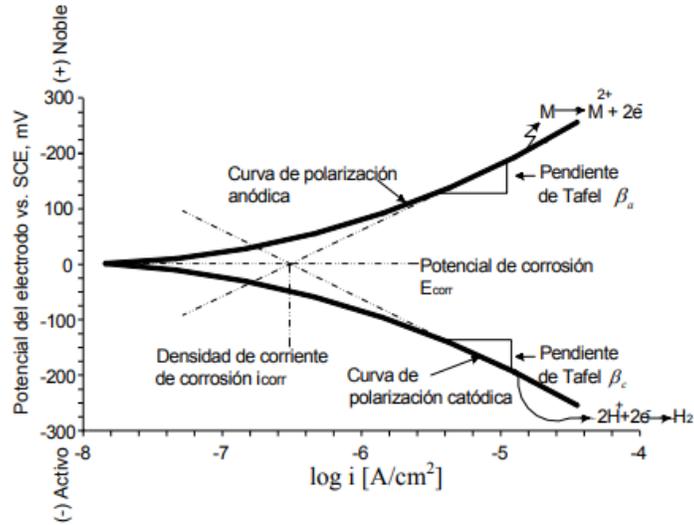


Figura 1 Diagrama de Tafel

Es recomendado que en el eje de los potenciales se indique el electrodo de referencia utilizado contra el cual se midieron los potenciales. Cuando el potencial es graficado contra el logaritmo de la densidad de corriente, los valores absolutos de la densidad de corriente pueden ser graficados (Llongueras, 2002).

El sobrepotencial aplicado para la rama anódica ( $\eta_a$ ) y catódica ( $\eta_c$ ) este dado por:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{corr}}$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{I}{I_{corr}}$$

De los valores de los sobrepotenciales se obtienen diferentes comportamientos tanto en la zona anódica como catódica.

La Figura 2 muestra la polarización anódica en la que se pueden presentar los siguientes casos:

1. Región activa: zona en la cual ocurre la disolución del metal.
2. Potencial de pasivación: zona en la cual la densidad de corriente disminuye cuando hay un incremento en el potencial aplicado.

3. Zona de pasivación: zona donde impide la disolución del metal debido a la presencia de inhibidores de corrosión, recubrimientos o productos de corrosión protectores.
4. Zona de ruptura: ocurre cuando se llega a un cierto potencial positivo en donde la disolución del metal empieza a incrementarse a lo que se conoce como zona transpasiva.

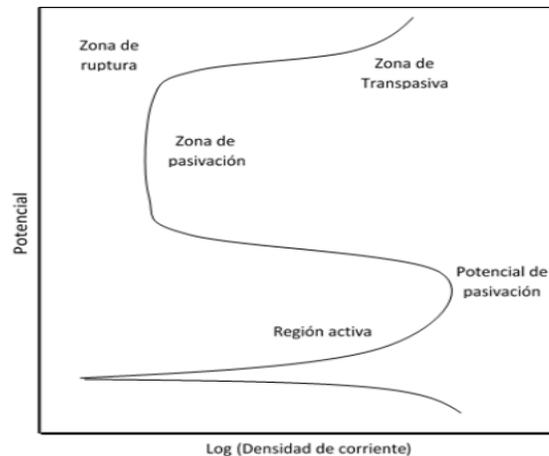


Figura 2 Polarización anódica

La Figura 3 muestra la polarización catódica en la que se pueden presentar las siguientes reacciones:

- Primera reacción catódica: se presenta la evolución de hidrogeno,
- Corriente límite: ocurre en medios donde existe la presencia de oxígeno, en donde la forma de la curva estará dada por la suma de las reacciones de 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.
- Segunda reacción catódica: ocurre cuando el potencial es incrementado en dirección negativa y se hacen presentes reacciones correspondientes a especies presentes en el medio (Flitt & Schweinsberg, 2005).

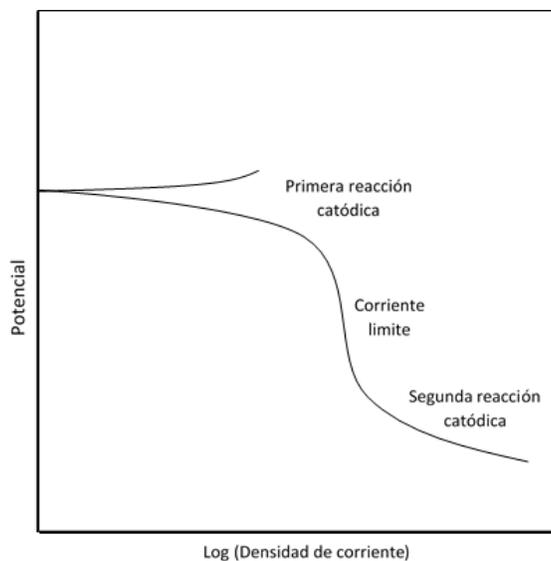


Figura 3 Polarización catódica

### 2.3 CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>.

Corrosión por CO<sub>2</sub> o corrosión dulce como también se le conoce, es un tipo de corrosión que se hace presente en el transporte de hidrocarburos debido a su mecanismo de reacción lo cual genera graves problemas. Muchos campos de gas y petróleo se hacen presentes en la corrosión por CO<sub>2</sub> debido a la presencia de cantidades de gas y agua. El fluido que se produce en la industria del gas y petróleo contiene agua proveniente de las formaciones, si el gas contiene CO<sub>2</sub> una cierta cantidad el dióxido de carbono se disuelve en agua (Liu G. , 1991). La presencia de CO<sub>2</sub> se debe a la producción de gas dulce de altas profundidades y al uso de técnicas de recuperación que se basan en la inyección de gases que contienen CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> se disuelve en agua para formar ácidos débiles que son corrosivos en aceros de oleoductos y gasoductos.

Los factores que afectan la corrosión dulce son el pH, la concentración de oxígeno, temperatura, la presión, características del metal, el flujo, la presión parcial del CO<sub>2</sub>, etc. La interacción de estos factores es un aspecto importante en la investigación por corrosión de sistemas de producción de gas y petróleo.

La corrosión por CO<sub>2</sub> comienza con la disolución del CO<sub>2</sub> en la fase líquida para formar varias especies reactivas como el ácido carbónico, iones de bicarbonato, iones carbonato, ácido sulfhídrico, iones hidrosulfuro, iones sulfuro e iones H<sup>+</sup> que toman parte de la transferencia electrónica en la interfaz metálica. Estas son reacciones catódicas y la reacción anódica es la disolución del metal. Estas reacciones electroquímicas (catódicas y anódicas) en la superficie metálica dan origen a los productos de corrosión (Fuentes & Peña, 2007).

## 2.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

Los inhibidores de la corrosión disminuyen o anulan la agresividad de un medio corrosivo que está en contacto con un metal generando una barrera entre el metal y el medio, estos pueden ser cualquier sustancia las cuales son añadidas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, sin alterar la naturaleza ni la concentración del medio. En general, los inhibidores son agentes químicos que son añadidos a la solución electrolítica en la cual emigran hacia la superficie del ánodo o del cátodo y producen una polarización por concentración o por resistencia.

Estos inhibidores de la corrosión se pueden clasificar en función de su fuente de obtención los cuales pueden ser:

- Inorgánicos: son compuestos que no contienen nitrógeno ni carbono. Este tipo de inhibidores presentan algunos inconvenientes como lo son su baja o nula eficiencia de degradación y altos grados de toxicidad.
- Orgánicos: son compuestos con estructuras que contienen carbono. (Sastri V. S., 1998).

El uso de los inhibidores en medios corrosivos, actúan principalmente como catalizadores de retardo lo cual hace que disminuyan las probabilidades de corrosión. Existen diferentes tipos de inhibidores como los de absorción o los barrederos, los primeros generan una capa o película protectora en el metal y los segundos eliminan el oxígeno. (Zúñiga, 2017).

Las principales formas de acción de los inhibidores son las siguientes:

- Formación de un producto insoluble: Esto ocurre con la precipitación de un producto insoluble que se puede dar tanto en el ánodo como en el cátodo y se pueden clasificar como inhibidores anódicos, inhibidores catódicos o mixtos. Los inhibidores anódicos son cuando el anión del inhibidor forma sobre los ánodos locales, con los cationes que provienen de la oxidación del metal, un compuesto insoluble. Los inhibidores catódicos son cuando el catión del inhibidor forma sobre los cátodos locales un hidroxilo insoluble y los inhibidores mixtos son los que actúan sobre los ánodos y cátodos.
- Adsorción: Esto ocurre debido a que existen fuerzas entre el inhibidor y el metal, a lo que se le conoce como una adsorción física. También puede tratarse de una adsorción química si existe una afinidad química entre el inhibidor y el metal. En este tipo de inhibición se encuentran los inhibidores orgánicos, los cuales están constituidos principalmente por aminas grasas y sus derivados.
- Volátiles: Son compuestos orgánicos situados en un recipiente cerrado en donde estos se vaporizan y entran en contacto con el metal a proteger. Este tipo de inhibidores son generalmente nitritos o carbonatos orgánicos (Riera, 1992).

## 2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Las isotermas de adsorción cuantifican la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, en otras palabras, son modelos matemáticos que describen el mecanismo de adsorción que tienen las moléculas del inhibidor sobre la superficie de un metal en función a la concentración y el grado de cobertura de las moléculas.

Para describir la capacidad de adsorción de los adsorbentes se han desarrollado varios modelos matemáticos, entre los más utilizados son los modelos de Langmuir, Temkin, Frumkin como se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Modelos de adsorción

<b>Modelo</b>	<b>Isoterma</b>
<i>Langmuir</i>	$K_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta}$
<i>Temkin</i>	$K_{ads}C_{inh} = e^{f\theta}$
<i>Frumkin</i>	$K_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-2f\theta}$

El modelo de Langmuir se ha utilizado en varios estudios de una gran variedad de compuestos en los que se estudia la adsorción de las moléculas en forma de una monocapa. En la Figura 4 se observa la relación que existe entre el valor de la concentración sobre el grado de cobertura respecto a la concentración. De esta relación se obtiene una línea recta con una pendiente igual a  $1/k_{ads}$ , donde  $k$  es la constante de adsorción (Langmuir, 1918).

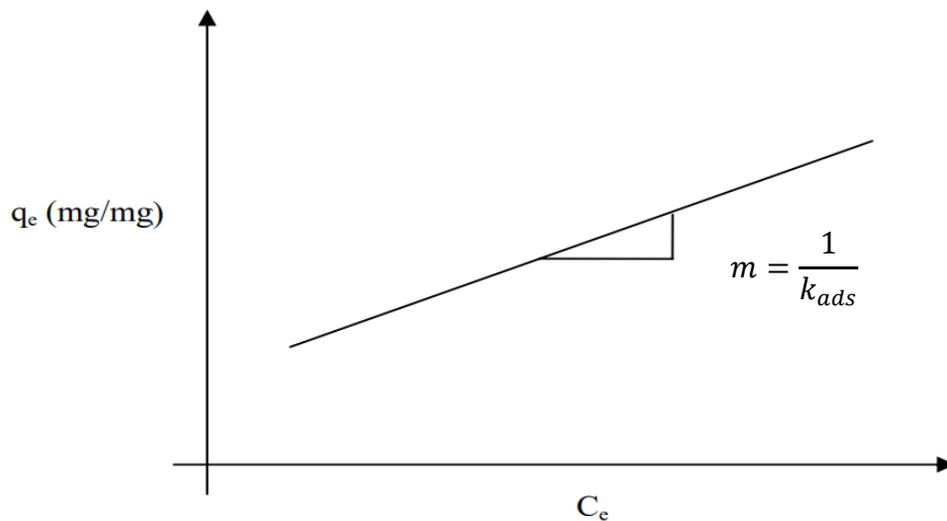


Figura 4 Relación lineal entre el valor de la concentración y el grado de cobertura respecto a una concentración

Para determinar el grado de cobertura se utilizan las mediciones obtenidas de las pruebas electroquímicas en ausencia y presencia del inhibidor. Para la técnica electroquímica de espectroscopia de impedancia electroquímica se utiliza la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{R_{ct,inh} - R_{ct,o}}{R_{ct,inh}}$$

Donde  $R_{ct,inh}$  es 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.

Para determinar la energía libre de Gibbs se utiliza la constante de adsorción mediante la siguiente ecuación:

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

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura en grados kelvin y el valor constante de 55.5 es la concentración molar del agua en solución.

## 2.6 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO.

Las nanopartículas son partículas microscópicas con una escala de 1nm hasta los 100nm. Para que las partículas pertenezcan a esta clasificación deben tener dimensiones nanométricas en más de una de sus dimensiones. Generalmente, las nanopartículas poseen dimensiones nanométricas en sus tres dimensiones.

Existen tres tipos de nanopartículas las cuales son las naturales, las incidentales y las fabricadas. Las naturales son las que se producen en erupciones volcánicas, las incidentales son las que se producen en las emisiones de la combustión en motores y las fabricadas son generadas a propósito con una finalidad en específico (E. Medina et al, 2015).

Las nanopartículas fabricadas son manipuladas desde su síntesis con el objetivo de controlar su morfología y su estabilización, de tal manera que se pueda mantener tanto

su tamaño como su forma y esto permite que tengan aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, recubrimientos, magnetismo, etc. (Zanella, 2012).

La síntesis de las nanopartículas se puede agrupar en dos categorías, la primera consiste en la división de sólidos másicos en proporciones pequeñas y la segunda, que es la categoría más popular para la síntesis de las nanopartículas, consiste en la fabricación a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución (Wachs, 2001). En esta segunda categoría son utilizados procedimientos químicos en los cuales se inicia la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la segregación controlada de estos átomos.

Los métodos más representativos para esta segunda categoría son:

- Método coloidal: Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, en un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. Con este método se obtienen tamaños de partículas dentro del rango de 1 a 100nm, lo cual hace que sea un método eficiente para la producción de nanopartículas (Jong, 2010).
- Reducción fotoquímica y radioquímica: La síntesis de nanopartículas metálicas por este método consiste en modificar el sistema químico por medio de altas energías lo cual se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La diferencia entre la reducción fotoquímica y la radioquímica es en el nivel de energía utilizado, la reducción fotoquímica utiliza niveles de energía por debajo de los 60 eV, mientras que la reducción radioquímica utiliza rangos de energía de  $10^3$  a  $10^4$  eV.
- Irradiación con microondas: Este método produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño de tamaño. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones (Zhu *et al*, 2004).

- Utilización de dendrímeros: Esta técnica se utilizan micelas, emulsiones y dendrímeros como nano reactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definido. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas las cuales incluyen un núcleo central y con un tamaño que varía de 2 a 5 nm (Klabunde & Sergeev, 2006).
- Síntesis solvotermal: En esta síntesis se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición lo que genera una presión superior a la atmosférica. En esta técnica los tiempos de reacción son largos, pero se logra disolver o hacer reaccionar especies muy pocos solubles en condiciones habituales (Xie & Shang , 2007).
- Método sol gel: Es un proceso químico en fase húmeda la cual parte de una solución química que actúa como precursor de una red integrada de partículas discretas o de polímeros. Los precursores utilizados son los alcóxidos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrolisis y policondensación para formar una dispersión coloidal (Jong, 2010).

De los métodos antes mencionados se pueden realizar la síntesis de nanopartículas de diferentes metales como lo pueden ser las nanopartículas de oro, plata, ZnO, CeO<sub>2</sub>, etc.

Las nanopartículas de óxido de cerio se han utilizado en diversas aplicaciones como lo son las pilas de combustible de oxido sólido, materiales de protección contra la corrosión, materiales catalíticos, células solares y agentes farmacológicos (Trovarelli, 2006).

El cerio cuando se combina con el oxígeno en una formulación de nanopartículas, el óxido de cerio adopta una estructura cristalina de la fluorita con vacantes de oxígeno y combinaciones de iones de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> en la superficie, lo que hace que puedan cambiar de estado de oxidación rápidamente y de forma reversible (Xu & Qu, 2014).

El uso de las tierras raras se emplea cada vez más en nuevas tecnologías debido a que tiene propiedades diferentes a los demás elementos de la tabla periódica, ya que estos presentan electrones en orbitales 4f lo que hace que estos elementos tengan propiedades catalíticas, magnéticas y electrónicas. Estas propiedades se pueden aprovechar para lograr nuevos tipos de aplicaciones que no son posibles con los metales de transición y

del grupo principal. El cerio es un elemento que pertenece a la serie de lantánidos, es la tierra rara más abundante y que posee configuraciones estables con número de oxidación de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  (Marlon *et al*, 2016).

## 2.7 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

Se denomina tratamiento térmico al proceso en el que las propiedades de un metal son cambiadas o modificadas mediante el calentamiento y enfriamiento controlado hasta conseguir la estructura cristalina deseada. Estos procesos se llevan a cabo para modificar la estructura cristalina sin modificar la composición química. Dentro de las propiedades mecánicas que se busca modificar son la resistencia al desgaste, la tenacidad, la maquinabilidad o la dureza. Los siguientes son tratamientos térmicos más comunes:

- Endurecimiento: Templado en martensita, Templado en austenita y endurecimiento entre sí.
- Reblandecimiento: Recocido, normalizado, esferoidización y liberación de esfuerzos.
- Tratamientos de superficies: Nitruración, cianuración, carburación y endurecimiento por inducción.

En general, las estructuras más estables de los aceros son producidas cuando un acero es calentado hasta su temperatura donde existe la transformación austenítica y posteriormente se enfría de manera muy lenta a modo de lograr las condiciones de equilibrio necesarias. Este tipo de tratamiento se refiere al recocido o normalizado, el cual produce una estructura libre de tensiones y los resultados estructurales pueden predecirse gracias al diagrama de equilibrio Fe-C. Sin embargo, las propiedades que más interesan mejorar en un tratamiento térmico son, la resistencia y la dureza de un material, acompañadas de disminución de tensiones interiores. Existen tres tratamientos básicos en los aceros: recocido, revenido y temple (Arteaga, 2011).

El tratamiento térmico de recocido es el proceso que consiste en calentar el acero a una temperatura adecuada para luego enfriar lentamente a lo largo del intervalo de

transformación, preferentemente en el horno o en cualquier material que sea buen aislante al calor. Este tratamiento de recocido tiene el propósito de refinar el grano, proporcionar suavidad, mejorar las propiedades eléctricas y magnéticas o mejorar el proceso de maquinado, así como eliminar tensiones (Patiño, 1996).

Existen diferentes tipos de recocido, los cuales son los siguientes:

- Recocido de ablandamiento: En este proceso se calienta el metal a una temperatura de 650-750°C manteniendo la temperatura estable durante 3 o 4 horas para después ir disminuyendo la temperatura hasta que se enfríe totalmente el metal.
- Recocido de eliminación de tensiones: En este tratamiento el metal es calentado entre los 550 y 650°C manteniendo la temperatura durante 30-120 minutos para después dejar enfriar lentamente.
- Recocido normal: Este procedimiento consiste en llevar el metal a una temperatura entre los 750 y 980°C, dependiendo del contenido de carbono en el material, se mantiene la temperatura para después dejar enfriar lentamente al aire (Avner, 1995).

Para el tratamiento térmico de templado el acero es endurecido por el calentamiento a una temperatura elevada y de rápido enfriamiento posterior. Este proceso incrementa la dureza del acero y su resistencia mecánica. Cada acero requiere una temperatura particular de calentamiento para realizar el templado y en función al contenido de carbono del acero. Este tratamiento es propio de los aceros y consiste en su austenización, es decir, un calentamiento hasta una temperatura superior a la de austenización (727°C), la temperatura depende del medio de enfriar utilizado donde se considera 30°C mayor que  $A_{c3}$  si se trata de agua, 50°C mayor si es aceite y 70°C si es aire acondicionado, seguido de un enfriamiento lo suficientemente rápido utilizando diferentes tipos de sustancia como puede ser agua, aceite, sales fundidas o aire. El agua es el medio de enfriamiento más utilizada, especialmente en aceros al carbono y algunos aceros de baja aleación. El aceite es adecuado para aceros aleados de baja y mediana aleación, el cual es capaz de formar austenita estable y luego transformada con una baja velocidad crítica de endurecimiento (Todd, 1994).

## CAPITULO 3.

### 3.1 METODOLOGIA.

#### 3.1.1 MATERIAL DE TRABAJO.

Se prepararon probetas de acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con dimensiones de 1 cm de largo, 1 de ancho y 0.5 cm de alto con un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>.

La Tabla 2 muestra la composición química del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.

Tabla 2 Composición química del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 (% en peso)

<b>Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>N</b>	<b>Fe</b>
%	0.026	0.03	5.0	21.5	0.31	1.5	0.22	Balance

Las probetas obtenidas se unieron con alambre de cobre como contacto eléctrico, para posteriormente ser encapsuladas con resina epoxica. Una vez obtenidas las probetas encapsuladas, estas fueron pulidas con papel carburo de silicio con grados de 120, 240, 320, 400, 500 y 600, después fueron lavadas con agua, etanol y acetona.

Para los tratamientos térmicos de recocido las muestras fueron recocidas a una temperatura de 750°C en una mufla durante 30 min y fueron enfriadas a la temperatura del ambiente, mientras que para el tratamiento térmico de templado las muestras fueron llevadas a una temperatura de 950°C durante 30 min para posteriormente ser enfriadas en agua.

#### 3.1.2 MEDIO CORROSIVO.

El medio corrosivo fue una solución de 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. Para cada prueba electroquímica, la solución fue burbujeadada con CO<sub>2</sub> durante una hora y se mantuvo el burbujeo durante toda la prueba que duro 24 h.

### 3.1.3 INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN.

La Figura 5 muestra la síntesis de la sal de amonio cuaternaria. Para la extracción del aceite de aguacate se utilizó aguacate maduro, el cual fue recolectado del suelo de un huerto ubicado en el municipio de San José Michoacán, México, con 15 días de mayor maduración hasta el desperdicio, el cual fue deshidratado y prensado para obtener el aceite para después realizar el proceso de síntesis del surfactante catiónico. La extracción y caracterización del aceite de aguacate utilizado ya fue publicada anteriormente (Cruz Zanalegi, *et al.*, 2019). En este proceso se coloca el aceite de aguacate (triglicérido, tres grupos éster) y la N-dimetilpropildiamina en una relación molar de 1 a 3 respectivamente, en un matraz de bola a 140°C. Después de 2 horas, por cromatografía en capa fina se observa la desaparición del aceite. El producto es una mezcla de amidas grasas derivadas de los ácidos grasos contenidos en el aceite. Posteriormente, a la mezcla de amidas grasas, se colocan 7 partes de etanol anhidro y 1.1 mol de ioduro de metilo, para realizar la reacción de metilación exhaustiva de Hoffman y obtener la sal de amonio cuaternaria.

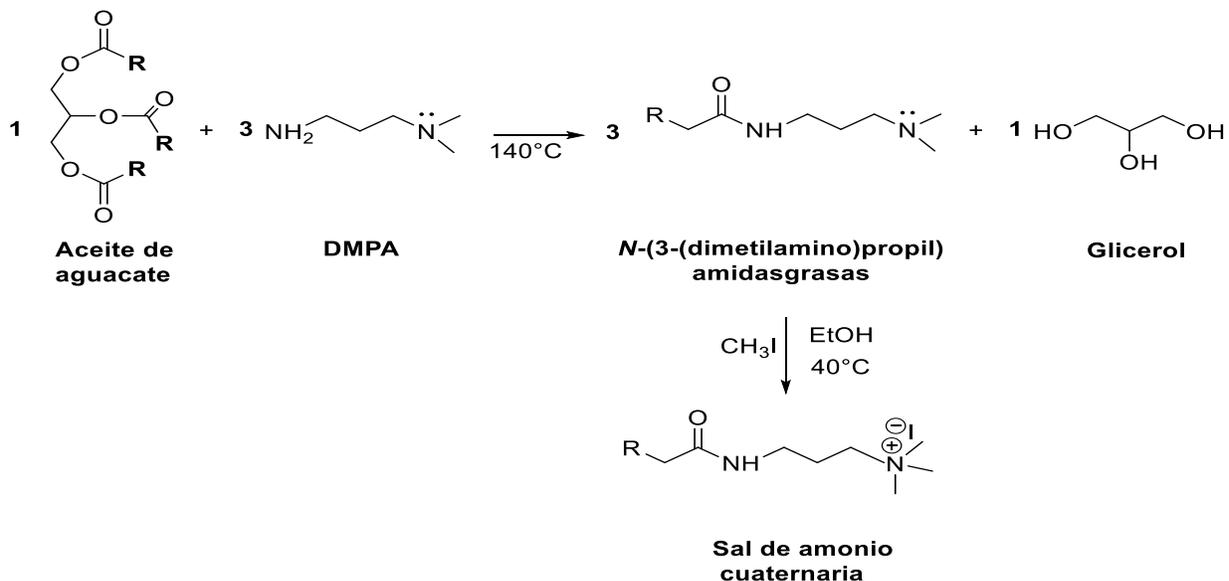


Figura 5 Síntesis del Inhibidor tipo amida a partir del aceite de aguacate.

Las concentraciones utilizadas de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor en el medio corrosivo fueron de 0, 10, 25, 50 y 100 ppm.

Para el cálculo de las eficiencias de inhibición se utilizaron las siguientes ecuaciones:

Resistencia a la polarización lineal:

$$E(\%) = \left( \frac{R_{p,inh} - R_{p,0}}{R_{p,inh}} \right) \times 100$$

Donde:

$R_{p,inh}$ : es la resistencia a la polarización en presencia del inhibidor.

$R_{p,0}$ : es la resistencia a la polarización en ausencia del inhibidor.

Curvas de polarización potenciodinámica:

$$E(\%) = \left( \frac{I_{corr,0} - I_{corr,inh}}{I_{corr,0}} \right) \times 100$$

Donde:

$I_{corr,inh}$ : es la densidad de corriente en presencia del inhibidor.

$I_{corr,0}$ : es la densidad de corriente en ausencia del inhibidor.

Espectroscopia de impedancia electroquímica:

$$E(\%) = \left( \frac{R_{ct,inh} - R_{ct,0}}{R_{ct,inh}} \right) \times 100$$

Donde:

$R_{ct,inh}$ : es la resistencia a la transferencia de carga en presencia del inhibidor.

$R_{ct,0}$ : es la resistencia a la transferencia de carga en ausencia del inhibidor.

### 3.1.4 NANOPARTÍCULAS DE CeO<sub>2</sub>.

La Figura 6 muestra un esquema del proceso de la síntesis de las nanopartículas de óxido de cerio. Esta se realizó por el método de precipitación en el cual se solubilizaron 0.5 g de ácido tánico disuelto en 25 ml de agua desionizada. A esta solución en agitación se agregó 1.9 g de cloruro de Cerio (CeCl<sub>3</sub>). Una vez solubilizado, se adicionó una solución de NaOH al 5% gota a gota, hasta llegar a un pH de  $8 \pm 0.2$ , para llevar a cabo la hidrólisis básica y formar el hidróxido de Cerio. Posteriormente, la solución fue centrifugada para separar el sólido a 4000 rpm durante 15 minutos. Entonces el sólido se lavó con agua una vez y dos veces con etanol para eliminar las sales y el ácido. El sólido obtenido de la centrifugación se secó a 80°C en un horno de secado durante 24 horas y posteriormente se calcinó a una temperatura de 400°C durante 3 horas para obtener las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

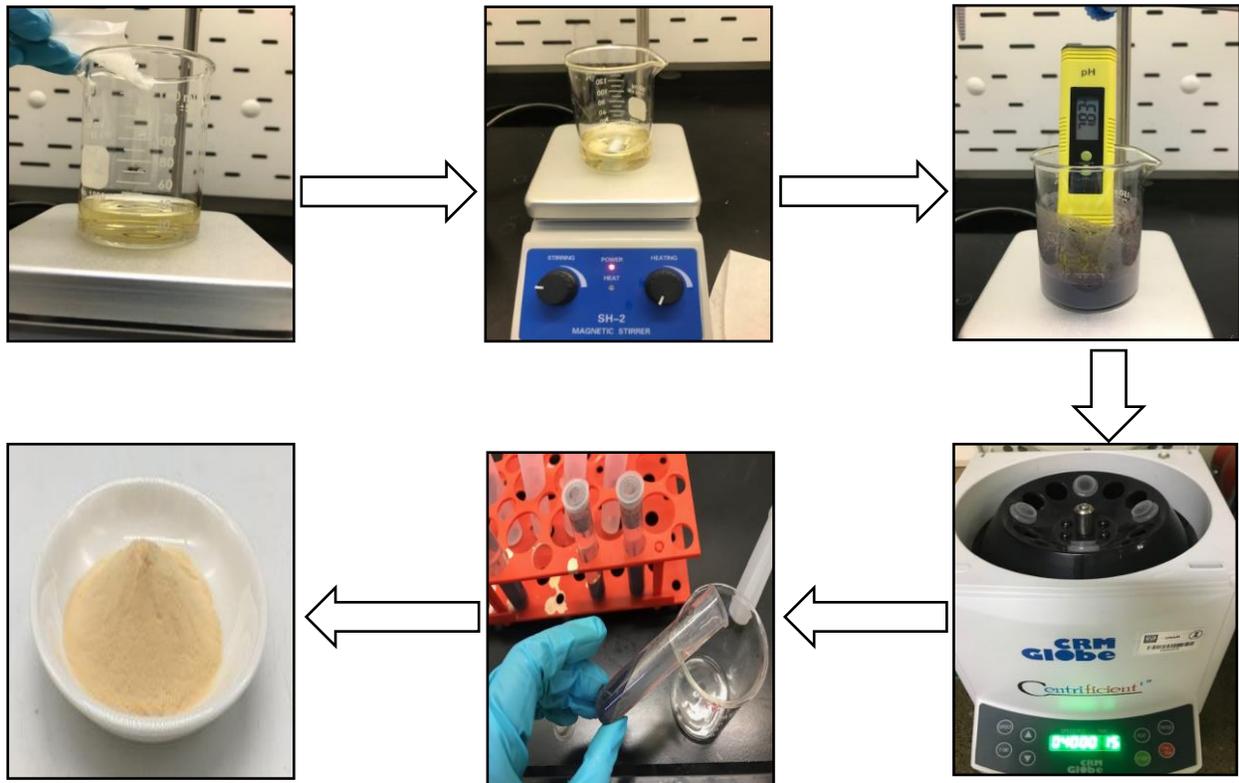


Figura 6 Esquema grafico del proceso de la síntesis de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

### 3.1.5 ARREGLO EXPERIMENTAL.

Para las pruebas electroquímicas se usó una celda electroquímica con capacidad de 500 ml con un arreglo de tres electrodos que constará de un electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo de acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 como se muestra en la Figura 7.

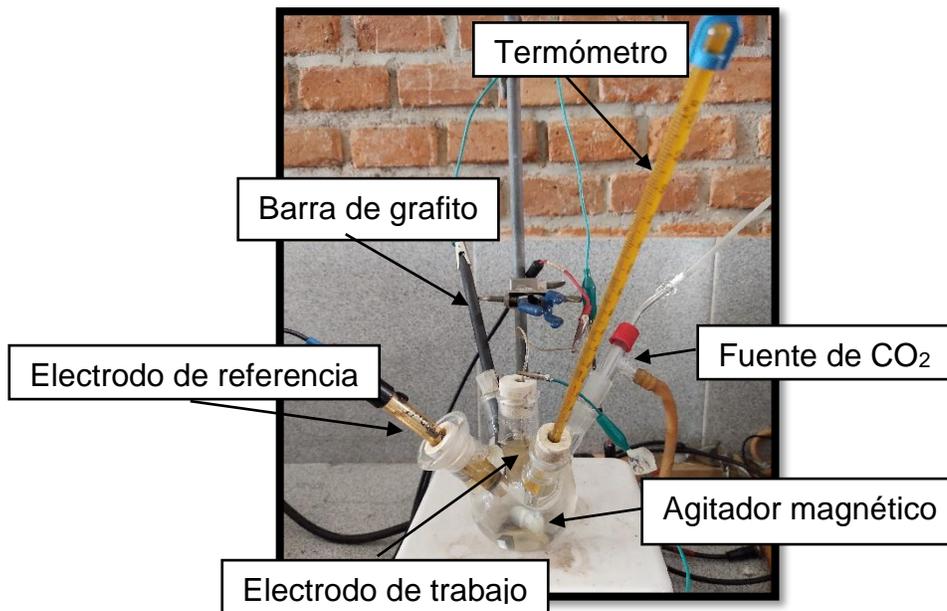


Figura 7 Arreglo experimental utilizado para las técnicas electroquímicas.

### 3.1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Para las curvas de polarización se llevó a cabo en un equipo Gill AC potenciostato ACM Instruments con un intervalo de -1000 a +1000 mV, respecto al valor de potencial de corrosión con una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizará el software Gamry Instruments con un intervalo de frecuencia de  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz aplicada al electrodo de trabajo con una amplitud sinusoidal de 15 mV alrededor del potencial de corrosión.

Para la técnica LPR se usó el potenciostato AC Instruments y el software Sequencer versión 3.05 con un potencial de  $\pm 15$  mV alrededor del potencial de corrosión y una velocidad de barrido de 60 mV/min durante 24 h tomando una lectura cada dos horas.

### 3.1.7 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN.

Para el análisis de las superficies de las probetas de acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 y de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  serán escaneadas en el microscopio electrónico de barrido a diferentes magnificaciones: 100x, 500x, 1000x y 2000x.

Para el análisis de los grupos funcionales del inhibidor serán realizados mediante un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y para la identificación de las biomoléculas representativas del inhibidor será mediante la cromatográfica de gases.

Las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y las muestras corroídas se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB).

## CAPITULO 4.

### 4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 4.1.1 ANALISIS MICROESTRUCTURAL DEL ACERO INOXIDABLE TIPO DUPLEX LDX 2101

Para el revelado de la microestructura del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 se realizó en base a lo estipulado en la norma ASTM 407-99 "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys" la cual establece las soluciones químicas y los procedimientos para el revelado de microestructuras en metales y aleaciones. Para acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 se utilizó la solución química numero 89 la cual fue elegida en base a la composición química del metal. La composición de la solución es la siguiente:

- 10 mL HNO<sub>3</sub>
- 10 mL Ácido acético
- 15 mL HCl
- 2-5 gotas de glicerol

Una vez preparada la solución, las superficies de las probetas fueron atacadas durante 27s con ayuda de un hisopo para obtener un revelado de la microestructura.

La Figura 8 muestra la microestructura del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 de llegada y con tratamiento térmico de recocido y templado. Para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 de llegada se observan tamaños de grano que van desde las 15 a 20 micras para los granos más grandes y de 5 micras para los granos más pequeños, de estos se observa que predomina más el tamaño de grano grande en la microestructura del acero inoxidable. Para acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido se presentan tamaños de grano similares al de llegada, pero con granos pequeños de aproximados a 2 micrómetros en el que se observa una mayor cantidad de grano pequeño con respecto al de llegada. Para el caso del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado se observan una mayor cantidad de tamaños de grano grandes con respecto al de recocido.

Se realizaron análisis químico elemental mediante EDS sobre la superficie del metal para identificar las fases y la composición química de cada uno de los diferentes granos diferenciándolos con respecto a su tonalidad. En esta se exhiben la fase ferrita y la fase austenita. Para la fase de austenita esta se presenta con una tonalidad más clara y la fase ferrita con una tonalidad más oscura (Guo, *et al.*, 2011).

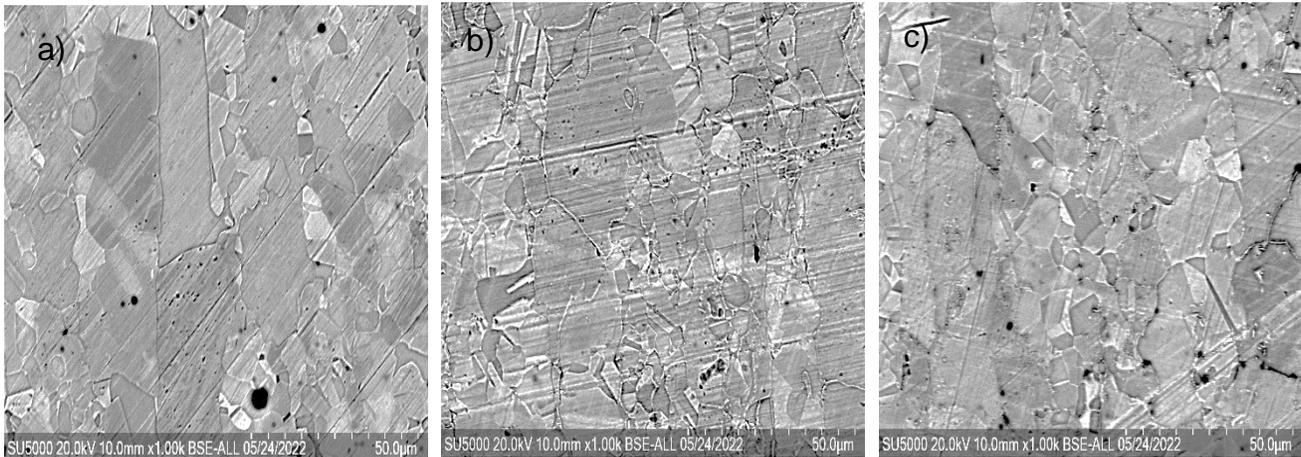


Figura 8 Microestructura del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico a) llegada, b) recocido y c) templado.

La Tabla 3 muestra la composición de los elementos de aleación de las fases de ferrita y austenita del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico. En esta se observa un incremento en los valores de Níquel y Manganeso, así como una disminución en los valores de Cromo lo cual corresponde a la fase austenita. Para la fase ferrita se muestra un incremento tanto de Cromo como de Molibdeno, que está de acuerdo con lo reportado en la literatura (Zhang, *et al.*, 2009).

Tabla 3 Composición de los elementos de aleación en fases de ferrita y austenita del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico.

<b>Tratamiento Térmico</b>	<b>Fase</b>	<b>Composición Química (% en peso)</b>						
		Fe	Cr	C	Mn	Ni	Si	Mo
<i>Llegada</i>	Austenita	63.7	18.5	2.87	4.51	1.45	0.49	0.13
	Ferrita	62.23	20.62	3.42	4.17	0.80	0.51	0.16
<i>Recocido</i>	Austenita	62.47	18.27	3.36	4.32	1.42	0.46	0.08
	Ferrita	62.73	20.66	2.95	3.75	0.82	0.59	0.24
<i>Templado</i>	Austenita	61.2	18.82	3.47	4.32	1.39	0.39	0.14
	Ferrita	61.42	20.61	3.39	3.77	0.79	0.58	0.19

Para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico se observó la formación de precipitados negros muy pequeños en los límites de grano los cuales están identificados como nitruros de cromo, así como también la presencia de carburos de cromo (Zanotto, *et al.*, 2018). Para el tratamiento térmico de templado la presencia de estos precipitados se hizo más evidente. Mediante un mapeo elemental EDS se confirmó la presencia de los elementos de cromo y carbono como se muestra en la Figura 9.

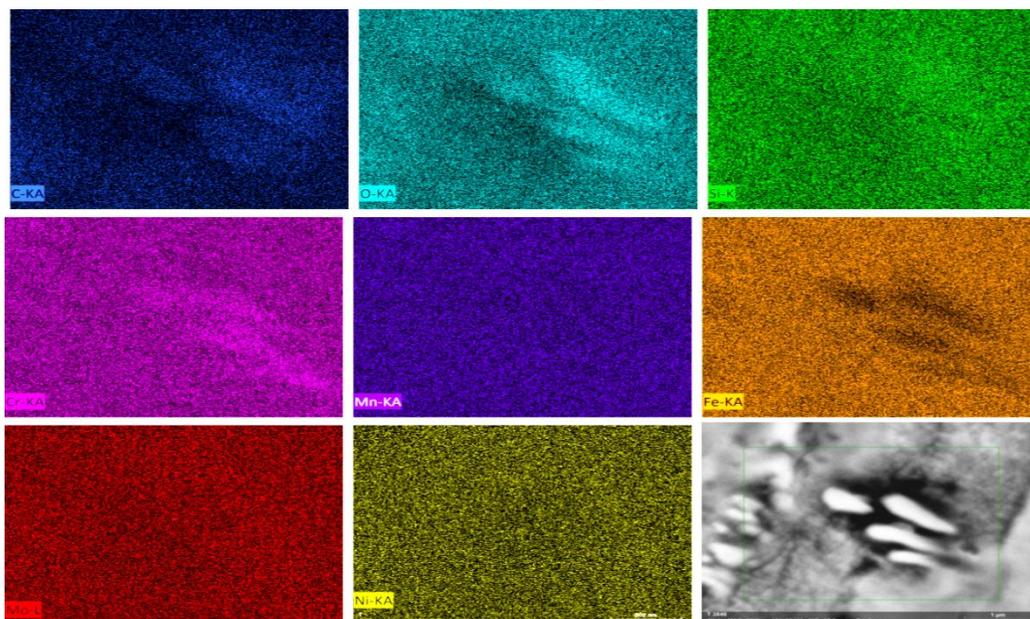


Figura 9 Mapeo elemental del precipitado presente en la microestructura del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.

#### 4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LA SAL DE AMONIO CUATERNARIA.

La Tabla 4 muestra el contenido de ácidos grasos que se encuentran en el aceite de aguacate. De los principales ácidos grasos se encuentran el ácido oleico (56% en peso), ácido palmítico (15.86%) y el ácido linoleico (113.85%). El aceite obtenido tuvo un rendimiento del 60% debido al método de prensado.

Tabla 4 Composición del aceite de aguacate.

<b>Ácidos grasos</b>	<b>Estructura</b>	<b>% en peso</b>
<i>Ácido oleico</i>	$C_{18}H_{34}O_2$	56
<i>Ácido palmítico</i>	$C_{16}H_{32}O_2$	15.86
<i>Ácido linoleico</i>	$C_{18}H_{30}O_2$	13.85
<i>Ácido behénico</i>	$C_{22}H_{44}O_2$	2.02
<i>Ácido esteárico</i>	$C_{18}H_{36}O_2$	0.57
<i>Ácido araquídico</i>	$C_{20}H_{40}O_2$	0.2

La caracterización del aceite de aguacate, amidas grasas y la sal de amonio cuaternaria fue realizada por espectroscopia FTIR utilizando un FTIR Bruker Tensor 27 con reflectancia total atenuada (ATR) en un rango de  $4000-400\text{cm}^{-1}$  y 16 escaneos como se muestra en la Figura 10. Para el espectro del aceite de aguacate se observa las señales de vibración a  $2930$  y  $2856\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{CH}_2$ ) respectivamente. Se muestra la banda vibracional de estiramiento C-O del grupo éster a  $1154\text{cm}^{-1}$  y la señal del carbonilo O-C=O a  $1745\text{cm}^{-1}$ . Para el espectro de amidas grasas se observa las señales de vibración a  $1643\text{cm}^{-1}$  que corresponden al carbonilo de amida N-C=O, a  $1460\text{cm}^{-1}$  aparece un estiramiento C-N del grupo amina y la señal vibracional de estiramiento de N-H del grupo amida a  $3298\text{cm}^{-1}$ . Por último, se muestra el espectro de la sal de amonio cuaternaria la cual presenta una señal vibracional a  $963\text{cm}^{-1}$  un estiramiento C-N- $\text{CH}_3$ .

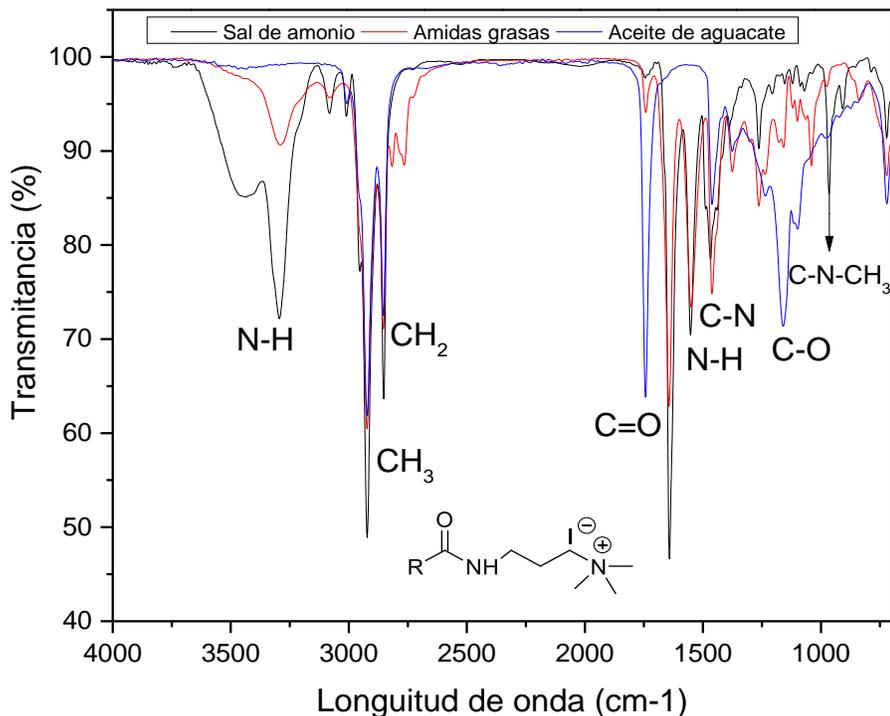


Figura 10 Espectro FTIR del aceite de aguacate, amidas grasas y de la sal de amonio.

#### 4.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS DE CeO<sub>2</sub>.

La Figura 11 muestra el patrón difracción de rayos X (DRX) donde se observa el pico característico de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> a  $2\theta = 28.4^\circ$  la cual correspondiente al plano (111). También se exponen los planos como (200), (220), (311), (222), (400), (311), (420) y (511) los cuales representan todos los picos correspondientes del CeO<sub>2</sub> (Lei et al, 2019). Estos picos de difracción del CeO<sub>2</sub> sintetizado concuerdan bien con la fase cristalina cubica de tipo fluorita de CeO<sub>2</sub>. No se detectan picos de difracción de ninguna otra impureza a base de cerio, lo que indica que las muestras sintetizadas están compuestas únicamente de cerio de tipo fluorita (Chen *et al*, 2013).

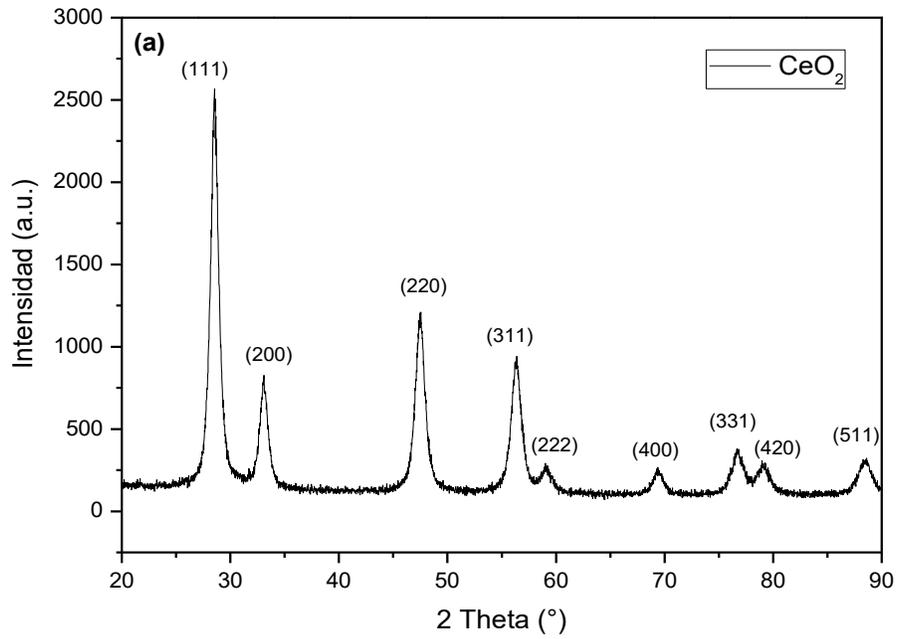


Figura 11 Patrón DRX de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

La Figura 12 muestra la caracterización de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> por microscopia electrónica de barrido (SEM) en la que se muestra nanoestructuras en forma esférica compuesta de nanopartículas aglomeradas debido a la disminución del tamaño de partícula.

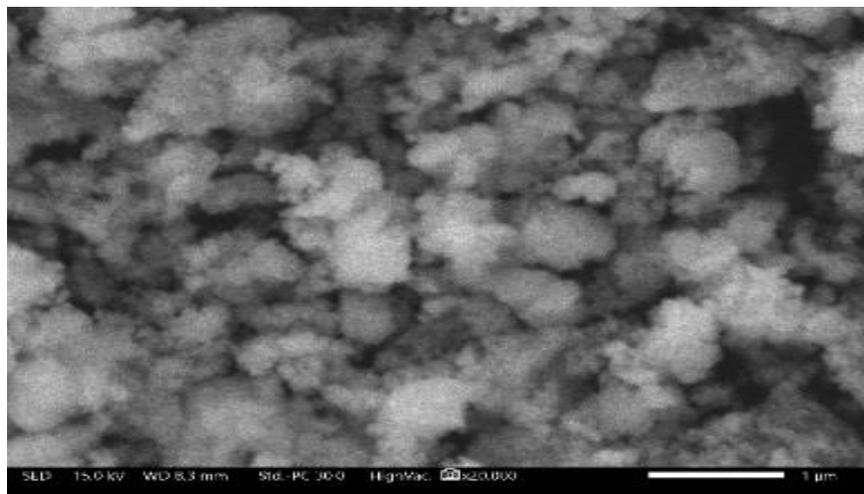


Figura 12 Micrografía de SEM para las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

En la Figura 13 muestra la caracterización de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  por el microscopio de transmisión electrónico (TEM) con y sin inhibidor. Sin inhibidor se muestra que las nanopartículas tienen un tamaño de 20 nm en las cuales tienen forma esférica. Cuando las nanopartículas están dispersas en el inhibidor se muestra que estas aumentan su tamaño a 30 nm manteniendo su morfología redonda. También se observa que el surfactante catiónico ayuda a tener una mejor dispersión de estas ya que se logra ver que están distribuidas uniformemente en la superficie.

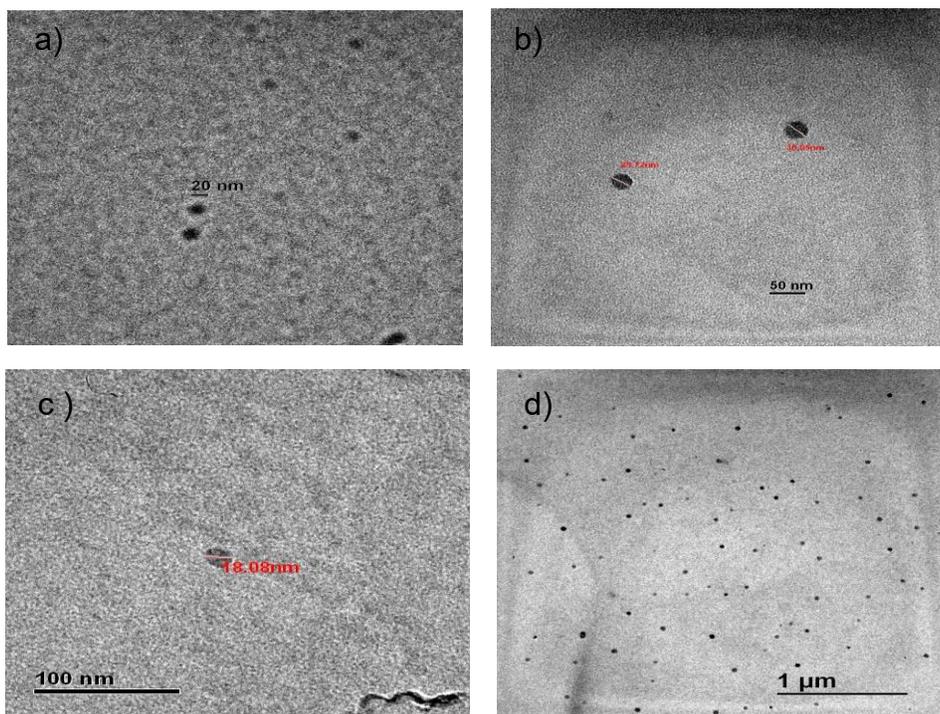


Figura 13 Micrografía TEM de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  con y sin inhibidor, mostrado a) y c) solo nanopartículas y en b) y d) nanopartículas dispersas en el inhibidor.

## 4.2 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA SAL DE AMONIO CUATERNARIA.

### 4.2.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS.

La Figura 14 muestra la gráfica de las curvas de polarización para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5 % saturada de CO<sub>2</sub> a 50 °C en la ausencia y presencia de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión a diferentes concentraciones. Se puede ver que, independientemente de la concentración de inhibidor, en la rama anódica de la curva se observa un aumento en el valor de la densidad de corriente anódica hasta que se alcanza una densidad de corriente crítica después de lo cual se encuentra una zona pasiva, que termina hasta que se alcanza un potencial, la picadura o ruptura potencial,  $E_{pit}$ , donde esta capa pasiva se interrumpe. (Han Z, *et al.*, 2020) evaluó el comportamiento de corrosión por CO<sub>2</sub> de un Acero inoxidable dúplex tipo 2205 a 30, 90, 120 y 150 °C. Encontraron un comportamiento pasivo en las curvas de polarización en todas las temperaturas de prueba donde el valor de  $E_{corr}$  permaneció sin cambios con la temperatura. El valor de  $i_{corr}$  aumentó con el aumento de la temperatura, mientras que el valor de  $E_{pit}$  disminuyó. La película pasiva consistía en una capa dúplex, donde la capa exterior era porosa y consistía principalmente en óxidos de hierro como FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH y FeCO<sub>3</sub>, mientras que la capa interna era más compacta y contenía óxidos de cromo como CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr(OH)<sub>3</sub>, teniendo este último una baja resistencia a la corrosión.

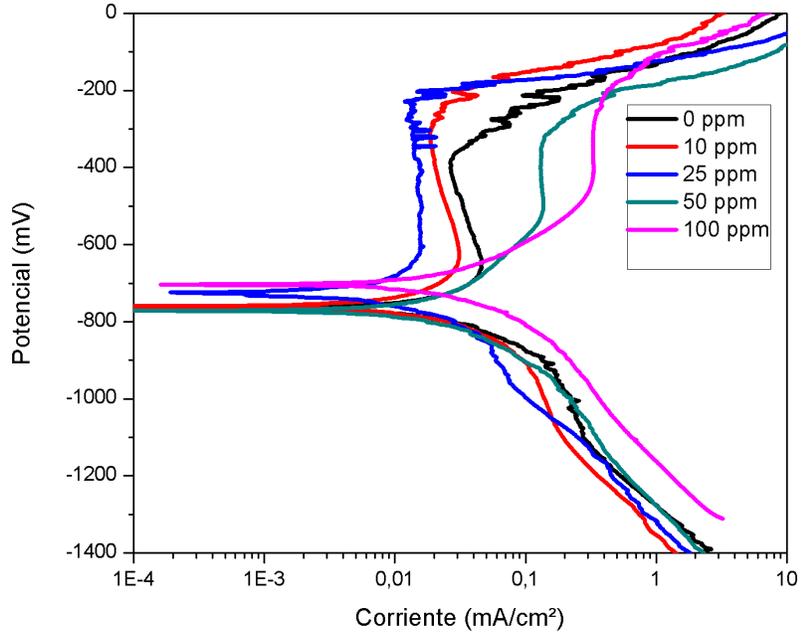


Figura 14 Efecto de la concentración de la sal de amonio cuaternario en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C

Se puede ver a partir de los datos que se muestran en la Tabla 5, los cuales fueron obtenidos mediante la extrapolación de Tafel, se tiene que el valor de  $E_{corr}$  prácticamente no se vio afectado por la adición del inhibidor, que fluctúa entre  $-770$  y  $-710$  mV, siendo el primero obtenido con la adición de 50 ppm, mientras que este último se obtuvo con la adición de 100 ppm. Se observa una disminución de los valores de densidad de corriente de corrosión con la adición del inhibidor, disminuyendo desde un valor de  $0.08$  mA/cm<sup>2</sup> obtenido en ausencia del inhibidor hasta  $7$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup> con la adición de 25 ppm de inhibidor, donde se encontró el valor más bajo. Con un aumento adicional en la concentración de inhibidor, el valor de  $i_{corr}$  aumentó una vez más. Los valores de la eficiencia del inhibidor aumentaron con el aumento de la concentración de inhibidor, obteniendo la máxima eficiencia a 25 ppm, disminuyendo cuando la concentración de inhibidor aumentó hasta 100 ppm. Una posible explicación para esto es la repulsión electrostática entre las moléculas inhibidoras, debido a que tienen la misma carga eléctrica, cuando la cantidad de moléculas es baja, están relativamente lejos que estas cargas no se afectan entre sí;

sin embargo, cuando aumenta el número de moléculas, están muy cerca unas de otras, lo que resulta en una repulsión electrostática, provocando su desorción de la superficie del metal. El mismo comportamiento se encontró para superficie del metal cubierta por el inhibidor,  $\theta$ , que se obtuvo dividiendo la eficiencia del inhibidor entre 100. Alternativamente, el valor de  $E_{pit}$  se volvió más positivo con la adición del inhibidor, alcanzando su valor más alto a 25 ppm. Con dosis más altas de inhibidor, el valor de  $E_{pit}$  se volvió más activo. Las pendientes de Tafel tanto anódicas como catódicas se vieron afectadas, siendo esta última con un efecto más pronunciada, por lo que el inhibidor tiene un comportamiento de tipo mixto con un efecto más fuerte sobre las reacciones electroquímicas catódicas, las cuales incluyen la disociación del ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) en iones carbonato, bicarbonato y protones para permitir la evolución de hidrógeno, por lo cual la sal cuaternaria de amonio inhibe la corrosión al bloquear la adsorción de protones sobre la superficie del acero.

Tabla 5 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con  $CO_2$  a  $50^\circ C$

$C_{inh}$ (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ mV	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	E (%)	$\theta$
0	-765	-380	0.08	120	480	-	-
10	-765	-305	0.03	140	680	63	0.63
25	-725	-230	0.007	160	560	91	0.91
50	-770	-310	0.05	150	480	38	0.38
100	-710	-195	0.02	140	440	25	0.25

#### 4.2.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR)

La Figura 15 muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización lineal y eficiencia en función del tiempo para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con  $CO_2$  a  $50^\circ C$  con diferentes concentraciones de inhibidor. En esta se observa que los valores de resistencia para el acero inoxidable sin inhibidor fueron los más bajos obtenidos los cuales oscilan alrededor de los  $1200 \Omega \text{ cm}^2$ . Para los valores de  $R_p$  en presencia de inhibidor se muestra un incremento siendo la

concentración de 25 ppm la cual obtiene los valores más altos llegando a tener una eficiencia 98.4% y manteniendo una eficiencia por arriba del 80% hasta las 18 horas, este incremento es asociado a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica actuando como una barrera protectora entre el medio y el metal. Los valores de eficiencia de la sal de amonio cuaternaria en esta concentración pueden estar relacionada con los electrones libres de sus átomos de nitrógeno los cuales interactuaran con los átomos de Fe de la superficie de la aleación (Zheng, *et al.*, 2015). Después las 18 horas se observa una disminución drástica de los valores de  $R_p$  lo cual es asociado al proceso de desorción ocasionando un desprendimiento de la película protectora debido a las fuerzas de repulsión que ocasiona la sobresaturación de moléculas del inhibidor en la superficie.

Para la concentración de 10 ppm fue la que obtuvo comportamiento más estable durante las 24 horas de la prueba manteniendo sus valores de  $R_p$  y obteniendo eficiencias máximas del 80%.

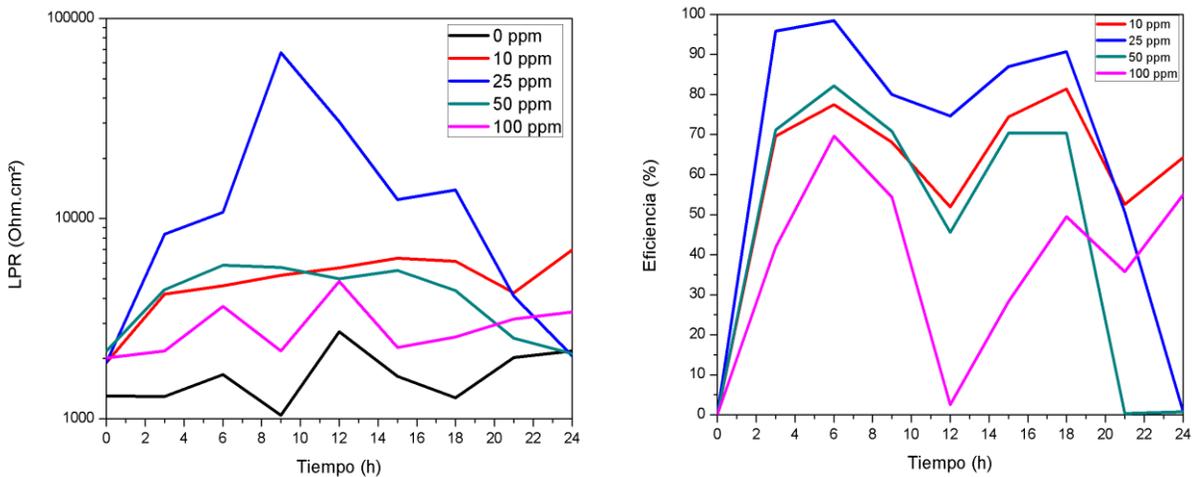


Figura 15 Efecto de la concentración de la sal de amonio cuaternaria sobre los valores de  $R_p$  y eficiencia del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con  $CO_2$  a  $50^\circ C$ .

#### 4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS).

La Figura 16 muestra los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 expuesto en un medio de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub> a 50°C en ausencia del inhibidor. En estos se pueden observar que los valores de impedancia van aumentando conforme va aumentando el tiempo de exposición. El aumento de los semicírculos deprimidos conforme aumente el tiempo de exposición es un indicio que la velocidad de corrosión disminuye teniendo valores de impedancia cercanos a los 5000  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, esto puede ser debido a que en la superficie del metal existen la formación de una película de productos de corrosión.

La grafica de ángulo de fase muestra la formación de dos picos, uno alrededor de un valor de frecuencia de 0.5 Hz y otro en valores de frecuencia superiores a 100 Hz. El amplio rango del ángulo de fase fue causado por la superposición de las dos constantes de tiempo, esto podría estar relacionado a la presencia de una capa protectora de productos de corrosión del acero inoxidable (Du, *et al.*, 2014).

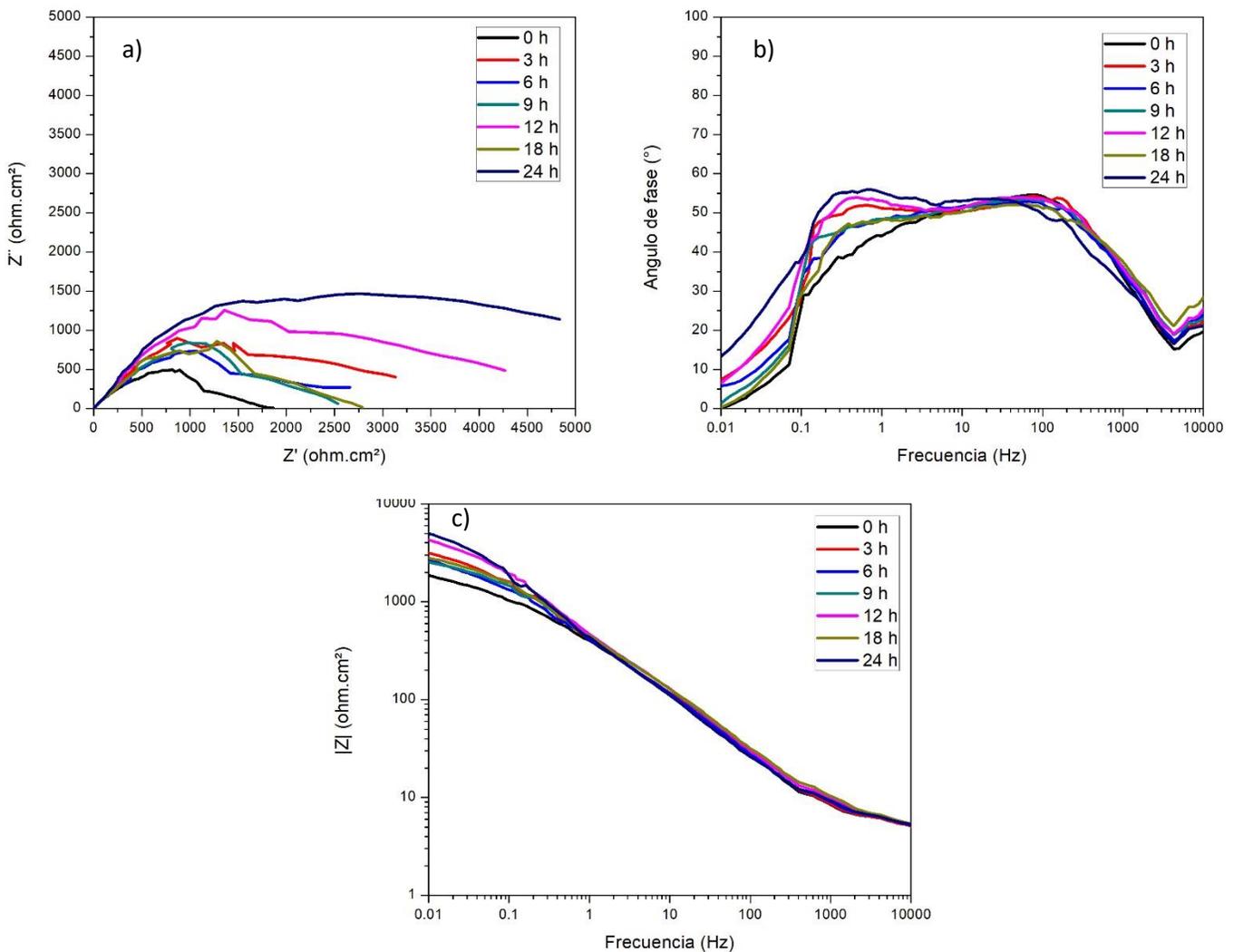


Figura 16 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 0 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 17 muestra los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 expuesto en un medio de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub> a 50°C para una concentración de 10 ppm del surfactante catiónico como inhibidor de la corrosión.

En esta se puede observar la formación de dos semicírculos deprimidos de tipo capacitivo a bajas y medianas frecuencias en el cual primer semicírculo está relacionado con el proceso de transferencia de carga y el segundo con la formación de una película

protectora. Se muestra también que con el transcurso de la prueba los valores de impedancia van incrementando gradualmente hasta llegar a valores máximos de los 9 000  $\Omega \text{ cm}^2$  para las 24 horas de prueba.

El diagrama de módulo de impedancia se observa la formación de dos pendientes uno a bajas y la otra a altas frecuencias lo cual es atribuido a la formación de estos dos semicírculos anteriormente mencionados. Se observa también un incremento en los valores de impedancia conforme pasa el tiempo de exposición teniendo valores máximos de 9 000  $\Omega$ . En el diagrama de bode de ángulo de fase se muestran la presencia de dos constantes de tiempo en un amplio intervalo de frecuencia que va desde los 0.1 hasta los 200 Hz con un valor de  $60^\circ$  lo cual indica la presencia de una película pasiva estable de productos de corrosión (Han, *et al.*, 2020).

Esta concentración la que mostro un comportamiento más estable con respecto a las demás concentraciones ya que sus valores de impedancia fueron incrementando conforme pasaba el tiempo de exposición.

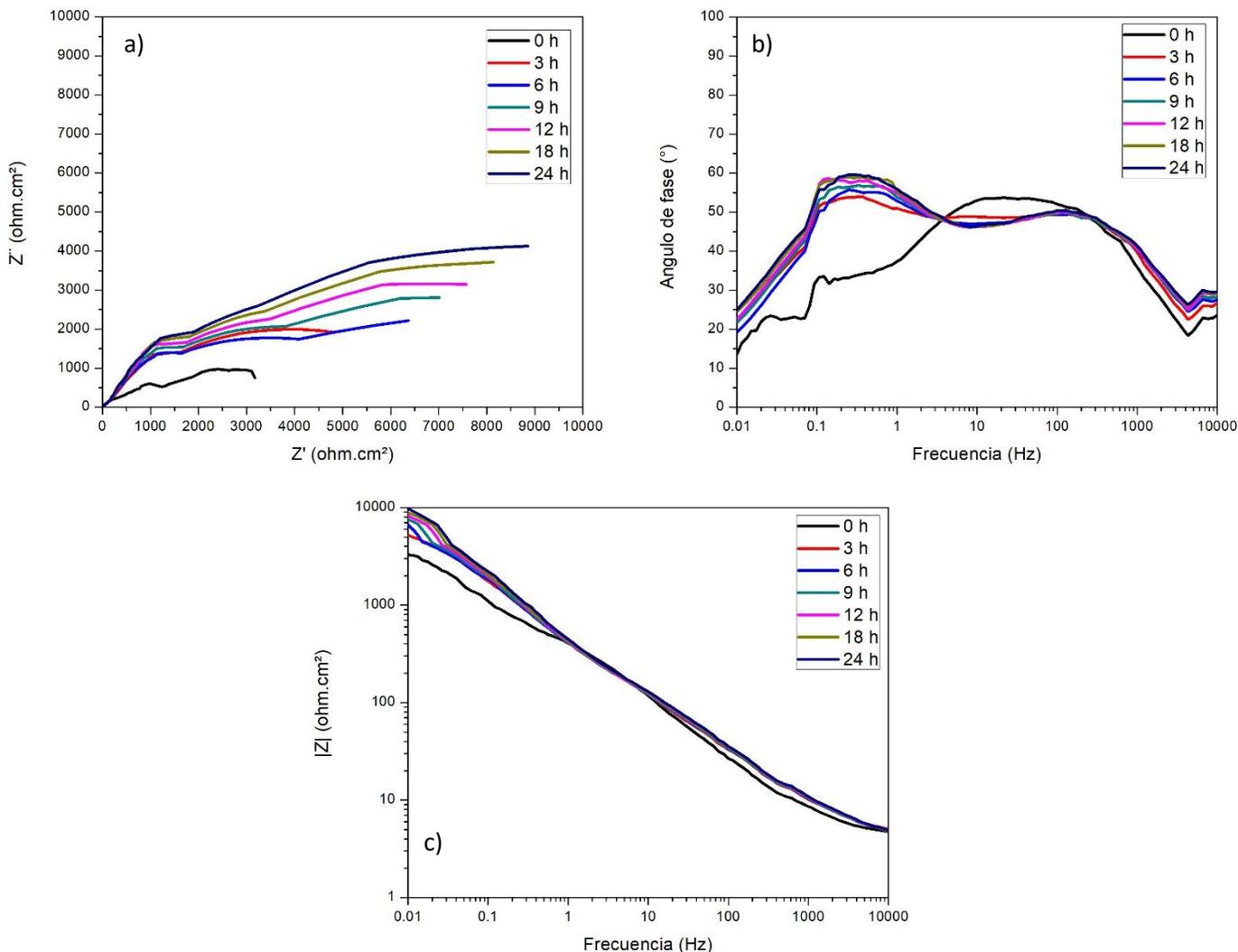


Figura 17 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 10 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 expuesto en un medio de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de inhibidor se muestra en la Figura 18. En diagrama de Nyquist se observa un incremento considerable en el diámetro de los semicírculos con respecto a la concentración de 0 ppm indicando la absorción del surfactante catiónico sobre la superficie metálica, teniendo valores máximos de impedancia cercanos a los 37 000  $\Omega \text{ cm}^2$  para las 9h de prueba, un valor más grande en los valores de impedancia exhibe un mejor rendimiento en la protección de la superficie metálica contra los iones agresivos

del medio (K.R, *et al.*, 2016). Después de este tiempo los valores de los diámetros de los semicírculos empiezan a disminuir considerablemente lo cual puede estar asociado a un adelgazamiento o desprendimiento de la película protectora del inhibidor. Para el diagrama de bode en ángulo de fase se muestra un incremento en los valores de ángulo de fase manteniéndose constante durante un intervalo de frecuencia más amplio en comparación con el blanco con un valor aproximado a los 70° evidenciando la formación de una capa de productos de corrosión protectora. En el diagrama de bode para el módulo de impedancia se puede observar la formación de dos pendientes en baja y mediana frecuencia atribuidas el primer pendiente a la transferencia de carga y la segunda a la formación de productos de corrosión protectores como anteriormente se

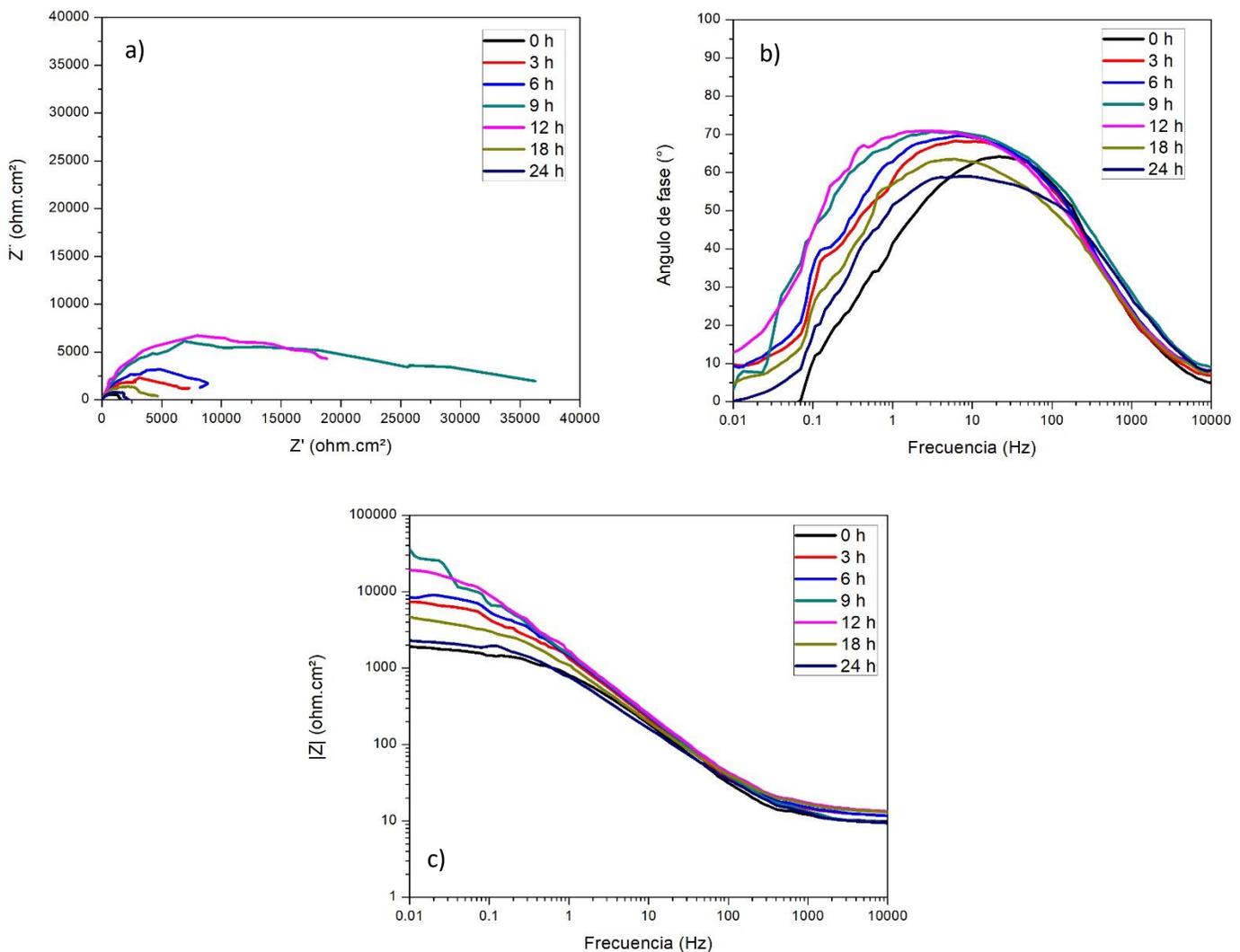


Figura 18 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 19 muestra los diagramas de Nyquist y bode de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 expuesto en un medio de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 50 ppm. En estos diagramas se puede observar la formación de dos semicírculos deprimidos de tipo capacitivo, en el cual el primero está relacionado con la transferencia de carga y el segundo por la formación de una capa de productos de corrosión. Se observa que los valores máximos obtenidos para esta concentración fueron dentro de las primeras 9 horas de exposición teniendo valores máximos de impedancia aproximadas a los 5500  $\Omega$  cm<sup>2</sup> los cuales pasado este tiempo de prueba fueron disminuyendo hasta llegar a los 2000  $\Omega$ .

Se observa también en la gráfica de ángulo de fase valores de 60° que se mantienen estables en un amplio intervalo de frecuencia además de la formación de dos picos, uno alrededor de un valor de frecuencia de 0.1 Hz y otro en valores de frecuencia superiores a 100 Hz. La presencia de dos constantes de tiempo indica la presencia de una capa protectora de productos de inhibidor (Farelas & Ramirez, 2010).

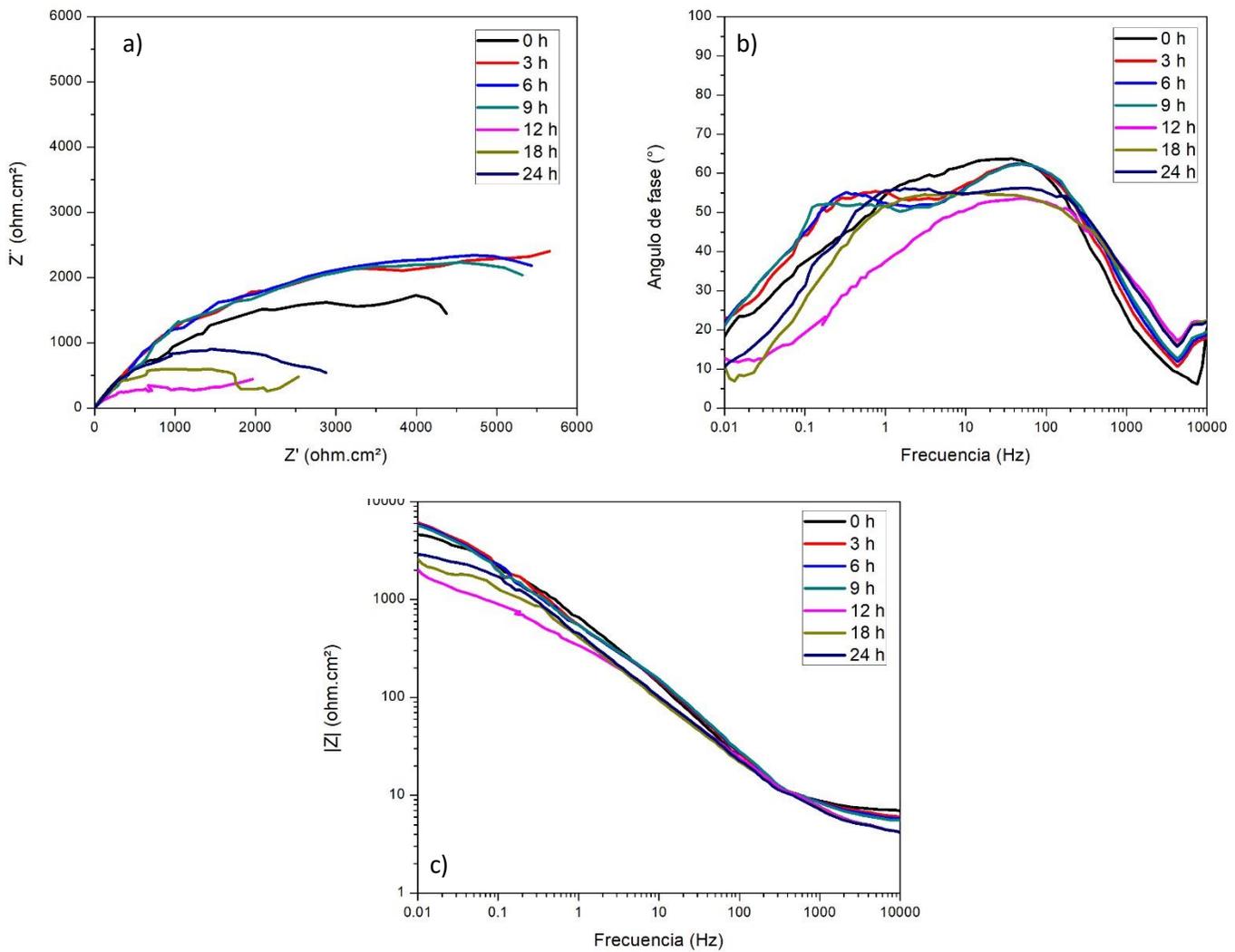


Figura 19 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 50 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 20 muestra los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en un medio corrosivo de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub> a 50°C en presencia de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión en una concentración de 100 ppm. En estos se puede observar un incremento en los valores de impedancia conforme transcurre el tiempo de prueba en los que se obtienen valores máximos de impedancia para las 12 horas de prueba y para después mostrar una ligera

disminución terminando la prueba con valores de  $4200 \Omega \text{ cm}^2$ . También se observa la formación de un semicírculo deprimido de tipo capacitivo seguido de un segundo semicírculo, el primero este asociado a la transferencia de carga y el segundo a la formación de una película de productos del inhibidor.

Se observa que existe un incremento en el ángulo de fase teniendo valores de  $70^\circ$  incrementando así en  $20^\circ$  con relación a los resultados obtenidos para el inicio de la prueba lo cual indica que la película formada por las moléculas del inhibidor tiende a mejorar la eficiencia de inhibición conforme transcurre el tiempo de prueba.

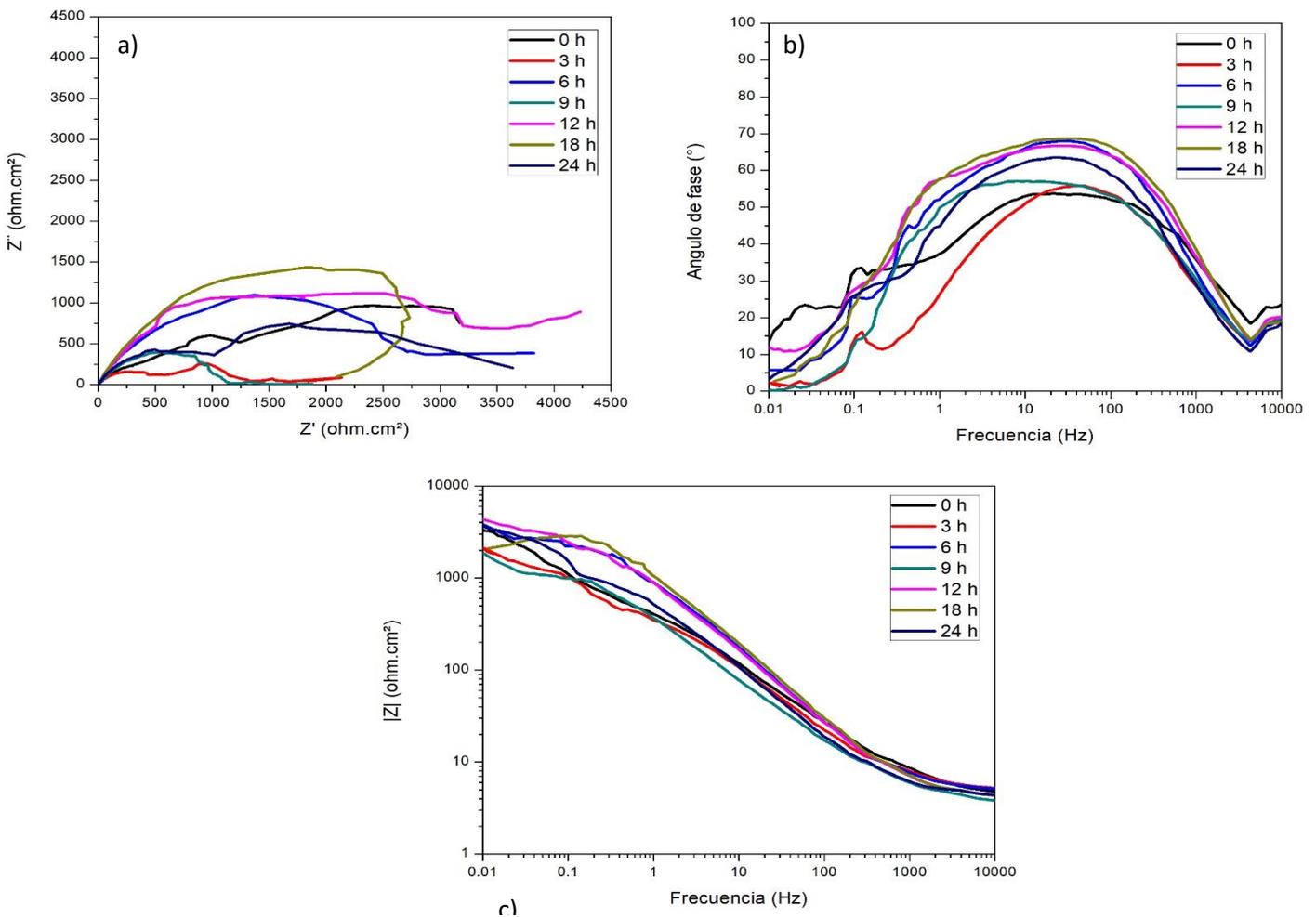


Figura 20 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 100 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 21 muestra los espectros de impedancia electroquímica correspondientes a las diferentes concentraciones de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión en el acero inoxidable LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en un tiempo de inmersión de 24 horas. Se observa que la concentración de 10 ppm es la que obtuvo un mayor valor de impedancia en la prueba de 24 horas. Para la concentración de 25 ppm que fue la que presento mayores valores de impedancia de todas las concentraciones se observa que para las 24 horas sus valores de impedancia disminuyeron lo cual puede estar asociado a una desorción de los productos del inhibidor de la superficie del metal lo cual hace que los valores de impedancia disminuyan. Los gráficos de Nyquist representan los característicos semicírculos deprimidos lo que sugiere que el proceso electroquímico está controlado por transferencia de carga. Este tipo de comportamiento se atribuye comúnmente a la respuesta electroquímica distribuida en frecuencia de una muestra metálica que sufre un ataque corrosivo bajo la influencia de un electrolito ácido (Singh Chauhan, *et al.*, 2020).

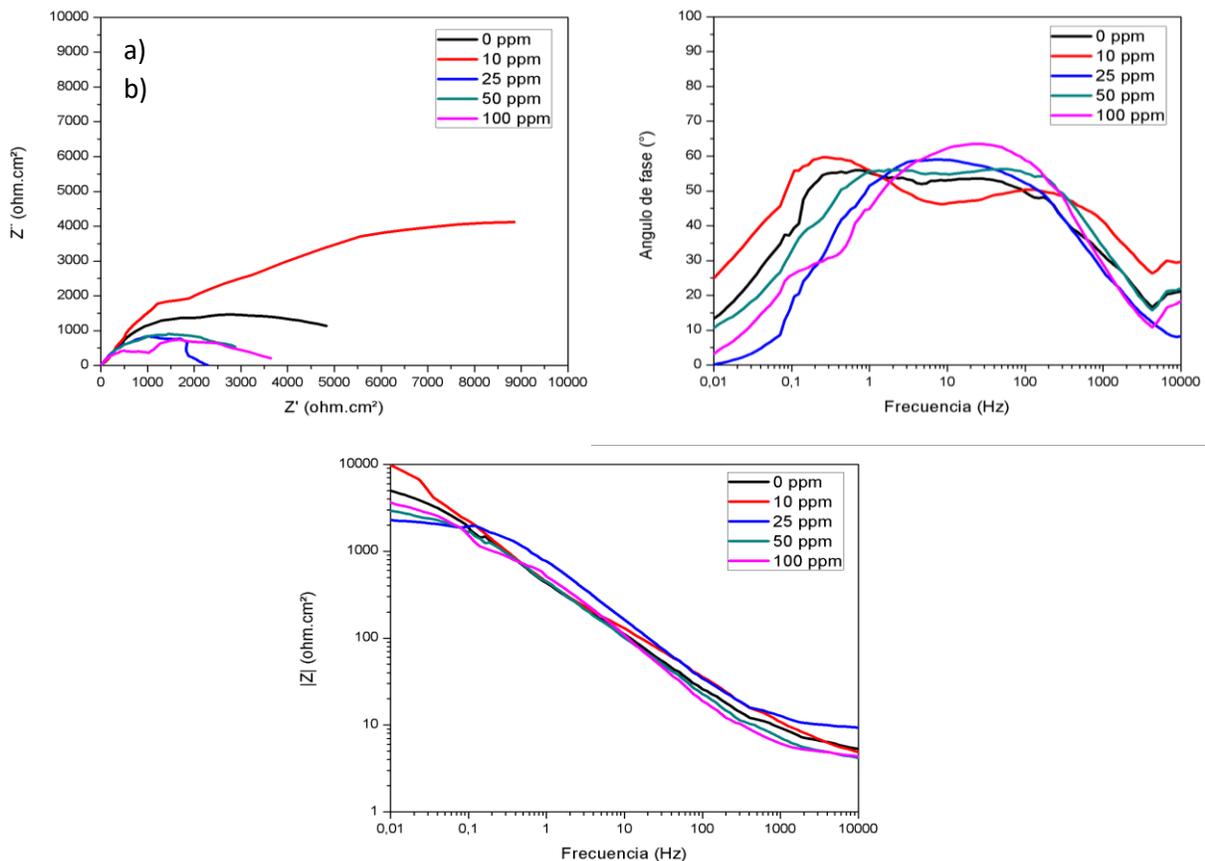


Figura 21 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con diferentes concentraciones de la sal de amonio cuaternaria en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado a) Diagrama Nyquist b) Angulo de fase y c)

La Figura 22 muestra los valores del módulo de impedancia obtenidos para el surfactante catiónico en concentraciones de 0, 10, 25, 50 y 100 ppm como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en un medio de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub>. Para la concentración de 0 ppm se muestran valores que oscilan entre los 2000 y 4 800  $\Omega$  durante las 24 horas de prueba, estos valores bajos del módulo de impedancia obtenidos en esta concentración se deben a la presencia de cloruros de sodio en la solución ya que estos promueven la corrosión del acero al formar complejos que tienden a ser inestables y solubles (Winston Revie & H. Uhlig, 2008). Un comportamiento similar se obtuvo para la concentración de 100 ppm en donde incluso se obtuvieron valores por debajo de los obtenidos para la concentración de 0 ppm pasadas las 10 horas de prueba donde se presentaron los valores más bajos cercanos a los 2000  $\Omega$  para ambas concentraciones. La concentración de 25 ppm fue la que obtuvo mejores resultados teniendo valores máximos de módulo de impedancia de hasta una orden de magnitud por encima de los obtenidos para la concentración de 0 ppm, teniendo un valor máximo de 37 000  $\Omega$  para las 9 horas de prueba, después de este tiempo los valores de módulo de impedancia disminuyeron durante el resto de la prueba llegando a un valor mínimo cercano a los 2000  $\Omega$ . Para la concentración de 50 ppm se muestra un comportamiento estable durante las primeras 9 horas de prueba teniendo valores aproximados a los 6 mil  $\Omega$ , después de este tiempo los valores de módulo de impedancia disminuyen hasta los 2000  $\Omega$  mostrando un ligero incremento durante el resto de la prueba. La concentración de 10 ppm fue la que obtuvo un comportamiento más estable durante las 24 horas de prueba donde los valores del módulo de impedancia mostraron un ligero incremento constante pasadas las 5 horas de prueba teniendo un valor máximo cercano a los 10 000  $\Omega$  al finalizar la prueba.

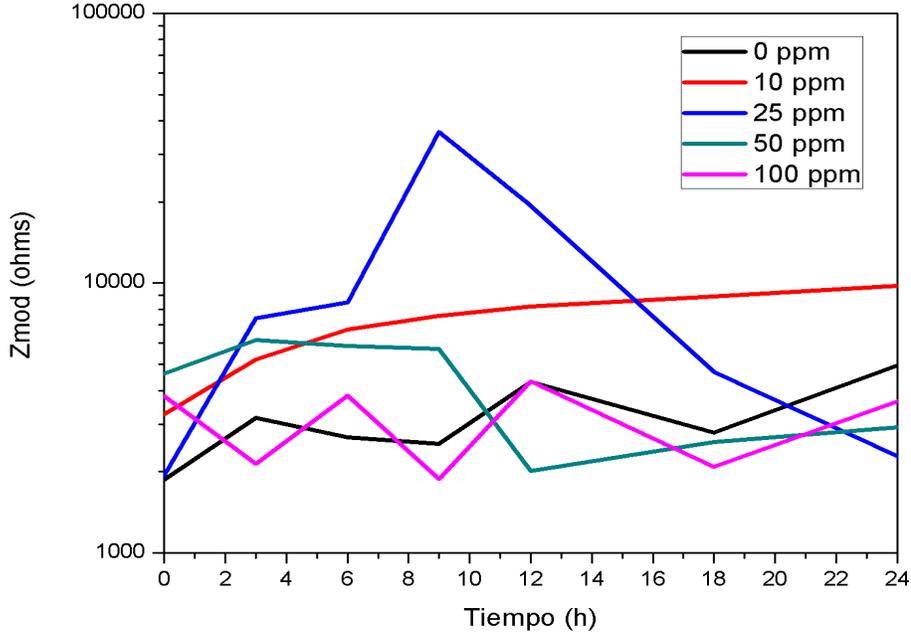


Figura 22 Variación del módulo de impedancia con respecto al tiempo para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones de la sal de amonio cuaternaria

### 4.3 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE CERIO.

#### 4.3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS.

Los resultados de las curvas de polarización para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3,5 % saturada de CO<sub>2</sub> a 50 °C en la ausencia y presencia de las nanopartículas de óxido de cerio como inhibidor de la corrosión en concentraciones de 200, 400 y 800 ppm se muestran en la Figura 23.

Se observa que tanto en ausencia como para las tres concentraciones evaluadas de nanopartículas de óxido de cerio presentan un comportamiento similar en la curva de la rama anódica en el cual se observa un incremento en los valores de densidad de corriente hasta llegar a la zona de pasivación la cual después de mantenerse estable en un intervalo de potencial hasta alcanzar el potencial de picado en el cual la densidad de

corriente se incrementa exponencialmente. La región de pasivación del metal, la cual se mantiene en un intervalo máximo de potencias de 370 mV correspondiente a la concentración de 200 ppm, el cual inicia en un potencial de -653 mV y termina en un potencial de picado de -283 mV. Esto indica que con la presencia de las nanopartículas de óxido de cerio en la capa de conversión se retarda la tendencia a la descomposición anódica de la película pasiva en un medio corrosivo de cloruros (El-Taib Heakal ,*et al.* , 2012).

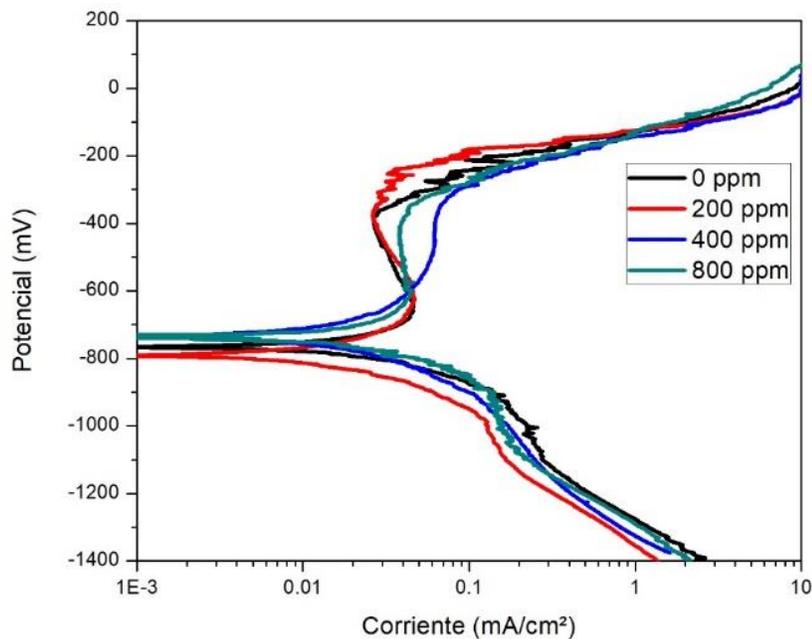


Figura 23 Efecto de la concentración de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C.

La Tabla 6 muestra los datos obtenidos de las curvas de polarización para las nanopartículas de óxido de cerio. En esta se observa que los potenciales de corrosión mostraron un cambio mínimo en sus valores en comparación con el potencial de corrosión obtenido para la concentración de 0 ppm en la que oscilaron entre los -792 y -734 mV, siendo este último el obtenido para la concentración de 800 ppm. Para los potenciales de picado se observa que existe un desplazamiento hacia potenciales más nobles, siendo la concentración de 200 ppm la que obtuvo un valor más grande de -283 mV seguido de la concentración de 400 ppm con un valor de -302 mV. De los resultados obtenidos con respecto a la corriente de corrosión se muestra una disminución con la adición de las nanopartículas en las cuales van desde los 0.08 mA/cm<sup>2</sup> para la concentración de 0 ppm hasta los 0.03 mA/cm<sup>2</sup> para la concentración de 800 ppm. Se observa también que conforme aumento la concentración de las nanopartículas de óxido de cerio aumento también los valores de eficiencia, siendo a la concentración de 800 ppm la que obtuvo la eficiencia más alta con un valor de 62.5%.

Tabla 6 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C.

$C_{NP's}$ (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ mV	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$E$ (%)	$\theta$
0	-766	-381	0.08	110	430	-	-
200	-792	-283	0.06	200	580	25	0.25
400	-735	-302	0.06	240	360	25	0.25
800	-734	-320	0.03	100	410	62.5	0.625

#### 4.3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

La Figura 24 muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización y eficiencia en función del tiempo para el acero inoxidable LDX 2101 a diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de cerio en una solución de NaCl al 3.5 % saturada de CO<sub>2</sub> a 50°C.

En esta se observa que los valores de  $R_p$  en presencia de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> muestran un incremento en sus valores de resistencia a la polarización siendo la

concentración de 800 ppm la cual obtiene los valores aproximados a los 30 000  $\Omega \text{ cm}^2$  los cuales presentan un incremento hasta de un orden de magnitud en comparación con la concentración de 0 ppm, siendo este valor el más alto obtenido para las tres concentraciones evaluadas, el cual pasando las 9 horas de prueba los valores de  $R_p$  empiezan a decrecer hasta llegar a un valor de 10 000  $\Omega \text{ cm}^2$  al finalizar la prueba de 24 horas. Con respecto a las eficiencias obtenidas para las concentraciones de 200, 400 y 800 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se tiene una eficiencia máxima del 96% para la concentración de 800 ppm, seguida de la concentración de 200 ppm con una eficiencia máxima del 88% obtenida en las primeras horas de prueba. Los resultados generalmente asumen que una adición de Ce en una solución corrosiva puede promover la formación de una película protectora e inhibir el proceso de disolución del acero, por lo que el valor de  $R_p$  aumenta debido a la reacción de mejora de la superficie (Lui, *et al.*, 2009).

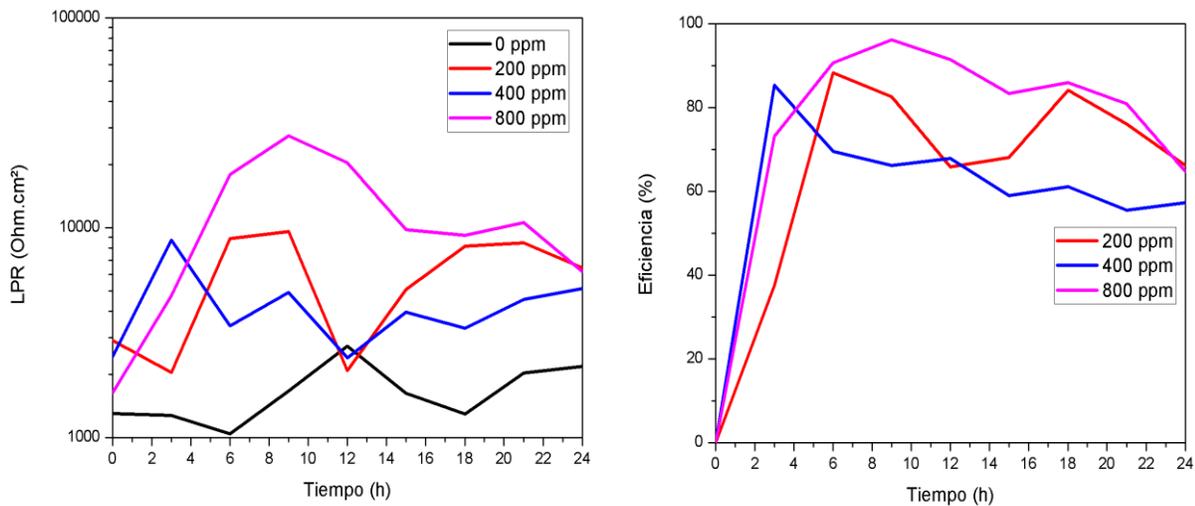


Figura 24 Efecto de la concentración de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  sobre los valores de  $R_p$  y eficiencia del inhibidor del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ .

### 4.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

El potencial de protección contra la corrosión de las nanopartículas de óxido de cerio en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 inmerso en un medio de NaCl al 3.5% en peso saturado con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C fue investigado mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando concentraciones de 200, 400 y 800 ppm de nanopartículas de óxido de cerio.

Para una concentración de 200 ppm de nanopartículas de óxido de cerio se muestran en la Figura 25. En esta se observa que los valores de impedancia aumentan con la adición de las nanopartículas de óxido de cerio en comparación con el blanco teniendo valores máximos de impedancia a las 12 horas de prueba con un valor aproximado de 10 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> y terminando la prueba pasada las 24 horas de prueba con un valor cercano a los 8 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Se muestra que para cada una de las mediciones realizada la formación de dos semicírculos deprimidos a bajas y medianas frecuencias, el primero atribuido al proceso de transferencia de carga y el segundo a la formación de una capa protectora de productos de corrosión o de nanopartículas de óxido de cerio.

El diagrama de bode para el ángulo de fase se observa un incremento en los valores del ángulo de fase pasando de 50° para el blanco a valores cercanos a los 70° a esta concentración para las 9 y 12 horas de prueba manteniéndose estable en un amplio intervalo de frecuencia, este incremento en los valores de ángulo de fase está relacionado a la disminución de la rugosidad de la superficie del metal por efecto de la absorción de las nanopartículas de óxido de cerio sobre la superficie del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.

Se observa que existe un incremento en los valores del módulo de impedancia con un incremento de una orden de magnitud en comparación con el blanco teniendo un valor aproximado a los 10 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las 12 horas de prueba lo cual indica que la película formada por las nanopartículas de óxido de cerio tiende a mejorar la eficiencia de inhibición.

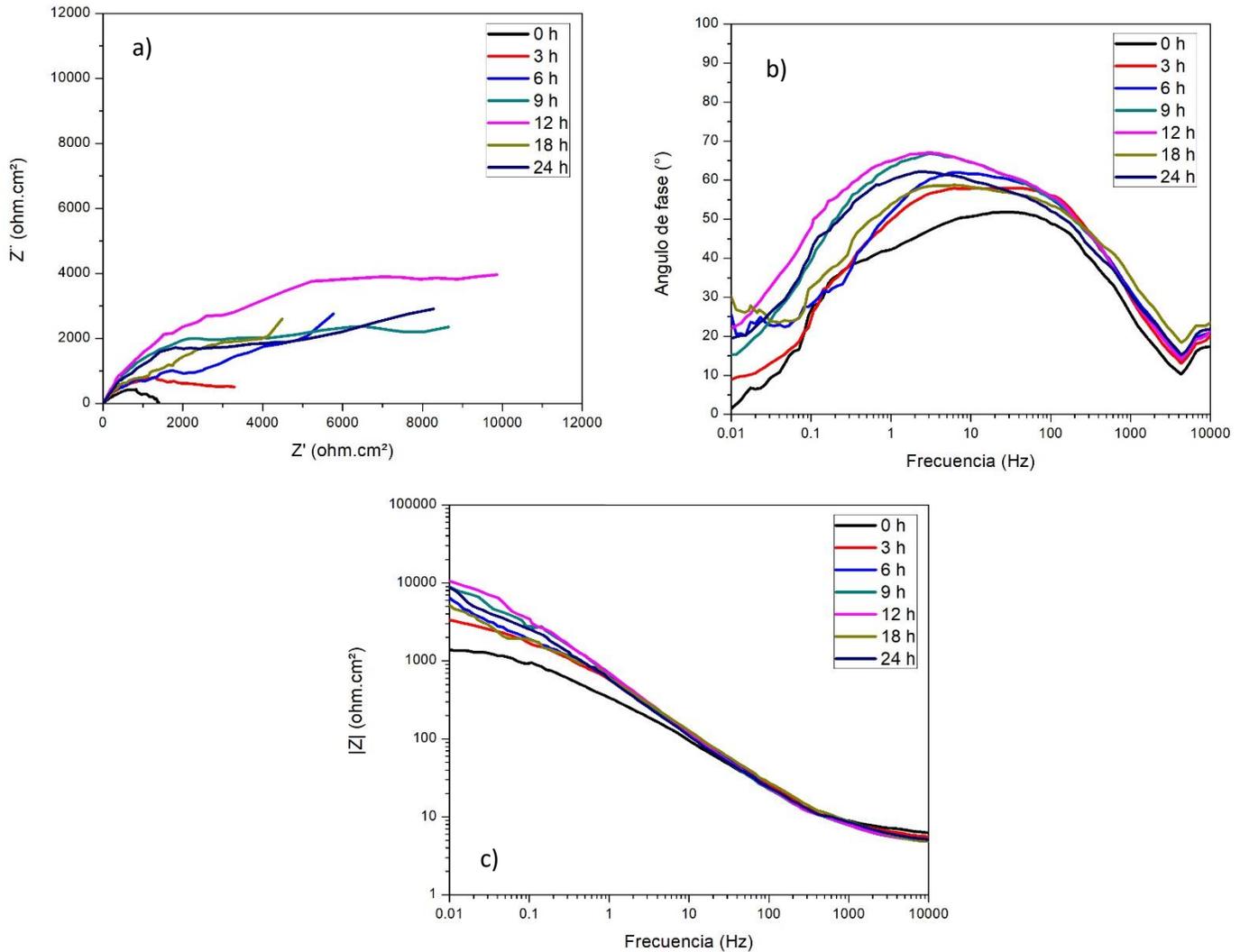


Figura 25 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 26 se representan los diagramas de Nyquist y de bode que muestran el efecto de las nanopartículas de óxido de cerio en una concentración de 400 ppm como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C. El diagrama de Nyquist se observa el aumento de los diámetros de los semicírculos conforme pasa el tiempo de prueba siendo para las 24 horas la que obtuvo valores máximos de impedancia de 6 000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  mejorando la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en comparación con el blanco. También se observa la formación a bajas frecuencias de un semicírculo seguido de un segundo semicírculo los cuales están relacionados con la transferencia de carga y con la formación

de una especie de capa pasiva o de conversión sobre el electrodo del acero inoxidable por las nanopartículas de óxido de cerio (Deflorian , *et al.*, 2011).

En el diagrama de ángulo de fase se puede observar la formación de dos constantes de tiempo, uno alrededor de un valor de frecuencia de 0.1 Hz y el otro en valores de frecuencia superiores a 100 Hz las cuales se mantienen estables en un amplio intervalo de frecuencia cercanos a los 65°. La primera constante de tiempo que se formó en alta frecuencia está relacionado a la formación de productos protectores de las nanopartículas de óxido de cerio o de una pasivación del metal. Para el diagrama de módulo de impedancia para el acero inoxidable muestra un incremento en sus valores pasando de los 1000  $\Omega \text{ cm}^2$  para el inicio de la prueba a los 6 000  $\Omega \text{ cm}^2$  para las 24 horas de prueba, siendo esta ultima el valor máximo obtenido para la concentración de 400 ppm de las nanopartículas de óxido de cerio.

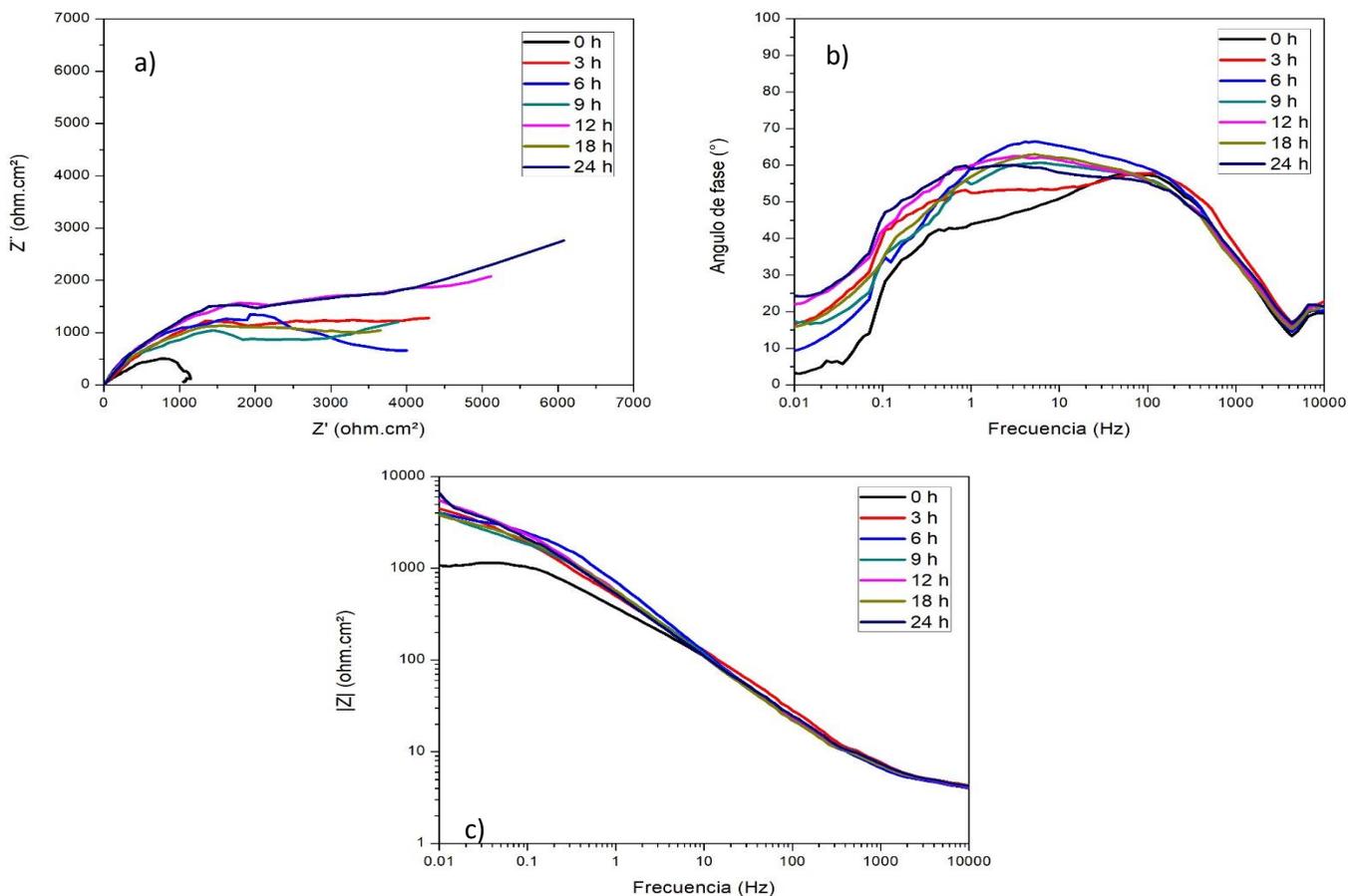


Figura 26 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 27 muestra los espectros de impedancia electroquímica correspondientes a una concentración de 800 ppm de nanopartículas de óxido de cerio como inhibidor de la corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 inmerso en una solución de NaCl al 3.5% saturado con CO<sub>2</sub> a 50°C. En esta Figura se observa que conforme pasa el tiempo de prueba los diámetros de los semicírculos aumentan de manera dramática en comparación con los resultados obtenidos para las concentraciones de 0, 200 y 400 ppm llegando a obtener valores máximos aproximados a los 120 000 Ω cm<sup>2</sup> para las 9 horas de prueba aumentando lo que indica una excelente resistencia a la corrosión del acero inoxidable. También se observa la formación de dos semicírculos a altas y medianas frecuencias en el cual el primero está relacionado por el proceso de transferencia de carga generado entre la solución corrosiva y la capa de productos de corrosión mientras que el segundo semicírculo es referente al proceso que se lleva a cabo sobre la superficie de los productos de corrosión protectores o de las nanopartículas de óxido de cerio que se encuentran en la superficie del metal

Para los diagramas de Bode en ángulo de fase se muestra un aumento en los valores obtenidos pasando de 50° para el inicio de la prueba a valores cercanos a los 80° para las demás horas de prueba además de presentar la formación de dos constantes de tiempo a 0.1 y 100 Hz respectivamente. Este comportamiento es debido a que las nanopartículas de óxido de cerio se depositan en la superficie del acero inoxidable disminuyendo así la rugosidad y por ende fortaleciendo la resistencia a la corrosión del acero inoxidable (Zhang, *et al.*, 2023).

En principio, parece que la presencia de las partículas de nanopartículas de óxido de cerio inhibe los procesos de corrosión, probablemente formando o induciendo la formación de una capa pasiva o de conversión sobre el acero. La razón de este comportamiento particular todavía está bajo investigación, pero se cree que está relacionada con la capacidad de cambiar el estado de oxidación de Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup> en función de las condiciones de oxidación/reducción (Fedel, *et al.*, 2014).

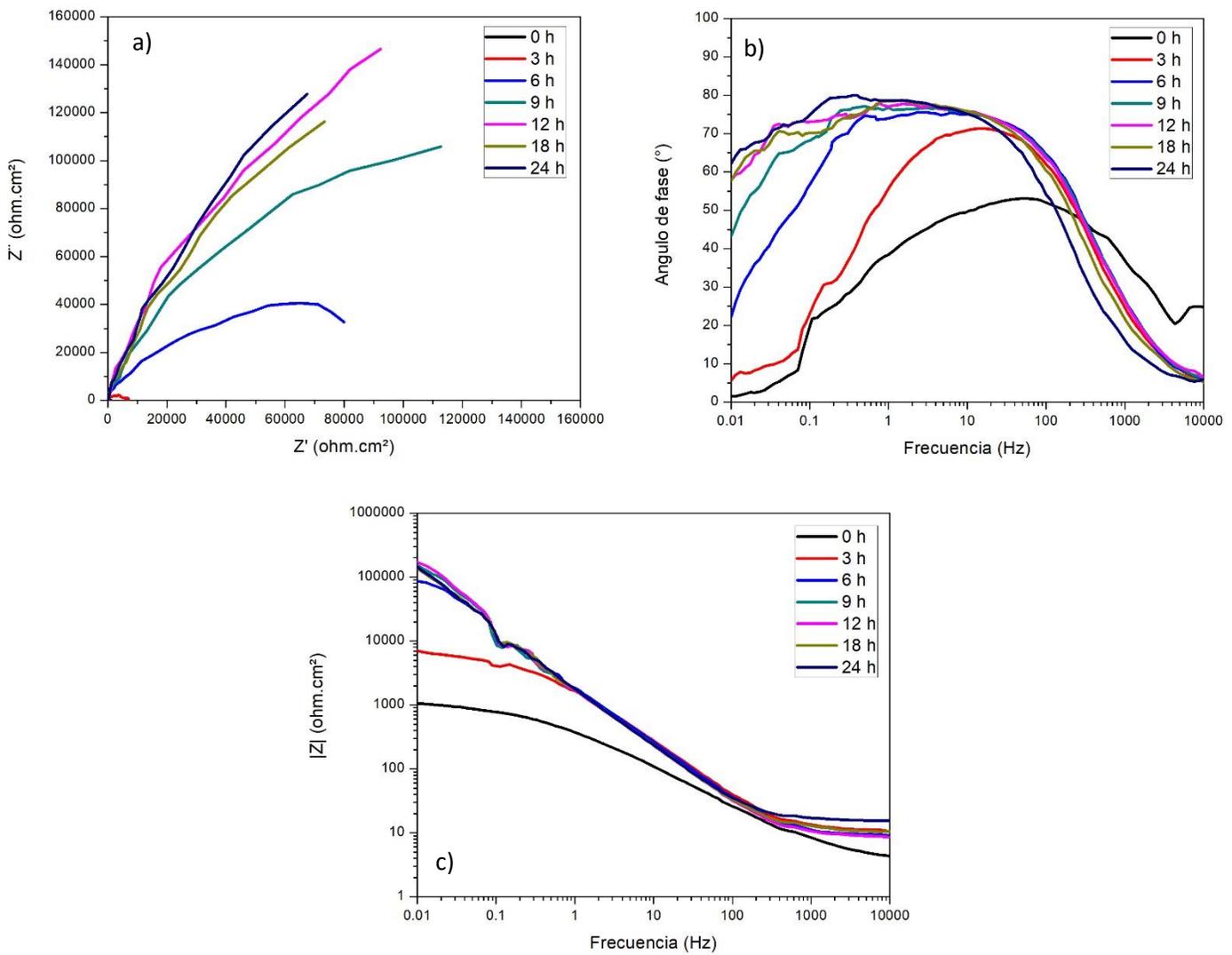


Figura 27 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

En la Figura 28 se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C con diferentes concentraciones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> como inhibidor de la corrosión a 24 horas de prueba.

Se observa que independientemente de la concentración de las nanopartículas de óxido de cerio los datos muestran la formación de dos semicírculos a altas y medianas frecuencias lo que indica que el mecanismo de corrosión permaneció sin cambio con la

presencia de las nanopartículas de óxido de cerio en cualquier cualquiera de las 3 concentraciones evaluadas. El diámetro de los semicírculos aumenta conforme aumenta la concentración de las nanopartículas de óxido de cerio alcanzando su valor máximo de impedancia para la concentración de 800 ppm teniendo un valor de  $70\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  en donde la densidad de corriente de corrosión disminuye.

El diagrama de ángulo de fase muestra la formación de dos picos o dos constantes de tiempo que corresponden a la doble capa electroquímica y a la película formada por las nanopartículas de óxido de cerio o de productos de corrosión protectores del acero. El ángulo de fase alcanzo su valor máximo para concentración de 800 ppm de nanopartículas de óxido de cerio teniendo un valor de  $80^\circ$  mostrando un aumento en comparación con las demás concentraciones esto debido a una disminución en la rugosidad de la superficie del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.

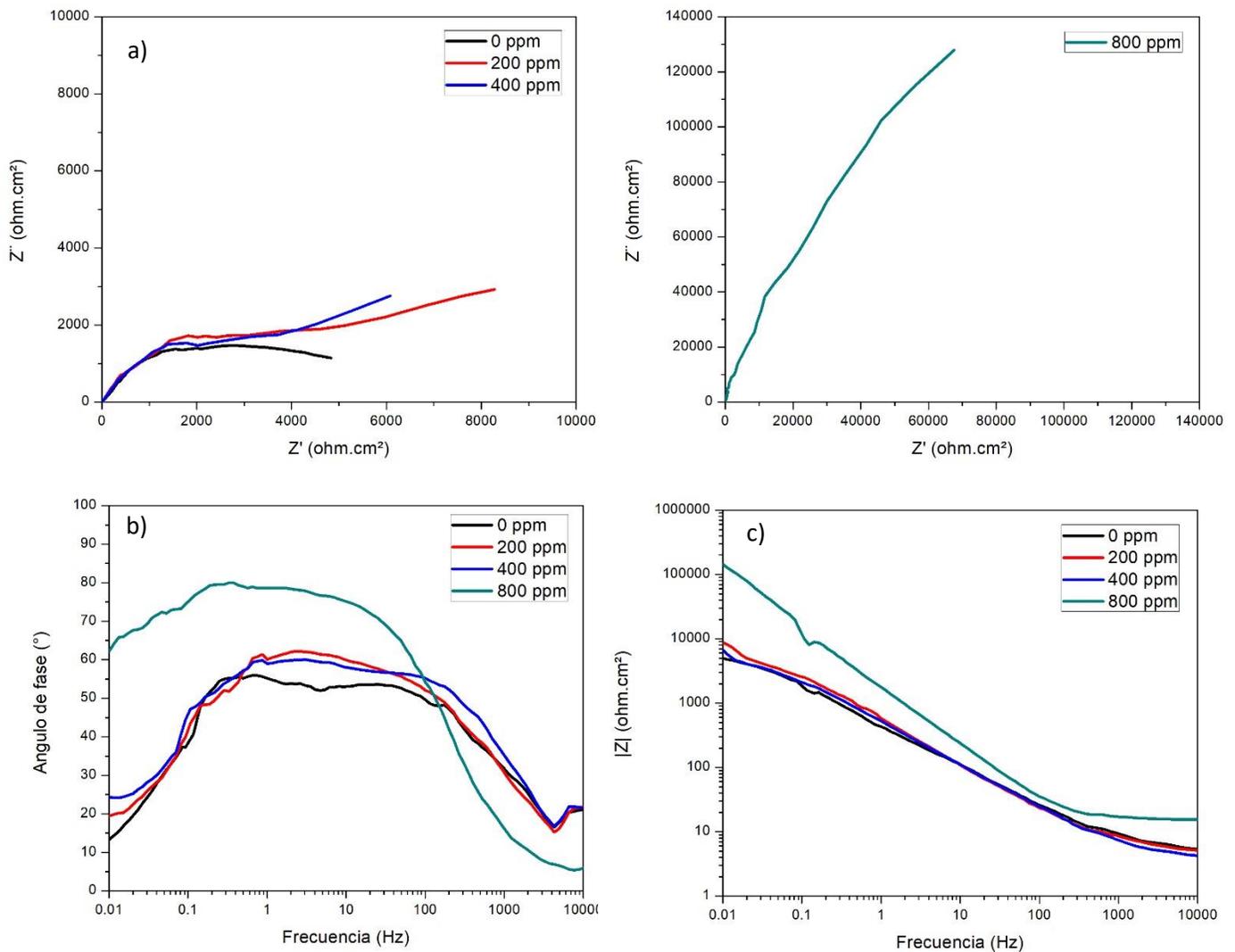


Figura 28 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 29 muestra la evolución de los valores de módulo de impedancia frente al tiempo de exposición del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en salmuera saturada con CO<sub>2</sub> con concentraciones, 0, 200, 400 y 800 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> como inhibidor de la corrosión. Para la concentración de 0 ppm se observa un comportamiento casi estable con respecto al tiempo con valores máximos aproximados a los 5 000 Ω. Un comportamiento similar se obtuvo para la concentración de 400 ppm en donde se valores del módulo de impedancia presentaron un ligero incremento en comparación con la concentración de 0 ppm teniendo valores cercanos a los 7 000 Ω. Para la concentración

de 200 ppm se observa un incremento en los valores de módulo de impedancia teniendo un valor máximo cercano a los 11 000  $\Omega$  para las 12 horas de prueba, pasado este tiempo los valores disminuyen hasta los 5 300  $\Omega$ . La concentración de 800 ppm de nanopartículas de óxido de cerio mostro valores de módulo de impedancia altos además de tener una notable estabilidad en los resultados obtenidos en comparación con las demás concentraciones teniendo un incremento de hasta dos órdenes de magnitud en comparación con la concentración de 0 ppm, presentando un incremento de manera exponencial de los valores de módulo de impedancia pasando de los 1 000  $\Omega$  para la primera prueba hasta los 150 000  $\Omega$  para las 8 horas de prueba, pasado este tiempo los valores de módulo de impedancia se mantuvieron estables para el resto de la prueba de 24 horas. Este comportamiento parece indicar que se necesita la presencia de una cierta cantidad de nanopartículas de óxido de cerio para mantener valores altos del módulo de impedancia durante el tiempo de exposición. Los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica sugieren la formación de una especie de capa pasiva o de conversión en los electrodos del acero por parte de las nanopartículas de óxido de cerio lo cual ha llevado al aumento de los valores de impedancia y a una estabilidad acompañada de un ennoblecimiento del potencial (Andreatta, *et al.*, 2012).

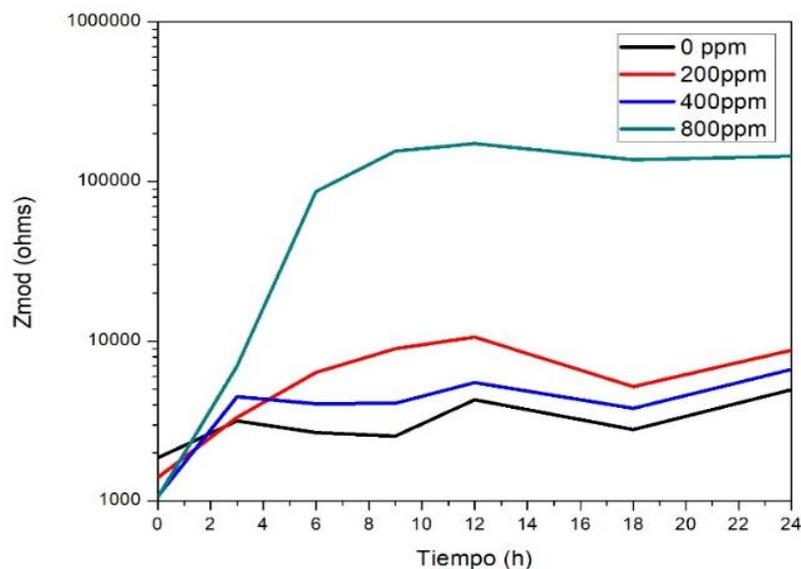


Figura 29 Diagrama de módulo de impedancia para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con diferentes concentraciones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

#### 4.4 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL COMPUESTO ORGÁNICO HIBRIDO DE LA SAL DE AMONIO CUATERNARIA CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO.

Para la realización de las técnicas electroquímicas se utilizó una concentración del 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria en conjunto con las tres concentraciones de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> para formar tres compuestos orgánicos híbridos, los cuales son los siguientes:

- 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 200 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>
- 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 400 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>
- 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 800 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>

##### 4.4.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.

Los resultados obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas del acero inoxidable tipo duple LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en presencia de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria con CeO<sub>2</sub> en sus tres concentraciones se muestran en la Figura 30.

En esta se observa un comportamiento similar en las tres concentraciones las cuales en la rama anódica se ve un incremento de la densidad de corriente hasta llegar a la zona de pasivación la cual se mantiene estable hasta llegar al potencial de picadura para después exista un incremento en la densidad de corriente debido a la ruptura de la capa pasiva. Se muestra un notorio desplazamiento hacia potenciales más nobles de los tres compuestos orgánicos en comparación con los resultados obtenidos para el blanco. Las tres concentraciones del compuesto orgánico híbrido mantuvieron en un amplio intervalo de potencial la zona de pasivación teniendo valores que oscilan a los 350 mV para los tres casos esto debido a que las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> tienen una muy alta afinidad con el oxígeno y pueden precipitar junto con los productos de corrosión dando lugar a la formación de una capa protectora más estable. Para la rama catódica se muestra una disminución en la densidad de corriente esto debido a que los iones de cerio pueden

precipitar en los sitios catódicos dificultando las reacciones catódicas disminuyendo así la actividad corrosiva (Montenor, *et al.*, 2009).

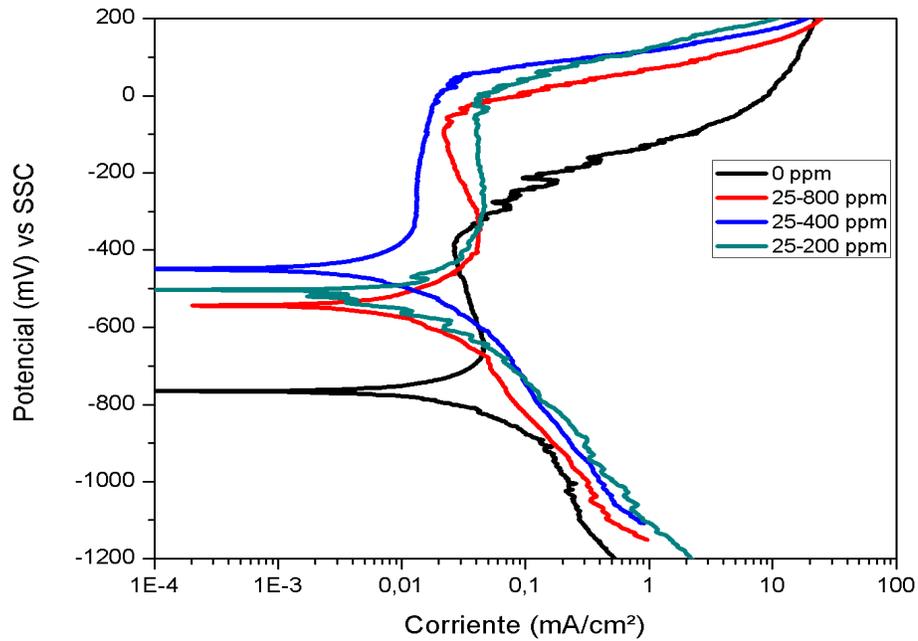


Figura 30 Efecto de la concentración de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  en una sal de amonio cuaternaria a 25 ppm sobre las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$

En la Tabla 7 se muestran los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para los tres compuestos orgánicos híbridos. En esta se puede observar que los potenciales de corrosión para los tres compuestos se desplazan hacia potenciales más nobles, teniendo una diferencia de 315 mV con comparación con el blanco siendo este valor el obtenido para la concentración de 25-400 ppm. Se observa también una disminución en los valores de densidad de corriente de corrosión pasando de los 0.08  $\text{mA}/\text{cm}^2$  para el blanco hasta 0.01  $\text{mA}/\text{cm}^2$  para las concentraciones de 25-400 y 25-800 ppm logrando así tener una eficiencia del 87.5% para ambas concentraciones. Para los potenciales de picado se muestran valores máximos que oscilan entre los -10 mV para las concentraciones 25-200 y 25-400 ppm del compuesto orgánico híbrido.

Tabla 7 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para el compuesto orgánico híbrido en diferentes concentraciones en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C.

$C_{inh-NP's}$ (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ mV	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	IE (%)	$\theta$
0	-765	-380	0.08	120	480	-	-
25-200	-501	-12	0.04	180	460	50	0.5
25-400	-450	-10	0.01	110	370	87.5	0.875
25-800	-543	-87	0.01	220	300	87.5	0.875

#### 4.4.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

La Figura 31 muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización y eficiencia en función del tiempo para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con los tres compuestos orgánicos híbridos. Para los valores de  $R_p$  en presencia de inhibidor con diferentes concentraciones de nanopartículas se muestra un incremento en su valor siendo la concentración de 800 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> la cual obtiene los valores más altos de dos órdenes de magnitud llegando a tener una eficiencia 99.4% y manteniendo una eficiencia por arriba del 98% durante las 24 horas de prueba, este incremento es asociado a la sinergia que existe entre el inhibidor y las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> aumentando la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. Comportamiento similar se obtuvo para el compuesto orgánico híbrido con una concentración de 25-400 ppm en cual obtuvo eficiencias máximas de 99.2% manteniéndose estables las 24 horas de prueba además se presentar un incremento en los valores de  $R_p$  de hasta dos órdenes de magnitud con respecto al blanco teniendo valores cercanos a los 200 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Estos resultados en comparación con las eficiencias obtenidas para el inhibidor a 25 ppm sin nanopartículas, se observó una estabilidad en las eficiencias ya que de los resultados obtenidos del inhibidor en una concentración de 25 ppm las eficiencias oscilaron entre 74% al 98% y en combinación con las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> los resultados mostraron una estabilidad en la cual la eficiencia oscilo 96% al 99.4% durante las 24 horas de prueba esto debido a que la presencia de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dentro de la solución dan una estabilidad a largo

plazo en la superficie del acero de tal manera que los procesos de corrosión se retrasaran (Fedel , *et al.*, 2014).

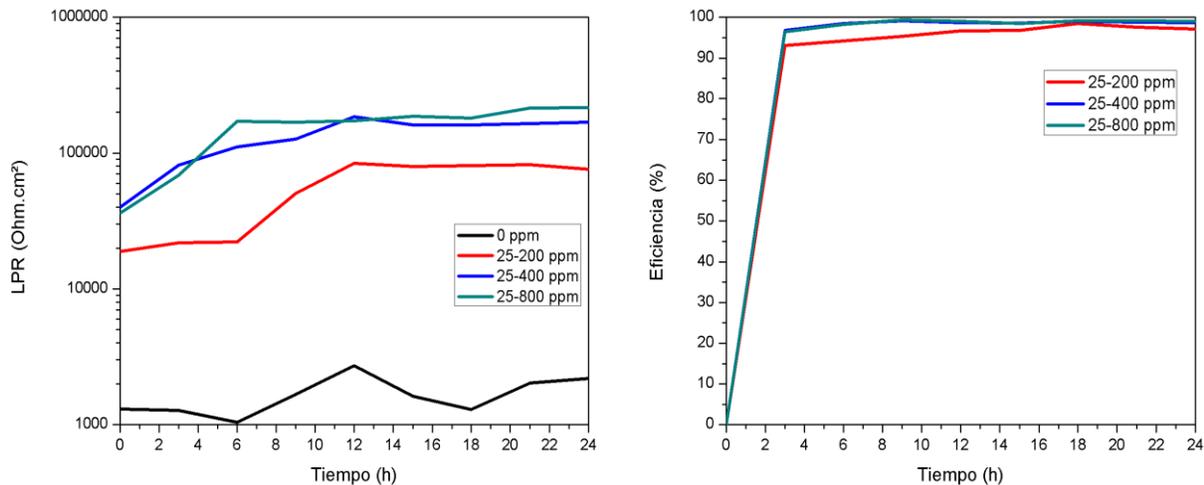


Figura 31 Efecto de la concentración de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en una sal de amonio cuaternaria a 25 ppm sobre los valores de Rp y eficiencia del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C.

#### 4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA.

En la Figura 32 se observa los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en presencia del compuesto orgánico híbrido con concentración de 25 ppm de inhibidor y 200 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. En esta se aprecia que existe un incremento en los valores de impedancia con respecto al tiempo, teniendo valores máximos de impedancia a 18 horas de prueba con un valor cercanos a los 45 000 Ω cm<sup>2</sup>. También se observa la formación de un semicírculo deprimido de tipo capacitivo seguido de un segundo semicírculo esto debido a que la oxidación del acero inoxidable da lugar a la formación de semicírculo capacitivo en alta frecuencia que indica un proceso controlado por la transferencia de carga, mientras que la formación de una película de productos de corrosión da lugar a un bucle observado a baja frecuencia (Huang , *et al.*, 2017).

Se observa que existe un incremento en el Angulo de fase con respecto al blanco lo cual indica que la película formada por las moléculas del inhibidor-nanopartículas de CeO<sub>2</sub> tiende a mejorar la eficiencia de inhibición. Se observa también en la gráfica de Angulo de fase la formación de dos picos, uno alrededor de un valor de frecuencia de 0.1 Hz y otro en valores de frecuencia superiores a 100 Hz, lo que indica la presencia de una capa protectora de productos de inhibidor. En el diagrama de bode para el módulo de impedancia se puede observar la formación de dos pendientes lo cual indica la presencia de dos constantes de tiempo. También se observa un incremento en los valores del módulo de impedancia con respecto al tiempo, teniendo valores máximos para las 12, 18 y 24 horas de prueba.

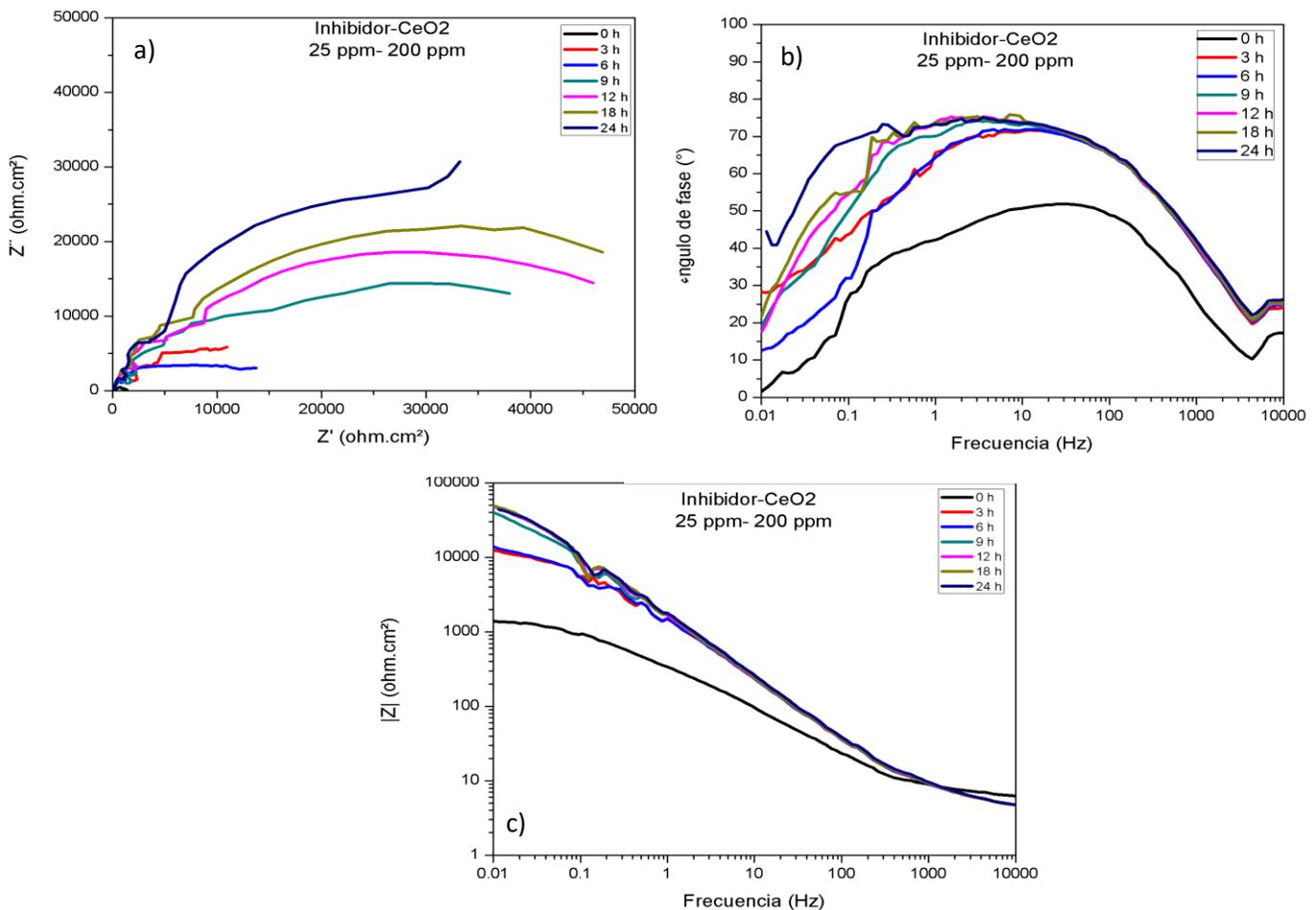


Figura 32 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 200 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

En la Figura 33 se observa los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en presencia del compuesto orgánico híbrido con concentración de 25 ppm de inhibidor y 400 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. En esta se muestra un incremento en los valores de impedancia con respecto al tiempo, teniendo valores máximos de impedancia a 18 horas de prueba manteniendo una estabilidad con los valores de impedancia pasadas las 6 horas de pruebas teniendo valores máximos cercanos a los 100 000 Ω cm<sup>2</sup>. También se puede observar la formación de un semicírculo deprimido de tipo capacitivo seguido de un segundo semicírculo, el primero este asociado a la transferencia de carga y el segundo a la formación de una película de productos corrosión protectores.

El diagrama de bode en ángulo de fase se observa que existe un incremento en los valores ángulo de fase teniendo valores de 80° además de mostrar una estabilidad en sus valores en un amplio intervalo de frecuencia con respecto al blanco que tuvo valores de ángulo de fase cercanos a los 50°, lo cual indica que la película formada por las moléculas del inhibidor-nanopartículas de CeO<sub>2</sub> tiende a mejorar la eficiencia de inhibición mostrando una estabilidad en los valores con respecto a la concentración de 200 ppm de nanopartículas con inhibidor.

El comportamiento protector de la película formada por las moléculas del inhibidor y de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> son evidentes en el diagrama de bode para el módulo de impedancia donde se muestra una marcada pendiente en todo el rango de frecuencias lo que está relacionado a la baja movilidad de los iones corrosivos a través de la capa en comparación con la película anódica del blanco (Balaraju, *et al.*, 2011).

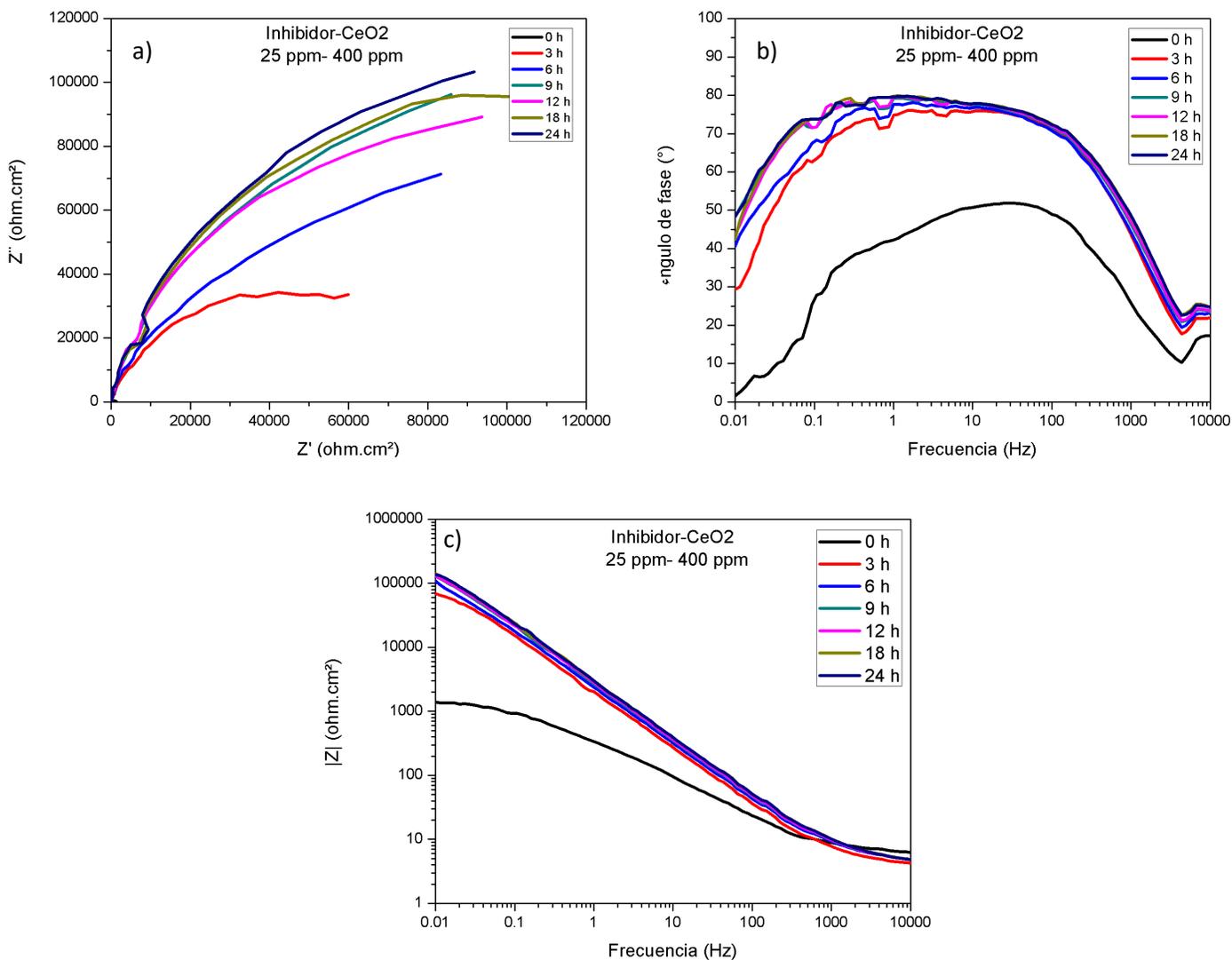


Figura 33 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 400 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

En la Figura 34 se observa los diagramas de Nyquist y de bode para el compuesto orgánico híbrido con una concentración de 25 ppm de inhibidor y 800 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable LDX 2101 en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. En esta se puede observar un incremento en los valores de impedancia con forme pasa el tiempo de prueba al tiempo llegando a un valor máximos de impedancia de 100 000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  a 18 horas de prueba.

Para la gráfica de bode en ángulo de fase se observa que existe un incremento en el valor del ángulo, el cual se mantiene constante en un amplio intervalo de frecuencias, con respecto al blanco pasando de los 50 a los 80° lo cual indica que la película formada por las moléculas del inhibidor-nanopartículas de CeO<sub>2</sub> tiende a mejorar la eficiencia de inhibición además de disminuir la rugosidad de la superficie. También se observa la formación de dos constantes de tiempo a bajas y medianas frecuencias lo que indica la presencia de una capa protectora de productos de inhibidor.

En el diagrama de bode para el módulo de impedancia se puede observar la formación de dos pendientes correspondientes a la formación de dos semicírculos en el que el primero se le atribuye a la transferencia de carga y el segundo a la formación de productos protectores. También se observa un incremento en los valores del módulo de impedancia con respecto al tiempo, teniendo valores máximos para las 18 horas de prueba.

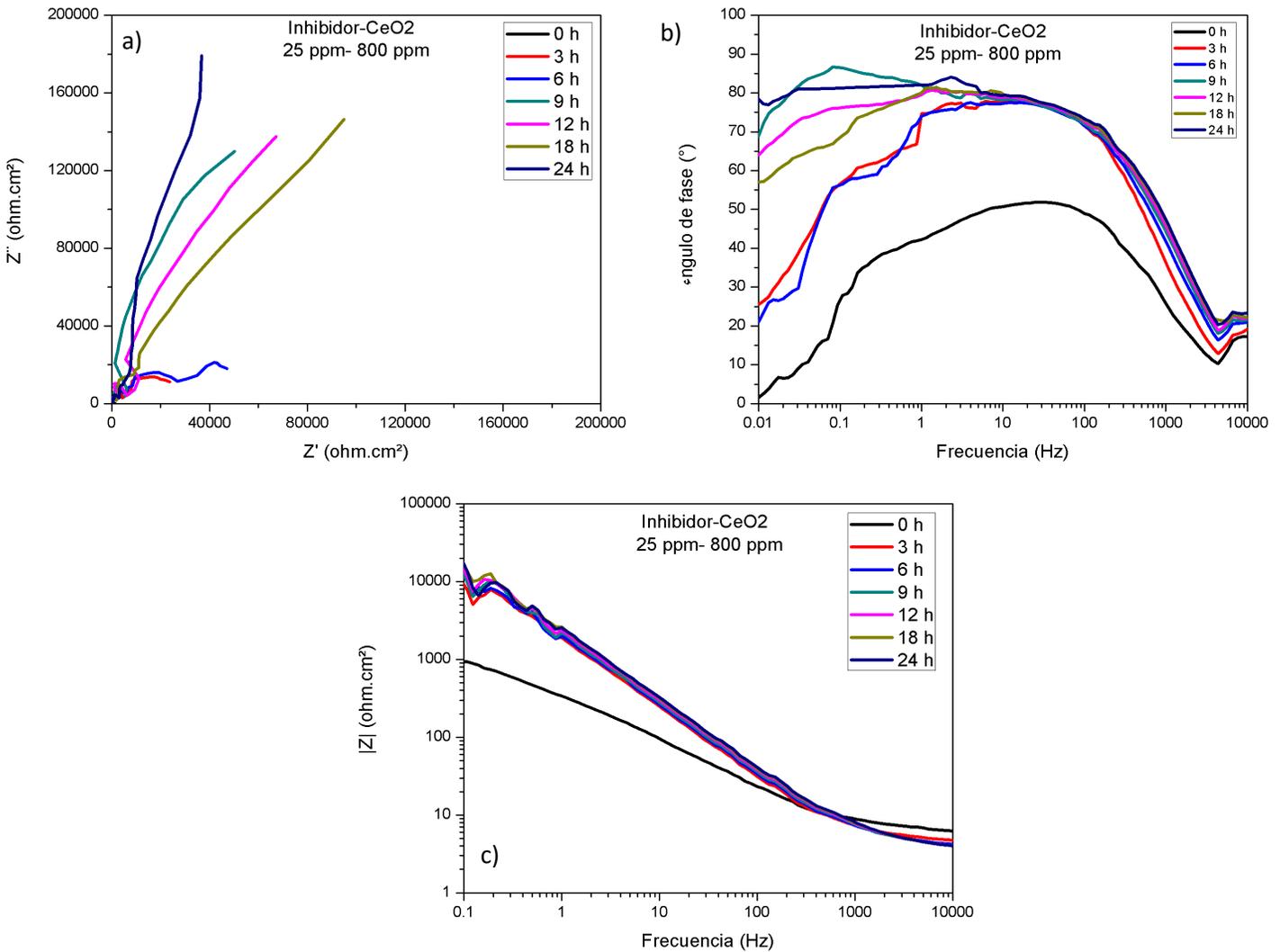


Figura 34 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y 800 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 35 muestra los espectros de impedancia correspondientes a los tres compuestos orgánicos híbridos utilizados como inhibidores de la corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con un tiempo de inmersión de 24 horas. Se observa que el compuesto orgánico híbrido con una concentración 25-800 ppm de inhibidor con nanopartículas de óxido de cerio es la que obtuvo un valor aproximado a los 200 000  $\Omega\text{ cm}^2$  para las 24 horas de prueba para el módulo de impedancia. Valores similares fueron obtenidos para la

concentración de 25-400 ppm. En todas concentraciones del compuesto orgánico híbrido el proceso electroquímico está controlado por la transferencia de carga.

Para el diagrama en ángulo de fase se observa que existe un incremento en los valores del ángulo los cuales están cercanos a los  $80^\circ$  manteniéndose estables en un amplio intervalo de frecuencia lo cual puede estar atribuido a que la película formada por las nanopartículas tiende a mejorar la eficiencia de inhibición cuando se trabaja con los compuestos orgánicos híbridos en concentraciones de 25-800 y 25-400 ppm. También se observa en la gráfica de ángulo de fase la formación de dos picos, uno alrededor de un valor de frecuencia de 0.1 Hz y otro en valores de frecuencia superiores a 100 Hz, lo que indica la presencia de una capa protectora de productos de inhibidor.

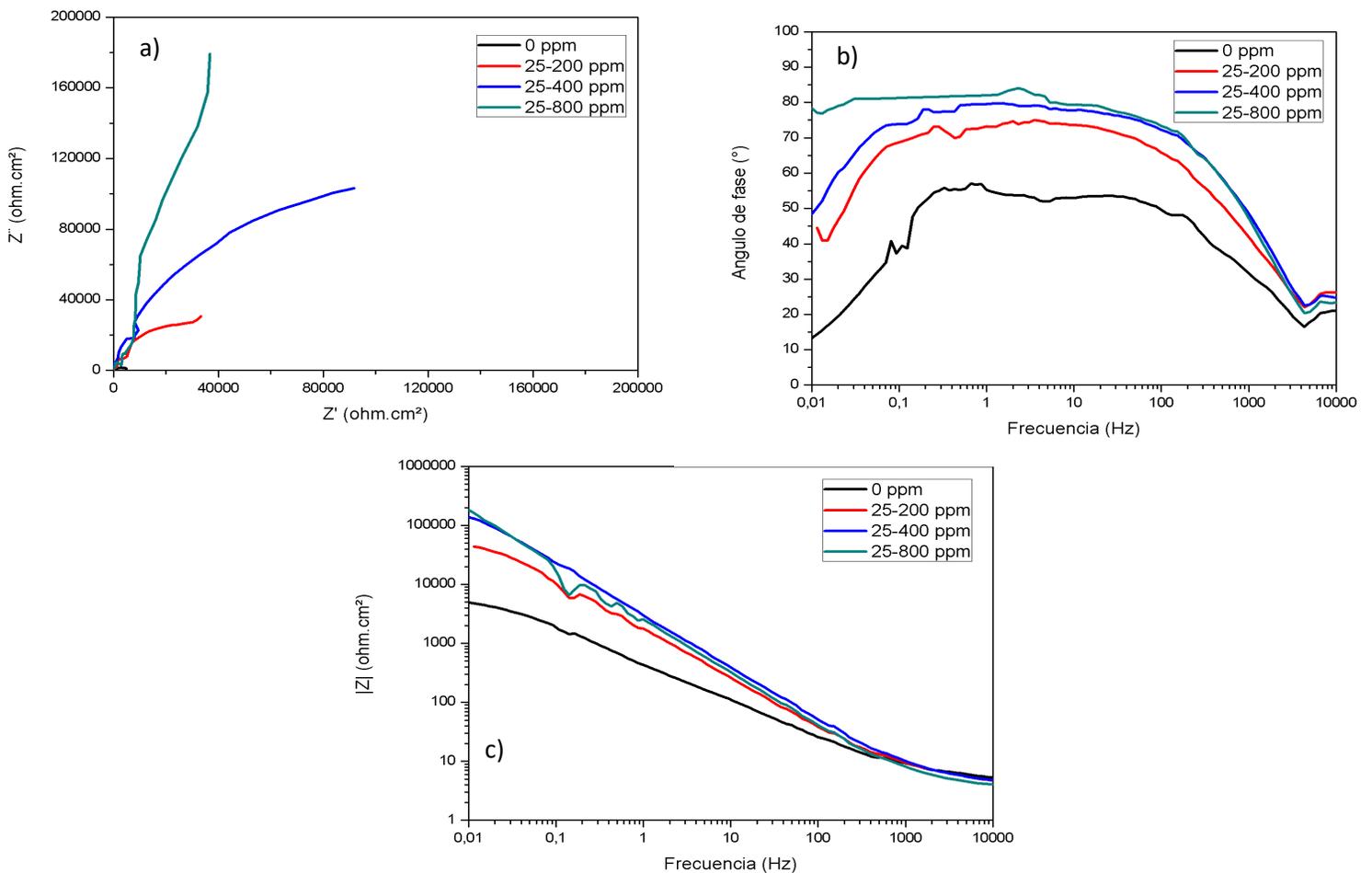


Figura 35 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C usando 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y varias concentraciones de CeO<sub>2</sub> en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

## 4.5 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RECOCIDO Y TEMPLADO.

### 4.5.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.

La Figura 36 se muestran las diferentes curvas de polarización para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico en una solución de NaCl 3.5% con CO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de cerio.

Las curvas de polarización para las concentraciones de 200 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 36b. En estas se observan que para el acero inoxidable de llegada tiene un potencial de corrosión de -790 mV mostrando una zona pasiva estable con una amplitud de 300 mV aproximadamente reduciendo la corriente anódica. Para el tratamiento térmico de recocido y templado se observa un comportamiento similar en ambos casos en donde los potenciales de corrosión se desplazan hacia potenciales más nobles teniendo valores de -550 mV, teniendo un desplazamiento de 240 mV con respecto al acero inoxidable de llegada. También se observa la formación de una zona pasiva iniciando en potenciales cercanos a los -450 mV para el tratamiento de recocido y de -350 mV para el templado terminando en un valor de potencial de picadura de -200mV y -100mV respectivamente mostrando una amplitud en la zona pasiva cercana a los 250 mV para ambos tratamientos. Un comportamiento similar fue presentado para la concentración de 800 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> como se muestra en la Figura 36c.

La Figura 36b muestra las curvas de polarización para la concentración de 400 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> con tratamiento térmico de templado en la cual se observa un comportamiento activo-pasivo en el cual el valor del potencial de corrosión se desplaza 270 mV hacia potenciales más nobles en comparación con el acero inoxidable de llegada y un desplazamiento de 70 mV hacia potenciales más nobles respecto al tratamiento térmico de recocido. En los tres casos se observa una disminución en los valores de la corriente anódica dando así la formación de la zona pasiva la cual es más estable y con una mayor amplitud iniciando en potenciales cercanos a los -400 mV y terminando en un potencial de picado de -60mV para el acero inoxidable con tratamiento térmico de templado.

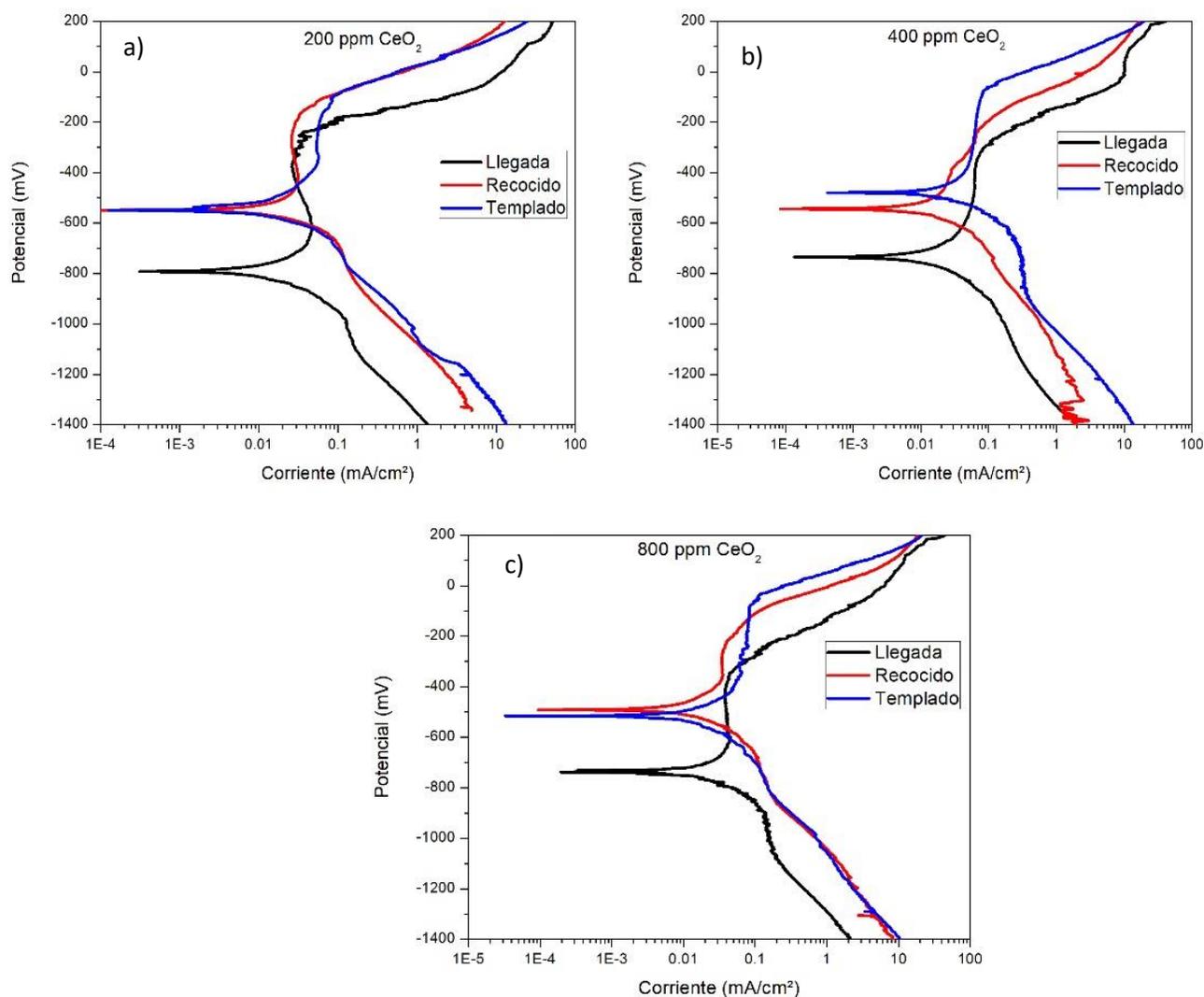


Figura 36 Efecto de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y tratamiento térmico en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 en una solución de  $\text{NaCl}$  al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$

La Tabla 8 muestra los parámetros electroquímicos que se obtuvieron de las curvas de polarización potenciodinámicas para el acero inoxidable LDX 2101 con y sin tratamiento térmico en presencia de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  en el medio corrosivo. Para una concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se observa un desplazamiento del potencial de corrosión alrededor de los 245 mV hacia valores más nobles para los tratamientos térmicos de recocido y templado en comparación con el metal de llegada el cual tiene un potencial de corrosión de -792 mV. Los valores de densidad de corriente de corrosión también presentan una disminución de  $0.07 \text{ mA/cm}^2$  para el tratamiento térmico de templado con comparación con el metal sin tratamiento térmico. Para la concentración

de 400 ppm de nanopartículas de óxido de cerio se muestra que el tratamiento térmico de recocido es el que presenta una disminución mayor en la densidad de corriente de corrosión teniendo un valor de 0.01 mA/cm<sup>2</sup> teniendo una disminución de 0.03 mA/cm<sup>2</sup> en comparación con la concentración de 200 ppm para este mismo tratamiento térmico. Tanto el metal de llegada como metal con tratamiento térmico de templado presentaron un desplazamiento en los valores de potencial de corrosión teniendo un desplazamiento de 57 y 68 mV respectivamente con el incremento de la concentración de las nanopartículas a 400 ppm. Con la adición de las nanopartículas a una concentración de 800 ppm se muestra una disminución en el potencial de corrosión tanto para el metal de llegada como para los metales con tratamientos térmicos teniendo un comportamiento más noble para los tres casos en comparación con los resultados obtenidos con la concentración de 200 ppm de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

Tabla 8 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización para las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C.

<i>Tratamiento Térmico</i>	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ mV	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)
<i>200 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-792	-283	0.08	200	580
<i>Recocido</i>	-547	-162	0.04	150	400
<i>Templado</i>	-547	-118	0.01	220	200
<i>400 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-735	-302	0.06	240	360
<i>Recocido</i>	-543	-227	0.01	90	290
<i>Templado</i>	-479	-75	0.04	130	390
<i>800 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-734	-320	0.03	100	410
<i>Recocido</i>	-493	-214	0.03	140	440
<i>Templado</i>	-515	-53	0.05	150	390

La Figura 37 se muestran las diferentes curvas de polarización para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico en una solución de NaCl 3.5% con CO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor y nanopartículas de óxido de cerio.

La Figura 37a muestra la curva de polarización para el acero inoxidable a 0 ppm de inhibidor y nanopartículas. El acero inoxidable con tratamiento térmico de recocido tiene un comportamiento activo-pasivo donde la densidad de corriente anódica aumenta en medida que aumenta el potencial anódico hasta alcanzar un valor crítico y permanece con valores constantes para potenciales de -300 a -100 mV donde los valores de corriente anódica disminuyen dando así la formación de una zona pasiva. Para el tratamiento térmico de templado muestra un comportamiento activo-pasivo, en donde la densidad de corriente anódica aumenta a potenciales de corrosión de -350 a -180 mV seguido de la formación de una zona pasiva a potenciales de -180 a -100 mV esto debido a una capa de productos de corrosión del acero inoxidable teniendo un potencial de corrosión de -390 mV el cual se desplaza a potenciales más nobles comparados con el acero inoxidable de llegada el cual tiene un potencial de corrosión de -766 mV.

Las curvas de polarización para la concentración de 25 ppm del inhibidor se muestran en la Figura 37b. Para el acero inoxidable con tratamiento térmico de templado se muestra una zona pasiva más amplia iniciando en potenciales cercanos a los -400 mV y terminando en un valor de potencial de picadura de -230 mV teniendo una amplitud de 170 mV. En comparación con el acero inoxidable de llegada, que tiene un potencial de corrosión de -768 mV, teniendo un potencial de corrosión más noble de -484 mV. Para el acero inoxidable con tratamiento térmico de recocido el valor del potencial de corrosión se desplaza 244 mV hacia potenciales más nobles en comparación con el de llegada teniendo un potencial de corrosión de -524 mV. Se observa una disminución de la corriente de corrosión para valores de potencial de -450 y -150 mV.

Un comportamiento similar se obtuvo para la concentración de 25-400 ppm en donde el potencial de corrosión fue de -460 mV mostrando un desplazamiento de 70 mV hacia potenciales más activos. Para el caso del tratamiento térmico de recocido el valor del potencial de corrosión se desplaza 50 mV hacia potenciales más activos en comparación

con el blanco teniendo un potencial de corrosión de -524 mV. Se observa una disminución de la corriente de corrosión para valores de potencial de -450 y -150 mV.

Para la concentración de 25-400 ppm para el acero inoxidable con tratamiento térmico de recocido se muestra un comportamiento activo-pasivo en el cual existe un aumento en la densidad de corriente anódica mientras el potencial aumenta seguido de la formación de una zona pasiva la cual permanece constante para potenciales de -484 y -88 mV como se muestra en la Figura 37d. También se observa que para el tratamiento térmico de templado se observa un comportamiento donde el potencial de corrosión fue de -460 mV mostrando un desplazamiento de 10 mV hacia potenciales más activos en comparación con el de llegada.

La Figura 37e se muestra que para la concentración de 25-800 ppm con tratamiento térmico de templado se muestra un comportamiento activo-pasivo en el que el valor del potencial de corrosión se desplaza 50 mV hacia potenciales más nobles en comparación con el de llegada teniendo un potencial de corrosión de -543 mV. Se observa una disminución de la corriente de corrosión para valores de potencial de -436 y -236 mV. seguido de la formación de una zona pasiva a potenciales cercanos a -236 y -110mV.

Para el acero inoxidable de recocido se observa comportamiento similar se obtuvo para las concentraciones de 25-200 y 25-800 ppm de inhibidor y de nanopartículas de óxido de cerio en las cuales se obtuvo un potencial de corrosión de -498 y -496 mV respectivamente tendiendo un desplazamiento de 50 mV hacia potenciales más activos con respecto al de llegada para la concentración de 25-800 ppm como se muestra en las Figura 37c-37e.

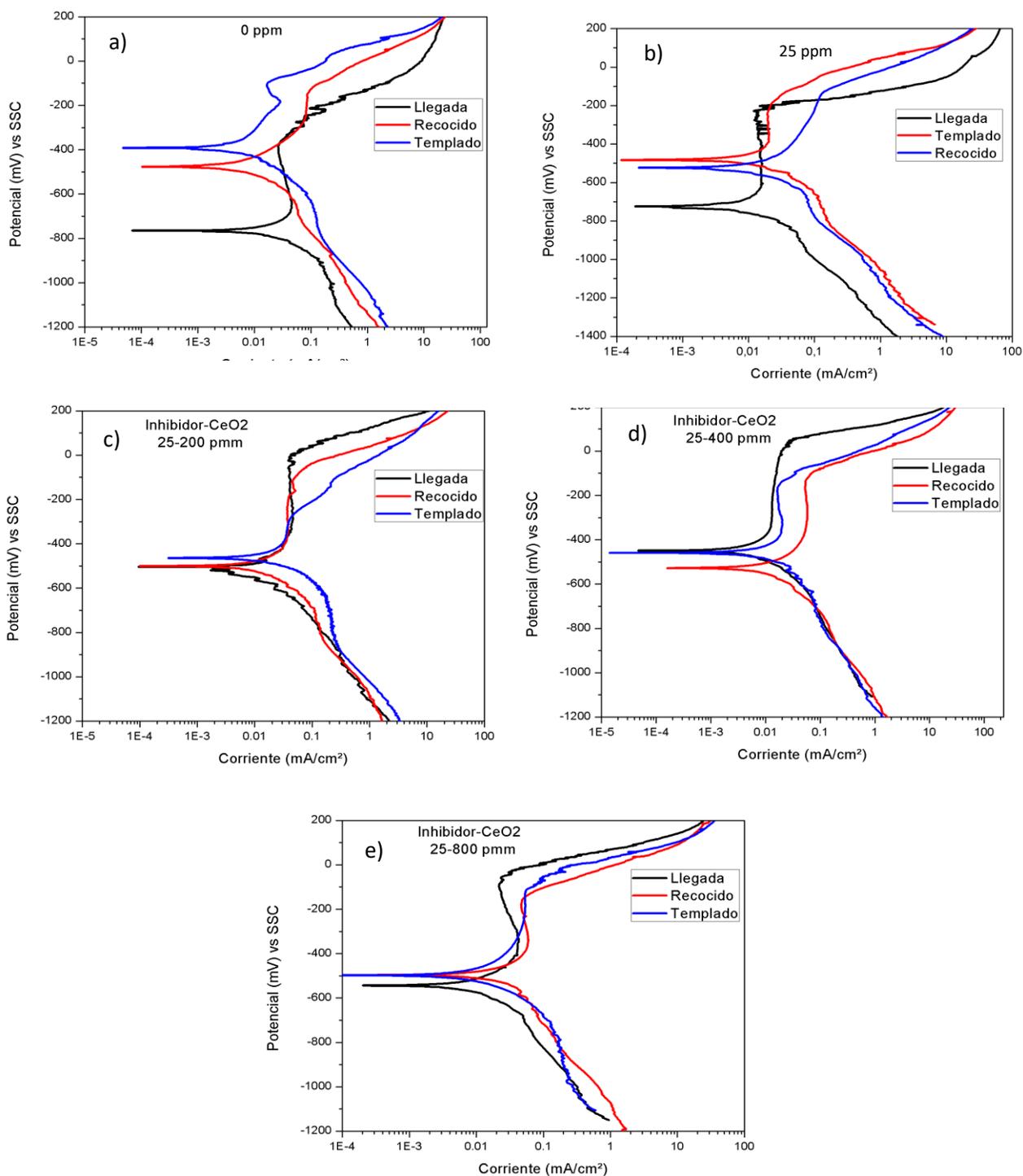


Figura 37 Efecto de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria y la concentración de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en las curvas de polarización del acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C a) 0 ppm, b) 25 ppm, c) 25-200 ppm, d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm

La Tabla 9 se muestran los datos obtenidos de las curvas de polarización para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico en una solución de NaCl 3.5% con CO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor y nanopartículas de óxido de cerio. En esta se observa una disminución en los valores de densidad de corriente de hasta una orden de magnitud para los tratamientos térmicos de recocido y templado en comparación con el metal de llegada pasando de 0.08 a 0.005 mA/cm<sup>2</sup> para el medio corrosivo sin la adición tanto del inhibidor como de las nanopartículas de óxido de cerio. De acuerdo con lo reportado en la literatura una estructura de granos finos en contacto con el medio corrosivo promueve una disminución en la tasa de la velocidad de corrosión (Ralston & Birbilis , 2010). Con la presencia del compuesto orgánico híbrido en las tres concentraciones evaluadas se observa que tanto el potencial como la densidad de corriente de corrosión mostraron una disminución en sus valores para el metal de llegada, siendo la concentración de 25-400 ppm la que disminuyó 0.07 mA/cm<sup>2</sup> densidad de corriente de corrosión y un desplazamiento de la potencia de corrosión de 315 mV teniendo un comportamiento más noble. Este comportamiento no ocurrió para los tratamientos térmicos de recocido y templado cuando se adiciono el compuesto orgánico híbrido en las tres concentraciones en donde se observa un incremento en el potencial de corrosión, así como también en la densidad de corriente.

Tabla 9 Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización de la sal de amonio cuaternaria y del compuesto orgánico híbrido en el acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5%

<i>Tratamiento Térmico</i>	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ mV	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)
<i>0 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-765	-380	0.08	120	480
<i>Recocido</i>	-475	-150	0.006	160	280
<i>Templado</i>	-390	-104	0.005	290	260
<i>25 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-725	-230	0.007	160	560
<i>Recocido</i>	-524	-141	0.01	340	330
<i>Templado</i>	-485	-230	0.02	110	310
<i>25-200 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-501	-12	0.04	180	460
<i>Recocido</i>	-498	-106	0.03	120	410
<i>Templado</i>	-463	-296	0.02	80	330
<i>25-400 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-450	-10	0.01	110	370
<i>Recocido</i>	-528	-128	0.04	180	350
<i>Templado</i>	-460	-164	0.01	100	390
<i>25-800 ppm</i>					
<i>Llegada</i>	-543	-87	0.01	220	300
<i>Recocido</i>	-496	-164	0.02	220	360
<i>Templado</i>	-498	-113	0.01	280	310

#### 4.5.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

Los valores de la resistencia a la polarización lineal del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 38.

La Figura 38a se muestra los resultados de  $R_p$  obtenidos para el blanco, en esta se observa un incremento en los valores para los tratamientos térmicos de templado y recocido en comparación con el de llegada. Para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 sin tratamiento se obtiene valores de  $R_p$  que oscilan los 1100  $\Omega$  cm<sup>2</sup> manteniendo un comportamiento constante conforme pasa el tiempo de la prueba. Para el tratamiento térmico de recocido los valores de  $R_p$  fueron incrementado conforme transcurre el tiempo

alcanzando un valor máximo de  $26\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las 24 horas manteniendo valores constantes pasadas las 15 horas de prueba. Los valores de  $R_p$  para el tratamiento térmico de templado se observan los valores máximos obtenidos en comparación con los dos anteriores en los cuales se obtuvo un valor máximo de  $R_p$  de  $73\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las primeras 6 horas y pasado ese tiempo los valores disminuyeron manteniéndose constantes pasadas las 13 horas teniendo valores cercanos a los  $50\ 000\ \Omega.\text{cm}^2$  esto debido a la formación de productos de corrosión protectores disminuyendo su  $i_{\text{corr}}$  y aumentando su resistencia a la corrosión.

Para la concentración de 200 ppm de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se obtuvieron valores de  $R_p$  para el acero inoxidable los cuales se muestran en la Figura 38b. Para el acero inoxidable de llegada se observan valores de resistencia por debajo de los  $10\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  manteniendo una estabilidad en los valores de  $R_p$  pasadas las 15 horas de prueba. En cambio, para el acero inoxidable con tratamiento térmico de recocido se observa una estabilidad en sus valores durante las 24 horas de prueba teniendo valores cercanos a los  $100\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  aumentando una orden de magnitud en comparación con el acero inoxidable sin tratamiento térmico disminuyendo la velocidad de corrosión. Para el tratamiento térmico de templado se obtuvieron los valores más altos de  $R_p$  teniendo valores máximos los cuales oscilaban alrededor de los  $115\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  pasadas las primeras 8 horas de prueba manteniendo esa estabilidad para el resto de la prueba.

La Figura 38c muestra los resultados obtenidos para una concentración de 400 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en los cuales se observa un comportamiento similar al obtenido para la concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  para el metal de llegada en el cual se obtienen valores máximos de  $10\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las primeras 3 horas de prueba para después disminuir sus valores y mantener una estabilidad pasadas las 14 horas de prueba teniendo valores aproximados a los  $5\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$ . Para el tratamiento térmico de templado se obtuvieron valores los cuales variaban con respecto al tiempo de prueba teniendo valores máximos a los  $100\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  y valores mínimos de  $25\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  en las cuales no se mostraba una estabilidad en los valores de  $R_p$ . Para el tratamiento térmico de recocido fue el tratamiento que mostro una estabilidad durante toda la prueba en sus valores de  $R_p$

teniendo un comportamiento similar a la concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  en donde se obtuvieron los valores más altos de  $R_p$  llegando a valores máximos cercanos a los  $110\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  aumentando así la resistencia a la corrosión del acero inoxidable con tratamiento térmico.

La Figura 38d se muestra los resultados de  $R_p$  para la concentración de 800 ppm de  $\text{CeO}_2$  en donde se observa un comportamiento constante para el tratamiento térmico de recocido en el cual se obtuvieron valores de  $R_p$  aproximados a los  $100\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  mostrando una estabilidad en sus valores los cuales fueron similares a las concentraciones de 200 y 400 ppm de  $\text{CeO}_2$  mostrando así una disminución en la velocidad de corrosión. Para el tratamiento térmico de templado se observa que los valores de  $R_p$  logran tener una estabilidad pasadas las 12 horas de prueba en las cuales los valores oscilan alrededor de los  $100\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  teniendo valores muy cercanos a los obtenidos para el acero inoxidable con tratamiento térmico de recocido. Para el acero inoxidable de llegada se observan que los valores de  $R_p$  se incrementan en comparación a las demás concentraciones en donde se obtienen valores cercanos a los  $40\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  durante las primeras 3 horas y después se observa que los valores descienden conforme transcurre el tiempo de prueba llegando a tener valores aproximados a los  $10\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  disminuyendo así su resistencia a la corrosión.

Los resultados suponen que con la adición de las nanopartículas en la solución corrosiva pueden promover la formación de una película protectora e inhibir el proceso de disolución del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101, por lo que los valores de la resistencia a la polarización aumentan debido la reacción de mejora en la superficie (El-Taib Heakal , *et al.*, 2012).

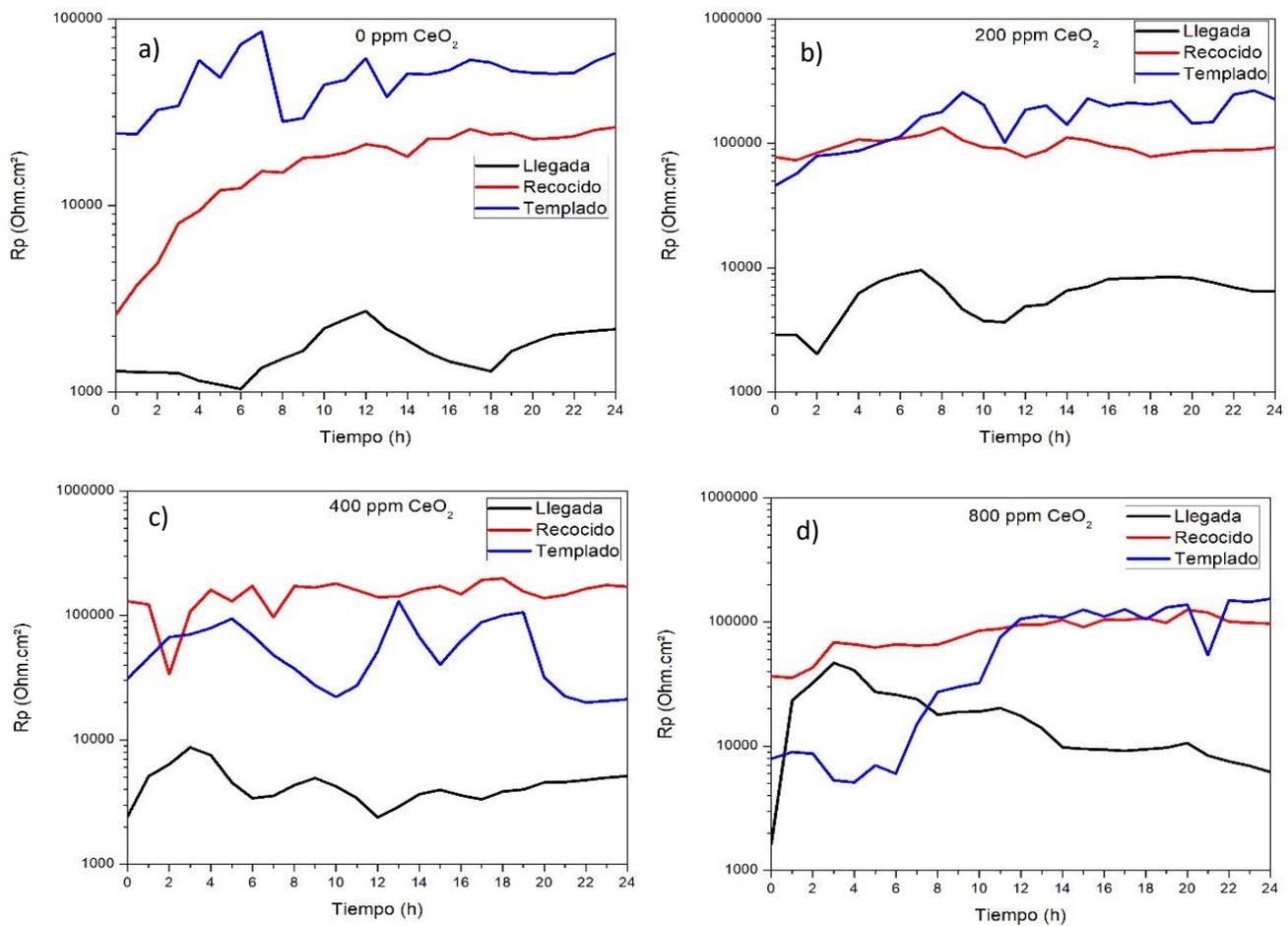


Figura 38 Efecto de la concentración de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  sobre los valores de  $R_p$  del acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ .

Los valores de la resistencia a la polarización con respecto al tiempo para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101, con y sin tratamiento térmico, en una solución de NaCl 3.5% con  $\text{CO}_2$  obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor y nanopartículas de óxido de cerio se muestran en la Figura 39.

La Figura 39a se muestra los resultados de  $R_p$  obtenidos para el blanco, en esta se observa un incremento en los valores para los tratamientos térmicos de templado y recocido en comparación con el de llegada. Para el acero inoxidable dúplex LDX 2101 sin tratamiento se obtiene valores de  $R_p$  que oscilan los  $1100 \Omega \text{ cm}^2$  manteniendo un

comportamiento constante conforme pasa el tiempo de la prueba. Para el tratamiento térmico de recocido los valores de  $R_p$  fueron incrementado conforme transcurre el tiempo alcanzando un valor máximo de  $26\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las 24 horas manteniendo valores constantes pasadas las 15 horas de prueba.

Los valores de  $R_p$  para el tratamiento térmico de templado se observan los valores máximos obtenidos en comparación con los dos anteriores en los cuales se obtuvo un valor máximo de  $R_p$  de  $73\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las primeras 6 horas y pasado ese tiempo los valores disminuyeron manteniéndose constantes pasadas las 13 horas teniendo valores cercanos a los  $50\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  esto debido a la formación de productos de corrosión protectores disminuyendo su  $i_{\text{corr}}$  y aumentando su resistencia a la corrosión.

Los valores de  $R_p$  para el acero inoxidable con y sin tratamiento térmico con 25 ppm de inhibidor se muestran en la Figura 39b. Para el acero de llegada se observa un incremento de los valores de  $R_p$  llegando a un valor máximo de  $63\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las primeras 9 horas de prueba, este incremento es asociado a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica actuando como una barrera protectora entre el metal y el medio. Pasado ese tiempo los valores de  $R_p$  disminuyen drásticamente hasta llegar a valores de  $2\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las 24 horas asociado al proceso de desorción ocasionando un desprendimiento de la película protectora debido a la fuerza de repulsión que ocasiona la sobresaturación de moléculas del inhibidor sobre la superficie.

Para el tratamiento térmico de recocido se muestra un incremento constante de los valores de  $R_p$  llegando a valores máximos de  $79\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  esto debido a que existe un mejor comportamiento de inhibición en la que el tratamiento térmico de recocido ayuda a que haya una mejor adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal debido a la microestructura del metal que se obtiene después del tratamiento térmico de recocido. Caso contrario ocurrió para el tratamiento térmico de templado en la cual los valores de  $R_p$  disminuyeron en comparación con el metal de llegada y de recocido en la cual obtuvo valores constantes en la mayoría del tiempo de la prueba teniendo valores que oscilan los  $4500\ \Omega\ \text{cm}^2$ .

La Figura 39c, 39d y 39e muestran los resultados del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101, con y sin tratamiento térmico, con la adición del inhibidor y nanopartículas a una

concentración de 25-200, 25-400 y 25-800 ppm respectivamente en las cuales se observa un comportamiento similar para las tres concentraciones siendo la concentración de 25-800 ppm la que mejores resultados mostro. Para el metal de llegada a esa concentración se obtuvo los valores de  $R_p$  más altos teniendo valores aproximados a los 110 000  $\Omega \text{ cm}^2$  y mostrando una mejor estabilidad en los valores de  $R_p$  pasadas las 5 horas de prueba lo cual está asociado a la sinergia que existe entre el inhibidor y las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  aumentando la resistencia a la corrosión del acero inoxidable sin tratamiento térmico. Respecto al acero inoxidable con tratamiento térmico de templado obtuvo un comportamiento similar dentro de las primeras 12 horas de prueba con respecto al de llegada teniendo valores cercanos a los 100 000  $\Omega \text{ cm}^2$  pasado ese tiempo los valores de  $R_p$  disminuyen lo cual está asociado a la desorción de la película protectora del inhibidor y nanopartículas. El tratamiento térmico de recocido fue el que peor comportamiento tuvo con respecto al acero inoxidable de llegada y de templado, en los cuales sus valores de  $R_p$  disminuyeron más de una orden de magnitud teniendo valores de  $R_p$  de aproximados de 10 000  $\Omega \text{ cm}^2$  los cuales se obtienen pasados las 16 horas de prueba manteniendo una estabilidad en sus valores de  $R_p$ , sin embargo al aumentar la concentración de las nanopartículas de óxido de cerio con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria, la película pasiva delgada inicialmente formada se reemplaza por una más gruesa pero menos protectora que tiene una estructura más abierta y por ende presenta una menor resistencia a la corrosión lo que conlleva a una disminución en los valores de  $R_p$ . Esto probablemente se debe al predominio del proceso de disolución de la película de productos de corrosión y al aumento en la tasa de la evolución de hidrogeno del acero con mayores adiciones de nanopartículas de óxido de cerio (Heakal , *et al.*, 2012).

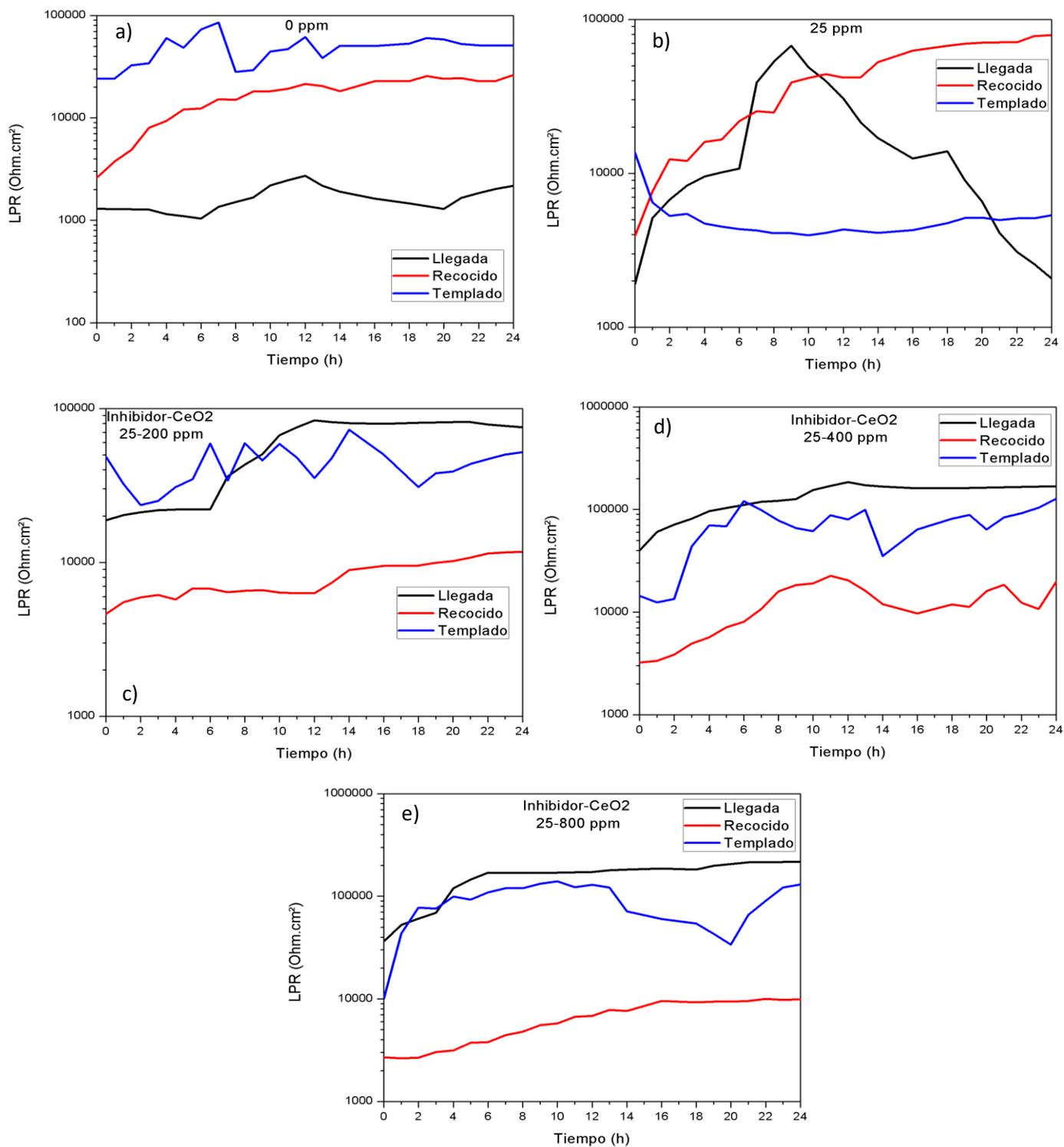


Figura 39 Efecto de la sal de amonio cuaternaria y las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm, c) 25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm sobre los valores de R<sub>p</sub> del acero inoxidable dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C.

#### 4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA PARA EL ACERO INOXIDABLE CON TRATAMIENTO TERMICO DE RECOCIDO.

La Figura 40 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido a 0 ppm de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable LDX 2101 en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. En esta se observa un incremento constante en los valores de impedancia conforme transcurre el tiempo de prueba teniendo valores máximos de impedancia de 30 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las 18 horas de prueba. En esta se muestra un incremento en los valores de la parte imaginaria de impedancia disminuyendo los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica, lo que sugiere que se forman una película de productos de corrosión más protectores sobre la superficie del acero (Larios, 2020). En el diagrama de ángulo de fase se observa que el ángulo de fase se va haciendo cada vez más ancho conforme pasa el tiempo de la prueba, la formación de dos constantes tiempo a bajas y medias frecuencias lo cual está relacionado con la pasivación o la formación de productos de corrosión protectores del acero inoxidable (Han, *et al.*, 2020).

Para el diagrama de módulo de impedancia se observa la formación de dos pendientes los cuales están atribuidos a la presencia de dos constantes de tiempo. También se observa que para las 18 y 24 horas fue donde se obtuvieron los valores de módulo de impedancia más altos y que estos fueron incrementando conforme al tiempo de exposición.

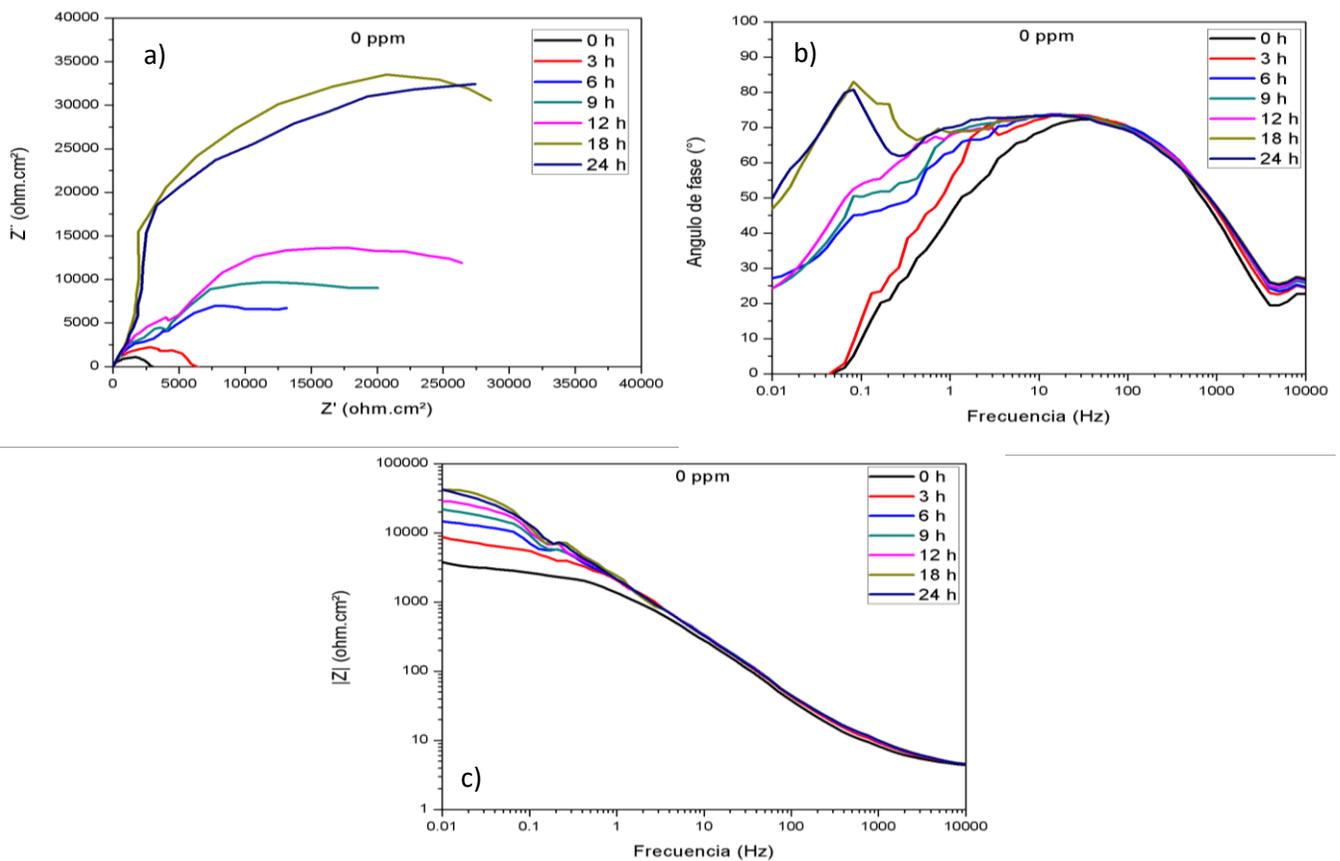


Figura 40 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 0 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 41 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido a 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable LDX 2101 en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. Se observa que los valores de impedancia se incrementan una vez adicionando en inhibidor con respecto al blanco, teniendo valores máximos de 19 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las 24 horas de exposición en la que se observa un incremento en los valores de impedancia conforme transcurre el tiempo de prueba, este aumento del valor de impedancia exhibe un mejor rendimiento de protección contra la corrosión lo cual podría estar relacionado con el desarrollo de una película protectora de productos de la sal de amonio cuaternaria sobre la superficie del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 que impiden que la solución corrosiva ataque la superficie del acero (Ansari, *et al.*, 2016). Se observa también la formación de dos semicírculos deprimidos, el primero está relacionado a la transferencia de carga, entre el

acero y el medio, y el segundo está relacionado a una película de productos de inhibidor. Para el módulo de impedancia se muestra un aumento en los valores con relación al blanco obteniendo valores cercanos a los 20 000  $\Omega \text{ cm}^2$  en la cual se observan la formación de dos pendientes a bajas y medias frecuencias lo indica la presencia de una capa protectora de productos de inhibidor. El diagrama de bode para el ángulo de fase se muestra un incremento en el ancho en los valores del ángulo fase lo cual podría estar asociado a una pasivación o formación de productos de inhibidor de la sal de amonio cuaternaria.

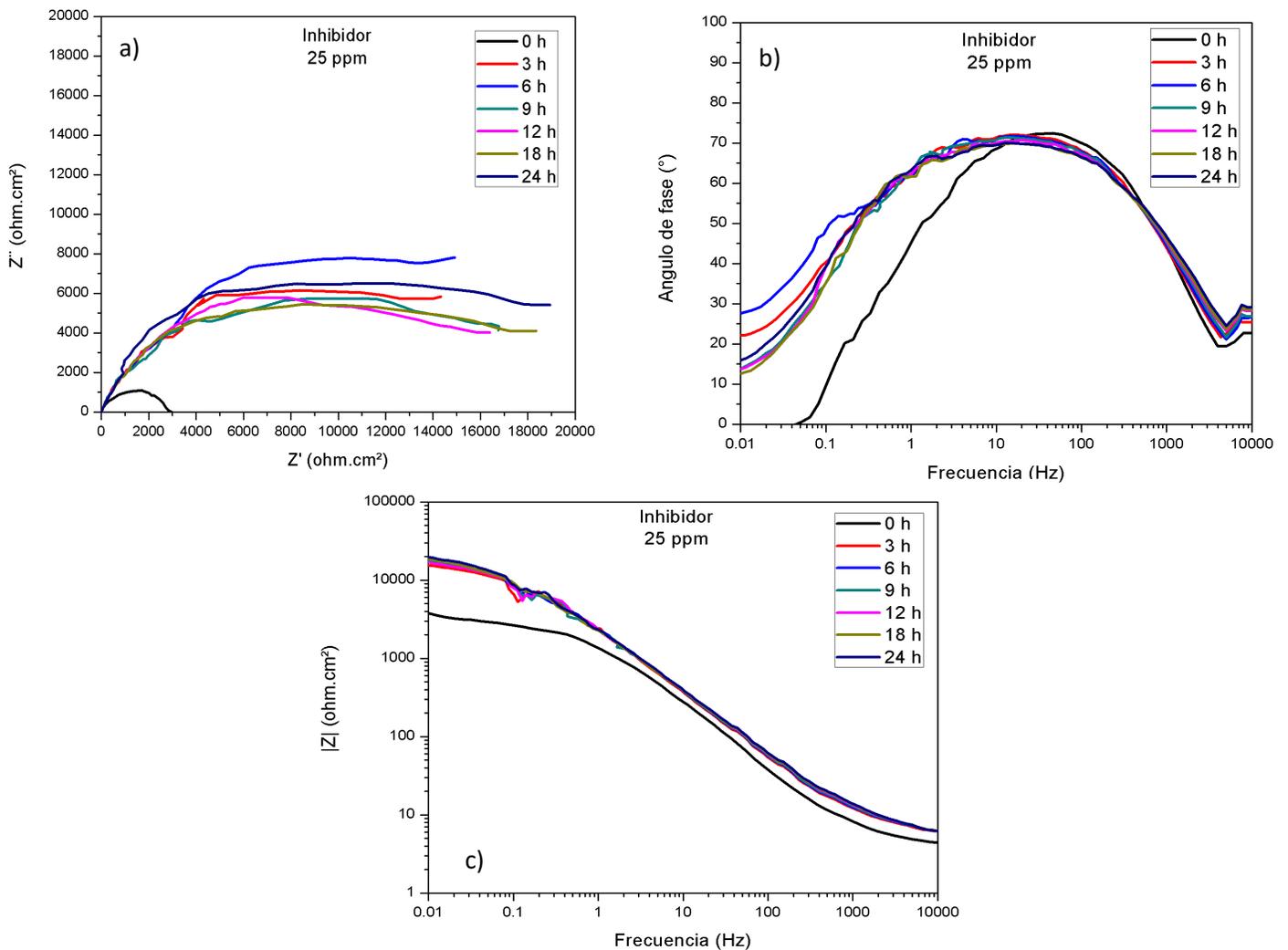


Figura 41 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 42 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Se observan valores constantes de impedancia conforme transcurre el tiempo de prueba teniendo valores cercanos a los  $90\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$ , en la cual también se observa la formación de dos semicírculos deprimidos de tipo capacitivo los cuales el primero está relacionado a la transferencia de carga y el segundo a la formación de productos de corrosión. También se muestra un incremento en los valores de la parte imaginaria de impedancia lo que estaría relacionado a la formación de una capa de productos de corrosión más protectores. Estos se pueden observar en la gráfica de ángulo de fase en la cual se observa la formación de dos constantes de tiempo a bajas y medianas frecuencias, además de observarse una amplitud en los valores de ángulo de fase la cual se mantiene en un amplio intervalo de frecuencias lo cual está relacionado con la pasivación o la formación de productos de corrosión protectores del acero inoxidable.

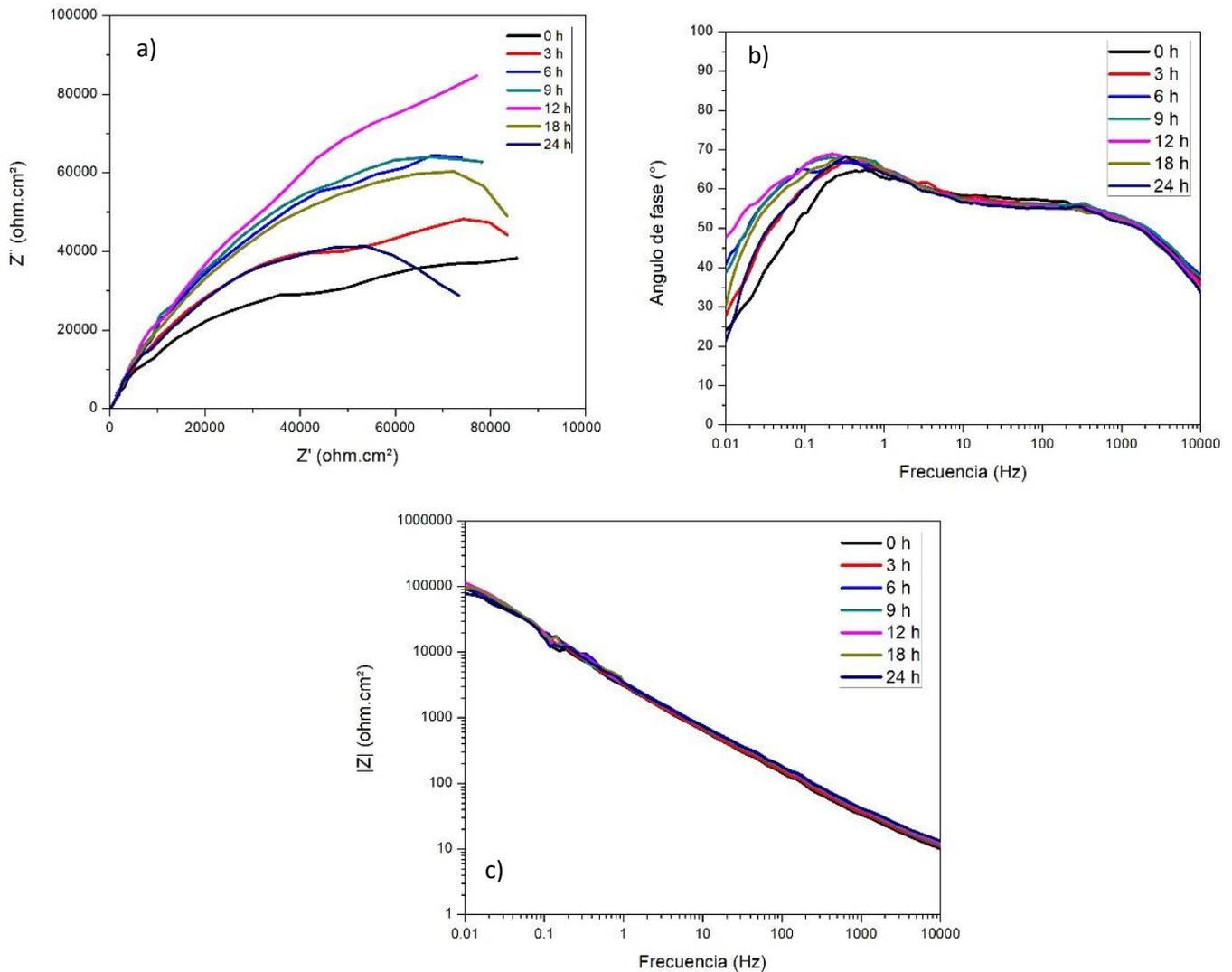


Figura 42 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

Los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 43. En esta se observa que los valores de impedancia se van incrementando con respecto al tiempo teniendo valores máximos para las 24 horas de prueba de  $130\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  en las cuales se observa la formación de dos semicírculos en el cual el primero esta relación a la transferencia de carga entre la

superficie del acero y el medio acuoso mientras el segundo está relacionado a la formación de una película de productos de corrosión.

El diagrama de bode para el ángulo de fase la formación de dos constantes de tiempo a bajas y medianas frecuencias lo cual está relacionado a la formación de los dos semicírculos antes mencionados, además de observarse un ligero incremento en los valores de ángulo de fase conforme transcurre el tiempo lo cual está asociado a una disminución de la rugosidad de la superficie del metal y un incremento en el ancho de los valores de ángulo lo cual podría estar asociado a la formación de una especie de capa de conversión pasiva en el electrodo del acero inoxidable por las nanopartículas de óxido de cerio (Fedel , *et al.*, 2014)

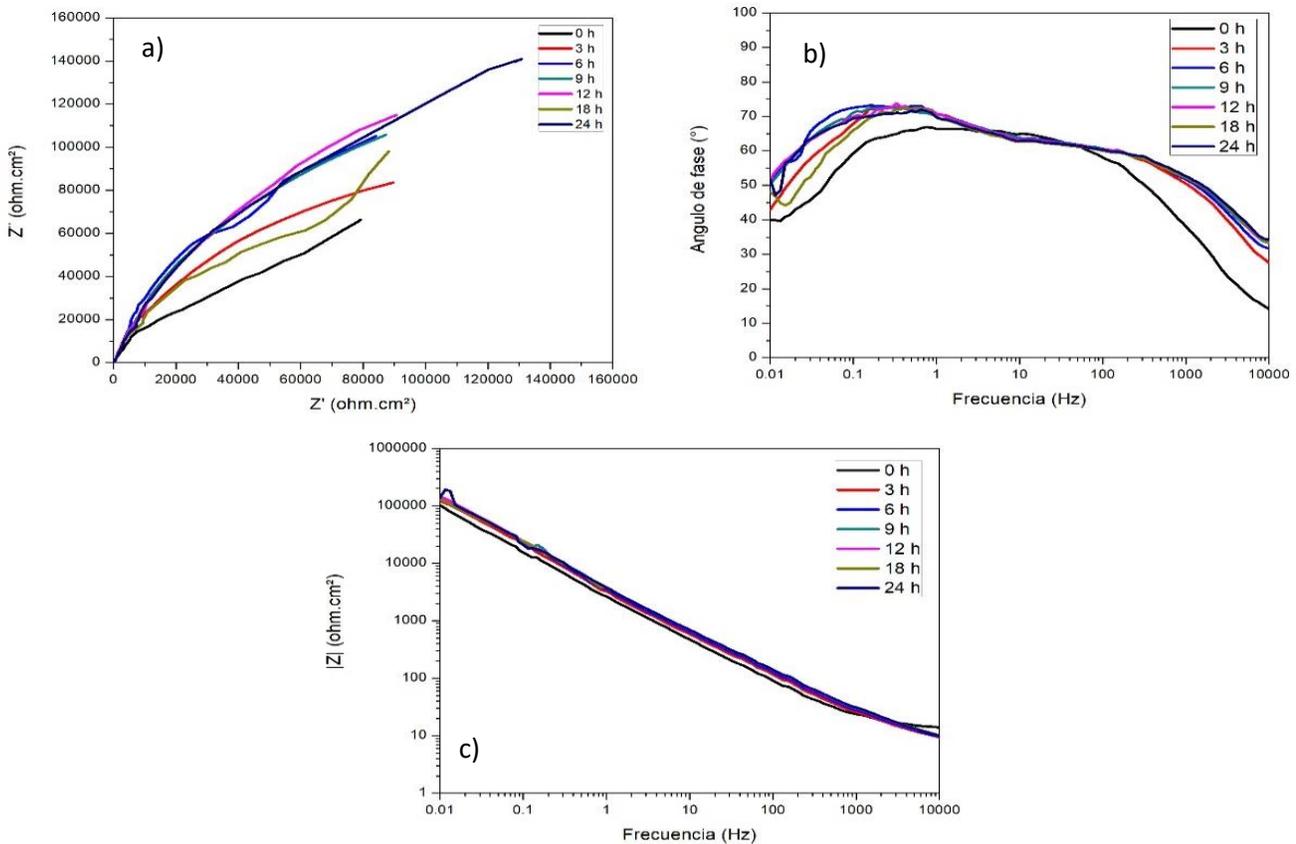


Figura 43 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Ángulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 44 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . El diagrama de Nyquist muestra un incremento significativo de los valores de impedancia conforme transcurre el tiempo de prueba en la cuales se obtiene un valor máximo de  $110\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las 18 horas de exposición en las cuales se observa la formación de un semicírculo a altas y medianas frecuencias mientras que en bajas frecuencias se observa la formación de un segundo semicírculo el cual está relacionado con la formación de productos protectores lo que significa que la resistencia a la corrosión aumenta conforme transcurre el tiempo de prueba.

El diagrama de Bode para el ángulo de fase muestra la formación de dos constantes de tiempo que se mantiene estables en un amplio intervalo de frecuencias cercanos a los  $65^\circ$  además de mostrar un incremento en los valores de ángulo de fase. De esta manera, la constante de tiempo en bajas frecuencias se puede relacionar a la formación de una capa de óxidos debido a la presencia de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  mientras que la otra constante de tiempo formada a medianas y altas frecuencias se atribuye a la resistencia de transferencia de carga.

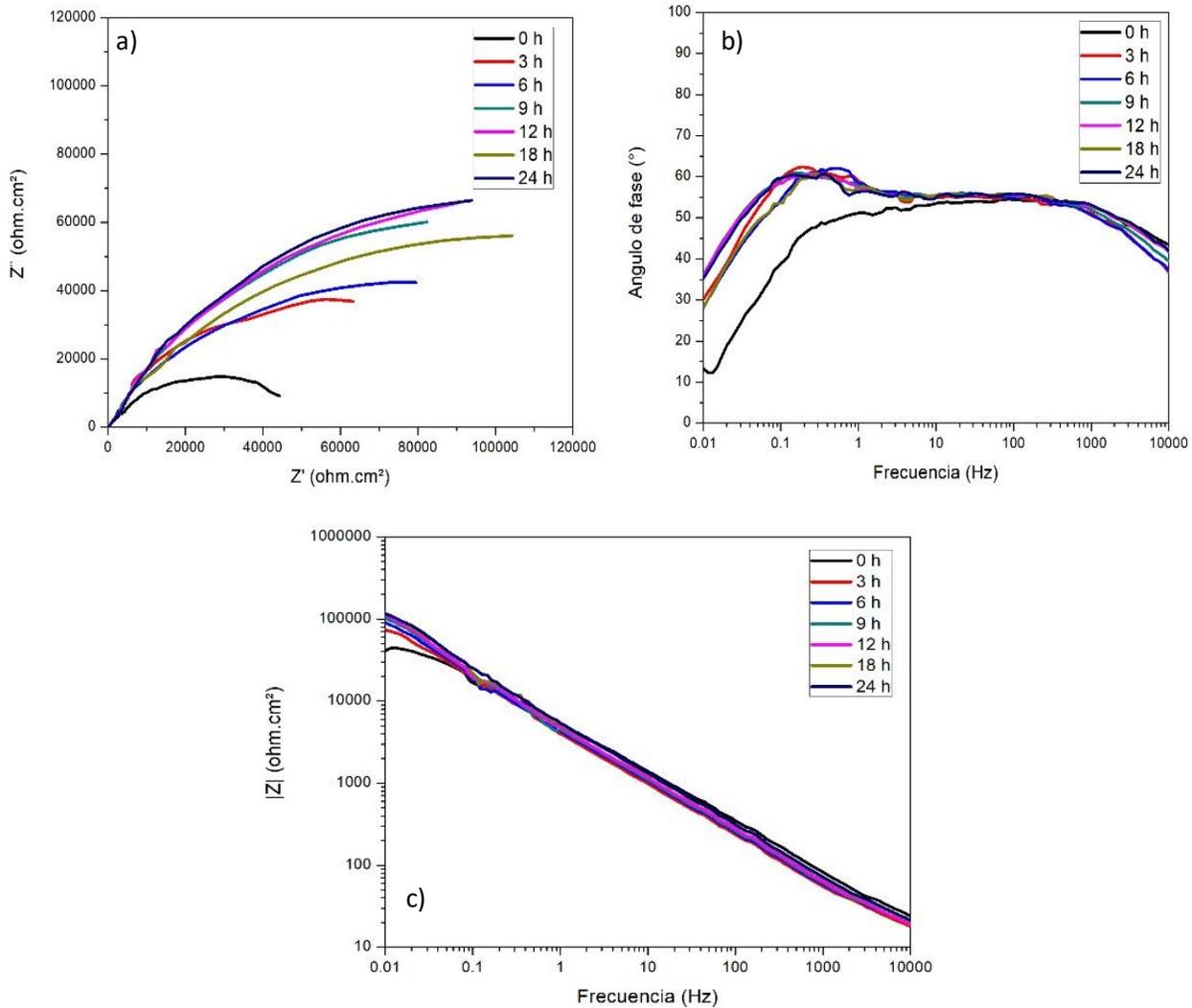


Figura 44 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 45 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-200 ppm como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Para el diagrama de Nyquist se observa la formación de dos semicírculos deprimidos los cuales están relacionados con la transferencia de carga y la formación de una película de productos de inhibidor en las cuales se obtiene valores máximos de  $13\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las 18 horas de prueba siendo este resultado menor al obtenido para la concentración de 0 ppm.

Para el módulo de impedancia se muestra una la formación de dos pendientes a bajas y medianas frecuencias, la cual está relacionada a la formación de dos semicírculos en el que el primero se le atribuye a la transferencia de carga y el segundo a la formación de productos protectores. Se observa también un incremento en los valores de módulo de impedancia con respecto al blanco alcanzando valores máximos cercanos a los 13 000  $\Omega \text{ cm}^2$ .

Para el diagrama de bode en ángulo de fase se observa que los valores de ángulo se mantienen constantes mostrando una ligera amplitud conforme pasa el tiempo de prueba lo cual está relacionado con la pasivación o formación de productos de corrosión protectores.

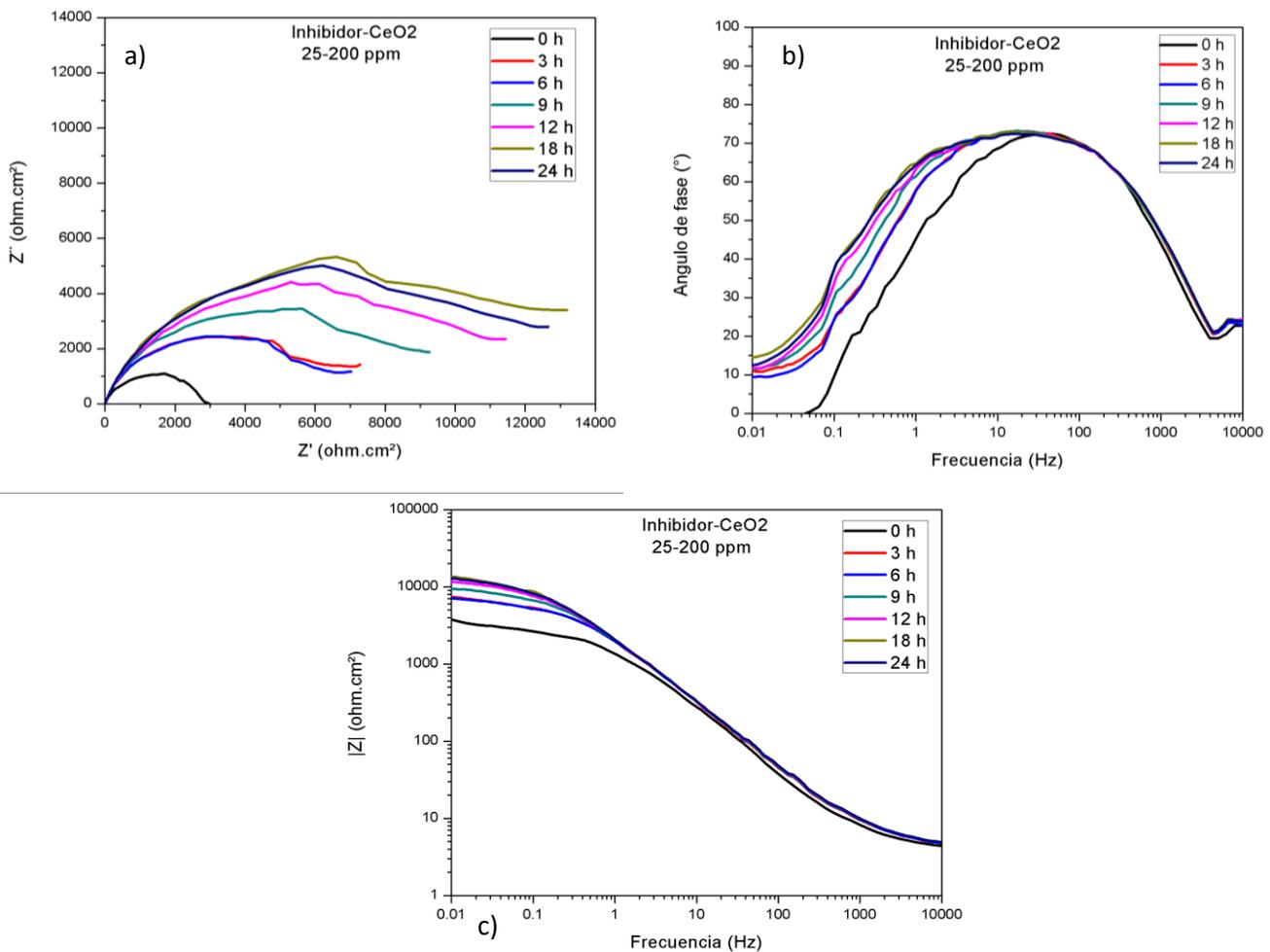


Figura 45 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-200 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

Los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-400 ppm como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C se muestran en la Figura 46. Para el diagrama de Nyquist se observa un incremento en los valores de impedancia teniendo valores máximos para las 6 y 9 horas de exposición de 21 000 Ω cm<sup>2</sup> pasado este tiempo los valores disminuyen llegando a los 18 000 Ω cm<sup>2</sup> para las 24 horas de exposición. Se observa también la formación de un semicírculo deprimido el cual está relacionado con la transferencia de carga seguido de un segundo semicírculo el cual está relacionado con la formación de una capa de protector.

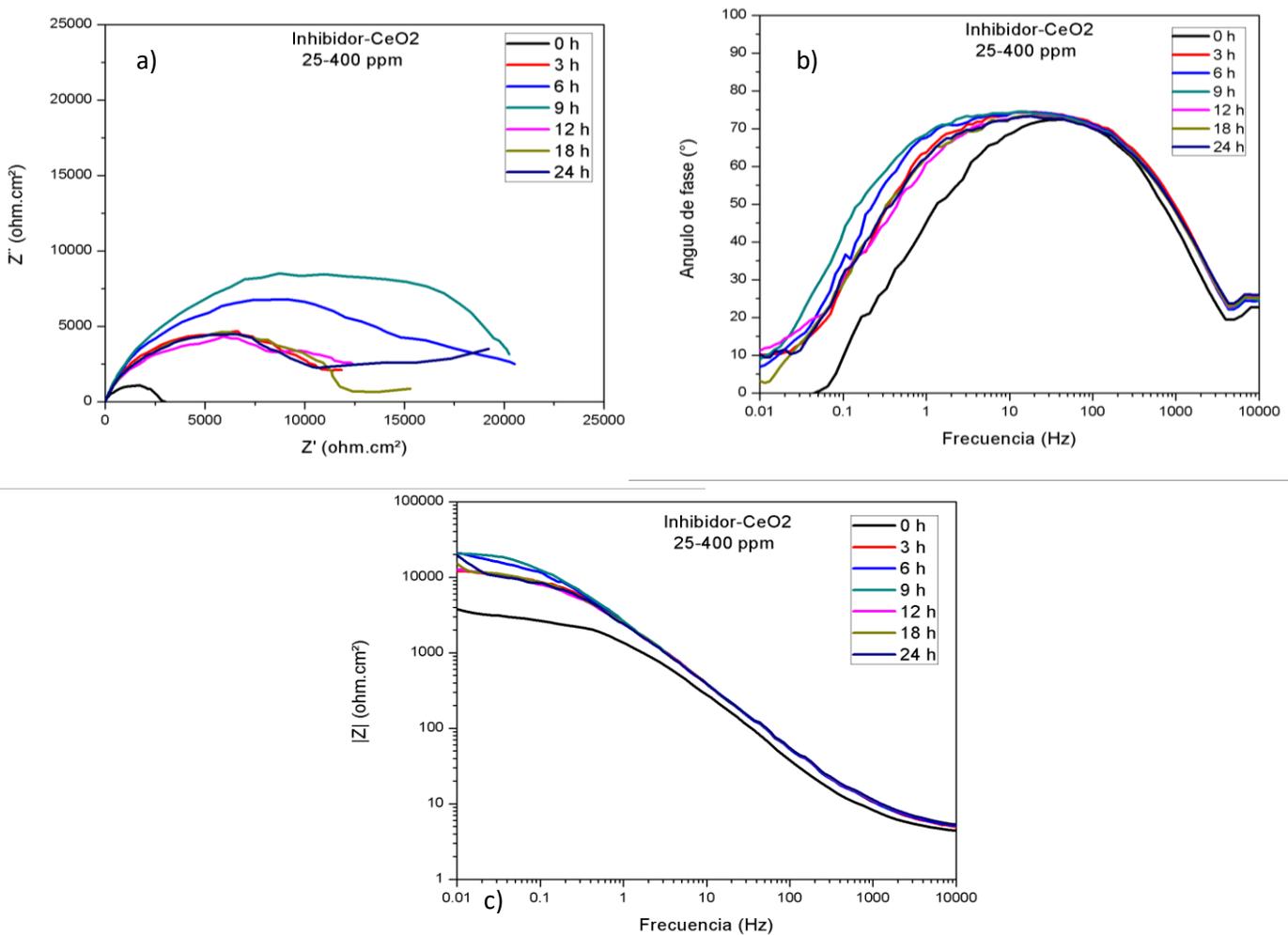


Figura 46 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-400 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 47 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-800 ppm como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. En el diagrama de Nyquist se observa la formación de dos semicírculos deprimidos los cuales están relacionados a la transferencia de carga y la formación de productos protectores. Se obtuvieron valores máximos para las 18 horas de prueba de 12 000 Ω cm<sup>2</sup> para después tener una ligera disminución para 24 horas de prueba.

El módulo de impedancia muestra un incremento en los valores de impedancia conforme aumenta el tiempo de exposición. También se observa la formación de dos pendientes las cuales están atribuidas a los dos semicírculos los cuales el primero se debe a la transferencia de carga y el segundo a la formación de una película de productos protectores.

Para el ángulo de fase se muestra un desplazamiento del espectro del ángulo de fase hacia frecuencias más bajas el cual puede estar asociado a un adelgazamiento o desprendimiento de la capa de productos de corrosión (Rivera Grau , *et al*, 2013).

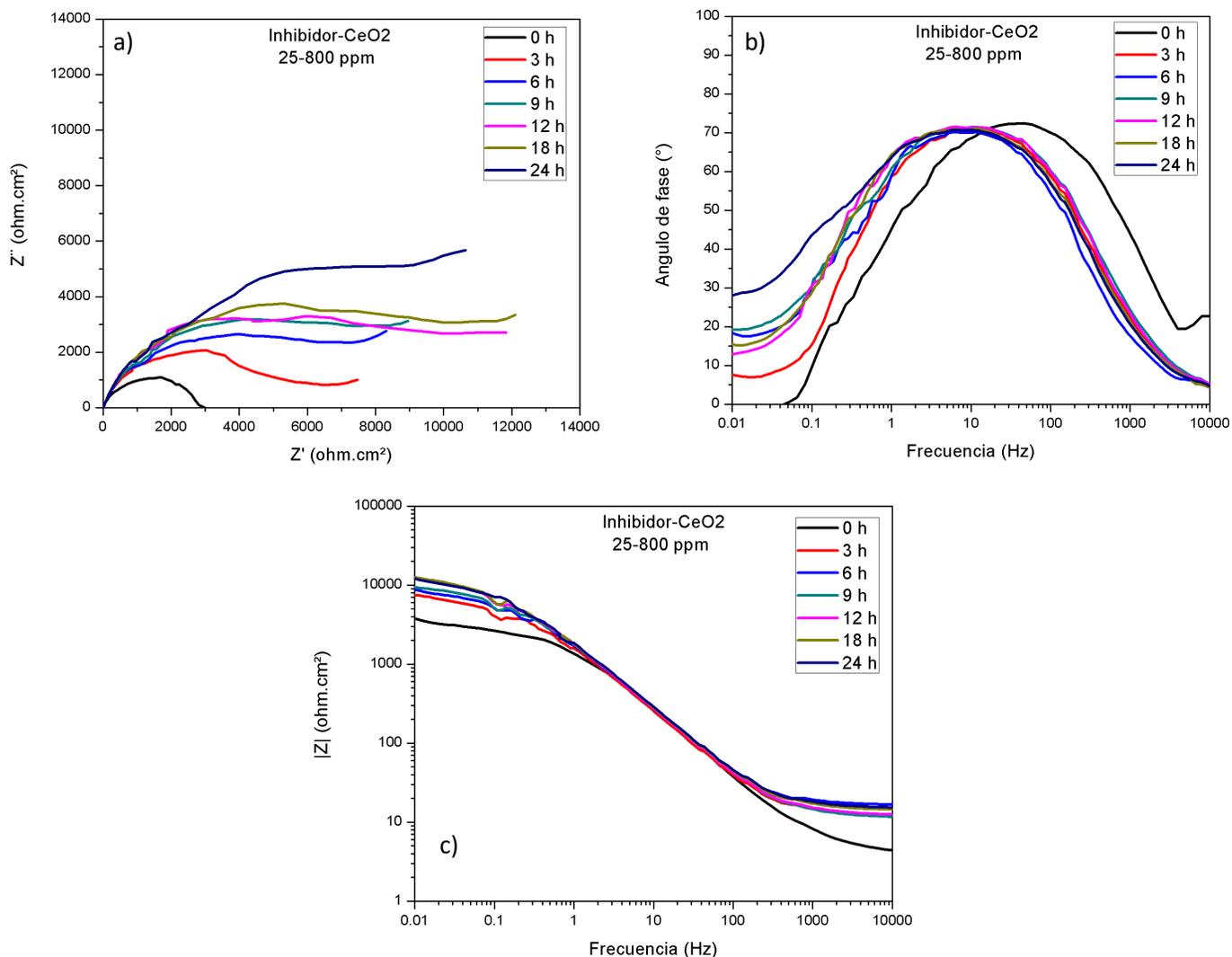


Figura 47 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-800 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 48 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para un tiempo de inmersión de 24 horas para acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido a diferentes concentraciones del compuesto orgánico híbrido en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. Se observa que el acero inoxidable con el tratamiento térmico de recocido sin concentración de nanopartículas e inhibidor es la que obtuvo un mayor valor en el módulo de impedancia para las 24 horas de prueba, seguidas de las concentraciones de 25 ppm de inhibidor y de 25-400 ppm de inhibidor y nanopartículas. A medida que aumenta la concentración de las nanopartículas

de óxido de cerio en la solución corrosiva se formaran películas de conversión porosas más gruesas con menor capacidad protectora, esto indica que exista una disminución en los valores de resistencia a la corrosión debido a que el electrolito pudo penetrar a través de las películas de anódicas provocando una degradación gradual del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 (del Olmo, *et. al.*, 2021).

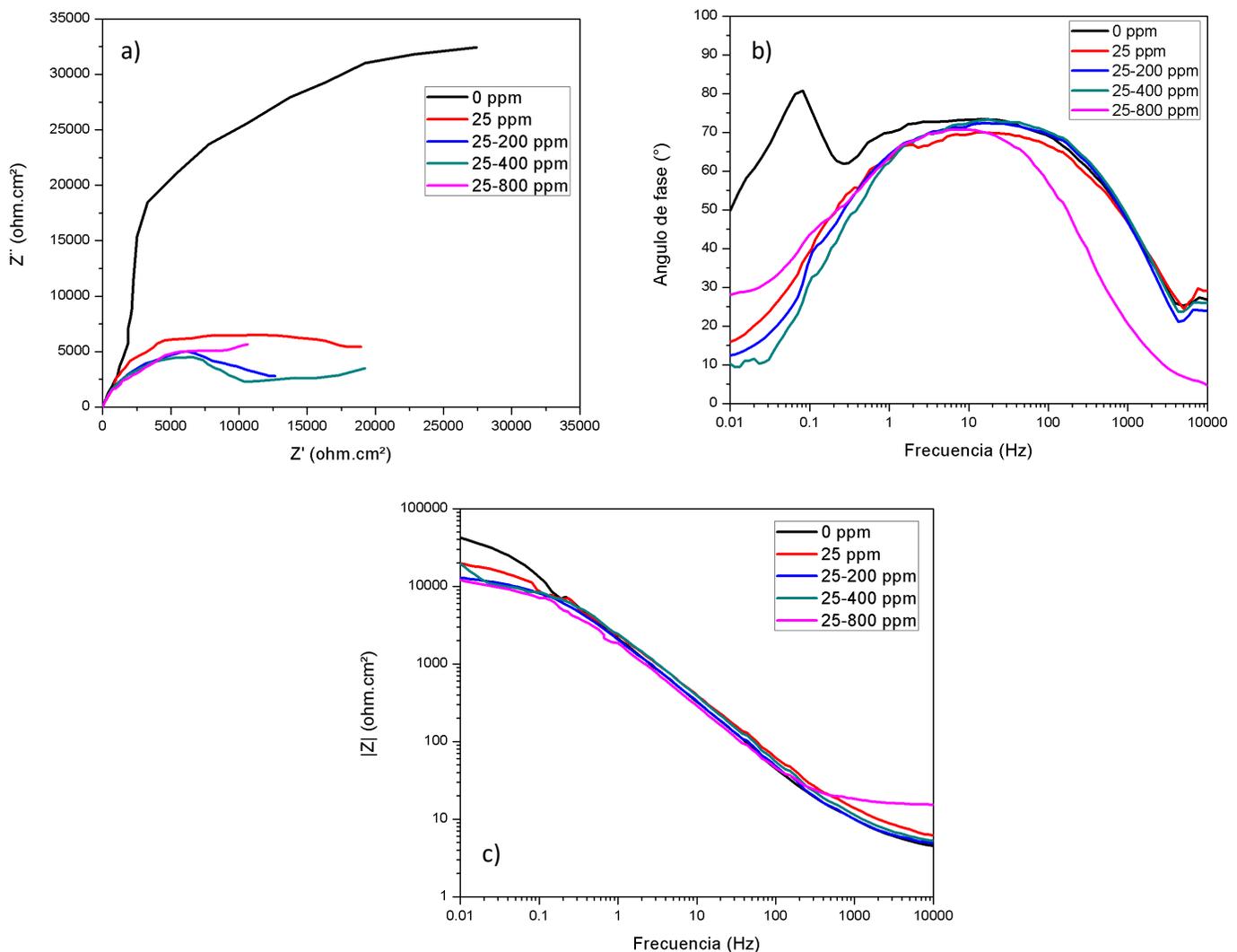


Figura 48 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  a diferentes concentraciones del compuesto orgánico híbrido en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

#### 4.5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA EL ACERO INOXIDABLE CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE TEMPLADO.

La Figura 49 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado a 0 ppm de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable LDX 2101 en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. El diagrama de Nyquist se observan un incremento en los valores de impedancia conforme pasa el tiempo de prueba además de mostrar un incremento en los valores de la parte imaginaria de impedancia lo cual está relacionado con una disminución en los valores de la capacitancia. Según el modelo de Helmholtz, la reducción en los valores de capacitancia indica un aumento del espesor de la doble capa lo que conlleva en un mejor desarrollo de una película protectora compacta sobre la superficie del metal (Verma ,*et al.*, 2018).

Los valores de ángulo de fase en el diagrama de bode que los valores de ángulo de fase se mantuvieron constantes en un amplio intervalo de frecuencia y presentan la formación de dos picos o constantes de tiempo a bajas y medianas frecuencias con valores cercanos a un ángulo de 80°, esto sugiere que están ocurriendo dos fenómenos y que el proceso de corrosión no está únicamente bajo el control de la transferencia de carga.

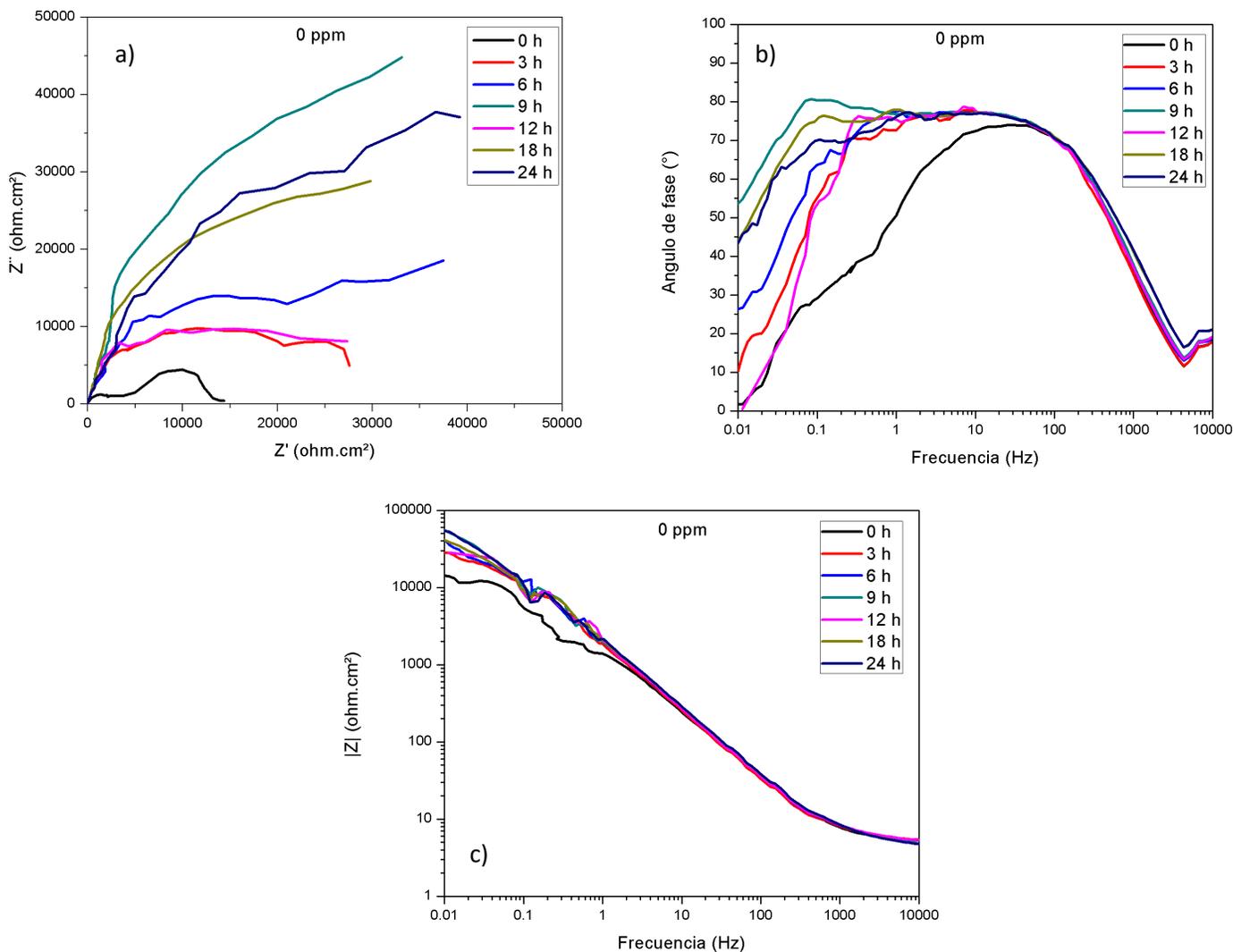


Figura 49 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración 0 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 50 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado a 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable LDX 2101 en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. En el diagrama de Nyquist se observa que con la adición del inhibidor a 25 ppm los valores de impedancia disminuyen haciendo que la resistencia a la corrosión disminuya con respecto a los datos obtenido para el blanco, teniendo valores de cercanos a los 6 000  $\Omega \text{ cm}^2$ . Cuando las moléculas inhibidoras adsorbidas sobre la superficie del acero exceden un cierto número

de átomos en la superficie, además de estar lo suficientemente cercas, da lugar al fenómeno de repulsión electrostática entre las moléculas del inhibidor y el acero lo que conlleva a tener sitios desprotegidos en la superficie incrementando así la velocidad de corrosión (Rivera, *et al*, 2012).

Para el ángulo de fase se observa una disminución en los valores de ángulo de fase conforme transcurre el tiempo de prueba teniendo valores mínimos cercanos a los 65° para las 18 horas de prueba, esto podría ser consecuencia por adsorción de una película de inhibidor porosa que no impide la difusión de los iones agresivos hacia la superficie del acero inoxidable.

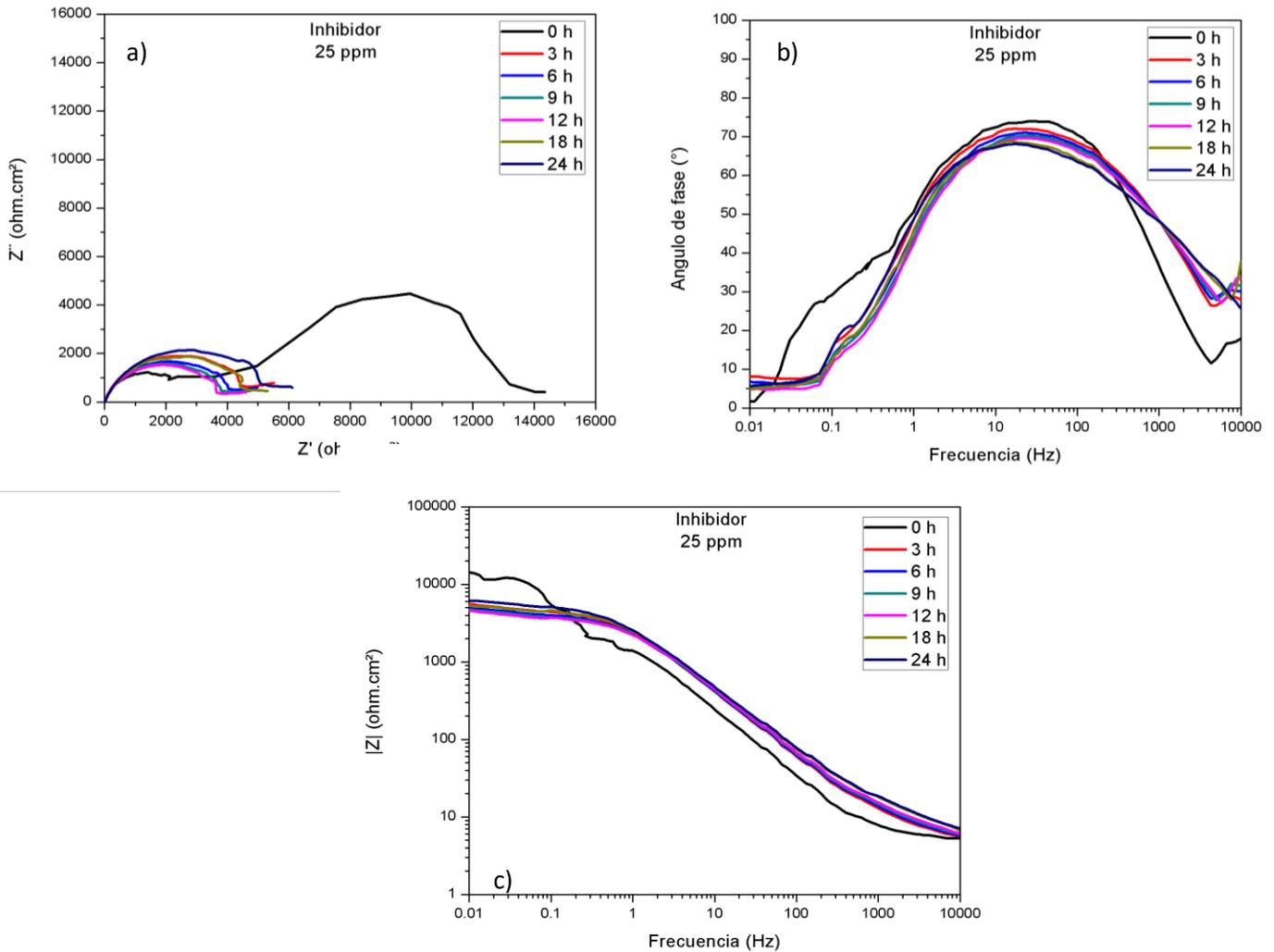


Figura 50 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 25ppm de la sal de amonio cuaternaria mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 51 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . El diagrama de Nyquist se observa que los valores de impedancia aumentan conforme transcurre el tiempo de exposición siendo las 24 horas de prueba la que obtuvo valores máximos cercanos a los  $95\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  además de observarse la formación de dos semicírculos, el primero a altas y medianas frecuencias y el otro a bajas frecuencias, el primer semicírculo, de alta frecuencia está relacionado con la formación de productos de corrosión mientras que el segundo de menor frecuencia está relacionado con la doble capa electroquímica y la reacción de transferencia de carga. El ángulo de fase se observa la formación de dos constantes de tiempo las cuales están presentes en un intervalo amplio de frecuencias cercanos a los  $70^\circ$  lo cual puede estar relacionado a una disminución de la rugosidad de la superficie o pasivación del metal.

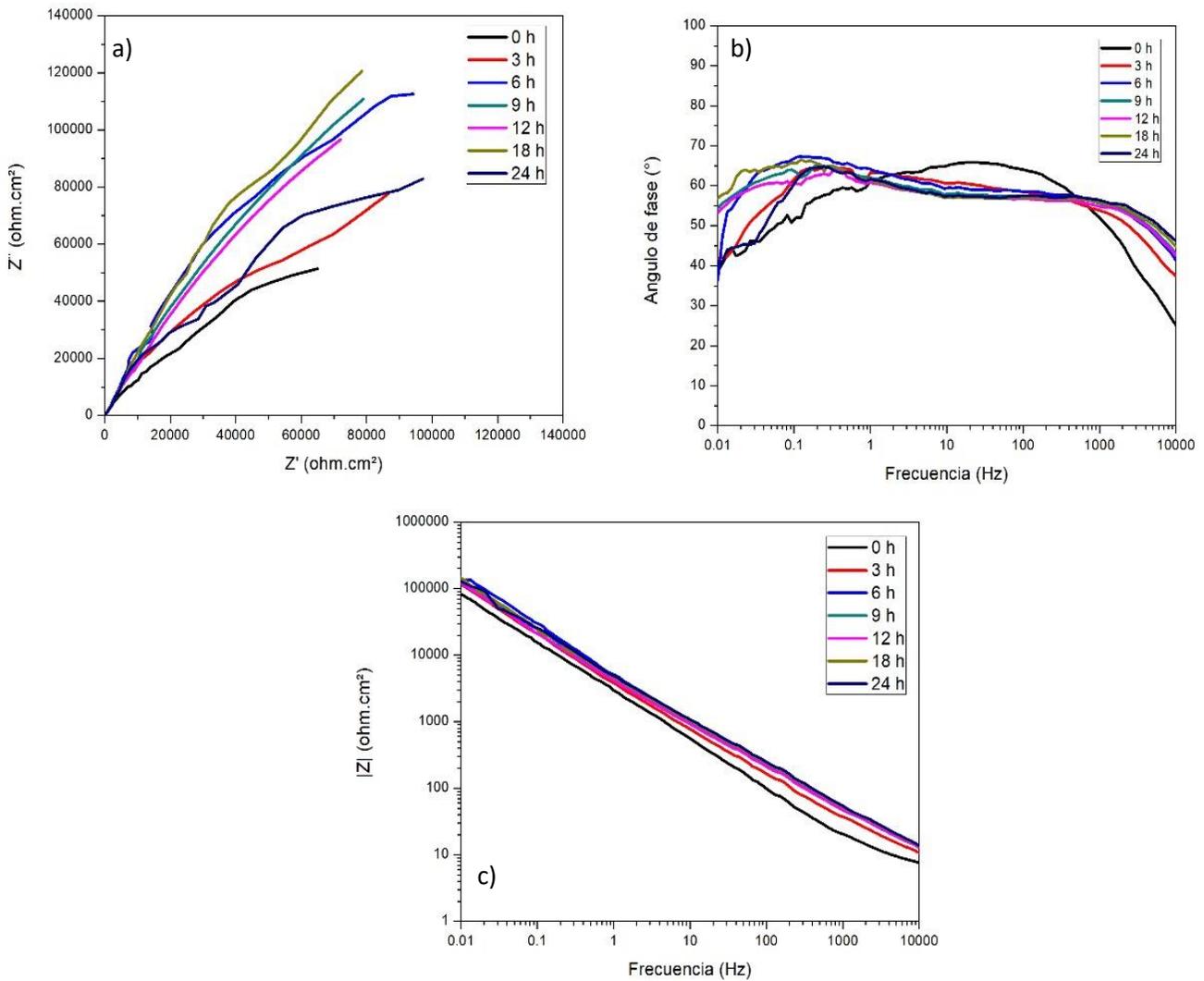


Figura 51 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con una concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

Los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 52. En el diagrama de Nyquist se observa un comportamiento similar al obtenido para la concentración de 200 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ . En esta se obtiene un valor máximo de impedancia de  $60\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las primeras 3 horas de prueba y después estos disminuyen hasta llegar a valores de  $25\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para las 24 horas de prueba.

Para el diagrama de módulo de impedancia se observa que se obtiene valores mínimos para las 24 horas mientras que para los demás tiempos de exposición los valores se mantienen similares teniendo valores aproximados a los  $100\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$ . Para el diagrama de ángulo de fase se obtuvieron valores de ángulo de fase los cuales se mantuvieron constantes en un amplio intervalo de frecuencia donde se muestra la presencia de dos picos o constantes de tiempo cercanos a los  $80^\circ$  lo que está relacionado a la pasivación del metal o la formación de una película protectora de productos de óxido de cerio.

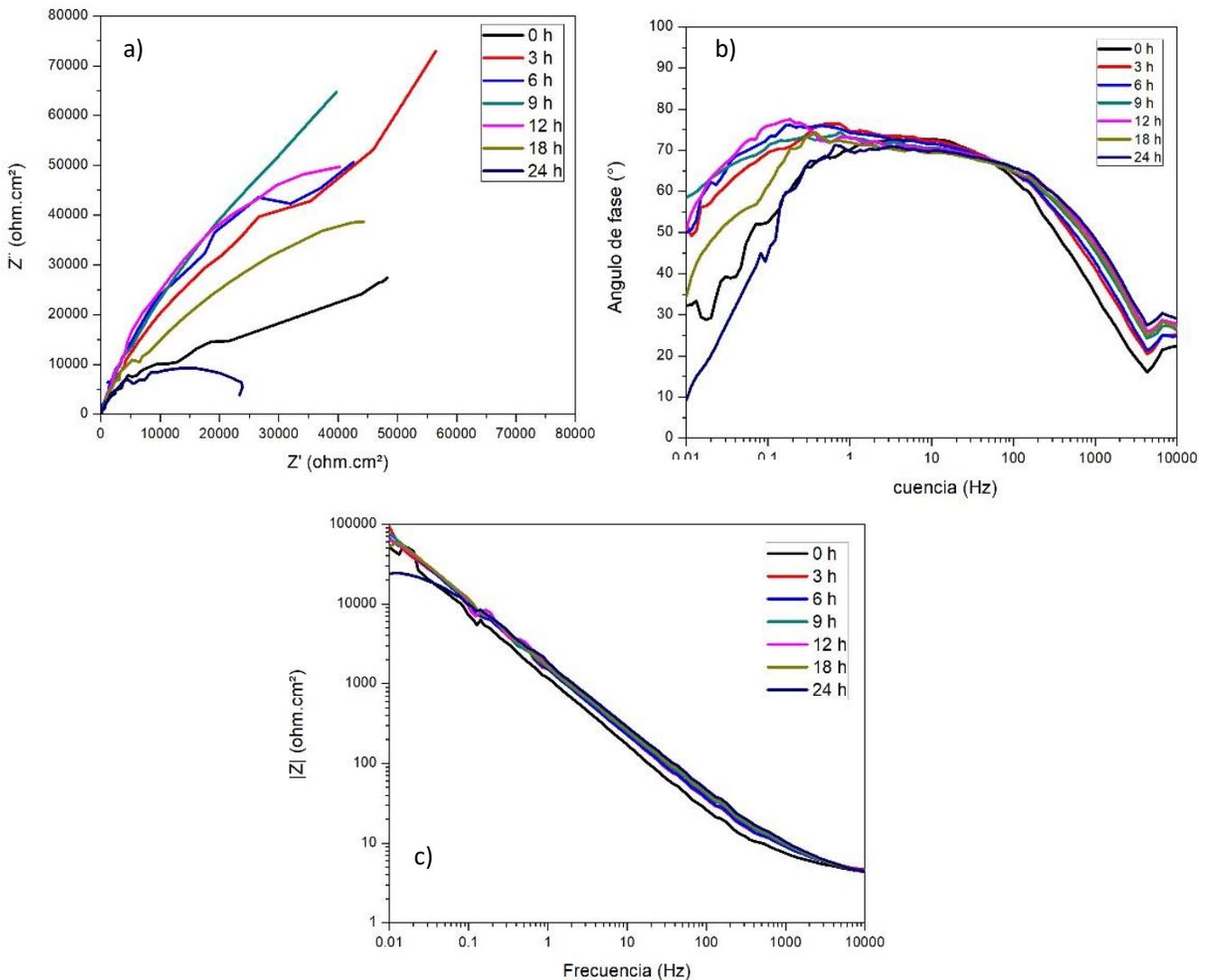


Figura 52 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración de 400 ppm de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 53 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . El diagrama de Nyquist muestra la formación de dos semicírculos deprimidos en la cual el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga en la cual los valores de impedancia se incrementan conforme transcurre el tiempo de prueba llegando a valores máximos de  $75\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  para la mayoría del tiempo de exposición.

Los diagramas de bode para el módulo de impedancia muestran un incremento en los valores de impedancia conforme aumenta el tiempo de exposición teniendo valores de impedancia por arriba de los  $100\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$  los cuales son de un orden de magnitud mayores al obtenidos al inicio de la prueba. Para el diagrama de ángulo de fase en los cuales los valores se mantuvieron constantes en un amplio intervalo de frecuencia lo cual está relacionado a la pasivación del metal.

En general para las tres concentraciones de las nanopartículas de óxido de cerio usadas como inhibidor de la corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex con tratamiento térmico de templado mostraron resultados que indican que la película de óxido formada sobre la superficie del acero muestra características de protección contra la corrosión.

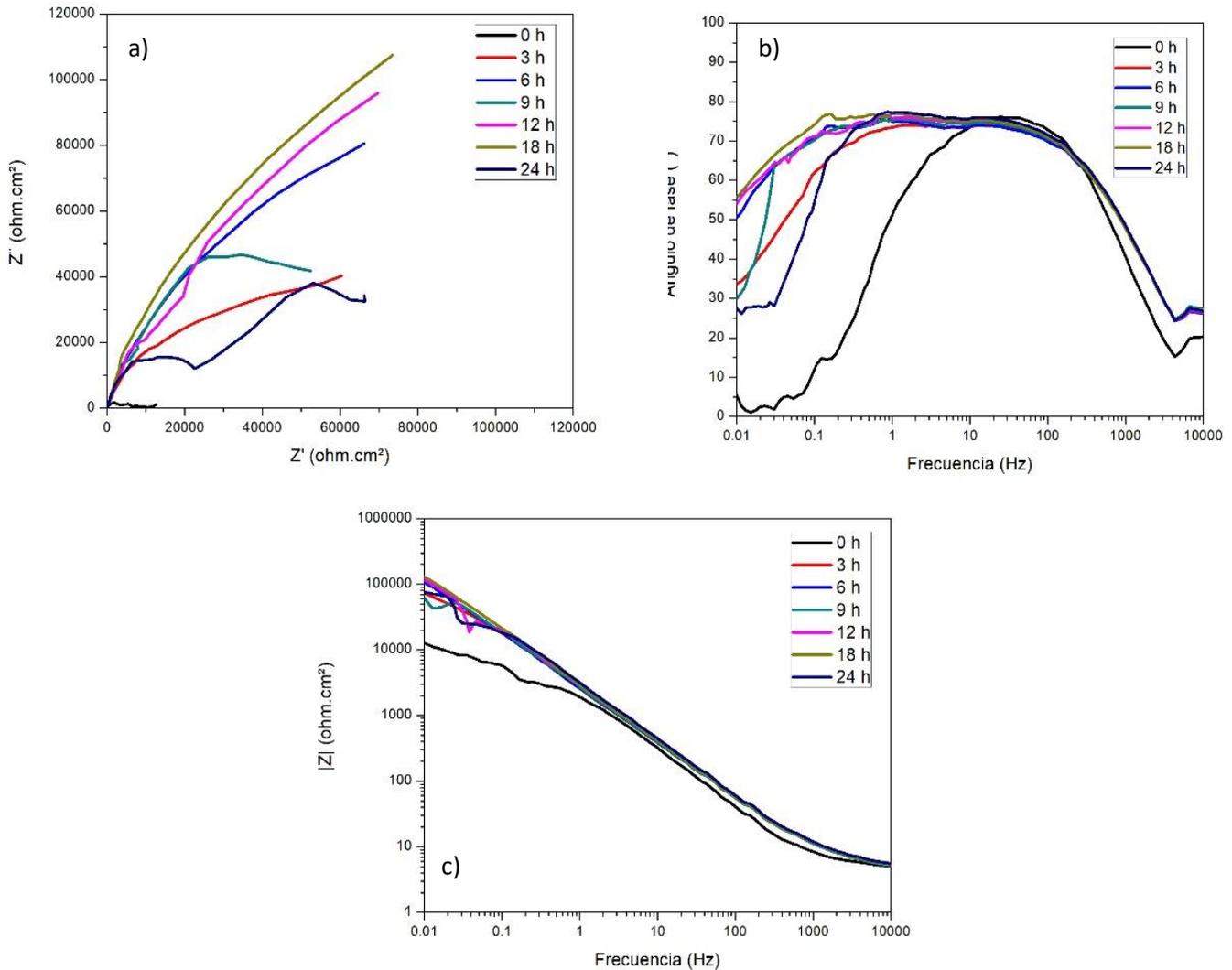


Figura 53 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con una concentración de 800 ppm de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 54 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-200 ppm como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . En el diagrama de Nyquist se muestra la presencia de un semicírculo en alta y media frecuencia mientras que en frecuencias bajas se presenta otro semicírculo el cual está relacionado con la formación de productos protectores lo que significa que la resistencia a la corrosión aumenta conforme pasa el tiempo de prueba llegando a tener valores máximos para las 18 horas de prueba con valores cercanos a los 65 000  $\Omega\text{cm}^2$ . Además, se observa que conforme

pasa el tiempo de prueba los valores de impedancia en el eje imaginario se incrementan lo cual puede estar atribuido a la formación de una película de productos de corrosión más estable. Para el módulo de impedancia se observa la formación de dos pendientes los cuales están relacionados a la formación de dos semicírculos antes mencionados además de presentar un incremento en sus valores de impedancia cercanos a los 100 000  $\Omega \text{ cm}^2$ . Para el diagrama de bode en ángulo de fase se muestran valores cercanos a los 80° los cuales se mantienen estables en un amplio intervalo de frecuencia además de presentar dos constantes de tiempo lo cual está relacionado a la formación de dos semicírculos en los diagramas de Nyquist.

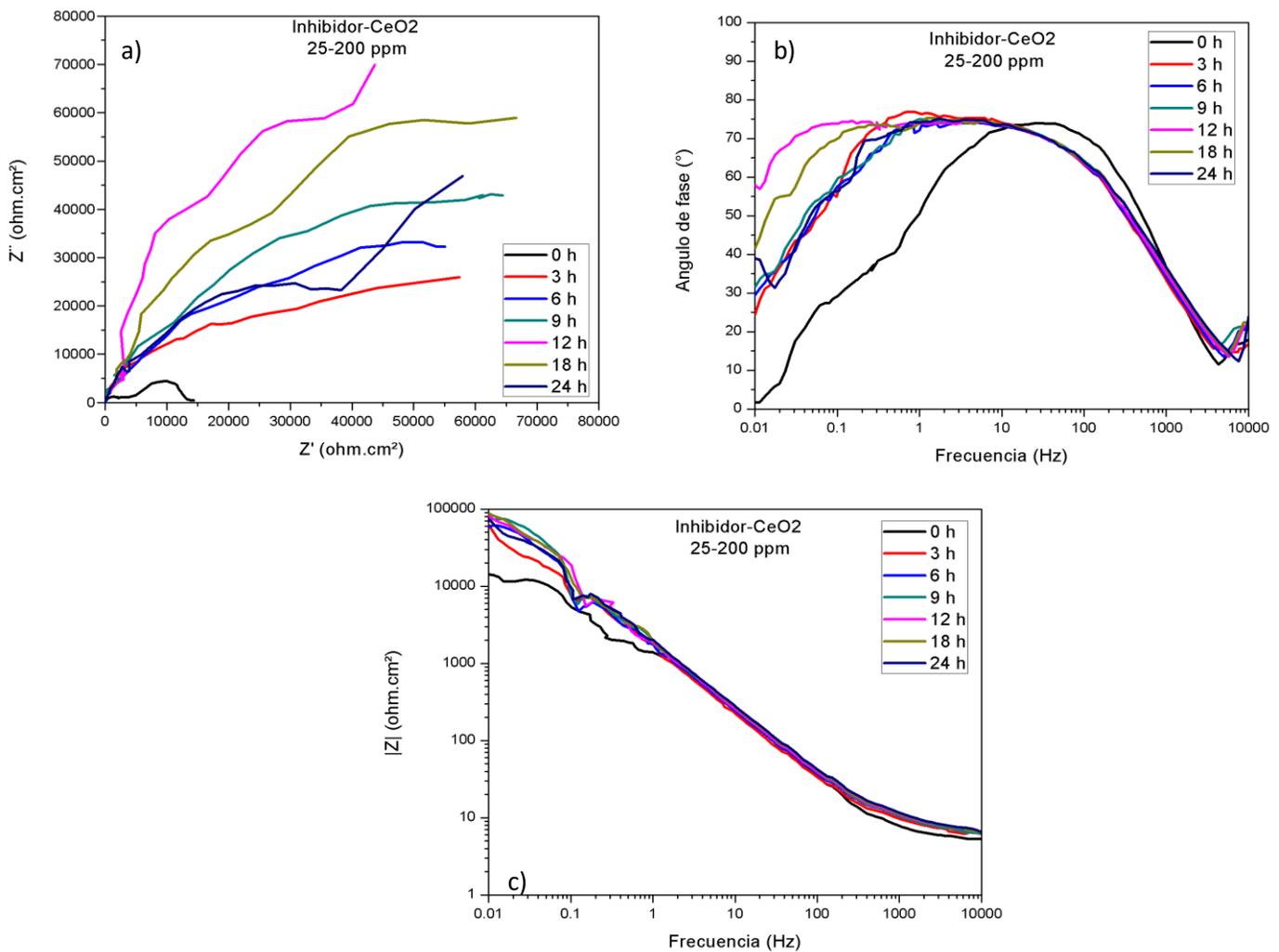


Figura 54 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-200 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

Los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-400 ppm como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C se muestran en la Figura 55. El diagrama de Nyquist muestra un comportamiento similar a la concentración pasada donde los valores de impedancia aumentan conforme aumenta el tiempo de exposición, disminuyendo la velocidad de corrosión, siendo las 18 horas la que obtuvo valores más elevados cercanos a los 65 000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> los cuales se mantuvieron constantes durante el resto de la prueba.

Los valores de ángulo obtenidos para esta concentración son muy similares en la que se observa la formación de dos constantes de tiempo las cuales están presentes en un intervalo amplio de frecuencias cercanos a los 80° lo que indica la formación de una capa pasiva muy estable. También se muestra la presencia de dos picos, lo que indica la formación de dos constantes de tiempo.

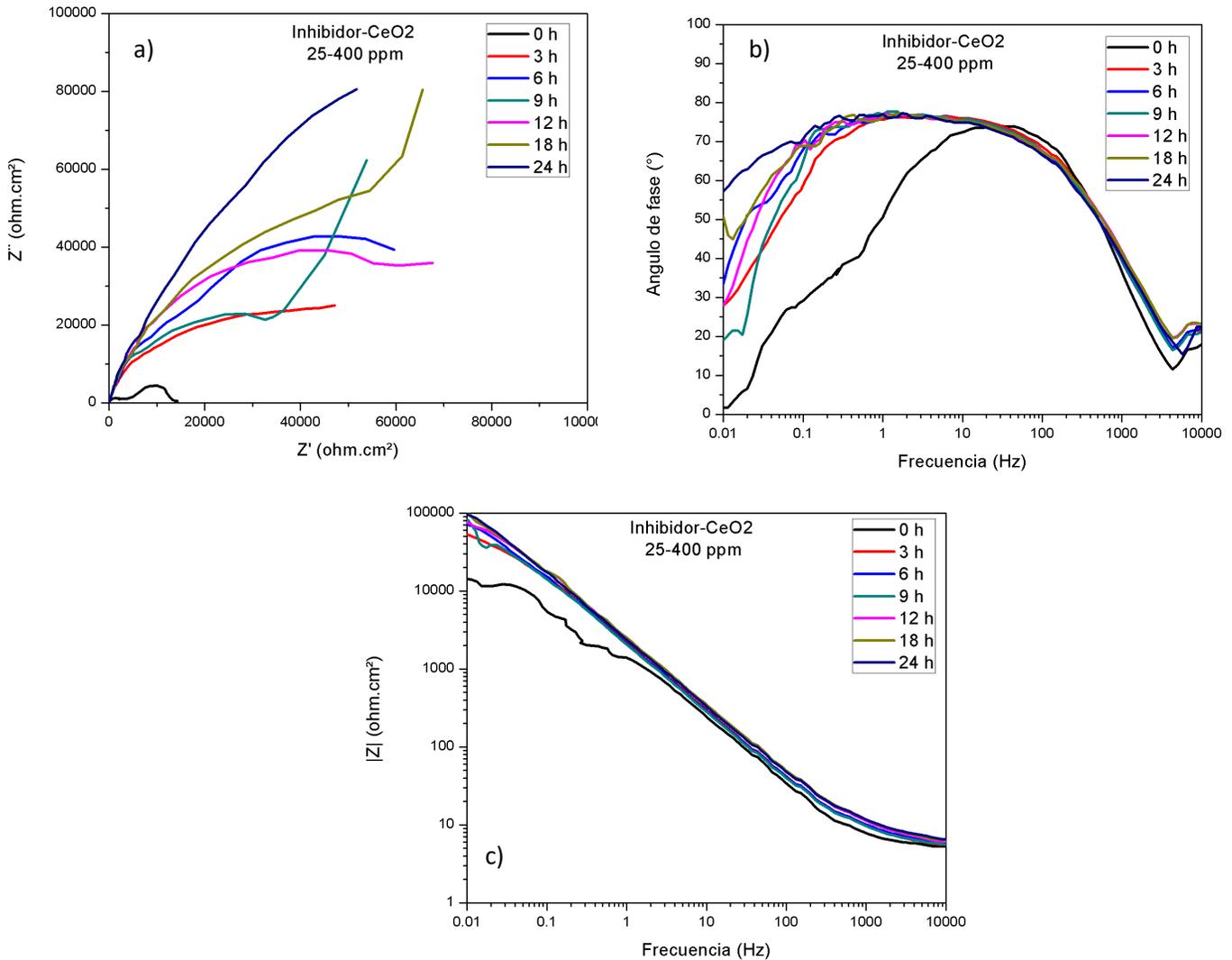


Figura 55 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-400 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 56 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-800 ppm como inhibidor de la corrosión en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. El diagrama de Nyquist muestra que con el incremento en la concentración de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en el compuesto orgánico híbrido se obtuvieron valores de impedancia mayores comparadas con las concentraciones de 25-200 y 25-400 ppm. Los valores de impedancia aumentan conforme aumenta el tiempo de exposición teniendo un valor aproximado a los 100 000

$\Omega \text{ cm}^2$  para las 18 horas de prueba. Se observa también la formación de dos semicírculos de tipo capacitivo deprimido, el primero está asociado a la transferencia de carga y el segundo a la formación de una película de productos protectores de corrosión en donde el mecanismo de corrosión fue controlado por la transferencia de carga.

El diagrama de bode para el ángulo de fase se muestra la formación de dos constantes de tiempo las cuales están presentes en un intervalo amplio de frecuencias y un aumento en los valores de ángulo con respecto al blanco teniendo valores cercados a los  $85^\circ$  lo cual puede ser atribuido a una menor rugosidad de la superficie o la formación de una capa protectora más estable lo cual tiende a mejorar la eficiencia de inhibición del acero inoxidable

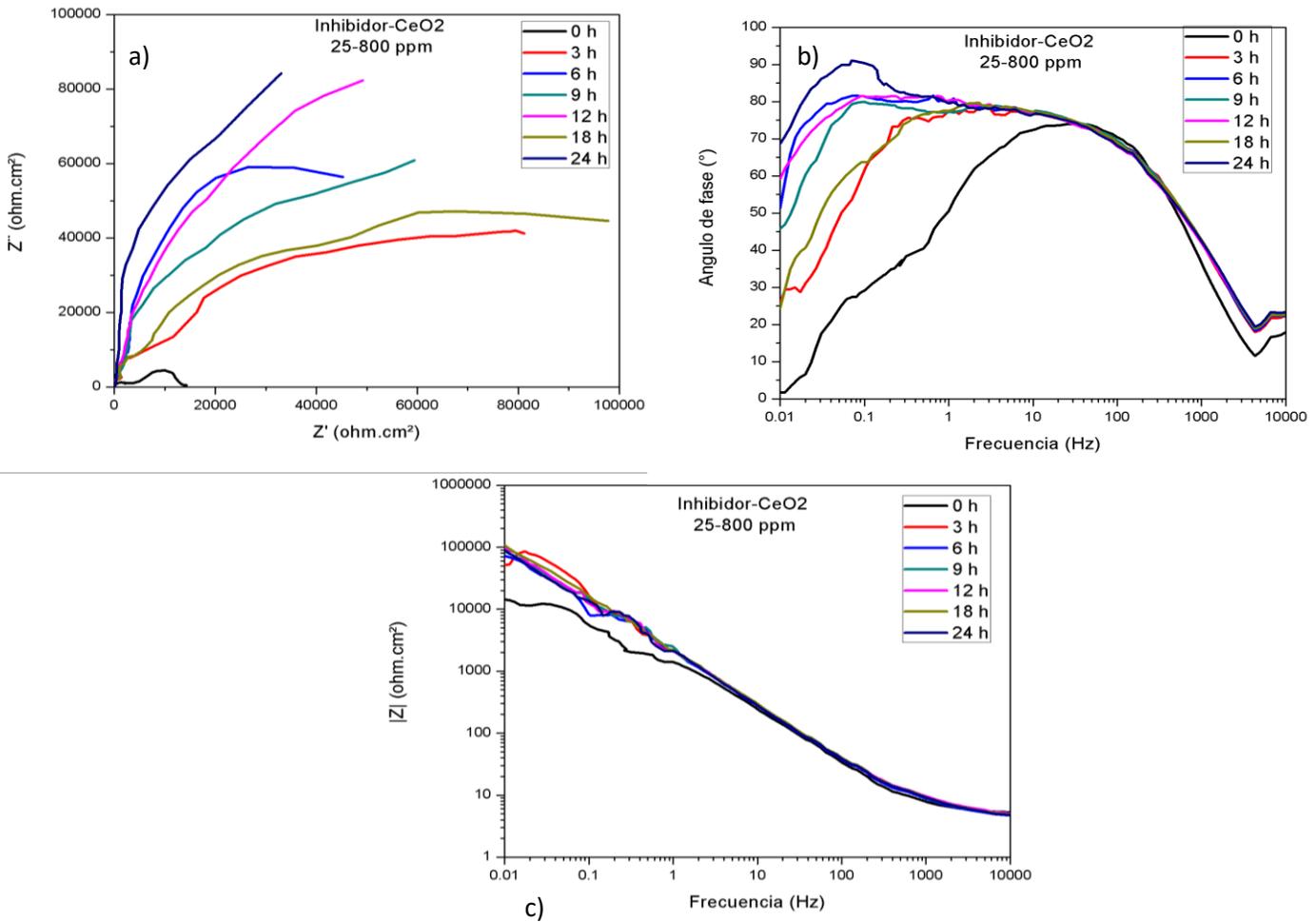


Figura 56 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con una concentración del compuesto orgánico híbrido de 25-800 ppm mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Ángulo de fase y c) Módulo de impedancia.

La Figura 57 muestra los diagramas de Nyquist y de bode para un tiempo de inmersión de 24 horas para acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado a diferentes concentraciones del compuesto orgánico híbrido en un medio de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 50°C. En estas se observan que con la adición de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> aumentan los valores de impedancia haciendo que la resistencia a la corrosión del acero inoxidable aumente conforme aumente la concentración de nanopartículas siendo la concentración de 25-800 ppm del compuesto orgánico híbrido la que obtuvieron un mejor rendimiento.

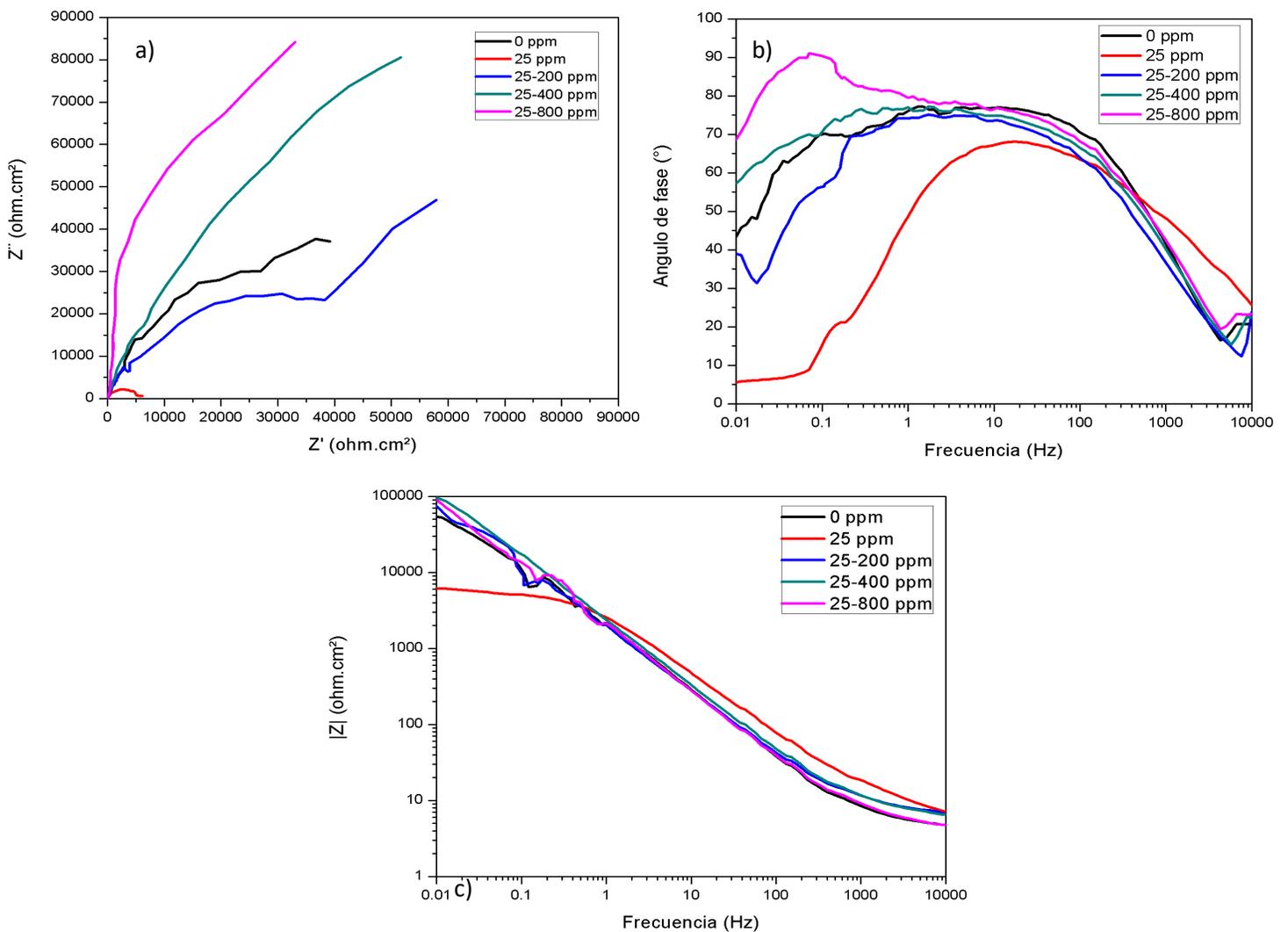


Figura 57 Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C a diferentes concentraciones del compuesto orgánico híbrido en un tiempo de inmersión de 24 horas mostrado en a) Diagrama de Nyquist b) Angulo de fase y c) Módulo de impedancia.

#### 4.6 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La Figura 58 muestra las micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 sin tratamiento térmico sumergido en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en ausencia y presencia tanto del inhibidor como del compuesto orgánico híbrido.

Se observa que para la concentración de 0 ppm la presencia de picaduras en la mayoría de la superficie del metal con diámetros de 250 μm. Cuando se añade una concentración de 25 ppm de la sal de amonio cuaternaria al medio corrosivo la cantidad de picaduras en la superficie del metal se reduce un poco disminuyendo el diámetro de las picaduras con valores que oscilan a los 200 μm. Con la adición de los compuestos orgánicos híbridos en las tres concentraciones evaluadas, se muestra una disminución notoria de daño en la superficie del acero, disminuyendo tanto el tamaño como la cantidad de picaduras teniendo diámetros que oscilan entre los 100 y 150 μm además de mostrar una menor rugosidad en la superficie del metal debido a una mejor eficiencia de inhibición del compuesto orgánico híbrido.

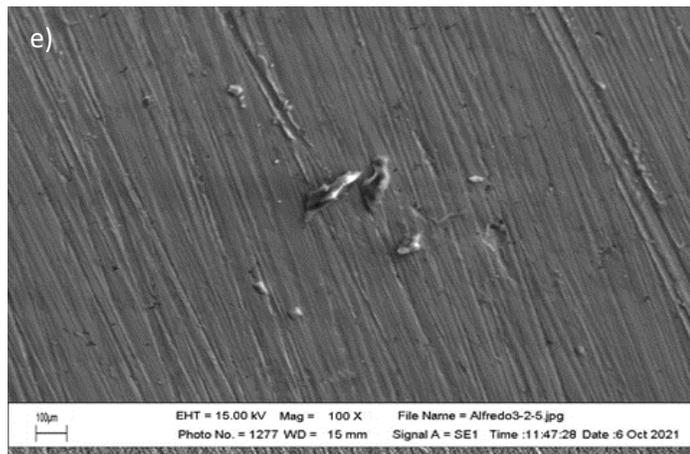
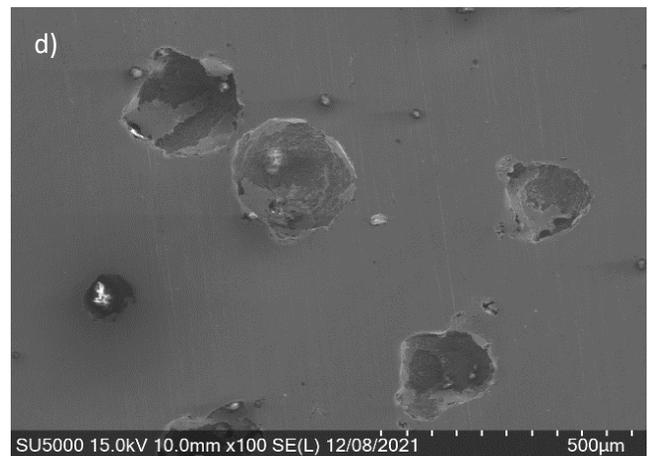
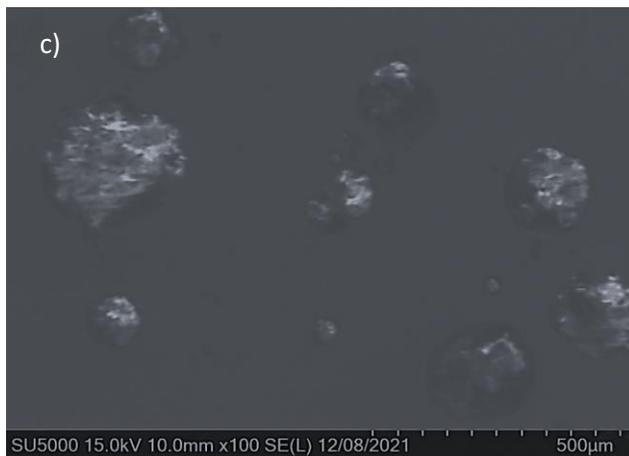
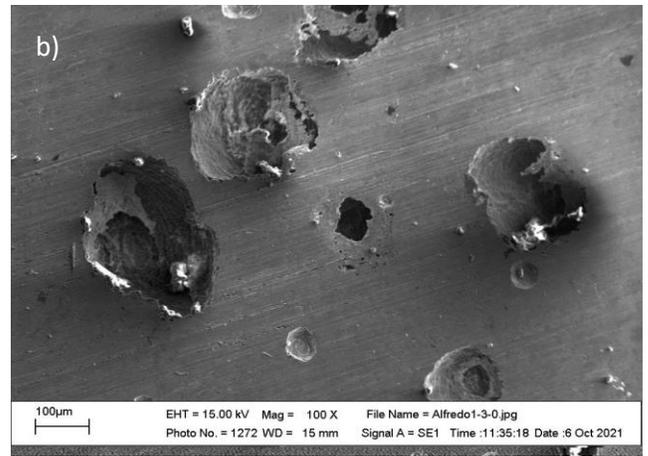
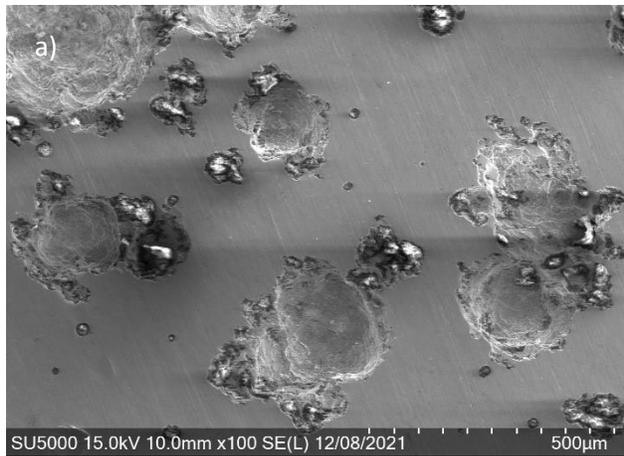


Figura 58 Micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en condición de llegada corroído en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm c)25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm.

Las micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido sumergido en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en ausencia y presencia tanto del inhibidor como del compuesto orgánico híbrido se muestran en la Figura 59.

En esta se observa que a una concentración de 0 ppm se muestra una superficie lisa con la presencia de algunas picaduras con un diámetro de 50 µm donde no se evidencio un tipo general de corrosión uniforme, lo cual se puede observar en las gráficas de curvas de curvas de polarización donde se indicaba una película pasiva poco estable.

Para la concentración de 25 ppm la presencia de picadura, pero a diferencia de la concentración de 0 ppm en esta se observaron picaduras poco profundas, pero más anchas indicando la presencia de corrosión localizada por picadura teniendo un diámetro aproximadamente de los 100 µm.

Cuando se agrega el compuesto orgánico híbrido en las tres concentraciones se observa una mayor cantidad de daño en la superficie del acero evidenciando corrosión localizada. Una mayor cantidad tanto de picaduras como de tamaño indican una mayor susceptibilidad a la corrosión por picadura en comparación con la superficie del metal con una concentración de 0 ppm.

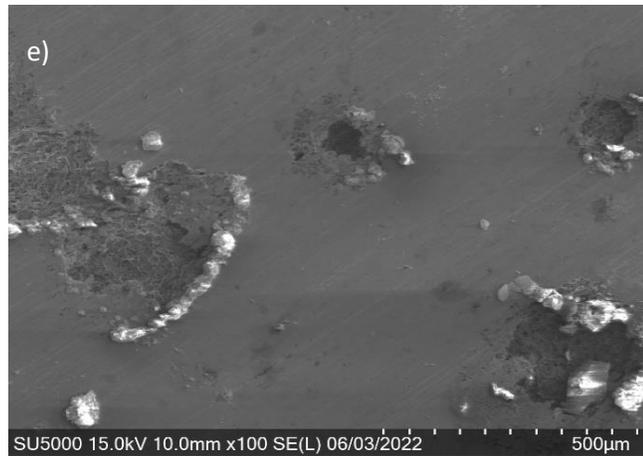
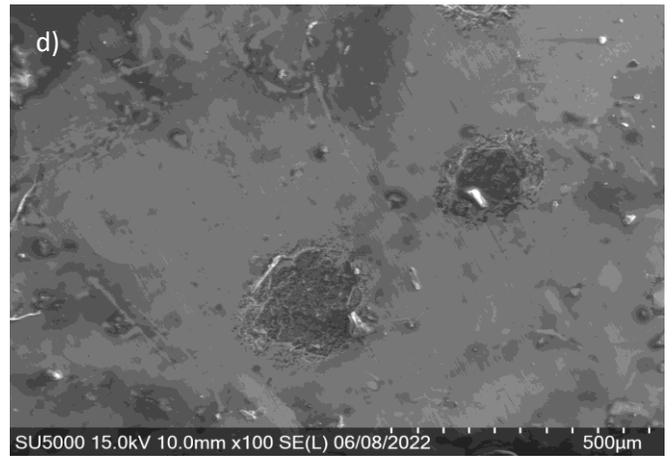
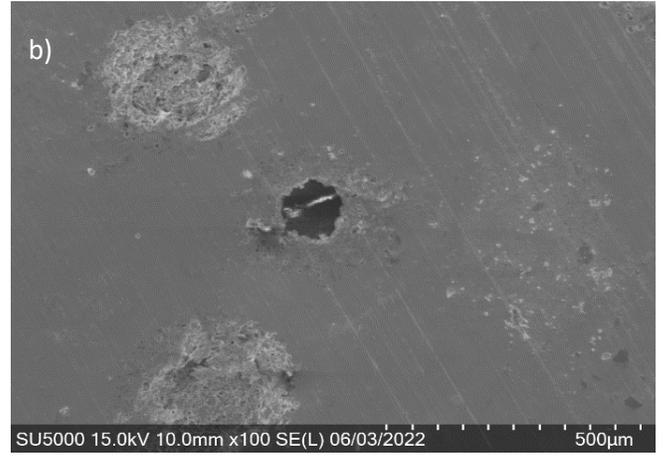
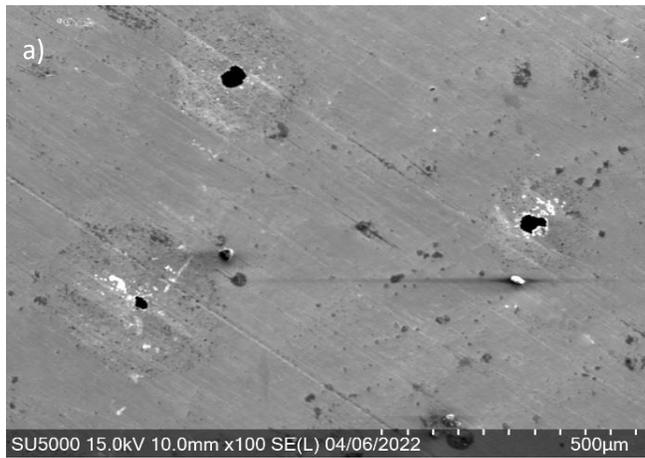


Figura 59 Micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido corroído en una solución 3.5% NaCl saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C con concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm c)25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm.

La Figura 60 muestra las micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templeado inmerso en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en ausencia y presencia tanto del inhibidor como del compuesto orgánico híbrido.

En esta se observa que todos los especímenes corroídos mostraron una superficie lisa en combinación con un tipo de corrosión localizada indicando que el daño producido por el medio fue muy bajo en combinación con algunas picaduras. Las curvas de polarización para estas concentraciones mostraron una película pasiva en donde se esperaba el tipo de corrosión por picadura. Se observa la presencia de picaduras en mayor cantidad para la concentración de 25 ppm en comparación con las demás concentraciones en donde se utilizaron las nanopartículas. Algunas de estas picaduras tienen un diámetro aproximado de 200  $\mu\text{m}$ , siendo estas las que mayor diámetro presentaron en comparación con las demás concentraciones.

Para la concentración de 0 ppm fue donde se presentaron la menor cantidad de picaduras en comparación con las demás concentraciones, lo cual se mostro es las curvas de polarización donde se exhibió tanto para los valores de  $I_{\text{corr}}$  más bajos como las zonas pasivas más amplias reflejando un menor daño en las superficies del acero inoxidable.

Los especímenes corroídos donde se utilizaron los compuestos orgánicos híbridos mostraron una menor cantidad de picadura con un diámetro menor al observado con la concentración de 25 ppm de inhibidor. Estas picaduras tienen diámetros desde los 50 hasta los 150  $\mu\text{m}$  aproximadamente indicando una menor susceptibilidad a la corrosión por picadura cuando se utilizó las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

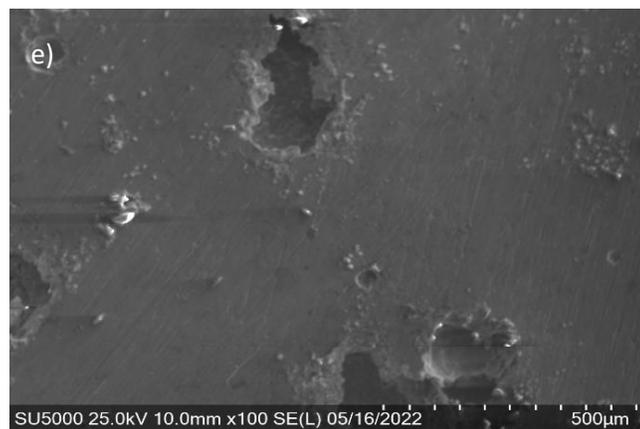
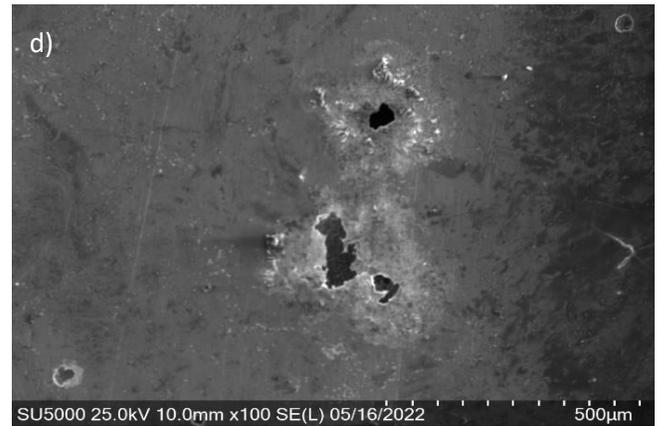
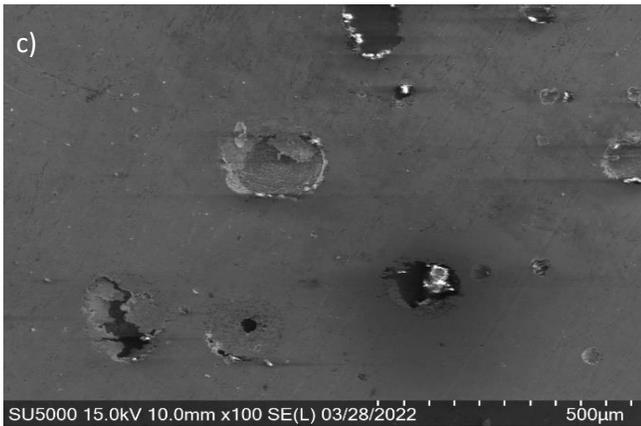
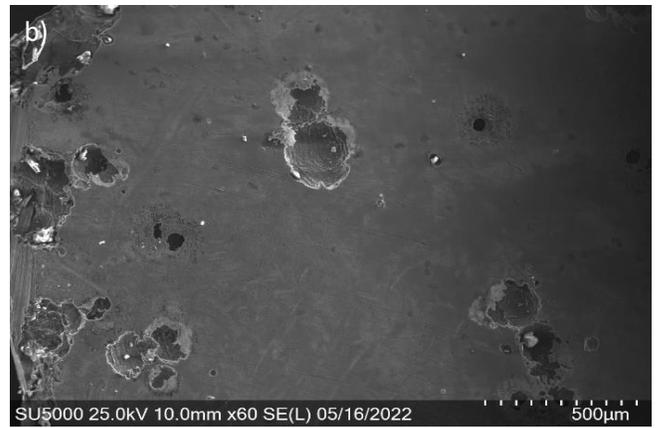
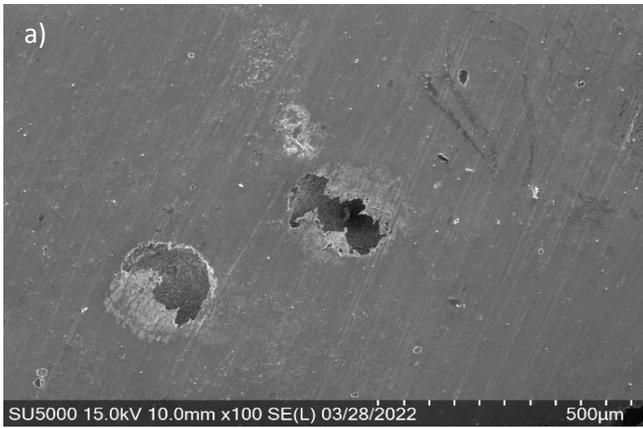


Figura 60 Micrografías de SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de templado corroído en una solución 3.5% NaCl saturada con  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  con concentraciones de a) 0 ppm, b) 25 ppm c) 25-200 ppm d) 25-400 ppm y e) 25-800 ppm.

## CONCLUSIONES.

- La sal de amonio cuaternaria actuó como un eficiente inhibidor de tipo mixto con un efecto más fuerte en las reacciones catódicas, alcanzando una eficiencia de inhibición del 91% a una concentración de 25 ppm.
- La sal de amonio cuaternaria presento un tipo de adsorción físico-química dominada por un fuerte tipo de adsorción química según el Isoterma de adsorción de Langmuir.
- El uso de las nanopartículas de óxido de cerio como inhibidor de la corrosión en el acero inoxidable LDX 2101 tienen una participación en el proceso de oxidación anódica ya que puede homogeneizar la distribución de la corriente y disminuir la rugosidad de la superficie del acero para mejorar la suavidad y compacidad de la superficie de la película de productos de óxido.
- Las nanopartículas de óxido de cerio pueden ralentizar el proceso de corrosión del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub>.
- El uso del compuesto orgánico híbrido mejora eficazmente la resistencia a la corrosión en el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 sin tratamiento térmico manteniendo una estabilidad en los valores de eficiencia los cuales se mantienen por encima del 96% además de disminuir la velocidad de corrosión y cambiando positivamente tanto el potencial de corrosión como el potencial de picado.
- Los tratamientos térmicos de templado y recocido disminuyeron tanto la velocidad de corrosión como la densidad de corriente hasta en un orden de magnitud e incrementando los valores de potencial de picada el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.
- Las micrográficas de la superficie del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con tratamiento térmico de recocido y templado muestran una disminución en el daño de la superficie cuando no se utiliza ninguna concentración tanto del inhibidor como del compuesto orgánico híbrido.

## ANEXO

### ANÁLISIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES.

La figura 61 muestra el circuito equivalente donde se equipará con los datos obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancia del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en presencia de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión en donde el proceso de corrosión estuvo bajo control de transferencia de carga y no fue alterado por la adición del inhibidor ni la adición de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  ni tratamientos térmicos. En este caso,  $R_s$  representa la resistencia a la solución o del electrolito,  $R_f$  la resistencia de la película de los productos de corrosión,  $C_f$  su capacitancia,  $R_{ct}$  la resistencia a la transferencia de carga y  $C_{dl}$  la capacitancia de la doble capa electroquímica. Sin embargo, debido a la presencia de heterogeneidades en la superficie del metal o a la rugosidad de la superficie del metal por la agresividad del medio corrosivo, las capacitancias ideales fueron reemplazadas por elementos de fase constante, CPE, donde  $C_f$  fue reemplazado por  $\text{CPE}_f$  mientras que  $C_{dl}$  fue reemplazado por  $\text{CPE}_{dl}$ . Tanto  $\text{CPE}_f$  y  $R_f$  son la respuesta capacitiva que se produce por la película del inhibidor que se absorbe sobre la superficie del acero y su resistencia respectivamente (Porcayo Calderon, *et al.*, 2015)

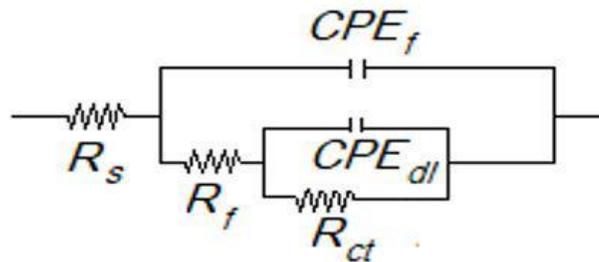


Figura 61 Circuito equivalente propuesto para modelar los datos de EIS en presencia del inhibidor

La Tabla 10 muestra los parámetros obtenidos del ajuste de datos obtenidos de EIS para la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en salmuera con  $\text{CO}_2$ . En esta se observa que los valores de  $R_{ct}$  son

más altos que los valores de  $R_f$  lo que indica que la resistencia a la corrosión está controlada por la resistencia a la transferencia de carga. Con la adición del inhibidor se muestra un incremento en todos los valores de resistencia incluyendo  $R_p$ ,  $R_{ct}$  y  $R_f$ , siendo la concentración de 25 ppm de inhibidor la que obtuvo los valores máximos obtenidos y luego disminuyeron con el aumento de la concentración del inhibidor. El aumento de los valores de  $R_f$  está relacionado con la adsorción del inhibidor en la superficie del acero formando una capa protectora de productos de corrosión, mientras que una disminución de los valores  $R_f$  se debe a una desorción del inhibidor. Para el caso de los valores de  $R_{ct}$ , se muestra un incremento en sus valores de resistencia a la transferencia de carga creando una barrera contra la transferencia de carga y masa en la interfaz metal-electrolito, protegiendo al acero inoxidable contra la corrosión. La disminución de los valores de  $CPE_{dl}$  es debido a la adsorción del inhibidor en la interfaz del metal-electrolito que desplaza las moléculas de agua de la superficie del acero y hacen que la velocidad de corrosión disminuya (Ahamad & Quraishi , 2009), siendo la concentración de 25 ppm en la que se obtuvo valores mínimos en comparación con las demás concentraciones. En la tabla X también se observa un incremento en la eficiencia del inhibidor cuando se incrementa de la concentración del inhibidor alcanzando su valor más alto a 25 ppm, y para concentraciones de inhibidor superiores a ésta, el valor de eficiencia del inhibidor disminuyó debido a su desorción de la superficie del acero. El parámetro  $n$  está relacionado con la homogeneidad del acero, y un valor cercano a 1.0 implica una rugosidad de la superficie del acero muy homogénea debido a una baja velocidad de disolución, mientras que un valor cercano a 0.5 implica una superficie de acero muy rugosa debido a una alta velocidad de disolución. La Tabla 3 muestra que tanto  $n_f$  como  $n_{dl}$  aumentaron a medida que la concentración de inhibidor aumentó hasta 25 ppm, donde estos parámetros alcanzaron valores de 0.9, lo que indica una baja rugosidad de la superficie del acero debido a una baja velocidad de disolución, pero con un aumento adicional en la concentración de inhibidor el valor de estos parámetros disminuyó a 0.7 debido a un aumento en la rugosidad del acero debido a una alta tasa de disolución.

Tabla 10 Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos EIS

<i>C<sub>inh</sub></i>	<b>R<sub>s</sub></b>	<b>R<sub>ct</sub></b>	<b>CPE<sub>dl</sub></b>		<b>R<sub>f</sub></b>	<b>CPE<sub>f</sub></b>		<b>R<sub>p</sub></b>	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>IE</b>
			$\Omega\text{cm}^2$	$\Omega\text{cm}^2$		$\Omega^{-1}\text{s}^n/\text{cm}^2$	$\Omega^{-1}\text{s}^n/\text{cm}^2$			
<i>ppm</i>	$\Omega\text{cm}^2$	$\Omega\text{cm}^2$	$\Omega^{-1}\text{s}^n/\text{cm}^2$	$n_{dl}$	$\Omega\text{cm}^2$	$\Omega^{-1}\text{s}^n/\text{cm}^2$	$n_f$	$\Omega\text{cm}^2$		(%)
0	5	3282	$1.76 \times 10^{-4}$	0.7	690	$3.92 \times 10^{-4}$	0.7	3976	$1.1 \times 10^{-3}$	-
10	5	4522	$1.16 \times 10^{-4}$	0.8	769	$4.92 \times 10^{-4}$	0.7	5296	$3.2 \times 10^{-4}$	25
25	13	18479	$3.84 \times 10^{-5}$	0.9	897	$8.05 \times 10^{-5}$	0.9	19390	$2.8 \times 10^{-4}$	82
50	5	6673	$2.13 \times 10^{-4}$	0.8	435	$1.85 \times 10^{-4}$	0.8	7092	$2.8 \times 10^{-4}$	50
100	4	5437	$5.29 \times 10^{-4}$	0.7	413	$4.46 \times 10^{-4}$	0.7	5875	$3.0 \times 10^{-4}$	40

## ANÁLISIS POR ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

La Figura 62 muestra los isothermas de adsorción de Frumkin, Temkin y Langmuir para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en presencia de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión. En esta se observa que el isoterma de adsorción de Langmuir fue la que obtuvo un mejor factor de correlación, R<sup>2</sup>, en donde se supone que las moléculas adsorbidas interactúan entre sí por atracción o repulsión electrostática entre ellas (Z, *et al.*, 2013).

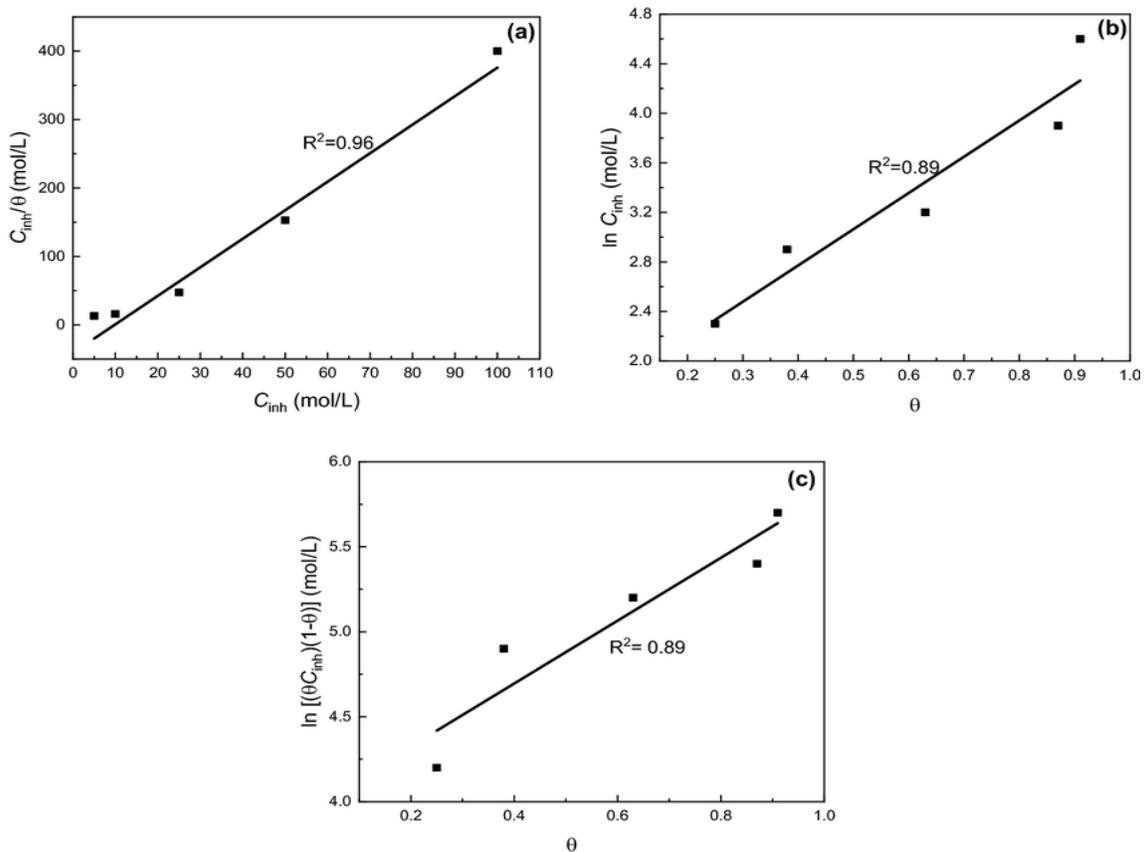


Figura 62 Isothermas de adsorción de a) Langmuir, b) Frumkin y c) Temkin para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 corroído en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO<sub>2</sub> a 50°C en presencia de la sal de amonio cuaternaria como inhibidor de la corrosión.

La tabla 11 muestra los valores termodinámicos calculados con los isothermas de absorción de Langmuir, Temkin y Frumkin. En esta se observa que, para el modelo de Langmuir, se obtiene un valor de energía estándar de -36.16 kJ/mol. El símbolo negativo obtenido para el valor de energía estándar de adsorción indica adsorción espontanea del inhibidor sobre la superficie del acero (D. Burkle, *et al.*, 2017). Según lo reportado en la literatura un proceso de adsorción física ocurre cuando se tienen valores cercanos a los -20 kJ/mol<sup>-1</sup> y un proceso de adsorción química cuando se obtienen valores cercanos a los -40 kJ/mol<sup>-1</sup> (W. Li, *et al.*, 2007). De acuerdo con el valor obtenido de la energía estándar para el modelo de Langmuir, se puede aseverar que las moléculas del inhibidor de la sal de amonio cuaternaria son quimio adsorbidas sobre la superficie del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 formando un posible complejo metal-inhibidor el cual protege la superficie del metal al reducir el área expuesta de los sitios activos al medio corrosivo (Han Z. ,*et al.*, 2020).

Tabla 11 Valores termodinámicos calculados con los isothermas de absorción de Langmuir, Temkin y Frumkin

<b>Langmuir</b>		<b>Temkin</b>		<b>Frumkin</b>	
$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$
(L/mol)	(kJ/mol)	(L/mol)	(kJ/mol)	(L/mol)	(kJ/mol)
4000	-36.15	1411.77	-17.9778	79.36	-10.84

## REFERENCIAS

- Ahamad, I., & Quraishi, M. (2009). Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media. *Corrosion Science*, 2006-2013.
- Almazán., L. E. (2017). *Evaluación de la inhibición de corrosión en aceros industriales como moléculas orgánicas de nopal*. Estado de Mexico: Centro Universitario UAEM Valle de Mexico.
- Andreatta, F., Druart, M. E., Lanzutti, A., Lekka, M., Cossement, D., Oliver, M. G., & Fedrizzi, L. (2012). Localized corrosion inhibition by cerium species on clad AA2024 aluminium alloy investigated by means of electrochemical micro-cell. *Corrosion Science*, 376-386.
- Ansari, K., Quraishi, M., Singh, A., Ramkumar, S., & Obot, I. (2016). Corrosion inhibition of N80 steel in 15% HCl by pyrazolone derivatives: electrochemical, surface and quantum chemical studies. *RSC Advances*, 24130-24141.
- Arenas, M., Conde, A., & de Damborenea, J. (2002). Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. *Corrosion Science*, 44, 511-520.
- Arteaga, A. M. (2011). *Efecto de la velocidad de enfriamiento y de recocidos intercríticos en la corrosión por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl y NaOH de un acero de doble fase*. Chihuahua: CIMAU.
- Arzola, R. (2001). *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de un acero al carbono: influencia de la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. México: Tesis de maestría en metalurgia, UNAM, Facultad de Química.
- Avner, S. H. (1995). *Introducción a la metalurgia física*. Mexico: McGraw-Hill.
- Balaraju, J., Srinivasan, A., Yoganandan, G., William Grips, V., & Rajam, K. (2011). Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA 2024 alloy. *Corrosion Science*, 4084-4092.

- Bazuldua, D. (2013). *Desarrollo de un inhibidor de corrosión verde a base de extracto de nopal para su uso en acero al carbono 1018 expuesto en HCl 1M*. Chihuahua: Instituto Tecnológico de Chihuahua.
- Bernhardsson, S. (1991). *Duplex Stainless steel*. Beune France: Les édition de physique.
- Berrocal Bravo, M., & Altamiranda Percy, E. (2013). *Evaluación de la eficiencia inhibidora de corrosión del extracto acuoso de aguacate(persea americana)*. Cartagena, Colombia: Universidad de Cartagena.
- Botana, J., Aballe, A., & Bárcena, M. M. (2002). *Ruido Electroquímico: metodos de analisis*. España: Universidad de Cadiz.
- Castro, A. E. (2008). *IMPLANTACION IONICA POR PLASMA EN TITANIO Y ACEROS INOXIDABLES USADOS EN PROTESIS E INSTRUMENTAL MEDICO*. Estado de México: Facultad de Química.
- Chen, J., Yaxin, C., Zhou, M., Huang, Z., Gao, J., Ma, Z., . . . Tang, X. (2017). Enhanced Performance of Ceria-Based NO<sub>x</sub> Reduction Catalysts by Optimal Support Effect. *Environmental Science & Technology*, 51, 473-478.
- Chen, Y., Liu, T., Chen, C., Guo, W., Sun, R., Lv, S., . . . Wang, Z. (2013). Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nano-rods. *Ceramics International*, 6607-6610.
- Cruz Zanalegi, A., Vazquez Velez, E., Galicia Aguilar, G., Casales Diz, M., Lopez Sesenes, R., Gonzalez Rodriguez, J., & Martinez Gomez, L. (2019). Use of a non.ionic gemini-furfactant synthesizes from the wasted avocado oil as a CO<sub>2</sub>-corrosion inhibitor for X-52 steel. *Industrial Crops & Products*, 203-211.
- D. Burkle, R. D. (2017). In situ SR-XRD study of FeCO<sub>3</sub> precipitation kinetics onto carbon steel in CO<sub>2</sub>-containing environments: The influence of brine pH. *Electrochimica Acta*, 127-144.
- Dar, M. A. (2011). A review Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and tribology*, 227-233.
- Davis, J. R. (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. ASM International.

- Deflorian , F., Fedel, M., Rossi, S., & Kamarchik, P. (2011). Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel. *Electrochimica Acta*, 7833-7844.
- del Olmo, r., Mohedano , M., Visser, P., Rodriguez, A., & Matykina, E. (2021). Effect of cerium (IV) on thin sulfuric acid anodizing of 2024-T3 alloy. *jmr&t*, 3240-3254.
- Du, N., Ye, C., Tian, W., & Zhan, Q. (2014). 304 stainless steel pitting behavior by means of electrochemical impedance spectroscopy . *Journal of Materials Engineering*, 68-73.
- E. Medina , M., Galvan R, L., & Reyes G, R. (2015). *Las nanopartículas y el medio ambiente*. México: Universidad, Ciencia y Tecnología.
- Eden, D. (1998). Electrochemical Noise-The first two octaves. *Corrosion*.
- El Azhar , M., Mernari, B., Traisnel , M., Bentiss, F., & Lagrenee, M. (2001). Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media. *Corrosion Science*, 43, 2229-2238.
- El-Taib Heakal , F., Shehata , O., & Tantawy, N. (2012). Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium (III) in chloride solution. *Corrosion Science*, 86-95.
- El-Taib Heakal , F., Tantawy, N., & Shehata, O. (2012). Influence of ceria (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solution . *International Journal of Hydrogen Energy* , 19219-19230.
- F. El-Taib, H., N.S, T., & O.S, S. (2012). Influence of cerium (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 19219-19230.
- Fagúndez, M. F. (s.f). *Técnicas ELéctroquímicas* . Obtenido de <http://www.icmm.csic.es/esisna/pp.htm>

- Farelas, F., & Ramirez, A. (2010). Carbon Dioxide Corrosion Inhibition of Carbon Steels Through Bis-imidazoline and Imidazoline Compounds Studied by EIS. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 707-814.
- Fedel, M., Ahniyaz, A., Ecco, L., & Deflorian, F. (2014). Electrochemical investigation of the inhibition effect of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on the corrosion of mild steel. *Electrochimica Acta*, 71-78.
- Flitt, H., & Schweinsberg, D. (2005). A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H<sub>2</sub>O/H+O<sub>2</sub> corrosion system. *Corrosion Science*, 2125-2156.
- Fuentes, C., & Peña, D. (2007). Predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en tuberías de acero al carbono. *Scientia et Technica*, 881-887.
- Galván Martínez, R. (2004). *Estudio de la influencia del flujo turbulento sobre la corrosión de un acero al carbono en medios acuosos que contienen H<sub>2</sub>S disueltos (Amargos)*. México: Tesis de Doctorado, UNAM.
- Gomez Guzmán, N. B. (2018). *Evaluación de inhibidores de la corrosión del bagazo de café para el acero X-70 en Salmuera con CO<sub>2</sub>*. Cuernavaca: Instituto de investigación en ciencias básicas y aplicadas.
- González García, Y., González, S., & Souto, R. M. (2007). Electrochemical and structural properties of polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. *Corrosion Science*, 3514-3526.
- Gopal Ji, N., & Prakash, R. (2019). Composites of Donor- $\pi$ -Acceptor type configured organic compound and porous ZnO nano sheets as corrosion inhibitors of copper in chloride environment. *Journal of Molecular Liquids*, 160-172.
- Graver, R., & Moreland, P. (1985). A literature review of polarization resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate. *NACE*.
- Graziano, U., Firrao, D., & Taveri, G. (2015). Characterization of welded joints (MIG and SAW) on LDX 2101 Duplex SS. *Procedia Engineering*, 484-491.

- Gunn, R. (1997). *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*. Woodhead Publishing.
- Guo, L., Li, M., Shi, X., Yan, Y., Li, X., & Qiao, L. (2011). Effect of annealing temperature on the corrosion behavior of duplex stainless steel studied by in situ techniques. *Corrosion Science* , 3733-3741.
- Gutiérrez, J. L. (2007). *Empleo de la Técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Valencia.
- Han, Z., He, C., Lian , J., Zhao, Y., & Chen , X. (2020). Effects of Temperature on Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel in Carbon Dioxide-Containing Environments . *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* , 3627-3645.
- Han, Z., He, C., Lian, J., Zhao , Y., & Chen , X. (2020). Effects of Temperature on Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel in Carbon Dioxide-Containing Environments. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* , 3627-3645.
- Han, Z., He, C., Lian, J., Zhao, Y., & Chen, X. (2020). Effects of Temperature on Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel in Carbon Dioxide-Containing Environments. *International Journal of Electrochemical Science*, 36273645.
- Heakal , F., Shehata, O., & Tantawy, N. (2012). Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium(III) in chloride solution . *Corrosion Science* , 86-95.
- <http://chemistry.huji.ac.il/>. (s.f.). Obtenido de Apuntes de la pagina WEB oficial del Instituto de Química de Jerusalén.
- Huang , H., Wang, Z., Gong, Y., Luo, Z., Zhang, S., & Li, H. (2017). Water soluble corrosion inhibitors for stainless steel in 3.5 wt% sodium chloride solution . *Corrosion Science* , 339-350.
- Huerta, E. O. (2000). *Corrosion y degradación de materiales*. Síntesis.

- Inzunza, R. G. (2014). *Inhibidores de corrosión de aceros en medios ácidos a partir de extractos naturales*. Baja California: Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California.
- Jara, B. B. (2006). *Desarrollo de la técnica de permeación modulada para la caracterización de la permeación del hidrógeno en hierro y acero*. Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica., Mexico.
- Jeyaprabha, C., Sathiyarayanan, S., & Venlatachari, G. (2006). Effect of cerium ions on corrosion inhibitions of PANI for iron in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, 252, 432-438.
- Johansson , P., & Liljas , M. (2002). 4th European Stainless Steel Science and Market Congress. *Association Technique de la Siderurgie Francaise*, 1-26.
- Jong, P. d. (2010). Synthesis of Solid Catalysts. *Angewandte Chemie International*.
- K.R, A., M.A, Q., A., S., S., R., & I.B, O. (2016). Corrosion inhibition of N80 steel in 15% HCl by pyrazolone derivates: electrochemical, surface and quantum chemical studies. *Royal Society of Chemistry* , 24130-24141.
- Klabunde , K., & Sergeev, G. (2006). *Nanochemistry*. Elsevier Science.
- Kosari, A., Moayed, M., Davoodi, A., Parvizi, R., Momeni, M., Eshghi, H., & Moradi, H. (2013). Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibidores for mild steel in HCL solution under stagnant condition and hydrodynamic flow. *Corrosion Science*.
- L. Rudd, A., B. Breslin, C., & Mansfeld , F. (2000). The corrosion protection afforded by rare earth conversión coating applied to magnesium. *Corrosion Science* , 275-288.
- Lagrennee, M., Mernari , B., Bouanis , M., Traisnel, M., & Bentiss , F. (2002). Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, 44, 573-588.
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 1361-1430.

- Larios, A. K. (2020). *Efecto de la microestructura en la inhibición de la corrosión por CO<sub>2</sub> mediante una imidazolina modificada y el 2-mercaptobencimidazol del acero API x70*. Morelos: Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.
- Lei, Y., Qiu, Z., Tan, N., Du, H., Li, D., Liu, J., . . . Chang, X. (2019). Polyaniline/CeO<sub>2</sub> nanocomposites as corrosion inhibitors for improving the corrosive performance of epoxy coating on carbon steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings* .
- Liu, G. (1991). *A MATHEMATICAL MODEL FOR PREDICTION OF DOWNHOLE GAS WELL UNIFORM CORROSION IN CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub>S CONTAINING BRINES*. Shanghai: Oklahoma State University .
- Liu, P., Fang, X., Tang, Y., Sun, C., & Yao, C. (2011). Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 5-Substituted Tetrazoles as Corrosion Inhibitors for Copper in Aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution. *Materials Sciences and Applications* .
- Llongueras, J. G. (2002). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. (J. G. Llongueras, Ed.) Mexico: Programa Universitario de Materiales UNAM.
- Loto, C. (2012). Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research. *International Journal of Electrochemical Science*, 9248-9270.
- Lui, W., Cao, F., Chang, L., Zhang, Z., & Zhang, J. (2009). Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy. *Corrosion Science*, 1334-1343.
- Ma, X., Xu, L., Wang, W., Lin, Z., & Li, X. (2017). Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy. *Corrosion Science*, 139-147.
- Macdonald, J., & Johnson, W. (2005). Fundamentals of impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications. *John Wiley & Sons*, 1-26.
- Malo Tamayo, J., & Uruchurtu Chavarin, J. (2002). La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. *Instituto de Investigaciones Eléctricas*.

- Marlon, M., Riley, K., Sims, C., Nelson, B., & Johnson, M. (2016). Antioxidant Cerium Oxide Nanoparticles in Biology and Medicine. *Antioxidants*, 15.
- Marquez, J. S. (2002). Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombeco/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche. *Tesis*. Puebla, Mexico: UDLAP.
- Merello, R., Botana, F. J., Botella, J., Matres, M. V., & Marcos, M. (2003). Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 909-921.
- Mobin, M., Zehra, S., & Aslam, R. (2016). L-Phenylalaninemethyl ester hydrochloride as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution and the effect of surfactant additive. *RSC Advances*, 6, 5890-5900.
- Montenor, M., Pinto, R., & Ferreira, M. (2009). Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 5170-5189.
- Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Material. *Chemical Reviews*, 10, 5987-6041.
- Motchenbacher, C., & Fitchen, F. (1973). *Low-Noise Electronic Design*. New York: J. Wiley & Sons.
- Moussa, S., & Hocking, M. (2001). The photo-inhibition of localized corrosion of 304 stainless Steel in sodium chloride environment. *Corrosion Science*, 43, 2037-2047.
- Mydlova, L., Kluza, K., Halama, M., & Makowska-Janusik, M. (2019). Anti-corrosive surface effect of ascorbic acid caused on the ZnO nanoparticles-Experimental and theoretical investigations. *Applied Surface Science*, 562-571.
- Nostrand, D. V. (s.f.). *International Dictionary of Physics and Electronics*.
- O de J, Q. (2009). *Aplicaciones analíticas de la espectroscopia de impedancia electroquímica: caracterización de membranas y electrodos modificados*. México: Tesis de licenciatura de la UNAM.

- Orozco , R. (2001). *Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos*. Mexico: Tesis de maestría en ciencia de materiales, UNAM, Facultad de Química.
- Orozco Cruz, R., Martínez Martínez , E., Gálvan Martínez, R., Ramirez Reyes, J., & Fernández Gómez Imelda. (2007). Corrosion: Fenomeno natural, visible y catastrófico. . *Revista de divulgacion científica y tecnologica de la universidad veracruzana*.
- Papavinasam, S. (2011). Corrosion Inhibitors. *CANMET Materials Technology Laboratory*.
- Patiño, J. A. (1996). *TRATAMIENTOS TERMICOS DE LOS ACEROS*. Nuevo Leon: Universidad Autonoma de Nuevo LEon .
- Porcayo Calderon, J., Regla, I., Vazquez Velez , E., Martinez de la Escalera, L., Canto, J., & Casales Diaz, M. (2015). Effect of the unsaturation of the Hydrocarbon Chain of Fatty-Amides on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel Using EIS and Real-Time Corrosion Measurement. *Journal of Spectroscopy*, 1-13.
- Porcayo-Calderon, J., Casales-Diaz, M., Rivera-Grau, L., Ortega-Toledo, D., Ascencio-Gutierrez, J. A., & Martinez-Gomez, L. (2014). Effect of the Diesel, Inhibitor, and CO<sub>2</sub> additions on the Corrsion Performance of 1018 Carbon Steel in 3%NaCl Solution. *Journal or Chemistry*.
- Porcayo-Calderon, J., Martínez de la Escalera , L. M., Canto , J., & Casales-Diaz, M. (2015). Imidazoline Derivates Based on Coffe Oil as CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibitor. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 3160-3176.
- Ralston , K., & Birbilis , N. (2010). Effect of Grain Size on Corrosion: A review . *Corrosion Science*.
- Ramaprakash, M., Sreedhar , G., Mohan, S., & Panda, S. (2016). Corrosion protection studies of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on mild steel. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 94, 254-258.
- Riera, A. A. (1992). *Electroquímica* . Madrid: UNED.

Rios, J. P. (2016). *Comportamiento de inhibidores verdes en la corrosión de acero 1018 en medios ácidos*. Chihuahua : Centro de Investigación en Materiales Avanzados.

Rivera Grau , L., Casales , M., Regla, I., Ortega Toledo, D., Ascencio Guitierrez A, Porcayo Calderon , J., & Martinez Gomez, L. (2013). Effecto of organic corrosion inhibitors on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution . *International Journal of Electrochemical Science* , 2491-2503.

Rivera-Grau, L. M., Casales, Regla, I., Ortega-Toledo, D., Gonzalez-Rodriguez, J. G., & Martinez Gomez, I. (2012). CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Bases on Coconut Oil. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 13044-13057.

Rodriguez Torres, A., Gonzalez Rodriguez, J., & Valladares Cisneros, M. (2017). Medicago sativa as a green corrosion inhibitor for 1018 carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Green Chemistry Letters and Reviews.*, 143-155.

Rostami, M., Rasouli, S., Ramezanzadeh, B., & Askari, A. (2014). Electrochemical investigation of the properties of Codoped ZnO nanoparticle as a corrosion inhibitive pigment for modifying corrosion resistance of the epoxy coating . *Corrosion Science*, 387-399.

Ruíz Reyes, G. S., Venegas Casanova , E. A., Chávez Gaona, M. H., & Eustaquio Saldarriaga, C. L. (2010). Preliminary identification of secondary metabolites from aqueous and ethanolic extracts of the fruit and leaves of Morinda citrifolia L. "noni" and spectrophotometric quantification of total flavonoids. *UCV-Scientia*.

Saavedra, J. (1998). *Estudio de la corrosión por métodos electroquímicos de acero estructural 1010 causada por una mezcla de microorganismos anaerobios*. México: UNAM F.E.S.C.

Sarmiento Klapper, H., Goellner, J., & Heyn, A. (2007). Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *Ingeniería y Desarrollo*, 56-72.

- Sastri, V. (2011). *Green corrosion inhibitors: Theory and practice*. Canada: Winston Revie, Series Editor.
- Sastri, V. S. (1998). *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*. Wiley.
- Saviour, A., Umoren, A., & Madhankumar. (2016). Effect of addition of CeO<sub>2</sub> nanoparticles to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl médium. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 72-82.
- Sherif, E. M., & Park, S. M. (2006). Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solution. *Electrochimica Acta*, 6556-6562.
- Shetty, K., Jayadev, Raj, K., & Mohan, N. (2019). Synthesis, characterization and corrosion studies of polyaniline(PANI)/cerium dioxide(CeO<sub>2</sub>) nano composite. *Materials Today: Proceedings*.
- Singh Chauhan, D., A. Quraishi, M., Jafar Mazumder, M., A. Ali, S., A. Aljeaban, N., & G. Alharbi, B. (2020). Design and synthesis of a novel corrosion inhibitor embedded with quaternary ammonium, amide and amine motifs for protection of carbon steel in 1M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 13917.
- Singh, A., Ahmad, I., Singh, V., & Ahmad Quraishi, M. (2010). Inhibition effect of environmentally benign Karanj (*Pongamia pinnata*) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of solid state electrochemistry*, 1087-1097.
- Sotelo Mazon, O., Valdez Rodriguez, S., Porcayo Calderon, J., Casales Diaz, M., Henao, J., Salinas Solano, G., . . . Martinez Gomez, L. (2019). Corrosion protection of 1018 carbon steel using an avocado oil-based inhibitor. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 255-270.
- Tan, Y. J. (1999). Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 11.
- Tejada Benitez, L. P., Meza Castellar, P. J., Altamiranda Percy, E. D., & Berrocal Bravo, M. (2014). Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosion. 155-165.

- Todd, R. H. (1994). *Manufacturing Processes Reference Guide*. New York: Industrial Press Inc.
- Tronco, M. I. (2017). *Estudio electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de las hojas de Morinda citrifolia en la inhibición de la corrosión de acero estructural*. Estado de Mexico: Universidad Autonoma del Estado de Mexico.
- Trovarelli, A. (2006). Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub> Containing Materials. *Catalysis Reviews* , 439-520.
- Valazquez Torres , N., Martinez , H., Porcayo Calderon , J., Vazquez Velez , E., Flores , O., Campillo, B., . . . Martinez Gomez, L. (2018). Effect of Plasma Pre-oxidation on the Cu Corrosion Inhibition in 3.5% NaCl by an Environmentally Friendly Amide. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 8915-8930.
- Venegas, R., Figueredo, F., Carvallo , G., Molinari, A., & Vera, R. (2016). Evaluation of Eulychnia acida Phil (Cactaceae) Extracts as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Media. *International Journal of Electrochemical Science*, 3651-3663.
- Verma , C., Lukman , O., Ebenso , E., & Quraishi , M. (2018). Adsorption characteristics of green 5-arylamino-methylene pyrimidine-2,4,6-triones on mild steel surface in acidic medium: Experimental and computational approach. *Results in Physics*, 657-670.
- W. Li, Q. H. (2007). Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media. *Electrochimica Acta*, 6386-6394.
- Wachs, I. E. (2001). *Characterization of catalytic materials*. New York: Momentum Press.
- Wang, C., Jiang, F., & Wang, F. (2004). The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 46, 75-89.
- Wang, G., Mu, Q., Chen, T., & Wang, Y. (2010). Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 202-207.

- Westin, E. M., Brolund, B., & Hertzman, S. (2008). Weldability aspects of a newly developed duplex stainless steel LDX 2101. *Steel Res Int*, 473-481.
- Winston Revie , R., & H. Uhlig , H. (2008). *Corrosion and corrosion control*. New Jersey: Wiley Interscience.
- Winston Revie, R., & H. Uhlig , H. (2008). *Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering*. (Fourth Edition ed.). Canada: Wiley-Interscience.
- Winston, R. (2000). Uhlig's Corrosion Handbook. *Ed. Electrochemical Society Series*.
- Xie, R., & Shang , J. (2007). Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal of Materials Science* , 6583.
- Xu, C., & Qu, X. (2014). Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Materials*, 90-98.
- Yang Tsai, Y., Oca Cossio, J., Agering, K., E Simpson, N., A Atkinson, M., H Wasserfall , C., . . . Sigmund , W. (2007). Novel synthesis of cerium oxide nanoparticles for free radical scavenging. *Nonamedicine* , 325-332.
- Z, E., M, M., M, S., M, B., AT, B., & ME, T. (2013). DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-thiones (RH; CH<sub>3</sub>; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 223-230.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología.*, 1-14.
- Zanotto, F., Grassi, V., Balbo, A., Monticelli, C., Melandri, C., & Zucchi, F. (2018). Effect of brief thermal aging on stress corrosion cracking susceptibility of LDSS 2101 in the presence of chloride and thiosulphate ions . *Corrosion Science*, 22-30.
- Zhang, L., Zhang, W., Jiang, Y., Deng, B., Daoming , S., & Li, J. (2009). Influence of annealing treatment o the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101. *Electrochimica Acta*, 5387-5392.

- Zhang, S., Liu, L., Lei, Q., Zhang, T., Bing, J., & Jialin, D. (2023). A Nano-CeO<sub>2</sub>/Zn-Mn Composite Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy Surface of Corrosion Resistance Research. *Coatings*, 929.
- Zheng, L., Landon, J., Koebecke, C., Chandan, P., & Liu, K. (2015). Suitability and Stability of 2-Mercaptobenzimidazole as a Corrosion Inhibitor in a Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture System. *Corrosion Science*, 692-702.
- Zhu, Z., Zhang, C., & Yin, Y. (2004). Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, 722-728.
- Zonotto, F., Grassi, V., Balbo, A., Monticelli, C., & Zucchi, F. (2014). Stress corrosion cracking of LDX 2101 duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate. *Corrosion Science*, 205-212.
- Zúñiga, B. E. (2017). *Evaluacion de inhibidores de corrosión en medio ácido amargo*. Estado de Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.



# Use of Avocado to Obtain an Ammonium Quaternary Salt as CO<sub>2</sub>-Corrosion Inhibitor of a Duplex Stainless Steel

A. Brito-Franco<sup>1</sup> · E. Vazquez-Velez<sup>2</sup> · J. P. Florez-De los Rios<sup>3</sup> · L. L. Landeros-Martínez<sup>4</sup> · J. G. Gonzalez-Rodriguez<sup>1</sup>

Received: 30 January 2023 / Revised: 16 March 2023 / Accepted: 27 April 2023  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2023

## Abstract

The inhibitive action of a cationic, Ammonium quaternary surfactant, obtained from avocado essential oil on the corrosion of LDX 2101 duplex stainless steel in CO<sub>2</sub>-Saturated NaCl solution at 50 °C was investigated using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Inhibitor concentrations included 0, 10, 18, 25, 50 and 100 ppm. The tested inhibitor showed good inhibition efficiency in CO<sub>2</sub>-Saturated NaCl. Inhibitor efficiency increased with an increase in its concentration reaching a maximum value at 25 ppm, then it decreased with a further increase in the inhibitor concentration. The open circuit potential value shifted towards nobler values with the addition of the inhibitor. Potentiodynamic polarization curves revealed that the ammonium quaternary salt acted as mixed type inhibitor with a predominant cathodic character. The inhibiting action takes place through a mixed chemical-physical adsorption mode dominated by a chemical type of adsorption, following a Langmuir type of adsorption isotherm. Infrared Spectroscopy studies detected the presence of -C-N-CH<sub>3</sub>, NH and methylene and methyl groups of the alkyl chains, whereas the <sup>1</sup>H NMR spectrum confirmed that the main compound of the mixture corresponds to N,N,N-trimethyl-3-oleamidopropyl-1-ammonium iodide containing mostly linoleic, palmitic and oleic acids. Theoretical DFT quantum calculations indicated that linoleic, palmitic and oleic acids can be easily protonated which indicates a tendency of the molecules to donate electrons and facilitates their adsorption on to the steel surface.

**Keywords** Stainless steel · CO<sub>2</sub>-corrosion · Green inhibitor · Wasted avocado

## 1 Introduction

Corrosion has a serious adverse effect on modern industry, especially on metal degradation. It causes destruction of the metal under the action of external environmental factors. Corrosion of stainless steels has been investigated by many

researchers [1, 2]. Many of these studies have been conducted in environments found in industrial processes such as acidizing, descaling, and acid pickling involving acids such as hydrochloric, sulfuric or sulfuric [3–16]. Some eco-friendly inhibitor for iron and steel in these conditions such as expired drugs [3, 6, 8–11, 14], solid waste or recycled polymers [5, 7, 13] and plant extracts [4, 15, 16] have been studied. In the last years, many research works and reviews dealing with plant extracts such as *Punica granatum* Linne, *Musa paradisiaca* (banana), *Silybum marianum*, *Aloe Vera gel*, *Thymus vulgaris*, *Lychee*, *Euphorbia falcata*, and *Rollinia occidentalis*, just to cite a few examples, have been published [4, 15, 16]. Parts of the plants such as roots, leaves, flowers or fruits have been proposed. However, in some other industrial processes such as those involved in the petroleum and gas ones, most of these failures are caused by CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S [17, 18]. Under these conditions, stainless steels are widely used to resist the corrosion caused by CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S [17–20] due to the formation of a highly protective layer formed in their surface [21–24, 24–26]. One

✉ J. G. Gonzalez-Rodriguez  
ggonzalez@uaem.mx

<sup>1</sup> CIICAp, Universidad Autonoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, 62209 Cuernavaca, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Fisicas, Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Av. Universidad S/N, 62209 Cuernavaca, Mexico

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Circuito No.1, Campus Universitario 2, C.P. 31125 Chihuahua, México

<sup>4</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chihuahua, Circuito No.1, Campus Universitario 2, C.P. 31125 Chihuahua, México

of the most popular cost-effective methods to fight corrosion and its implications in the destruction of metals is the use of corrosion inhibitors, especially organic ones, such as amines, amides, imidazolines and ammonium quaternary salts [27–37]. Ammonium quaternary salts are organic corrosion inhibitors used mostly in acidic environments that have been under investigation in the last 2 decades due to their high inhibition efficiency. Thus, Chauhan et al. [24] reacted Methyl 11-bromoundecanoate with tripropylamine to obtain a quaternary salt containing inhibitive motifs of ammonium, amide and amine and it was evaluated as corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M HCl. They found that this salt acted as an effective mixed type of inhibitor which was adsorbed onto the metal in a combination of physical and chemical type of adsorption according to a Langmuir adsorption isotherm. In another work, Gao et al. [25] evaluated the effect of the alkyl chain on ammonium chloride inhibitors for mild steel in HCl; they used dodecyl trimethyl ammonium chloride (DTAC), tetradecyl trimethyl ammonium chloride (TTAC), cetyl trimethyl ammonium chloride (CTAC), and octadecyl trimethyl ammonium chloride (OTAC) finding that the longer the alkyl chain, the lower the inhibitor efficiency was and the greater thermodynamic parameters such as entropy and activation energy were; inhibitors were adsorbed onto the steel surface following a Langmuir isotherm. Olivares-Xometl et al. [26] evaluated non-toxic ammonium quaternary salts derived from ionic liquids where the effect of the length of the alkyl chain on the anion carboxylate was evaluated on the corrosion of API X60 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Additionally, they used theoretical calculations in order to find a co-relationship between the electronic properties of the inhibitors and their efficiency values. Inhibitors acted as a mixed type of inhibitors with a dominant factor on the cathodic electrochemical reactions and were adsorbed onto the steel surface according to a Langmuir adsorption isotherm. The length of the alkyl chain on the anion carboxylate did not have a great effect on the inhibitor efficiency values. A green way for the obtention of ammonium quaternary salts has been reported [32, 33]. For instance, Liu et al. [32] obtained ammonium quaternary surfactants containing amides by using a green reagent, dimethyl carbonate, and they found that these surfactants were efficient corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution.

In recent years, fatty acids extracted from essential oils found in palm, rice or coffee, among others, have been used to obtain imidazolines, amides, gemini surfactants, etc. and used as corrosion inhibitors for 1018 carbon steel in CO<sub>2</sub>

and/or H<sub>2</sub>S environments [34–36]. However, since this steel is highly susceptible to corrosion in these environments, more resistant materials have been proposed such as austenitic, martensitic and duplex stainless steels [18–23] being the later ones the most corrosion resistant, but still susceptible to this type of attack. This way, the goal of the present work, is to obtain an ammonium quaternary salt from the essential oils contained in avocado to use it as CO<sub>2</sub> corrosion inhibitor of a duplex stainless steel. In addition to this, to use the DFT methodology in order to determine the relationship between the electronic inhibitor properties and its inhibition efficiency in order to predict the inhibition efficiencies of the components found in this organic corrosion inhibitor based on its electronic/molecular properties and reactivity indices [37–44].

## 2 Experimental Procedure

### 2.1 Testing Material

As testing material, a LDX 2101 duplex stainless steel with chemical composition as given in Table 1 was used. To obtain the chemical composition, we used flame atomic absorption spectrometry since no data sheet was provided by the supplier. For this, a Perkin-Elmer 5100 spectrometer with Zeeman effect background correction was used. A Varian SpectrAA 10 model was used for determinations. An air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flame was utilized for all elements.

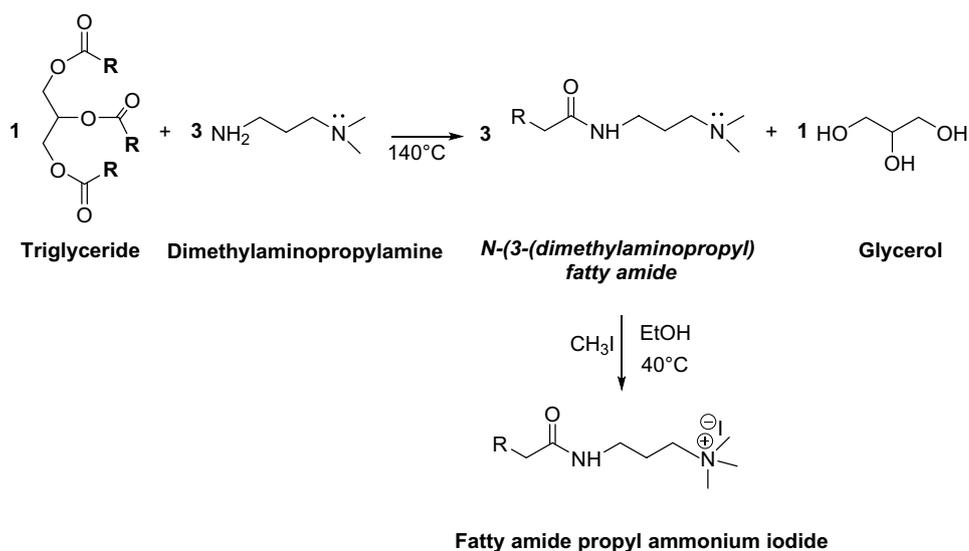
### 2.2 Inhibitor Synthesis

The ammonium quaternary salt was prepared from the oil extracted from wasted avocado. The avocado used was collected from the soil of an orchard located in the municipality of San José Michoacan, Mexico. Avocados whose flesh is dark green or black (inedible) were used. The extraction of avocado waste oil and its characterization was previously published [45]. The content of fatty acids contained in avocado oil was mainly oleic (56%) palmitic acid (15.86%), linoleic acid (13.85%), Behenic acid (2.02%), Linolenic acid (0.99%), Araquidic acid (0.2%) and Stearic acid (0.57%). The oil obtained from the dehydrated pulp was 60% yield, due to the pressing method (hand press). The synthesis of the ammonium salt was carried out in two reaction steps as shown in Fig. 1; first, an aminolysis reaction, followed by an exhaustive Hoffman methylation. For the first step, avocado oil is placed in a round-bottomed flask with N-dimethyl

**Table 1** Chemical composition of LDX 2102 type duplex stainless steel (wt%)

Element	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	Fe
%	0.026	0.03	5.0	21.5	0.31	1.5	0.22	Balance

**Fig. 1** Synthesis of the ammonium quaternary salt from avocado waste oil



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CHCH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub> (**oleic acid** 56%); (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub> (**palmitic acid**, 16%) and (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CHCHCH<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (**linoleic acid**, 14 %).

propyl diamine in a molar ratio of 1–3, respectively, at 140 °C during 2 h.

### 2.3 Inhibitor Characterization

After this time, the complete formation of fatty amides or the disappearance of the oil was observed by using thin-layer chromatography (TLC). For this purpose, ethyl acetate (Baker): heptane (Baker) in a 1:9 ratio was used as eluent and silica gel on aluminum foil as a stationary phase. Iodine vapors (Sigma Aldrich) were used as a color reagent. Subsequently, seven parts of anhydrous ethanol (Baker) and 1.1 mol of methyl iodide are added to the fatty amide mixture to carry out the methylation reaction. The reaction was monitored by TLC, using a mixture of dichloromethane-methanol (85:15, Baker) as an eluent. Avocado oil, fatty amide and ammonium quaternary salt were characterized by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, using a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer with attenuated total reflectance (ATR) in a range of 4000–400 cm<sup>-1</sup> and 16 scans. The surfactant characterization was performed by Varian Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) spectroscopy, in a deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) using a Varian Mercury of 200 MHz (4, 7 T) equipment.

### 2.4 Electrochemical Techniques

As working electrolyte, a normally aerated CO<sub>2</sub>-saturated 3.5 wt. % NaCl solution at 50 °C was used according to [46]. This temperature was used as an average testing temperature reported in the cited literature [18–23] and this solution is used in all these research works including

[34–37]. For this, a 500 mL glass cell was filled with the solution and CO<sub>2</sub> gas was bubbled during 2 h before starting the experiments, and it was kept bubbling during the whole experiment. Inhibitor was added in concentrations of 0, 10, 18, 25, 50 and 100 ppm. These concentrations were within the interval of concentrations used in the evaluation of organic inhibitors such as amines, amides, imidazolines and ammonium quaternary salts [27–37]. The electrochemical techniques used included potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, a standard glass electrochemical cell was used where a graphite rod 15 cm long and 6.0 mm in diameter was used as counter electrode, whereas a saturated silver/silver chloride was used a reference electrode. As working electrodes, cylindrical-shaped specimens measuring 6 mm in diameter and 10 mm in length were spot welded to a copper wire and encapsulated in a commercial polymeric resin. They were abraded with SiC 1,200 grade emery paper, washed, rinsed with acetone, and blown with warm air. Before starting the experiments, the open circuit potential value (OCP) was monitored during 7,200 s and allowed it to reach a steady state value. Once it reached a steady state value, it was monitored every 60 min during 24 h. These tests were performed at 50 °C also. Polarization curves were performed in a potential range of ± 800 mV with respect to the free corrosion potential value, E<sub>corr</sub>, at a scan rate of 1 mV/s. By identifying the Tafel regions and their extrapolation the corrosion current density value, I<sub>corr</sub>, was allowed to be calculated. A potentiostat from ACM Instruments was used for this goal. Inhibitor efficiency values, IE, were calculated with the aid of following expression:

$$IE (\%) = 100 (I_{\text{corr}2} - I_{\text{corr}1}) / I_{\text{corr}2}, \quad (1)$$

where  $I_{\text{corr}1}$  and  $I_{\text{corr}2}$  are the corrosion current density values in presence and absence of inhibitor respectively. EIS experiments were performed at the  $E_{\text{corr}}$  value by perturbing the working electrode with a sinusoidal wave and applying a potential signal with an amplitude of 15 mV in a frequency interval of 0.01 to 100, 000 Hz with the aid of a Gamry 1010E Interface. Experimental data obtained from polarization curves were fitted to different adsorption isotherms, including Temkin, Frumkin and Langmuir according to following equations respectively:

$$\ln(\theta/C_{\text{inh}}) = \ln K_{\text{ads}} + \theta \quad (2)$$

$$\ln(\theta C_{\text{inh}}/1 - \theta) = \ln K_{\text{ads}} + \theta \quad (3)$$

$$C_{\text{inh}}/\theta = 1/K_{\text{ads}} + C_{\text{inh}} \quad (4)$$

In these equations,  $C_{\text{inh}}$  is the inhibitor concentration,  $\theta$  the metal surface area covered by the inhibitor, which is obtained by dividing the inhibitor efficiency by 100, and  $K_{\text{ads}}$  is the adsorption constant which is related to the standard adsorption free energy,  $\Delta G_{\text{ads}}^0$ , through following equation:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln (10^6 K_{\text{ads}}) \quad (5)$$

where  $R$  is the universal gas constant, and  $T$  is the absolute temperature.

## 2.5 Quantum Chemical Calculations

The chemical model used was B3LYP/6-31G (d), representing the neutral and protonated molecules form. The geometry optimization of palmitic acid (PA) and oleic acid (OA) were performed in both the neutral and protonated forms, followed by a frequency calculation was performed to make sure that the structure was in their lowest energy level. The results for linoleic acid has been reported previously [47]. In order to have a better correlation with experimental results obtained in aqueous solution and to understand dispersive, repulsive and electrostatic forces between solute and solvent molecules, the IEFPCM solvation method was employed [48]. All calculations were performed by using the Gaussian 09 software [49]. There are some chemical descriptors that are related with the metal-inhibitor interaction such as Highest Occupied Molecular Orbital ( $E_{\text{HOMO}}$ ), Lowest Unoccupied Molecular Orbital ( $E_{\text{LUMO}}$ ), energy gap ( $\Delta E$ ), dipole moment ( $\mu$ ) ionization potential (I), electron affinity (EA), electrophilicity ( $\omega$ ) [50] global hardness ( $\eta$ ) [51] electronegativity ( $\chi$ ) [52] and the number of transferred electrons ( $\Delta N$ ). Another important calculated parameter was the Fukui function. This function is a mathematical expression that define

the sensitivity that a molecular system must have to undergo changes in its electronic density at different sites inside its structure. With the Fukui function it is possible to determine the susceptibility to an electrophilic and nucleophilic attack in the atoms. The equations of the Fukui function are [53]

$$fk^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)] \text{ for an electrophilic attack} \quad (6)$$

$$fk^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)] \text{ for nucleophilic attack} \quad (7)$$

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Inhibitor Characterization

The characterization of the ammonium salt was performed by FTIR spectroscopy and  $^1\text{H}$  NMR. Figure 2 shows the FTIR spectra of waste avocado oil, the intermediate fatty amide obtained from the aminolysis process and the ammonium salt obtained. The C=O carbonyl signal of the ester functional group of the triglyceride appears at  $1745 \text{ cm}^{-1}$  and a strong signal at  $1156 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to -C-O bond stretching can be observed. The carbonyl signal is shifted to  $1643 \text{ cm}^{-1}$  for the amide functional group of the fatty amide compound. The NH signal of the amide group in this compound appears at  $1557$  and  $3292 \text{ cm}^{-1}$ . In the quaternary ammonium salt spectrum, the vibrational signal of the -C-N- $\text{CH}_3$  stretching at  $963 \text{ cm}^{-1}$  is observed. In the spectra, the vibration signals of the methylene and methyl groups of the alkyl chains appear at  $1460$  and  $1373 \text{ cm}^{-1}$  and within the region of  $2930$ – $2856 \text{ cm}^{-1}$ .

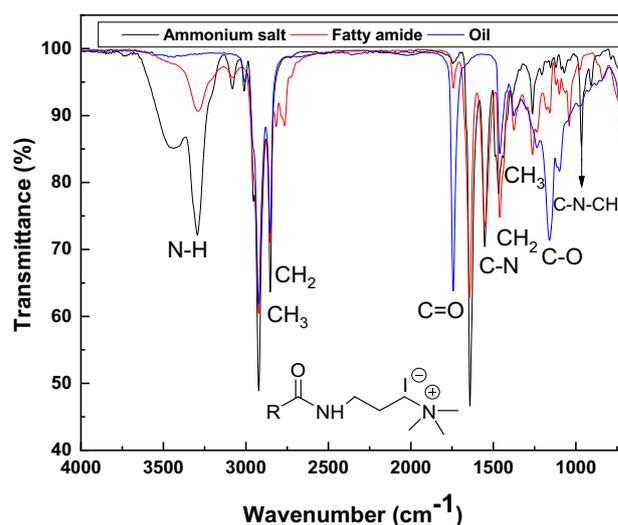
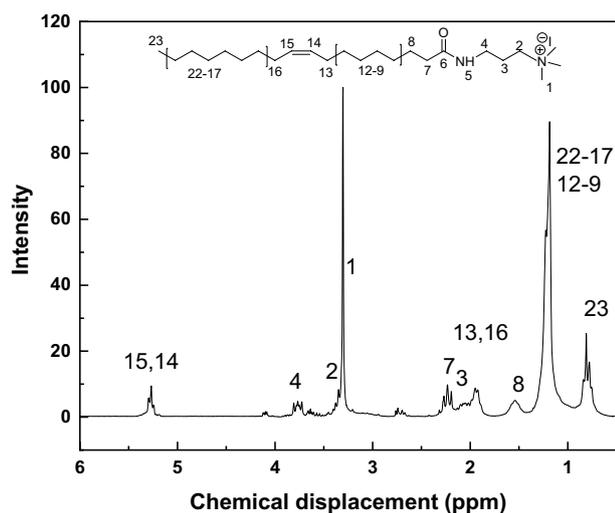


Fig. 2 FTIR spectra of avocado oil, fatty amide and ammonium quaternary salt

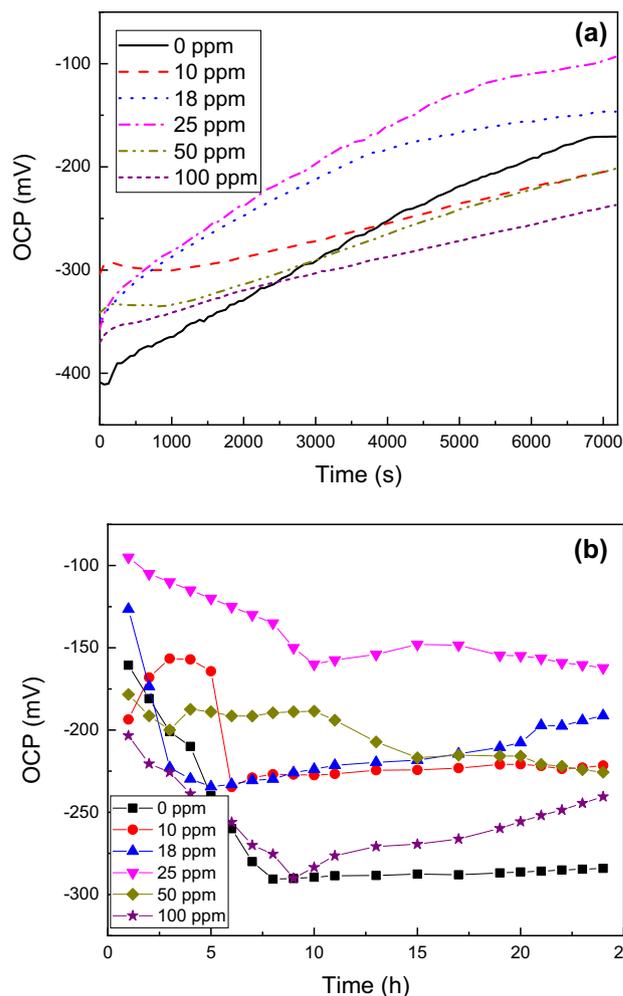


**Fig. 3** The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *N,N,N*-trimethyl-3-oleamidopropyl-1-ammonium iodide

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum confirms that the main compound of the mixture corresponds to *N,N,N*-trimethyl-3-oleamidopropyl-1-ammonium iodide, and, as it can be seen in Fig. 3, the spectrum shows signals whose signals integration which correspond to the following groups according to their chemical shift  $\delta$  (ppm),  $^1\text{H}$  RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$   $\delta=7.3$ ): 0.81 (t, 3 H,  $-\text{CH}_3$  (23)), 1.18 (s, 20H,  $-\text{CH}_2$  (9–12 and 17–22)), 1.55 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$  (8)), 1.95 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$  (7)), 2.05 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$  (13, 16)), 2.05 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$  (3)), 2.25 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$  (7)), 3.3 (s, 9H, 3  $-\text{CH}_3$  (1)), 3.38 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$  (2)), 3.76 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$  (4)), 4.15 (dd, 0.2H glycerol), 5.27 (td, 2 H,  $-\text{CH}_2$  (14, 15)).

### 3.2 Open Circuit Potential

As it was explained in the experimental procedure section, before starting the electrochemical tests, the open circuit potential value, OCP, was monitored in order to allow it to reach a steady state value; the effect of the inhibitor concentration on the variation on the OCP value with time is depicted in Fig. 4. This figure shows that at all the inhibitor concentrations, the OCP moves towards more positive values during the first 2 h of testing, due to the formation of a protective layer of corrosion products film. The OCP value where the steel had the highest trend to be oxidized at the beginning of the test was obtained in absence of inhibitor, and it shifted towards values with a lesser tendency to be oxidized as the inhibitor concentration increased, reaching its maximum value at 25 ppm. With a further increase in the inhibitor concentration, the OCP value moved towards values where the steel has a higher tendency to be oxidized. It has been reported that the corrosion products layer formed on top of stainless steel in  $\text{CO}_2$  environments consists mainly

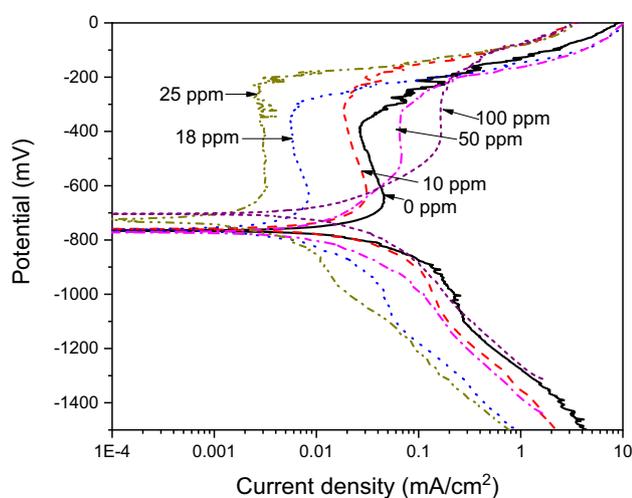


**Fig. 4** Effect of the ammonium quaternary salt concentration on the OCP value for LDX 2101 duplex stainless steel in a  $\text{CO}_2$ -saturated 3.5% NaCl solution during **a** First 7,200 s, and **b** from 2 to 24 h

of iron carbonate,  $\text{FeCO}_3$ , iron oxides such as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as well as chromium oxides such as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [54–56]. The former is the first layer formed during the first hours of testing, whereas the latter takes a longer time to be formed, so, during this short period of testing time, only  $\text{FeCO}_3$  could have been formed and in combination with a layer formed by the inhibitor is the responsible for the final state OCP value. After 2 h of testing, the OCP value where the steel had a higher tendency for oxidation was obtained with 100 ppm of inhibitor, around  $-275$  mV, whereas the lesser tendency for oxidation was obtained when 25 ppm of inhibitor were added. As it can be seen in Fig. 4 b, after 2 h of testing, all the OCP values shift towards values where the steel had a higher tendency to be oxidized. The OCP value where the steel had the lowest tendency to be oxidized was obtained with an addition of 25 ppm of inhibitor, whereas in absence of inhibitor the steel had the highest tendency to be oxidized.

### 3.3 Potentiodynamic Polarization Curves

Polarization curves for LDX 2101 duplex stainless steel in the CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution at 50 °C in absence and presence of the ammonium quaternary salt at different concentrations are given in Fig. 5, whereas electrochemical parameters such as  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ , anodic and cathodic Tafel slopes,  $\beta_a$  and  $\beta_c$ , etc.... are given in Table 2. It can be seen that regardless of the inhibitor concentration, in the anodic branch of the curves an increase on the anodic current density value is observed until a critical current density is reached after which a passive zone is found, which ends until a potential is reached, the pitting or break down potential,  $E_{\text{pit}}$ , where this passive layer is disrupted. The  $E_{\text{pit}}$  value shifts in to the noble direction as the inhibitor concentration increases, reaching its maximum value of -230 mV with the addition of 25 ppm, and then it became more active with a further increase in the inhibitor concentration. In fact, this value was nobler in presence of the inhibitor than in the uninhibited solution. Han et al. [54] evaluated the CO<sub>2</sub>-corrosion behavior of a 2205 type duplex stainless steel at 30, 90, 120 and 150 °C. They found a passive behavior



**Fig. 5** Effect of the ammonium quaternary salt on the polarization curves for LDX 2101 duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution

**Table 2** Electrochemical parameters obtained from polarization curves

$C_{\text{inh}}$ (ppm)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	IE (%)	$\theta$	$E_{\text{pit}}$ (mV)
0	-765	0.08	120	480	—	—	-380
10	-765	0.03	140	680	63	0.63	-305
18	-740	0.01	150	640	87	0.87	-290
25	-725	0.007	160	560	91	0.91	-230
50	-770	0.05	150	480	38	0.38	-310
100	-710	0.02	140	440	25	0.25	-195

in the polarization curves at all testing temperatures where the  $E_{\text{corr}}$  value remained unchanged with the temperature. The  $I_{\text{corr}}$  value increased with increasing the temperature whereas the  $E_{\text{pit}}$  value decreased. Passive film consisted of a duplex layer, where the outer layer was porous and consisted mainly of iron oxides such as FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH and FeCO<sub>3</sub>, whereas the inner layer was more compact containing chromium oxides such as CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr(OH)<sub>3</sub> with the later having a poor corrosion resistance.

It can be seen from data shown in Table 2 that the  $E_{\text{corr}}$  value was practically unaffected by the addition of the inhibitor, fluctuating between -770 and -710 mV, being the former obtained with the addition of 50 ppm, whereas the latter was obtained with the addition of 100 ppm. Thus, it is a pickling type inhibitor that inhibit the corrosion without affecting the value of corrosion potential. Corrosion current density values decreased with the addition of the inhibitor, decreasing from a value of 0.08 mA/cm<sup>2</sup> obtained in absence of the inhibitor, down to 7 μA/cm<sup>2</sup> with the addition of 25 ppm of inhibitor, where the lowest value was found. With a further increase in the inhibitor concentration, the  $I_{\text{corr}}$  value increased once again. Inhibitor efficiency values increased with the increase in the inhibitor concentration, obtaining the maximum efficiency at 25 ppm, decreasing when the inhibitor concentration increased up to 100 ppm. One possible explanation for this is electrostatic repulsion between the inhibitor molecules. Since they have the same electric charge, when the amount of molecules is low, they are relatively far away that these charges do not affect each other; however, when the number of molecules increase, they are very close to each other, resulting in an electrostatic repulsion, causing their desorption from the metal surface. The same behavior was found for the metal surface area covered by the inhibitor,  $\theta$ , which was obtained by dividing the inhibitor efficiency by 100. Electrochemical reactions that take place in the corrosion of steel in CO<sub>2</sub> includes: a) as anodic reaction, the dissolution of iron, and b) as cathodic reactions there are two: hydrogen evolution as well as the dissociation of carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [46] in to protons, carbonate, and bicarbonate ions. From Table 2 it can be seen that the addition of the ammonium quaternary salt affects both anodic and cathodic Tafel slopes, however, the cathodic

slope was much more affected than the anodic one, therefore it can be said that the inhibitor acts as a mixed type of inhibitor, with a more pronounced effect on the cathodic reactions, by blocking effectively the hydrogen evolution and carbonic acid dissociation reactions.

### 3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

In order to know the corrosion process mechanism with and without the addition of the ammonium quaternary salt, EIS experiments were carried out and the results are given on Fig. 6 in both Nyquist and Bode formats. Nyquist data, Fig. 6a, display a single depressed capacitive loop in the whole interval of studied frequency values, indicating a corrosion process controlled by the charge transfer reaction. The shape of the loop did not change with the inhibitor concentration, indicating that the corrosion mechanism remained unaltered. As the inhibitor concentration increased, the diameter of the loop increased, reaching its maximum value when 25 ppm of

the ammonium quaternary salt were added, reaching a value close to  $19,390\Omega\text{ cm}^2$ , whereas that obtained in absence of inhibitor was  $3,976\Omega\text{ cm}^2$ , in agreement with the polarization curves results. As the inhibitor concentration increased up to 100 ppm, the loop diameter decreased.

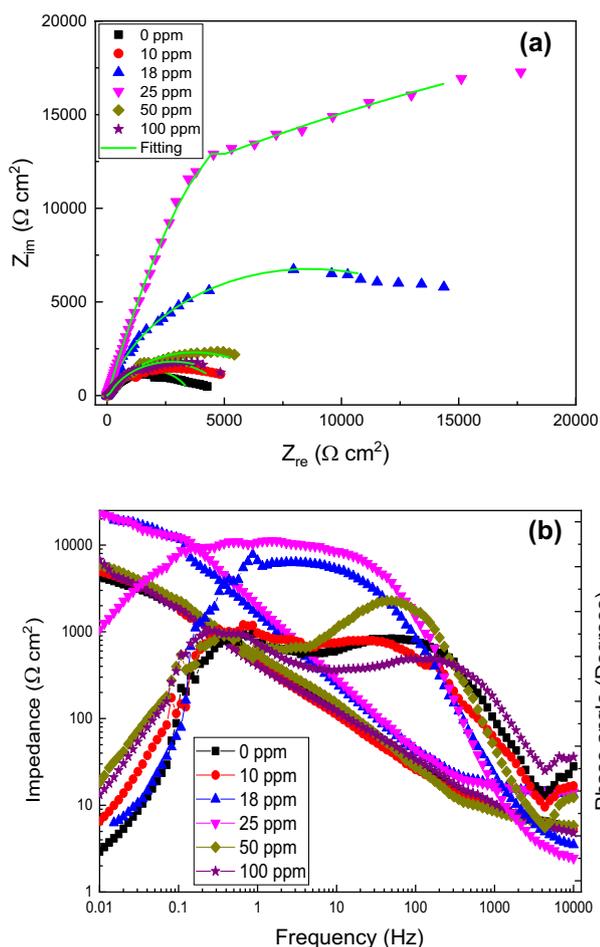
Bode plots in the impedance-frequency format, on the other hand, Fig. 6b, show that the total impedance value increases as the inhibitor concentration increases, reaching its highest value at 25 ppm, decreasing its value when the inhibitor concentration increased up to 50 or 100 ppm. Two different slopes can be observed in the frequency interval between 0.1 and 200 Hz, indicating the presence of two time constants. The presence of these two time constants was more clearly observed in the Phase angle-frequency plots, Fig. 6b, since the phase angle at all the inhibitor concentrations, except at 25 ppm, showed the presence of two peaks at 0.2 and 100 Hz respectively. The phase angle value increased with the inhibitor concentration, reaching its highest value at an inhibitor concentration of 25 ppm, and remained constant over a wide frequency interval, with a value of 70 degrees, which is evidence of a very protective layer of corrosion products, indicating that the two time constants were overlapped.

EIS data were fitted with the use of equivalent electric circuit shown in Fig. 7, and in Fig. 6a it can be seen that fitted and experimental results showed an excellent correlation. In Fig. 7,  $R_s$  represents the solution or electrolyte resistance,  $R_f$  the corrosion products film resistance,  $C_f$  its capacitance,  $R_{ct}$  the charge transfer resistance and  $C_{dl}$  the double electrochemical layer capacitance. However, due to the presence of heterogeneities on the metal surface or to its roughness by the electrolyte aggressiveness, ideal capacitances are replaced by constant phase elements, CPE, and, this way,  $C_f$  is replaced by  $CPE_f$  whereas  $C_{dl}$  was replaced by  $CPE_{dl}$ . The impedance of a constant phase element,  $Z_{CPE}$ , is calculated by using [57]

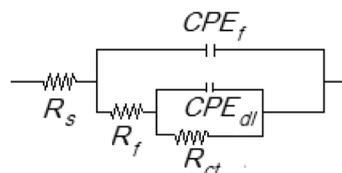
$$Z_{CPE} = (j\omega)^n / Y_0, \tag{8}$$

where  $Y_0$  is a proportionality constant,  $\omega$  the angular frequency,  $j = -1^{1/2}$  and  $n$  the shift factor.

The EIS data were fitted using Zview software version 3.0. Each element proposed in the circuit was simulated using a freedom setting, fitting only positive values. The equivalent circuit proposed was submitted at different assays to reach a Chi-square less than  $10^{-3}$ , which indicates good



**Fig. 6** Effect of the ammonium quaternary salt on the **a** Nyquist and **b** Bode plots for LDX 2101 duplex stainless steel in a  $\text{CO}_2$ -saturated 3.5% NaCl solution



**Fig. 7** Equivalent electric circuit used to simulate EIS data

fitting accuracy. To obtain approach values, an instant fit element was used to analyze the frequency range, starting from high to middle frequency and after simulated from middle to low frequencies. After this, the equivalent circuits given in Fig. 7 were built with the data obtained from the instant fit element. At the beginning of the simulation with the equivalent circuit, some data such as  $R_{ct}$ ,  $R_f$ , and  $n$  were fixed to estimate the adequate CPE.

Parameters obtained from fitting the EIS data by using electric circuit displayed in Fig. 7 are summarized in Table 3. In this table, inhibitor efficiency values, IE, were calculated by using:

$$IE = (R_{p1} - R_{p2}) / R_{p1} \times 100, \tag{9}$$

where  $R_{p1}$  and  $R_{p2}$  are the polarization resistance values with and without inhibitor respectively, which is the sum of  $R_s$ ,  $R_{ct}$  and  $R_f$ . Table 3 shows that the  $R_{ct}$  values are higher than those for  $R_f$  indicating that the corrosion resistance is controlled by  $R_{ct}$ . All the resistance values, including  $R_p$ ,  $R_{ct}$  and  $R_f$  increased with an increase in the inhibitor concentration up to 25 ppm, and then they decrease with a further increase in the inhibitor concentration. The increase in the film resistance value,  $R_f$ , is due to the increase in the inhibitor layer thickness with an increase in the inhibitor concentration. On the other hand, the increase in the charge transfer resistance,  $R_{ct}$ , creates a barrier against the charge and mass transfer in the metal-electrolyte interface, protecting the metal from corrosion. Conversely to this, the CPE values decreased with an increase in the inhibitor concentration reaching their lowest values at 25 ppm, and then they increase with a further increase in the inhibitor concentration. The increase in the  $R_f$  values is due to the adsorption of the inhibitor with the formation of a protective layer of corrosion products, whereas its decrease is due to the desorption of the inhibitor. The decrease in the CPE values is due to the decrease in the local dielectric constant and/or increase in thickness of the electrical double layer because the inhibitor molecules are adsorbed on to the metal surface, replacing, gradually, the water molecules adsorbed on the metal surface, with a

decrease in the extent of metal dissolution. However, when the inhibitor concentration exceeds certain value, these molecules are so close to each other, and, since they have the same charge, molecules suffer electrostatic repulsion and are desorbed from the metal, with an increase in the CPE value.

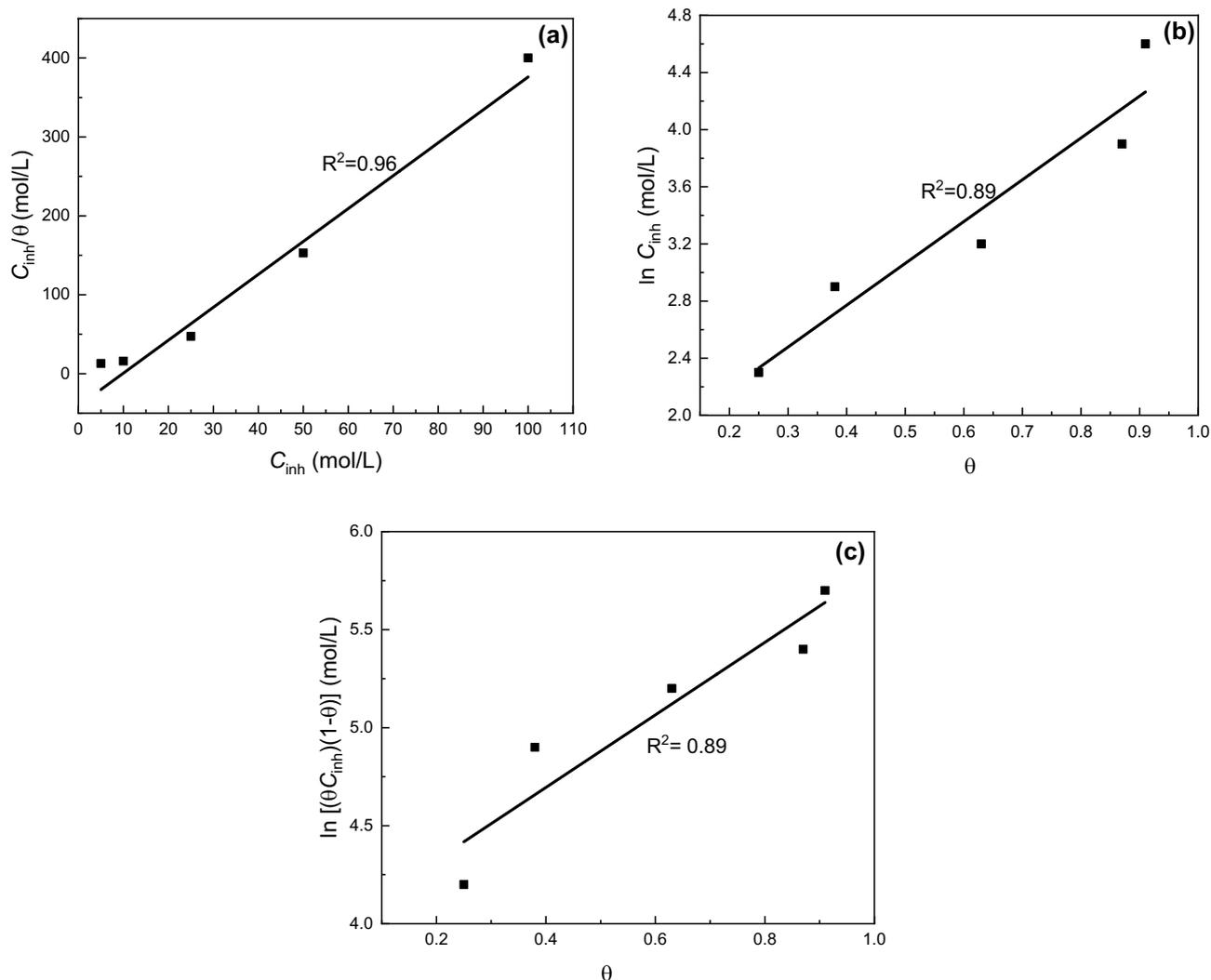
Inhibitor efficiency increased with an increase in the inhibitor concentration reaching its highest value at 25 ppm, and for inhibitor concentrations higher than this one, the inhibitor efficiency value decreased due to its desorption from the steel surface. Parameter  $n$  is related to the steel homogeneity, and a value close to 1.0 implies a very homogeneous steel surface roughness due to a low dissolution rate, whereas a value close 0.5 implies a very rough steel surface due to a high dissolution rate. Table 3 shows that both  $n_f$  and  $n_{dl}$  increased as the inhibitor concentration increased up to 25 ppm, where these parameters reached values of 0.9, indicating a low steel surface roughness due to a low dissolution rate, but with a further increase in the inhibitor concentration, the value for these parameters decreased to 0.7 due to an increase in the steel roughness because a high dissolution rate.

### 3.5 Calculation of the Adsorption Isotherm

It has been speculated in the above sections that the decrease in the corrosion rate of LDX 2101 duplex stainless steel in the CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution at 50 °C in presence of the ammonium quaternary salt is due to the inhibitor adsorption on to the steel surface, which can be affected by many factors such as inhibitor molecular structure, pH, temperature, steel chemical composition, and microstructure, among many factors. Figure 8 shows the Frumkin, Temkin and Langmuir adsorption isotherms for LDX 2101 duplex stainless steel in the CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution at 50 °C in presence of the ammonium quaternary salt, and it can be seen that the best correlation factor,  $R^2$ , was obtained with the Langmuir type of adsorption isotherm [55–58]. The assumptions made in the Langmuir adsorption isotherm are a) adsorption of the inhibitor is the single-layer. It means that each molecule of inhibitor is absorbed in one place, b)

**Table 3** Electrochemical parameters obtained from fitting EIS data

$C_{inh}$ (ppm)	$R_s$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub>		$R_f$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	CPE <sub>f</sub> (F/cm <sup>2</sup> )		$R_p$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$X^2$	IE (%)
			$Y_{dl}$ ( $\Omega^{-1}\text{s}^n/\text{cm}^2$ )	$n_{dl}$		$Y_f$ ( $\Omega^{-1}\text{s}^n/\text{cm}^2$ )	$n_f$			
0	5	3282	$1.76 \times 10^{-4}$	0.7	690	$3.92 \times 10^{-4}$	0.7	3976	$1.1 \times 10^{-3}$	–
10	5	4522	$1.16 \times 10^{-4}$	0.8	769	$4.92 \times 10^{-4}$	0.7	5296	$3.2 \times 10^{-4}$	25
18	6	13,610	$7.13 \times 10^{-5}$	0.8	812	$1.23 \times 10^{-4}$	0.8	14,422	$2.9 \times 10^{-4}$	75
25	13	18,479	$3.84 \times 10^{-5}$	0.9	897	$8.05 \times 10^{-5}$	0.9	19,390	$2.8 \times 10^{-4}$	82
50	5	6673	$2.13 \times 10^{-4}$	0.8	435	$1.85 \times 10^{-4}$	0.8	7092	$2.8 \times 10^{-4}$	50
100	4	5437	$5.29 \times 10^{-4}$	0.7	413	$4.46 \times 10^{-4}$	0.7	5875	$3.0 \times 10^{-4}$	40



**Fig. 8** a Langmuir, b Frumkin and c Temkin adsorption isotherms for LDX 2101 duplex stainless steel in presence of the quaternary ammonium salt

adsorbed molecules do not have any kind of the interaction with each other; c) the surface is uniform and homogeneous.

By calculating the intercepts or slopes of data given on Fig. 8, the value obtained for  $\Delta G_{ads}^0$  with the different models are given Table 4, giving a value of  $-36.15 \text{ kJ mol}^{-1}$  with the Langmuir model. For  $\Delta G_{ads}^0$  values between  $-20$  and  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  the interaction between the inhibitor and metal surface is a mixed chemical-physical type of adsorption, that is, an electrostatic interaction between charged molecules and a charged metal and charge sharing (physical adsorption) and transfer from the inhibitor components to the metal surface to form a coordinate type of bond (chemical adsorption). Since this value is closer

**Table 4** Thermodynamic values calculated with the Langmuir, Temkin and Frumkin adsorption isotherms

Langmuir		Temkin		Frumkin	
$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$
(L/mol)	(kJ/mol)	(L/mol)	(kJ/mol)	(L/mol)	(kJ/mol)
4000	-36.15	1411.7706	-17.9778	79.3604	-10.8423

to  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , it is dominated by a strong chemical type of adsorption, whereas the negative symbol indicates spontaneous adsorption of the inhibitor on to the steel surface [54–57].

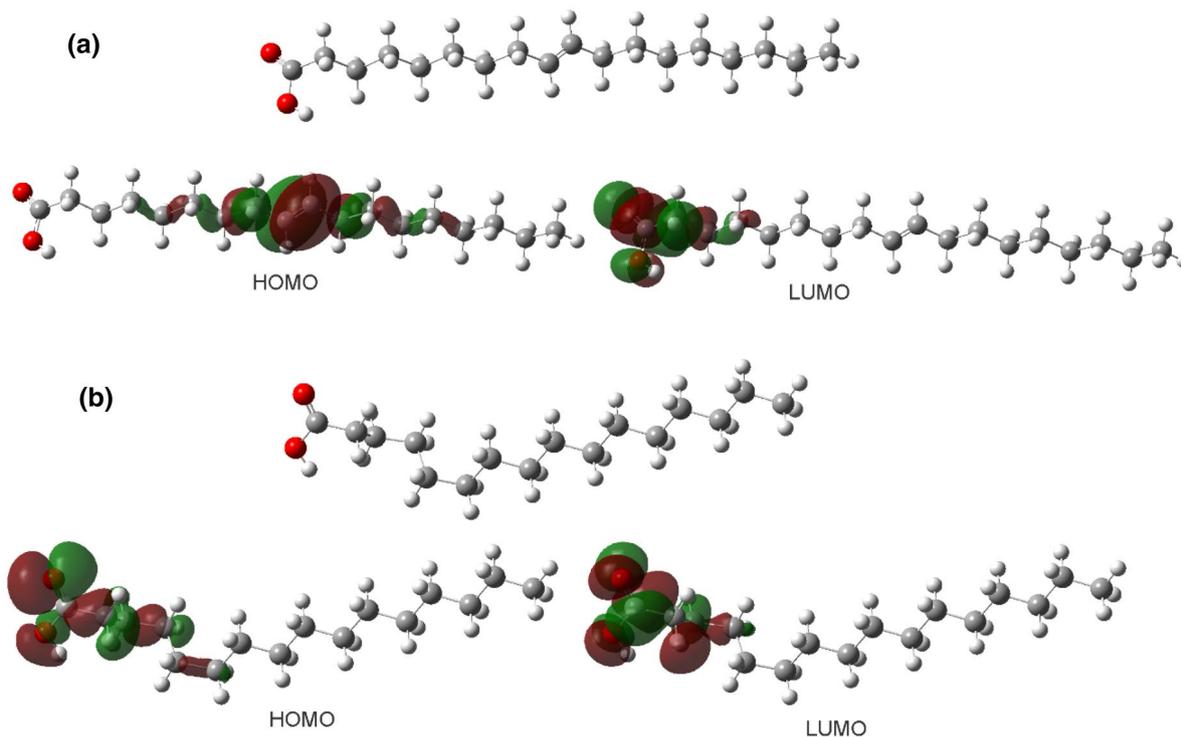
### 3.6 Quantum Chemistry Calculations

#### 3.6.1 Neutral Molecule

In order to obtain information about the molecular structure, molecules present in the ammonium quaternary salt such as palmitic, oleic acid and linoleic acid and those properties related with the inhibition efficiency of these inhibitors, some quantum chemical calculations have been performed. The optimized structures of neutral molecules of the neutral palmitic acid (NPA) and neutral oleic acid (NOA) are shown in Fig. 9; calculations performed for neutral linoleic acid (NLA) has been reported elsewhere [47]. In this figure, HOMO and LUMO orbitals are of great importance to describe the preferred sites for the inhibitors adsorption. Since most of organic molecules are electron donors with respect to metallic surface, the electron density distribution of the HOMO and LUMO is of particular significance [58]

since they show the electron acceptance areas of the molecules when they interact with a metallic surface.

Table 5 gives data for parameters such as IP, EA, and  $\eta$ . As can be seen from Table 5, the negative values of  $E_{\text{HOMO}}$  for NPA, NOA and NLA indicates a tendency of the molecule to donate electrons to the acceptor molecule LUMO. According to [37], increasing values of  $E_{\text{HOMO}}$  facilitate the adsorption and therefore enhance the inhibition efficiency, whereby the NPA has this facility with  $-1.03$  eV on the value of the NOA and NLA. Concerning the value of the energy gap ( $\Delta E$ ), the inhibition efficiency decreased in the order  $\text{NLA} > \text{NOA} > \text{NPA}$ . The low value of dipolar moment value,  $\mu$ , allows the accumulation of inhibitor onto a metallic surface, thus increasing the inhibition efficiency where NLA has a value of 5.28 Debye indicating a stronger interaction between this compound and the metallic surface. Electrophilicity,  $\omega$ , on the other hand, denotes the electron-accepting capability of the molecule, in this case, this capability



**Fig. 9** Optimized molecular structure, HOMO and LUMO orbitals of **a** neutral palmitic acid (NPA) and **b** neutral oleic acid (NOA). Atomic colors represent gray (C), white (H), red (O) and blue (N) (Color figure online)

**Table 5** The calculated quantum chemical descriptors for neutral PA, OA and LA molecules by using DFT at the B3LYP/6-31G(d) basis set in aqueous phase

Neutral molecules	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ (Debye)	$I$ (eV)	EA (eV)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\omega$ (eV)
NPA	-7.45	0.16	7.86	5.56	7.86	-0.42	3.72	4.14	1.67
NOA	-6.42	0.15	6.57	5.56	6.51	-0.38	3.06	3.44	1.36
NLA	-6.42	-0.23	6.18	5.28	6.42	0.23	3.33	3.09	-

decreases in the order  $NPA > NOA > NLA$ . The same trend had some others calculated parameters such as  $I$ ,  $EA$ ,  $\chi$  and  $\eta$  [57, 58].

Additional analysis of Fukui functions is shown in Fig. 10. In the NPA molecule there is a nucleophilic attack in the C3 atom, the electrophilic attack occurs in the O1 atom. For NOA, the nucleophilic attack is in the C3 atom, and the electrophilic attack is in C11 atom. It has been found that the sites with electrophilic attack are favored by HOMO energies, respectively, and LUMO sites are most susceptible to nucleophilic attack [59, 60].

### 3.6.2 Protonated Molecules

The NPA and NOA molecules contain more than one active center to be protonated according to the electronic density HOMO which corresponds to the electrophilic attack. The protonation site of these molecules was determined through the Fukui functions, where NPA and NOA were protonated in the O1 and C11 atoms respectively (Fig. 10). The structures of protonated palmitic (PPA) and oleic acid (POA) molecules are shown on Fig. 11. Electronic parameters of PPA, POA and protonated linoleic acid (PLA) which was reported by Hermoso-Diaz [47] such as HOMO, LUMO,  $\Delta E$ , dipole moment and reactivity parameters are shown in Table 6.

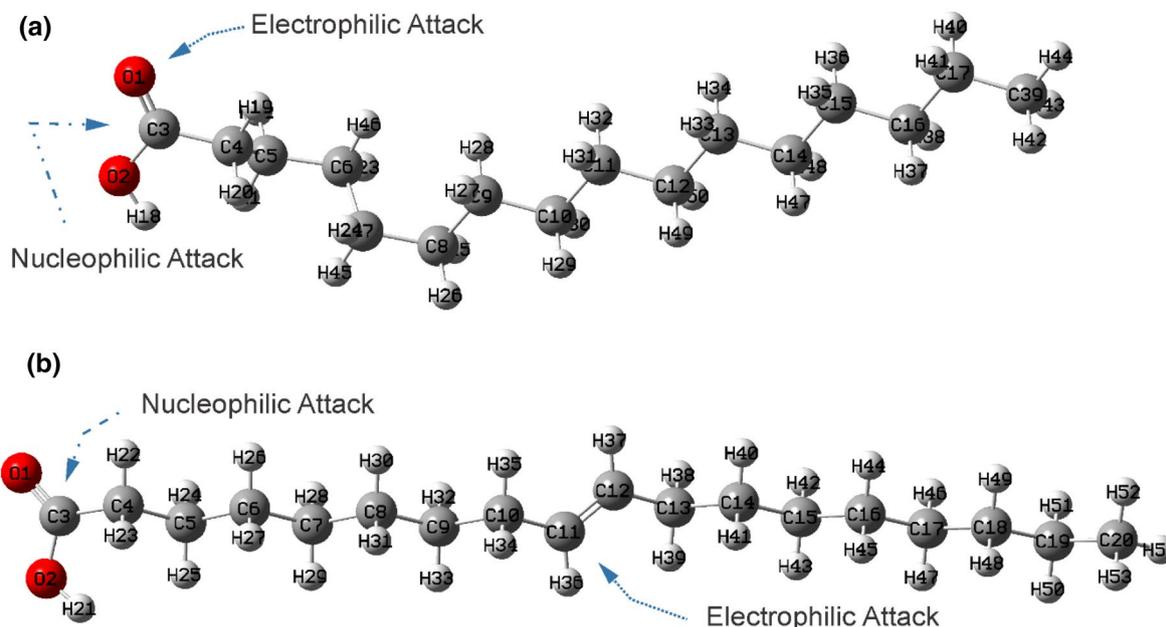
As can be seen from Table 6, the inhibition efficiency decreased in the order  $PPA > PLA > POA$  according to the HOMO values. Additionally, POA has the greater inhibitory

ability over the metallic surface in accordance to the energy gap  $\Delta E$ . In the case of the electronegativity,  $\mu$ , the PLA could be the best inhibitory ability with a value of 13.00 Debye. Flores-Farias [61] mentioned that high values of electronegativity,  $\chi$ , indicate better attraction properties, thus increasing the inhibitory effect over metallic surface [61, 62] where POA with a value of 5.90 eV has this ability. Electrophilicity,  $\omega$ , on the other hand, denotes the electron-accepting capability where PAO a value of 6.97 eV was obtained. In addition,

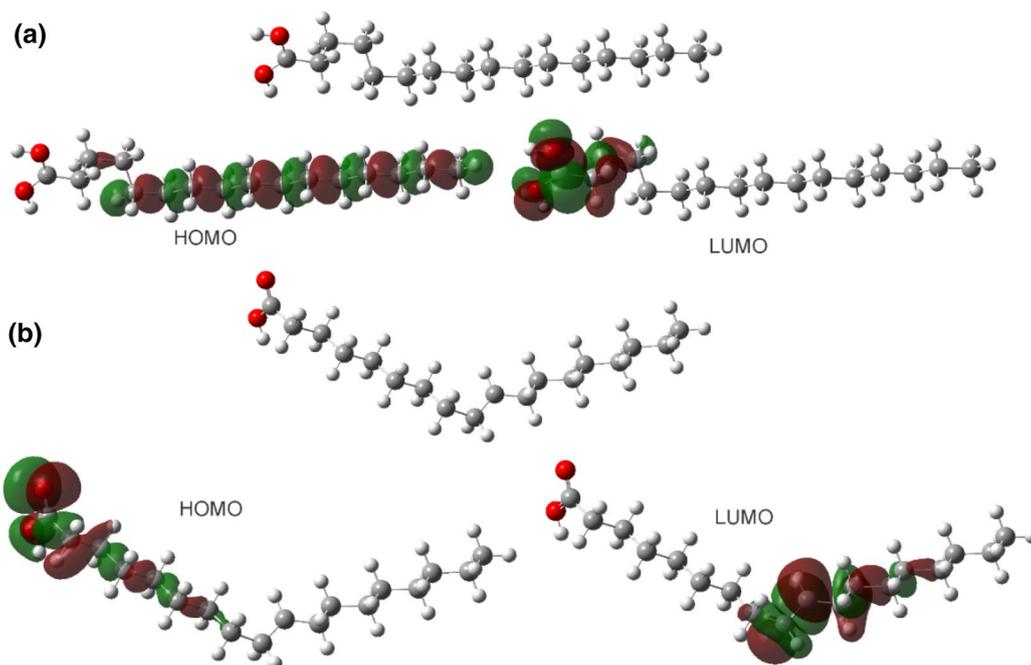
On the other hand, Fig. 12 shows the molecular electrostatic potential (MEP) of the neutral and protonated molecules. In the NPA and NOA neutral molecules, there is a red region in the carboxyl functional group, namely, both molecules are zones were more negative difference of the protonated PPA and POA molecules that are found in the zone with more positive values of the electrostatic potential.

### 3.7 Corrosion Mechanism

A brief mechanism of the interaction between the Ammonium quaternary salt and LDX 2101 duplex stainless steel will be proposed. As it was shown above, the main fatty acids contained in this salt included mainly oleic (56%) palmitic (15.86%) and linoleic (13.85%) acids. As schematically shown in Fig. 13, heteroatoms of the amide functional group are adsorbed on the surface by an electronic interaction between the unshared electron pairs with the d-orbital from the material. In addition, the alkyl chain is adsorbed on



**Fig. 10** Fukui function distribution for electrophilic attack and nucleophilic attack for the **a** neutral palmitic acid (NPA) and **b** neutral oleic acid (NOA)



**Fig. 11** Optimized molecular structure, HOMO and LUMO orbitals of **a** protonated palmitic acid (NPA) and **b** protonated oleic acid (NOA). Atomic colors represent gray (C), white (H), red (O) and blue (N) (Color figure online)

**Table 6** The calculated quantum-chemical descriptors for protonated PA, OA and LA molecules by using DFT at the B3LYP/6-31G(d) basis set in the aqueous phase

Protonated molecules	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ (Debye)	$I$ (eV)	EA (eV)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\omega$ (eV)
PPA	-7.79	-2.52	5.27	35.74	7.77	2.25	5.01	2.76	4.55
POA	-7.46	-4.06	3.39	17.71	7.72	4.07	5.90	1.83	9.51
PLA	-7.58	-3.35	4.23	13.00	7.58	3.35	5.47	2.11	-

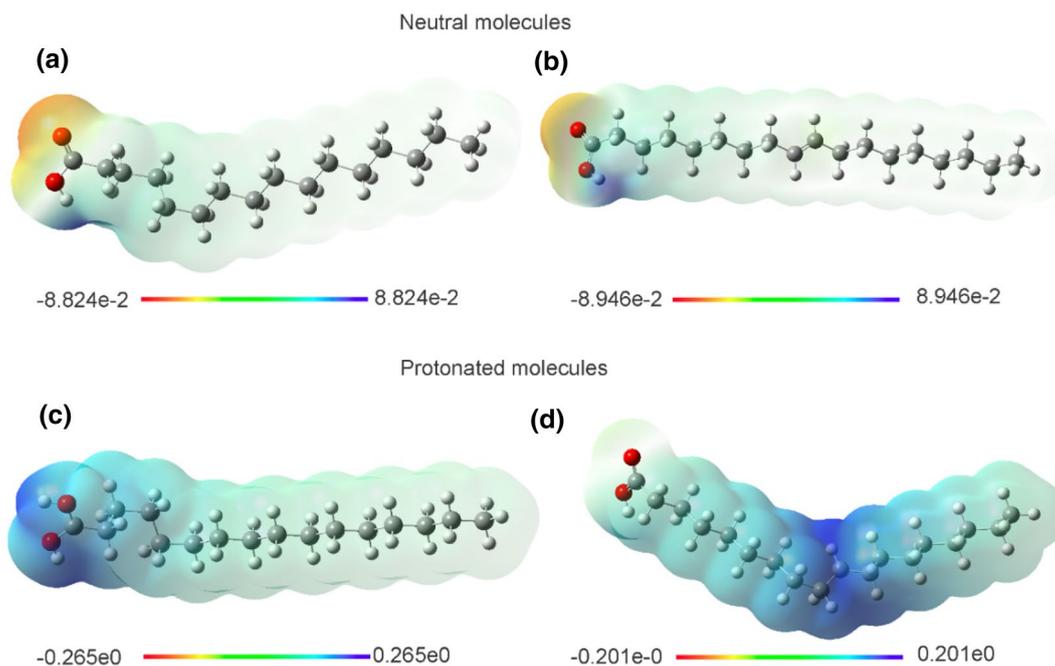
the material surface through the  $\pi$  orbitals of the unsaturations from oleic, palmitic and linoleic acids. So, the molecular lies in the steel. Contrary to ammonium salt derived from palmitic acid, the alkyl chain is positioned towards the surface to prevent the medium from coming into contact with the steel. The synergy of these two forms contributes to improve the corrosion inhibition efficiency of the Ammonium quaternary salt. In addition, the active chemisorbed anions on the metal surface adsorb the cation of the Ammonium quaternary salt.

## 4 Conclusions

1. An ammonium quaternary salt, namely N,N,N-trimethyl-3-oleamidopropyl-1-ammonium iodide, has been successfully obtained from the aminolysis of avocado oil. The obtained compound was not pure but it contained mainly oleic (56%) palmitic (15.86%) and linoleic acid (13.85%). Identified functional groups responsible

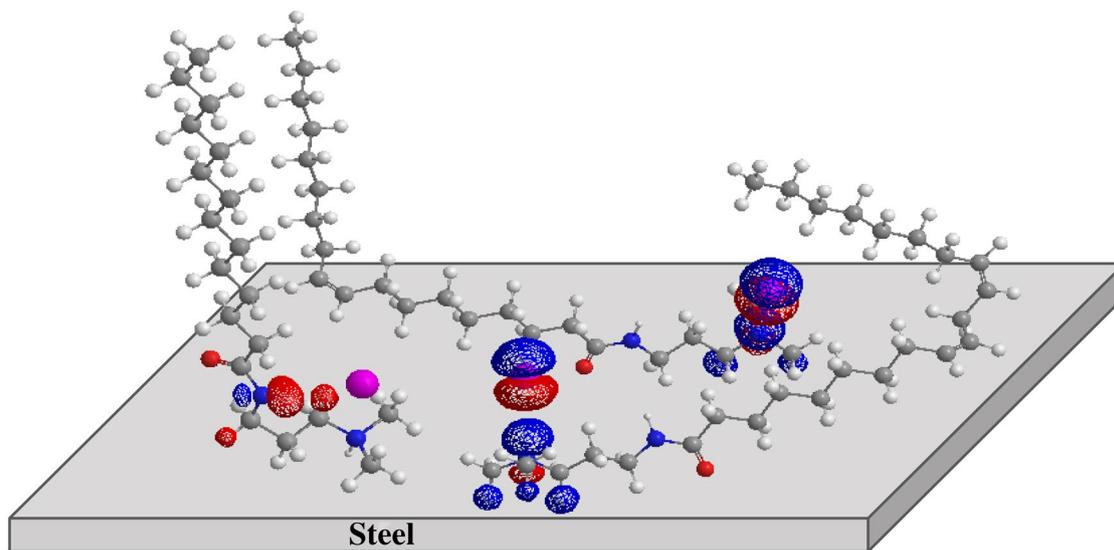
of its corrosion inhibitory properties were C=O, -C-O, NH and -C-N-CH<sub>3</sub>.

2. The inhibitor behaved as a mixed type of inhibitor, however, it had a much stronger effect on the cathodic electrochemical reactions, with an efficiency that increases with an increase in the inhibitor concentration reaching a maximum value at 25 ppm, but it decreases with a further increase in its concentration.
3. The addition of the of N,N,N-trimethyl-3-oleamidopropyl-1-ammonium iodide decreased both, the corrosion and passive current density values for more than one order of magnitude, and the pitting potential values were increased.
4. N,N,N-trimethyl-3-oleamidopropyl-1-ammonium iodide was not adsorbed onto the steel neither on a chemical nor a physical way but in a combined physical-chemical way of adsorption dominated by a strong chemical type of adsorption according to a Langmuir adsorption isotherm.



**Fig. 12** The calculated molecular electrostatic potential (MEP) map of **a** neutral molecules palmitic acid (NPA), **b** neutral oleic acid (NOA), **c** protonated palmitic acid (PPA) and **d** protonated oleic acid

(POA). Color range (blue more positive, red more negative. Atom colors represent: gray (C), white (H) and red (O) (Color figure online)



**Fig. 13** Schematic representation of the interaction between fatty acids contained in the Ammonium quaternary salt and LDX 2101 duplex stainless steel

- Corrosion process was under charge transfer control and it was unaltered by the addition of the inhibitor, however, the double electrochemical layer,  $R_{ct}$ , as well as the film resistance,  $R_f$ , increased with the addition of the inhibitor.
- Quantum-Chemical theoretical studies suggest that protonated palmitic acid, PPA, is a more effective inhibitor

than in neutral environments. This is because PPA has the highest  $E_{HOMO}$  value. On the other hand, another molecule that exhibit a good inhibition efficiency with the lower value gap was neutral molecule linoleic acid (NLA).

**Author Contribution** All authors contributed to the study conception and design. Material preparation, data collection and analysis were performed by AB-F, EV-V, JPF-DR and LLL-M. The first draft of the manuscript was written by JGG-R and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

**Funding** A. Brito-Franco would like to acknowledge grant given to by Conacyt, Mexico.

**Data Availability** The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

## Declarations

**Conflict of interest** The authors of this work declare to have no conflict of interest.

**Ethical approval** Not applicable.

**Consent to participate** Not applicable.

**Consent for publication** All the authors of the present manuscript give their consent to publish the material given in it.

## References

- Islam MS, Otani K, Sakairi M (2018) Corrosion inhibition effects of metal cations on SUS304 in 0.5 M Cl<sup>-</sup> aqueous solution. *Corros Sci* 140:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.028>
- Krell PD, Li S, Cong H (2017) Synergistic effect of temperature and HCl concentration on the degradation of AISI 410 stainless steel. *Corros Sci* 122:41–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.027>
- Reda S, Ismail EA, Al-Shafey HI, Abbas MA (2020) Expired Indomethacin drugs as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid corrosive medium. *J Bio Tribo Corros* 6:114–121. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00403-5>
- Abdallah M, Alfakeer M, Alshareef M, Hawsawi H, Al-Juaid SS, Abdel Hameed RS, Sobhi M (2022) Natural sweet almond oil as an effective green inhibitor for aluminum corrosion in sulfuric acid medium. *Int J Electrochem Sci* 17:20964–20981
- Abdallah M, Al-Gorair AS, Fawzy A, Hawsawi H, Hameed RSA (2021) Enhancement of adsorption and anticorrosion performance of two polymeric compounds for the corrosion of SABIC carbon steel in hydrochloric acid. *J Adhes SciTechnol* 36:35–53. <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1907041>
- Hameed RSA, Al-bonyan AM (2021) Recycling of some water soluble drugs for corrosion inhibition of steel materials: analytical and electrochemical measurements. *J Optoelectron Biomed Mater* 13:45–55
- Hameed RSA, Qureshi MT, Abdallah M (2021) application of solid waste for corrosion inhibition of steel in different media- a review. *Int J Corros Scale Inhib* 10:68–79
- Hameed RSA, Aljohani MM, Essa AB, Khaled A, Nassar AM, Badr MM, Al-Mhyawi SR, Soliman MS (2021) Electrochemical techniques for evaluation of expired megavit drugs as corrosion inhibitor for steel in hydrochloric acid. *Int J Electrochem Sci* 16:1–13. <https://doi.org/10.20964/2021.04.15>
- Hameed RSA (2011) Ranitidine drugs as non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. *Port Electrochim Acta* 29:273–285. <https://doi.org/10.4152/pea.201104273>
- Hameed RSA, Aljuhani EH, Al-Bagawi AH, Shamroukh AH, Abdallah M (2020) Study of sulfanyl pyridazine derivatives as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl using analytical techniques. *Int J Corros Scale Inhib* 9:623–643. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-4>
- Hameed RSA (2018) Cationic surfactant-Zn<sup>+2</sup> system as mixed corrosion inhibitors for carbon steel in sodium chloride corrosive medium. *Port Electrochim Acta* 36:271–283. <https://doi.org/10.4152/pea.201804271>
- Hameed RSA, Al-Bagawi AH, Shehata HA, Shamroukh AH, Abdallah M (2020) Corrosion inhibition and adsorption properties of some heterocyclic derivatives on C-steel surface in HCl. *J Bio Tribo Corros* 51:1–11
- Hameed RSA, Faride M, Othman M, Huwaimel B, Al-Mhyawi S, Shamroukh A, Alshammary F, Aljuhani E, Abdallah M (2022) Green synthesis of zinc sulfide nanoparticles organic heterocyclic polyol system as eco-friendly anti corrosion and anti-bacterial corrosion inhibitor for steel in acidic environment. *Green Chem Let and Rev* 15:847–862. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2141585>
- Hameed RSA, Essa A, Nassar A, Badr M, Huwaimel B, Al-Mhyawi SR, Alshammary F, Seni AA, Abdallah M (2022) Chemical and electrochemical studies on expired Lioresal drugs as corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid. *J New Mat Electro Sys* 25:268–276. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v25i4.a07>
- Popoola LT (2019) Organic green corrosion inhibitors (OGCIs):a critical review. *Corros Rev* 37:71–102. <https://doi.org/10.1515/correv-2018-0058>
- Zakeri A, Bahmani E, Aghdam ASR (2022) Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: a mini review. *Corros Comm* 5:25–38. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.03.002>
- Hameed WF, Rashid KH, Khadom AA (2022) Investigation of tetrazadamantane as corrosion inhibitor for mild steel in oilfield produced water under sweet corrosive environment. *J Bio Tribo Corros* 8:27–39. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00626-0>
- Hua Y, Jonnalagadda R, Zhang L, Neville A, Barker R (2017) Assessment of general and localized corrosion behavior of X65 and 13Cr steels in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> environments with SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. *Int J Green Gas Control* 64:126–136. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.07.012>
- Abdo HS, Seikh AH (2021) Role of NaCl, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S on electrochemical behavior of 304 austenitic stainless steel in simulated oil industry environment. *Metals* 11:1347–1362. <https://doi.org/10.3390/met11091347>
- Li L, Yan J, Xiao J, Sun L, Fan H, Wang J (2021) A comparative study of corrosion behavior of S-phase with AISI 304 austenitic stainless steel in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media. *Corros Sci* 187:109472. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109472>
- Zhao Y, Liu W, Fan Y, Zhang T, Dong B, Chen L, Wang Y (2021) Influence of microstructure on the corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel under heat treatment. *Mater Charact*. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111066>
- Kazemi A, Shariat MH, Hashemi B (2021) Investigation on corrosion behaviors of different zones of dissimilarly welded A312TP316L and A106Gr.B in the brine solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. *J Bio Tribo Corros* 7:132–141. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00569-6>
- Prasad AR, Kunyankandy A, Joseph A (2020) Corrosion inhibition in the oil and gas industry: economic considerations. *Corros Inhib Oil Gas Ind*. <https://doi.org/10.1002/9783527822140.ch5>
- Shetty P (2020) Schiff bases: an overview of their corrosion inhibition activity in acid media against mild steel. *Chem Eng Comm* 207:985–1029. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1630387>

25. Chauhan DS, Quraishi MA, Mazumder MAJ, Ali SA, Aljeaban NA, Alharbi BG (2020) Design and synthesis of a novel corrosion inhibitor embedded with quaternary ammonium, amide and amine motifs for protection of carbon steel in 1 M HCl. *J Molec Liq* 317:113917. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113917>
26. Gao M, Zhang J, Liu Q, Li J, Zhang R, Chen G (2019) Effect of the alkyl chain of quaternary ammonium cationic surfactants on corrosion inhibition in hydrochloric acid solution. *C R Chimie* 22:355–362. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.03.006>
27. Olivares-Xometl O, Lijanova IV, Likhanova NV, Arellanes-LozadaP Hernández-Cocolezta H, Arriola-Morales J (2020) Theoretical and experimental study of the anion carboxylate in quaternary-ammonium-derived ionic liquids for inhibiting the corrosion of API X60 steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J Molec Liq* 318:114075. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114075>
28. Haque J, Mazumder MAJ, Quraishi MA, Ali SA, Aljeaban NA (2020) Pyrrolidine-based quaternary ammonium salts containing propargyl and hydrophobic C-12 and C-16 alkyl chains as corrosion inhibitors in aqueous acidic media. *J Molec Liq* 320:114473. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114473>
29. Gao C, Wang S, Dong X, Liu K, Zhao X, Kong F (2019) Construction of a novel lignin-based quaternary ammonium material with excellent corrosion resistant behavior and its application for corrosion protection. *Materials* 12:1776–1781. <https://doi.org/10.3390/ma12111776>
30. Liu D, Qiu X, Shao M, Gao J, Xu J, Liu Q, Zhou H, Wang Z (2019) Synthesis and evaluation of hexamethylenetetramine quaternary ammonium salt as corrosion inhibitor. *Mater Corros* 70:1907–1916. <https://doi.org/10.1002/maco.201810700>
31. Alnajjar AO, El-Lateef HMA (2021) A novel approach to investigate the synergistic inhibition effect of nickel phosphate nanoparticles with quaternary ammonium surfactant on the Q235-mild steel corrosion: surface morphology, electrochemical-computational modeling outlines. *J Molec Liq* 337:116125. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116125>
32. Li P, He L, Li X, Liu X, Sun M (2021) Corrosion inhibition effect of N-(4-diethylaminobenzyl) quaternary ammonium chitosan for X80 pipeline steel in hydrochloric acid solution. *Int J Electrochem Sci* 16:150931. <https://doi.org/10.20964/2021.01.07>
33. Liu H, Zhou X, Zhang X, Shi G, Hu J, Liu C, Xu B (2018) Green Synthesis, surface activity, micellar aggregation, and corrosion inhibition properties of new gemini quaternary ammonium surfactants. *J Chem Eng Data* 63:1304–1315. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00911>
34. Dey M, Dhar SS (2012) Synthesis of quaternary ammonium tribromides: a novel green approach. *Green Chem Lett Rev* 5:639–642. <https://doi.org/10.1080/17518253.2012.692820>
35. Carmona-Hernandez A, Vazquez-Velez E, Uruchurtu-Chavarin J, Gonzalez-Rodriguez JG, Martinez-Gomez L (2019) Use of an imidazol synthesized from palm oil as a corrosion inhibitor for a supermartensitic stainless steel in H<sub>2</sub>S. *Green Chem Lett Rev* 12:89–99. <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1578997>
36. Salinas-Solano G, Porcayo-Caldero J, Martinez de la Escalera LM, Canto J, Casales-Diaz M, Sotelo-Mazon O, Henao J, Martinez-Gomez L (2018) Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste. *Ind Crop Prod* 119:111–124. <https://doi.org/10.5599/indcrop.1196>
37. Velazquez-Torres N, Martinez H, Porcayo-Calderon J, Vazquez-Velez E, Gonzalez-Rodriguez JG, Martinez-Gomez L (2018) Use of an amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl. *Green Chem Let Rev* 11:1–11. <https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1404645>
38. Obot IB, Macdonald DD, Gasem ZM (2015) Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview. *Corros Sci* 99:1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>
39. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 140:A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
40. Parr RG, Weitao Y (1989) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York
41. Parr RG, Szentpaly L, Liu S (1999) Electrophilicity index. *J Am Chem Soc* 121:1922–1924
42. Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.462066>
43. Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys* 82:270–283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>
44. Wadt WR, Hay PJ (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys* 82:284–298
45. Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys* 82:299–310
46. Cruz-Zabalegui A, Vazquez-Velez E, Galicia-Aguilar G, Casales-Diaz M, Lopez-Sesenes R, Gonzalez-Rodriguez JG, Martinez-Gomez L (2019) Use of a non-ionic gemini-surfactant synthesized from the wasted avocado oil as a CO<sub>2</sub>-corrosion inhibitor for X-52 steel. *Ind Crop Prod* 133:203–211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.011>
47. Amovilli C, Barone V, Cammi R, Cancès E, Cossi M, Mennucci B (1998) Recent advances in the description of solvent effects with the polarizable continuum model. *Adv Quantum Chem* 32:227–261
48. Hermoso-Diaz IA, Foroozan AE, Flores-De los Rios Iores JP, Landeros-Martinez LL, Porcayo-Calderon J, Gonzalez-Rodriguez JG (2019) Electrochemical and quantum chemical assessment of linoleic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. *J Mol Struct* 1197:535–546. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.085>
49. Mennucci B, Cancès E, Tomasi J (1997) Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications. *J Phys Chem B* 101:10506–10517. <https://doi.org/10.1021/jp971959k>
50. Pearson RG (1986) Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proc Natl Acad Sci USA* 83:8440–8441. <https://doi.org/10.1073/pnas.83.22.8440>
51. Parr RG, Donnelly RA, Mel L, Palke WE (1978) Electronegativity: the density functional viewpoint. *J Chem Phys* 68:3801–3807. <https://doi.org/10.1063/1.436185>
52. Chattaraj PK, Sarkar U, Roy DR (2006) Electrophilicity index. *Chem Rev* 106:2065–2091. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10788>
53. Putz MV, Russo N, Sicilia E (2003) Atomic radii scale and related size properties from density functional electronegativity formulation. *J Phys Chem A* 107:5461–5465. <https://doi.org/10.1021/jp027492h>
54. Fukui K (1975) *Theory of Orientation and Stereoselection*. Springer-Verlag, New York
55. Han Z, He C, Lian J, Zhao Y, Chen X (2020) Effects of temperature on corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel in carbon dioxide-containing environments. *Int J Electrochem Sci* 15:3627–3645. <https://doi.org/10.20964/2020.05.73>
56. Burkle D, De Motte R, Taleb W, Kleppe A, Comyn T, Vargas SM, Neville A, Barker R (2017) *In situ* SR-XRD study of FeCO<sub>3</sub> precipitation kinetics onto carbon steel in CO<sub>2</sub>-containing

- environments: the influence of brine pH. *Electrochim Acta* 255:127–144. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.138>
57. Jia Z, Li X, Du C, Liu Z, Gao J (2012) Effect of acetic acid on CO<sub>2</sub> corrosion of 3Cr low-alloy steel. *Mater Chem Phys* 132:258–271. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.034>
58. El Adnani Z, Mcharfi M, Sfaira M, Benzakour M, Benjelloun AT, Touhami ME (2013) DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-thiones (RH; CH<sub>3</sub>; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. *Corros Sci* 68(2):223–230. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.020>
59. Zarrouk A, Zarrok H, Salghi R, Hammouti B, Al-Deyab SS, Touzani R, Hadda TB (2012) A theoretical investigation on the corrosion inhibition of copper by quinoxaline derivatives in nitric acid solution. *Int J Electrochem Sci* 7:6353–6364
60. Zhang J, Qiao G, Hu S, Yan Y, Ren Z, Yu L (2011) Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazole compounds with different hydrophilic groups. *Corros Sci* 53:147–152. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.007>
61. Finsgar M, Lesar A, Kokalj A, Milosev I (2008) A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution. *Electrochim Acta* 53:8287–8297. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.061>
62. Flores-Frias EA, Gonzalez-Hernandez A, Barba V, Lopez-Sesenes R, Landeros-Martínez LL, Flores-De los Ríos JP, Gonzalez-Rodriguez JG, (2021) Experimental and theoretical evaluation of new 3,3'-methylendianiline Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid. *Int J Corros Scale Inhib* 10:1189–1212. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-21>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

# Use of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles as CO<sub>2</sub>-Corrosion Inhibitors of a Duplex Stainless Steel

A. Brito-Franco<sup>1</sup>, E. Vazquez-Velez<sup>2</sup>, R. Lpoez-Cecenes<sup>3</sup>, J.G. Gonzalez-Rodriguez<sup>1\*</sup>

1.-Universidad Autonoma del Estado de Morelos, CIICAp, Av. Universidad 1001-62209-Cuernavaca, Mor., Mexico

2.-Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Instituto de Ciencias Fisicas, Av. Universidad S/N, 62209-Cuernavaca, Mor., Mexico

3.- Universidad Autonoma del Estado de Morelos, FCQI, Av. Universidad 1001-62209-Cuernavaca, Mor., Mexico

\*Corresponding author e-mail: ggonzalez@uaem.mx

## Abstract

The use of cerium oxide nanoparticles as a corrosion inhibitor for the CO<sub>2</sub> corrosion of LDX 2101 duplex stainless steel has been evaluated using potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy tests. Testing temperature was 50°C whereas nanoparticles concentration included 200, 400, 600 and 800 ppm. Results have shown that CeO<sub>2</sub> nanoparticles behaved as an efficient mixed type of inhibitor, with an efficiency that increases with its concentration reaching a maximum value when 600 ppm of nanoparticles were added. The open circuit potential value became nobler with the addition of the nanoparticles due to the formation of a protective layer. Corrosion current density decreased whereas the polarization resistance increased by two orders of magnitude in both cases with the addition of the nanoparticles. Similarly, the double layer capacitance was decreased due to the adsorption of the nanoparticles. Steel was susceptible to pitting type of corrosion, but its number and diameter decreased with the nanoparticles.

**Keywords:** Duplex stainless steel; CO<sub>2</sub> corrosion; nanoparticles.

## 1. Introduction

Corrosion of metals used in the oil and gas industries are a big problem, mainly due to the presence of gases such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, bringing both economic and environmental issues [1-4]. Developing of dual stainless steels such as LDX 2101, were commercially introduced to improve both the mechanical properties and corrosion resistance of traditionally used austenitic stainless steels such as AISI 303 and 306 [6-7]. Due to this, many research works are currently carried out to protect these metals against corrosion which includes the study of corrosion inhibitors. Among these compounds, there exist organic ones, such as amines, amides, imidazolines and ammonium quaternary salts [8-12], with the main drawback that they are toxic, expensive and not environmentally friendly. To overcome this problem, some green inhibitors, such as plant extracts, coming from different parts of vegetables have been developed [13-22].

Among the different solutions to mitigate corrosion is the use of lanthanides, which have been to be efficient corrosion inhibitors for metals such as steel, galvanized steel and aluminum among others [23-25]. Among lanthanides we can find Cerium (Ce) which can be found in two different oxidation states, Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup>, which is an alternative to the use of Chromium not only because Cerium is not toxic but also because it can be found in commercial salts relatively cheap and readily available [26, 27].

Ce-based materials have different applications in preventing metal corrosion such as coatings [28-35] and corrosion inhibitors [36-38] due to their chemical and physical properties which are related to the Ce electronic structure since it provides a barrier against corrosion in different aggressive environments [39-42]. Thus, Fedel et al. [36] studied cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles (NPs) as corrosion inhibitors for mild steel in both sulfate and chloride –containing environment by using Open circuit potential (OCP) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) studies. They found that the addition of NPs made the OCP value to shift in to the noble direction and an increase in the total impedance value, due to the formation of a passive layer on top of the steel. Sharmila et al. [37] use CeO<sub>2</sub> NPs as corrosion

inhibitor for mild steel in Hydrochloric (HCl) and sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) acids by using the weight loss technique. They found that NPs exhibited a better performance in sulfuric than in hydrochloric acid, obtaining efficiency values of 99.73 and 83.55 % respectively with the addition of 0.05 wt. % of  $\text{CeO}_2$  NPs Bourenane et al. [38] evaluated the inhibitory action of cerium nanoparticles for steel in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.5 \text{ M CaCl}_2$  solution at  $50^\circ\text{C}$  by using potentiodynamic polarization curves and EIS tests. They found that the efficiency increased with the NPs concentration, reaching the highest efficiency with 800 ppm. Inhibitor acted as an anodic type of inhibitor which formed a layer of protective corrosion products by the physical adsorption of the nanoparticles. Thus, the goal of this work is to evaluate the corrosion efficiency of  $\text{CeO}_2$  NPs as corrosion inhibitor for a LDX 2101 duplex stainless steel immersed in a  $\text{CO}_2$ -saturated 3.5 wt. % NaCl solution at  $50^\circ\text{C}$  with the use of electrochemical techniques.

## **2. Experimental procedure**

### *2.1 Testing material*

Working material included LDX2101 type duplex stainless steel containing (wt. %) 21.5 Cr, 5.0 Mn, 0.31 Mo, 1.5 Ni, 0.22 N, 0.026 C, 0.03 Si and Fe as balance. Specimens measuring 10.0 mm x 10.0 mm x 5.0 mm were spot welded to a copper wire, encapsulated in a commercial polymeric resin, grinded with 600 grade SiC emery paper, washed with water and acetone and blown with warm air.

### *2.2 Testing solution*

As working electrolyte, a  $\text{CO}_2$ -saturated 3.5 (wt. %) NaCl solution at  $50^\circ\text{C}$  was used. Before testing, solution was bubbled with  $\text{CO}_2$  during 2 hours and kept bubbling during the whole testing time.

### *2.3 Cerium oxide nanoparticles synthesis*

The precipitation method was used for the synthesis of the  $\text{CeO}_2$  NPs, in which 0.5 g of Tannic acid was dissolved in 25 ml of deionized  $\text{H}_2\text{O}$  and kept under stirring. To this solution, 1.9 g of Cerium chloride ( $\text{CeCl}_3$ ) were added, and, once dissolved, drops of 5% NaOH solution were added until the solution pH value was  $8.0 \pm 0.2$ .

After this, the solution was centrifuged at 4,000 rpm during 15 minutes to obtain a solid, which was washed with water and ethanol. This solid was dried at 80 °C during 24 hours in an electric furnace, and after that, it was calcinated at 400 °C during 3 hours to obtain the CeO<sub>2</sub> NPs, which were used in concentrations of 200, 400, 600 and 800 ppm. They were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Transmission electronic microscopy (TEM) techniques. The X-ray diffractograms were obtained with an X-ray diffractometer Bruker d2phaser with a Cu K $\alpha$  radiation source ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) scanned during 10 min. NPs morphology and size analysis was performed in a Zeiss TEM using an acceleration voltage of 100 kV. For this, the CeO<sub>2</sub> NPs (2.5 mg) were dispersed in ethanol (5 ml), and 5  $\mu\text{L}$  were taken and placed on a carbon-coated copper grid. A Raman confocal microscope Bruker Senterra II was used for the chemical analysis of pure CeO<sub>2</sub> NPs as well as specimens corroded specimens. CeO<sub>2</sub> powder was focused with a 20 X objective, using a 785 nm laser with an aperture of 50  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$ , with a power of 100 mV, a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ , a spectral range from 400 to 3650  $\text{cm}^{-1}$ , and an acquisition time of 3000 ms.

#### 2.4 Electrochemical techniques

Electrochemical technique used included potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this purpose, a three electrode standard glass cell was used, using a 6.00 mm graphite rod and a Silver/Silver chloride as counter and reference electrode respectively. Before starting the experiments, the open circuit potential value, OCP, was monitored during 3,600 s. Polarization curves were started by polarizing the specimen -1000 mV more negative than the free corrosion potential value,  $E_{\text{corr}}$ , scanned towards the anodic direction at a scan rate of 1 mV/s, and finishing at 1,000 mV more anodic than  $E_{\text{corr}}$ . Tafel extrapolation was used to calculate the corrosion current density values,  $I_{\text{corr}}$ . Inhibitor efficiency values, I.E., were calculated with the aid of following expression:

$$\text{I.E. (\%)} = \frac{I_{\text{corr1}} - I_{\text{corr2}}}{I_{\text{corr1}}} \times 100 \quad (1)$$

where  $I_{\text{corr}1}$  and  $I_{\text{corr}2}$  are the corrosion current density values in presence and absence of  $\text{CeO}_2$  NPs respectively. For the LPR experiments, specimen was polarized  $\pm 15$  mV around the  $E_{\text{corr}}$  value every 60 minutes during 24 hours to obtain the polarization resistance value,  $R_p$ . Finally, the EIS measurements were carried out at the  $E_{\text{corr}}$  value by applying a perturbation signal of  $\pm 15$  mV in the frequency interval between 0.01 a 10 000 Hz. For the potentiodynamic polarization curves and LPR tests, a potentiostat from ACM instruments was used, whereas for the EIS experiments a potentiostat from Gamry instruments was used.

### **3. Results and discussion.**

#### *3.1 CeO<sub>2</sub> Nanoparticles characterization*

The X-ray pattern together with some micrographs of the  $\text{CeO}_2$  NPs are given in Figs. 1-2 respectively. X-ray pattern given in Fig. 1 shows a characteristic peak for the  $\text{CeO}_2$  NPs at a  $2\theta=28.4^\circ$  which corresponds to (111) plane. It is also shown the (200), (220), (311), (222), (400), (311), (420) and (511) planes, which represent the corresponding peaks for  $\text{CeO}_2$  [43, 44]. These peaks correspond to fluorite. No peaks corresponding to some other  $\text{CeO}_2$  phases were detected, which means that synthesized  $\text{CeO}_2$  NPs were pure and the detected peaks correspond to the crystalline fluorite phase only [45, 46]. On the other side, Fig. 2 shows SEM and TEM micrographs of  $\text{CeO}_2$  NPs. SEM micrograph, Fig. 2 a, shows a uniform distribution of spherical structures composed of agglomerated particles, whereas TEM micrograph, Fig. 2 b, a spherical-shaped NPs with a size around 18-20 nm, with a morphology as reported in the literature [47-49].

#### *3.2 Open circuit potential*

The effect of the  $\text{CeO}_2$  NPs concentration on the open circuit potential value (OCP) for LDX 2101 type duplex stainless steel in a  $\text{CO}_2$ -saturated 3.5% NaCl solution is displayed in Fig. 3. This figure shows that, for the blank, uninhibited solution, the OCP value starts in a very active value, around -750 mV, but rapidly it shifts in to the

noble direction, reaching a steady state value after approximately 2, 400 s. This shift in to the noble direction indicates the formation of a very protective layer of corrosion products, which, in CO<sub>2</sub> environments, has been reported to be composed of some iron oxides such as FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH and FeCO<sub>3</sub> together with some chromium oxides/hydroxides, mainly CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr(OH)<sub>3</sub> [50]. With the addition of either 200 or 400 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs, the OCP value shifts in the noble direction, reaching higher values than that obtained in absence of the nanoparticles, however, this value rapidly moves into the active direction, reaching values similar to those obtained in the uninhibited solution. The initial shift in to nobler values indicate the formation of a more protective corrosion products layer than that formed in the uninhibited solution, whereas the shift of the OCP value in to the active direction indicates the dissolution of this layer, indicating that this film of corrosion products is not protective enough. When either 600 or 800 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs, the OCP value continuously moves into the noble direction, reaching steady state values very similar to each other, obtaining the noblest OCP value with these CeO<sub>2</sub> NPs concentrations, which is due to the formation of a very protective corrosion product layer. Thus, as we can see, generally speaking, the OCP value gets nobler as the CeO<sub>2</sub> NPs increases, just as reported by Fedel et al. [36].

### *3.3 Potentiodynamic polarization curves*

The effect of CeO<sub>2</sub> NPs concentration on the polarization curves for LDX 2101 type duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution is shown in Fig. 4 whereas electrochemical parameters are given in table 1. It is clear from this figure, that, regardless of the presence or not of the CeO<sub>2</sub> NPs, curves display an active-passive behaviour with the formation of a passive layer. As explained above, in the uninhibited solution, this passive layer consists some iron oxides such as FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH and FeCO<sub>3</sub> together with some chromium oxides/hydroxides, mainly CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr(OH)<sub>3</sub> [50]. From data given in table 1, it can be seen that the E<sub>corr</sub> value moves towards nobler values as the CeO<sub>2</sub> NPs increased, moving from a value of -770 mV obtained in absence of nanoparticles to a value of -520 mV, obtained with the addition of 600 ppm of NPs; the E<sub>corr</sub> value became more active

with a further increase in the NPs concentration up to 800 ppm. The  $I_{corr}$  value decreased also with an increase in the CeO<sub>2</sub> nanoparticles, reaching its lowest value at 600 ppm of nanoparticles, with a value almost one order of magnitude than that obtained in the uninhibited solution. An increase in the CeO<sub>2</sub> NPs concentration up to 800 ppm brought an increase in the  $I_{corr}$  value. The breakdown or pitting potential value,  $E_{pit}$  i.e. the potential value where the passive zone ends and an abrupt increase in the current density value is observed, increased, becoming nobler as the CeO<sub>2</sub> NPs concentration increased, reaching its highest value at a concentration of 600 ppm, and it decreased with a further increase in the CeO<sub>2</sub> concentration of 800 ppm. Both, anodic and cathodic Tafel slopes were affected, therefore we can say that CeO<sub>2</sub> NPs behave as a mixed type of corrosion inhibitor affecting both, anodic steel dissolution and cathodic electrochemical reactions, which includes the dissociation of carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) into carbonate, bicarbonate ions, and protons to allow the hydrogen evolution reaction. Inhibitor efficiency value increased with an increase in the CeO<sub>2</sub> NPs, reaching a maximum value of 99% at a concentration of 600 ppm, decreasing down to 93% with a further increase in the NPs concentration of 800 ppm. Finally, metal surface area covered by the inhibitor,  $\theta$ , which is obtained by dividing the inhibitor efficiency value by 100, also increased with the NPs concentration, obtaining its highest value at a concentration of 600 ppm, decreasing once again at a concentration of 800 ppm.

### 3.4 Adsorption isotherm

Since we are assuming that the reduction in the  $I_{corr}$  value in the present research work is due to the adsorption of the CeO<sub>2</sub> NPs, we tried to adjust the data to different adsorption isotherms, including Langmuir, Tempkin and Frumkin, and, as it can be seen in Fig. 5, the best fitting was obtained with the Langmuir type of adsorption isotherm. The Langmuir isotherm is represented, mathematically, as follows [51]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (2)$$

where  $C_{inh}$  represents the inhibitor,  $CeO_2$  nanoparticles concentration,  $\theta$  stands for the fraction of metal surface covered by the inhibitor, and  $K_{ads}$  denotes the adsorption constant. The standard free energy  $\Delta G_{ads}^0$  can be determined using the formula:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (10^6 K_{ads}) \quad (3)$$

A plot of  $C_{inh}/\theta - C_{inh}$ , with the intersections of straight lines on the axes, enables the extraction of  $K_{ads}$  values and the water concentration in the solution (106 mg/L) using the universal gas constant (R) and the absolute temperature (T). Calculated  $\Delta G_{ads}^0$  value was  $-40.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. For values of  $\Delta G_{ads}^0$  around  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  or less negative, the adsorption is considered to be physisorption, while values around  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  or more negative indicate chemisorption [51]. This phenomenon confirms that the adsorption is a chemical type. The negative value of the  $\Delta G_{ads}^0$  value indicates that the adsorption of  $CeO_2$  NPs on the LDX 2101 type duplex stainless steel surface is spontaneous one.

### 3.5 LPR experiments

Potentiodynamic polarization curves is a kind of instantaneous picture of the corrosion phenomenon occurring on the steel surface. In order to know the change in the corrosion rate with time, some LPR experiments were carried out in order to know the polarization resistance value,  $R_p$ , we can have an idea of the change in the dissolution rate of the steel with time since  $R_p$  is inversely proportional to  $I_{corr}$ . The change in the  $R_p$  value with time for LDX 2101 type duplex stainless steel in a  $CO_2$ -saturated 3.5% NaCl solution at different  $CeO_2$  NPs concentrations is shown in Fig. 6. This figure shows that the  $R_p$  value increases as the  $CeO_2$  NPs increases reaching its maximum value, for two orders of magnitude, at a concentration of 600 ppm, decreasing with a further increase in the NPs concentration. These results are in agreement with the  $I_{corr}$  values obtained from the polarization curves. For the uninhibited solution, the  $R_p$  value increases in a monotonically way due to the formation of protective corrosion products such as  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeOOH$ ,  $FeCO_3$ ,  $CrO_3$ ,  $Cr_2O_3$  and  $Cr(OH)_3$ . With the addition of  $CeO_2$  NPs in concentrations different to 600 ppm, the  $R_p$  value increases also due to the adsorption of these NPs, but, after a period of time. Around 10 hours, this value decreases, probably due to the

desorption of the CeO<sub>2</sub> NPs. However, for a CeO<sub>2</sub> NPs concentration of 600 ppm, the R<sub>p</sub> value increases continuously as time elapses and remains stable due to the adsorption of these nanoparticles to form a layer that protects the steel from the aggressiveness of the environment.

### 3.6 EIS tests

In order to have an insight on the corrosion mechanism occurring during the addition of the CeO<sub>2</sub> NPs during the corrosion of LDX 2101 type duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution, it was necessary to carry out some Electrochemical impedance spectroscopy tests. The results, in absence and presence of the CeO<sub>2</sub> NPs are displayed in Figs. 7 and 8 respectively in both Nyquist and Bode formats. For uninhibited solution, Fig. 7 a, Nyquist diagrams show the presence of a single, depressed, capacitive-like semicircle at all frequency values, indicating that the corrosion process is under charge transfer control. The semicircle shape did not change as time elapsed, indicating that the corrosion mechanism remained unaltered. Semicircle diameter increased as time elapsed due to the formation of a protective corrosion products layer as described above, and the increment in the semicircles diameter is due to the increment on the thickness of this layer. On the other hand, Bode plots in the impedance/modulus format, Fig. 7 b, show an increment on the total impedance value as time elapsed reaching its maximum value after 24 hours of testing. This plot shows the presence of two different slopes, indicating the presence of two different time constants, Phase angle plots, on the other hand, show that this value remains very constant on a very wide interval of frequency values, indicating two time constants, due to the presence of a very protective corrosion products layer typical of duplex stainless steels, and that this value increases as time elapses, reaching its highest value of 60 degrees after 24 hours of testing.

Since the lowest I<sub>corr</sub> and highest R<sub>p</sub> values were obtained with the addition of 600 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs, corresponding EIS data at this concentration was chosen and they are displayed in Fig. 8. As it can be seen, Nyquist plots, similar to the data found in absence of inhibitor, displayed a single depressed, capacitive semicircle at all the

frequency values, indicating that the corrosion mechanism was the same as in the uninhibited solution, a charge transfer controlled one. The shape of these semicircles did not change as with time, so the corrosion mechanism remained unaltered. The semicircle diameter increased as time elapsed due to the adsorption of the inhibitor and the formation of very protective corrosion products layer. Due to this, the total impedance value increased as time elapsed, obtaining values almost two orders of magnitude higher than those found in the uninhibited solution as shown by the Bode plots, Fig. 8 a. Similar to the data given in absence of inhibitor, angle phase values increased with time and remained quite constant over a very wide interval of frequencies, obtaining values close to 80 degrees, higher than those exhibited in the uninhibited solution, due to the adsorption of the CeO<sub>2</sub> nanoparticles and the formation of a much more protective corrosion products layer. It is clear the presence of two overlapped peaks in this plot, and, thus, the presence of two time constants.

Electrified interfaces such as those occurring during metals corrosion can be simulated by a combination of resistances and capacitors as shown in the electric circuit given in Fig. 9. In this figure, the solution, corrosion products film and charge transfer resistances are represented by  $R_s$ ,  $R_f$  and  $R_{ct}$  respectively, whereas the corrosion products film and double layer capacitances are represented by  $C_f$  and  $C_{dl}$  respectively. However, metal surfaces are not homogenous, instead they have some inhomogeneities such as roughness due to the electrolyte aggressiveness and ideal capacitances are replaced by constant phase elements, CPE, such and  $CPE_f$  and  $CPE_{dl}$ . The impedance of a constant phase element,  $Z_{CPE}$ , is calculated by using [52]:

$$Z_{CPE} = (j\omega)^n/Y_0 \quad (4)$$

where  $Y_0$  is a proportionality constant,  $\omega$  the angular frequency,  $j = -1^{1/2}$  and  $n$  the shift factor. Parameters obtained from fitting the EIS data by using electric circuit displayed in Fig. 9 are summarized in tables 2 and 3 for the tests in absence and presence of 600 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs respectively. In both cases, in the uninhibited and inhibited solution, the values for  $R_f$  are much higher than those for  $R_{ct}$ , indicating that the corrosion resistance is given by the corrosion products film. Additionally, both resistance values increased as time elapsed in both solutions. The increase in the

$R_f$  value for the uninhibited solution was only 4 times, whereas in the inhibited solution was more than two orders of magnitude, which is due to the adsorption of the  $CeO_2$  nanoparticles and the formation of a very protective layer of corrosion products with a thickness that increases as time elapsed. On the other hand, the increase in the  $R_{ct}$  value is due the formation of a barrier against the charge and mass transfer in the metal-electrolyte interface, protecting the metal from corrosion. Conversely to the resistance values, the  $CPE_f$  and  $CPE_{dl}$  values decreased as time elapsed in both uninhibited and inhibited solutions, and they were much smaller in the inhibited solution. The decrease in the  $CPE_{dl}$  values in the inhibited solutions is due to the adsorption of the  $CeO_2$  NPs on the steel surface, displacing water molecules, and, since the size of the NPs is bigger than that for the water molecules, this brings to an increase in the double electrochemical layer thickness, which leads to a decrease in the double layer capacitance according to the following expression [53]:

$$C_{dl} = (\epsilon\epsilon_0/\lambda) A \quad (5)$$

where  $\epsilon_0$  is the free space permittivity,  $\epsilon$  the dielectric constant of that space,  $l$  the thickness of the double layer and  $A$  the electrode surface area. On The other hand,  $n_{dl}$  values close to 0.5 implies a high surface roughness due to a metal high dissolution rate, whereas a value close to 1.0 indicates a low surface roughness due to a low steel dissolution rate. From tables 2 and 3 it can be seen that in absence of  $CeO_2$  NPs, the  $n_{dl}$  value is 0.7, close to 0.5, indicating a high steel surface roughness due to a high steel corrosion rate, whereas in presence of 600 ppm of  $CeO_2$  NPs, after 3 hours of testing, the  $n_{dl}$  value is 0.9, implying a low steel surface roughness due to a low corrosion rate.

### 3.7 Surface morphology studies

SEM micrographs of corroded specimens in absence and presence of  $CeO_2$  NPs are shown in Fig. 10. It can be seen that, in all cases, except for corroded specimen in presence of 600 ppm of nanoparticles, the steel exhibited pits on its surface. Thus, in the uninhibited solution, Fig. 10 a, the steel surface showed the highest number of spherical-shaped pits, with a diameter higher than 100  $\mu m$ , but as the  $CeO_2$  NPs

concentration increased to 200 and 400 ppm, Figs. 10 b and c, the number of pits and their diameter was gradually decreasing. At a concentration of 600 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs, Fig. 10 d, it is clear the absence of pits, in agreement with the above given results which showed that this was the concentration where the lowest corrosion rate was obtained. When a CeO<sub>2</sub> NPs were added to the solution, Fig. 10 e, the diameter of the pits was smaller than those found either in the uninhibited solution or with lower CeO<sub>2</sub> NPs concentrations. Since it is not possible to see the nanoparticles to be observed on the corroded steel surface with a normal SEM, we used Raman spectroscopy as shown in Fig. 11. This figure shows the Raman spectra of pure CeO<sub>2</sub> NPs and that for duplex stainless steel exposed to the corrosive medium with 600 ppm and 800 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs. The spectrum corresponding to pure NPs shows the Raman active mode at 462 cm<sup>-1</sup> attributed to the symmetric stretching of the Ce-O8 (F2g) vibrational unit corresponding to a cubic crystalline structure [53]. In the Raman spectrum corresponding to steel corroded in presence of 600 ppm CeO<sub>2</sub> NPs, this signal shifts to 465 cm<sup>-1</sup> due to the chemisorption of the NPs on the steel that reduces the deformation due to the occupation of oxygen vacancies in the Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio [54], which corroborates the adsorption of CeO<sub>2</sub> NPs on the surface of duplex stainless steel. However, the spectrum that corresponds to the steel corroded in presence of 800 ppm of CeO<sub>2</sub> nanoparticles shows a small band at 465 cm<sup>-1</sup> of the symmetrical stretching of CeO<sub>2</sub>, which indicates negligible adsorption of the NPs. But around 235 cm<sup>-1</sup>, a band corresponding to the vibration of Lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH is observed, probably as corrosion products.

#### **4. Conclusions**

A study of the use of CeO<sub>2</sub> NPs as CO<sub>2</sub>-corrosion inhibitor for LDX 2101 duplex stainless steel has been carried out. The addition of nanoparticles in to the CO<sub>2</sub>-containing solution shifted the OCP value in to the noble direction due to its adsorption and formation of a protective film. Both the corrosion and passivation current density values decreased by two orders of magnitude whereas the pitting potential value became more positive with the addition of the CeO<sub>2</sub> NPs. Inhibition efficiency increased with the CeO<sub>2</sub> NPs concentration reaching its highest value with

the addition of 600 ppm, decreasing with a further increase up to 800 ppm. This was due to the chemical adsorption of the NPs according to a Langmuir type of adsorption isotherm. CeO<sub>2</sub> NPs behave as a mixed type of inhibitor affecting both anodic and cathodic electrochemical reactions. Corrosion mechanism was under charge transfer control and was not affected by the addition of the NPs, which decreased the double layer capacitance and increased the corrosion products film resistance. Steel was highly susceptible to pitting type of corrosion, but the density and size of the pits decreased with the addition of the CeO<sub>2</sub> NPs.

### **Data availability**

The raw/processed data required to reproduce these findings are available upon request.

### **Declaration of competing interests**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### **Acknowledgements**

The authors of this work, especially Mr. A. Brito-Franco, would like to acknowledge to Conahcyt, Mexico, for the financial support given.

### **References**

- [1] Hany M. Abd El-Lateef, Corrosion inhibition characteristics of a novel salicylidene isatin hydrazine sodium sulfonate on carbon steel in HCl and a synergistic nickel ions additive: A combined experimental and theoretical perspective, *Appl. Surf. Sci.* 501 (2020) 144237
- [2] V.F.C. Sousa, F.J.G. Silva, R.Alexandre, Experimental study on the wear evolution of different PVD coated tools under milling operations of LDX2101 duplex stainless steel, *Adv. Manuf.* 11 (2023), 158–179.
- [3] Zhenguang Liu, Xiuhua Gao, Linxiu Du, Jianping Li, Ping Li, Chi Yu, R.D.K. Misra, Yuxin Wang, Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed

to H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>-saturated brine and vapour-saturated H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> environments, *Electrochim. Acta.* 232 (2017) 528-541.

[4] P. Dauthal, M. Mukhopadhyay, Noble metal nanoparticles: plant-mediated synthesis, mechanistic aspects of synthesis, and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 9557–9577.

[5] F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, C. Melandri, F. Zucchi, Effect of brief thermal aging on stress corrosion cracking susceptibility of LDSS 2101 in the presence of chloride and thiosulphate ions, *Corros. Sci.* 130 (2018) 22-30.

[6] Bo Deng, Yiming Jiang, Juliang Xu, Tao Sun, Juan Gao, Lihua Zhang, Wei Zhang, Jin Li, Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101, *Corros. Sci.* 52 (2010) 969-977.

[7] Francesco Rosalbino, Giorgio Scavino, Graziano Ubertalli, Electrochemical corrosion behavior of LDX 2101 duplex stainless steel in fluoride-containing environment, *Mater. Corros.* 71 (2020), 2021-2028.

[8] P. Shetty, Schiff bases: An overview of their corrosion inhibition activity in acid media against mild steel, *Chem. Eng. Comm.* 207 (2020) 985-1029.

[9] M. A. Benghalia, C. Fares, A. Khadraoui, M. Hadj Meliani, I. B. Obot, A. Sorrou, M. Dmytrakh, Z. Azari, Performance evaluation of a natural and synthetic compound as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in hydrochloric acid media, *Mor. J. Chem.*, 6 (2018) 51-61.

[10] Dheeraj Singh Chauhan, Mumtaz A. Quraishi, Mohammad A. Jafar Mazumder, Shaikh A. Ali, Norah A. Aljeaban, Bader G. Alharbi, Design and synthesis of a novel corrosion inhibitor embedded with quaternary ammonium, amide and amine motifs for protection of carbon steel in 1 M HCl, *J. Mol. Liq.* 317 (2020) 113917.

[11] Minlan Gao, Jie Zhang, Qiaona Liu, Jinling Li, Rongjun Zhang, Gang Chen, Effect of the alkyl chain of quaternary ammonium cationic surfactants on corrosion inhibition in hydrochloric acid solution, *C. R. Chimie* 22 (2019) 355-362.

[12] O. Olivares-Xometl, Irina V. Lijanova, Natalya V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, H. Hernández-Cocoletzi, Janette Arriola-Morales, Theoretical and experimental study of the anion carboxylate in quaternary-ammonium-derived ionic liquids for inhibiting the corrosion of API X60 steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Mol. Liq.* 318 (2020) 114075.

[13] G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution, *J. Mol. Liq.* 248, 854–870 (2017).

[14] S. Rajendran, S. Shanmugapriya, T. Rajalakshmi, A. J. Amal Raj, Corrosion inhibition by an aqueous extract of rhizome powder, *Corrosion* 61 (2005) 685–692.

[15] N. O. Eddy, S. A. Odoemelam, A. O. Odiongenyi, Joint effect of halides and ethanol extract of *Lasianthera africana* on inhibition of corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Appl. Electrochem.* 39, 849–857 (2009).

[16] A. A. Rahim, Mangrove tannins and their flavonoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 402–417.

[17] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2840–2843.

[18] E. E. Oguzie, D.I. Njoku, M.A. Chidebere Characterization and experimental and computational assessment of *Kola nitida* extract for corrosion inhibiting efficacy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 5886–5894.

- [19] E. E. Oguzie, C.B. Adindu, C.K. Enenebeaku, Natural products for materials protection: mechanism of corrosion inhibition of mild steel by acid extracts of Piper guineense, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 13603–13615.
- [20] T. R. Rybolt, R. A. Hansel, Determining molecule–carbon surface adsorption energies using molecular mechanics and graphene nanostructures, *J. Colloid. Interf. Sci.* 300, 805–808 (2006).
- [21] S.Wessam Abdrabo, Bahaa Elgendy, Kamal A. Soliman, Hany M. Abd El-Lateef, Ahmed H. Tantawy, Synthesis, assessment and corrosion protection investigations of some novel peptidomimetic cationic surfactants: Empirical and theoretical insights, *J. Molec. Liq.* 315 (2020), 113672,
- [22] Saviour A. Umoren, A. Madhankumar, Effect of addition of CeO<sub>2</sub> nanoparticles to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl medium, *J. Molec. Liq.* 224 (2016), 72-82.
- [23] Ghasem Bahlakeh, Bahram Ramezanzadeh, Mohammad Ramezanzadeh, Cerium oxide nanoparticles influences on the binding and corrosion protection characteristics of a melamine-cured polyester resin on mild steel: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study, *Corros. Sci.* 118 (2017) 69-83.
- [24] C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier, Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer, *Prog. Org. Coat.* 74 (2012) 326-333,
- [25] Peter Rodič, Ingrid Milošev, Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and Cerium(IV) Salts, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016), C85-C92.

- [26] Nicholas A. Piro, Jerome R. Robinson, Patrick J. Walsh, Eric J. Schelter, The electrochemical behavior of cerium(III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics and applications in synthesis, *Coord. Chem. Rev.* 260 (2014), 21-36,
- [27] T.G. Harvey, Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review, *The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control.* 48 (2013) 248-269.
- [28] M. Vorokhta, I. Matolínová, M. Dubau, S. Haviar, I. Khalakhan, K. Ševčíková, T. Mori, H. Yoshikawa, V. Matolín, HAXPES study of CeO<sub>x</sub> thin film–silicon oxide interface, *Appl. Surf. Sci.* 303 (2014) 46-53,
- [29] Jin Liang, Yunchu Hu, Youhua Fan, Hong Chen, Formation of superhydrophobic cerium oxide surfaces on aluminum substrate and its corrosion resistance properties, *Surf. Interf. Anal.* 45 (2013) 1211-1216.
- [30] Lifeng Hao, Zewen Jiang, Yujie Fang, Yang Zhou, Bin Fu, Liyu Lin, Understanding the role of oxygen vacancy on corrosion resistance of coating containing cerium oxide nanoparticles doped with cobalt as highly effective corrosion inhibitors, *Appl. Surf. Sci.* 626 (2023), 157300.
- [31] Guangyi Cai, Pengfei Hu, Xiangkang Cao, Junquan Chen, Xinxin Zhang, Zehua Dong, pH-triggered self-inhibition epoxy coating based on cerium-polyphenolic network wrapped carbon nanotube, *Prog. Org. Coat.* 175 (2023) 107355.
- [32] Y. Dong, Y. Zhang, X.J. Cui, Li, C.Xie, Z. Pan, Surface-modified cerium oxide as a corrosion inhibitor to enhance the performance of epoxy coatings, *Anti-Corros. Met. Mate.* 70 (2023) 149-156.
- [33] Antony Joseph, K.S. Akshay, V. Sajith, Synergistic effect of ceria-zirconia nanoparticles and hBN nanosheets incorporation on the corrosion resistance of MoS<sub>2</sub> solid lubricant coatings, *Surf. Coat. Technol.* 473 (2023) 130025,
- [34] Jinshan He, Limin Ma, Yawen Yang, Weihong Jia, Qi Zhou, Shengrong Yang, Jinqing Wang, Construction of fluorinated graphene/cerium oxide composite

coatings using ethylenediamine as the covalent interface adhesive: Lubrication and anticorrosion performances, *Tribol. Int.* 187 (2023) 108753,

[35] Muddasir Nawaz, R.A. Shakoor, Ramazan Kahraman, M.F. Montemor, Cerium oxide loaded with Gum Arabic as environmentally friendly anti-corrosion additive for protection of coated steel, *Mater. Des.* 198 (2021) 109361.

[36] M. Fedel, A. Ahniyaz, L.G. Ecco, F. Deflorian, Electrochemical investigation of the inhibition effect of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on the corrosion of mild steel, *Electrochim. Acta* 131 (2014) 71-78.

[37] R. Sharmila, N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, Evaluation of corrosion inhibition in mild steel using cerium oxide nanoparticles, *Mater. Lett.* 91 (2013) 78-80.

[38] Nadjette Bourenane, Youcef Hamlaoui, Fernando Pedraza, Electrochemical investigation of ceria nanoparticles as a corrosion inhibitor for steel in alkaline medium, *Mater. Corros.* 74 (2023) 1356-1370.

[39] Nguyen Van Phuong, Basit Raza Fazal, Sungmo Moon, Cerium- and phosphate-based sealing treatments of PEO coated AZ31 Mg alloy, *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 86-95.

[40] Carlos E. Castano, Matthew J. O'Keefe, William G. Fahrenholtz, Cerium-based oxide coatings, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 19 (2015) 69-76.

[41] Desislava Guergova, Emilia Stoyanova, Dimitar Stoychev, Ivalina Avramova, Plamen Stefanov, Self-healing effect of ceria electrodeposited thin films on stainless steel in aggressive 0.5 mol/L NaCl aqueous solution, *J. Rare Earth* 33 (2015) 1212-1227.

[42] Samarah Vargas Harb, Andressa Trentin, Thiago Augusto Carneiro de Souza, Marina Magnani, Sandra Helena Pulcinelli, Celso Valentim Santilli, Peter Hammer, Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings, *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 123219.

- [43] Yanhua Lei, Zhichao Qiu, Ning Tan, Hailiang Du, Dongdong Li, Jingrong Liu, Tao Liu, Weiguo Zhang, Xueting Chang, Polyaniline/CeO<sub>2</sub> nanocomposites as corrosion inhibitors for improving the corrosive performance of epoxy coating on carbon steel in 3.5% NaCl solution, *Prog. Org. Coat.* 139 (2020) 105430.
- [44] Guofeng Wang, Qiuying Mu, Ting Chen, Yude Wang, Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature, *J Alloy Compd.* 493 (2010) 202-207.
- [45] Yong Chen, Tianmo Liu, Chunlin Chen, Weiwei Guo, Rong Sun, Shuhui Lv, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Zhongchang Wang, Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nano-rods, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6607-6610.
- [46] Wenbo Zhang, Huaiyuan Wang, Chongjiang Lv, Xixi Chen, Zhiqiang Zhao, Yongquan, Yanji Zhu, Effects of CeO<sub>2</sub> geometry on corrosion resistance of epoxy coatings, *Surf. Eng.* 36 (2020) 175-183.
- [47] Arunachalam T, Karpagasundaram M, and Rajarathinam N, Ultrasound assisted green synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Prosopis juliflora* leaf extract and their structural, optical and antibacterial properties. *Materials Science-Poland.* 35 (2017): 791–798. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0104>
- [48] M. Chelliah, J.B.B. Rayappan, U.M. Krishnan, Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles by hydroxide mediated approach. *J. Appl. Sci.* 12 (2012) 1734–1737.
- [49] Zhenze Han, Chuan He, Jingbao Lian, Yang Zhao, Xu Chen, Effects of Temperature on Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel in Carbon Dioxide-Containing Environments, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 3627 – 3645. doi: 10.20964/2020.05.73
- [50] Y. Zhang, S. Zhang, B. Tan, L. Guo, H. Li, Solvothermal synthesis of functionalized carbon dots from amino acid as an eco-friendly corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid solution, *J. Coll. Interf. Sci.* 604 (2021) 1–14.

[51] A. Singh, Y. Lin, E E. Ebenso, W. Liu, J. Pan, B. Huang, Ginkgo biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO<sub>2</sub> saturated 3.5% NaCl solution, J. Ind. Eng. Chem. 2 (2015) 219–228.

[52] S.K. Saha, M. Murmu, N.C. Murmu, P. Banerjee, Evaluating electronic structure of quinazolinone and pyrimidinone molecules for its corrosion inhibition effectiveness on target specific mild steel in the acidic medium: a combined DFT and MD simulation study, J. Mol. Liq. 224 (2016) 629–638.

[53] Gwénaél Gouadec, Philippe Colombar, Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials, J. Raman Spectroscopy 38 (2007) 0377-0486.

[54] Biswajit Choudhury, Amarjyoti Choudhury, Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, Mater. Chem. Phys. 131 (2012) 666-671.

Table 1. Electrochemical parameters obtained from polarization curves.

CeO <sub>2</sub> conc. (ppm)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pit</sub> (mV)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	β <sub>c</sub> (mV/dec)	I.E. (%)	θ
0	-770	3 x 10 <sup>-2</sup>	-375	125	330	----	----
200	-730	8 x 10 <sup>-3</sup>	-280	115	310	73	0.73
400	-680	5 x 10 <sup>-3</sup>	-270	100	305	83	0.83
600	-520	2 x 10 <sup>-4</sup>	0	80	290	99	0.99
800	-630	3 x 10 <sup>-3</sup>	-260	90	280	93	0.93

The

Table 2. Electrochemical parameters obtained from fitting the EIS data for uninhibited solution.

Time (h)	R <sub>s</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	n <sub>dl</sub>	R <sub>ct</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>f</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	n <sub>f</sub>	R <sub>f</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )
0	4.9	4.88 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	341	4.69 x 10 <sup>-4</sup>	0.8	1015
3	4.8	4.60 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	455	3.19 x 10 <sup>-4</sup>	0.8	1605
6	4.8	4.20 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	614	2.98 x 10 <sup>-4</sup>	0.9	1630
9	4.8	4.03 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	687	2.87 x 10 <sup>-4</sup>	0.9	1738
12	5.0	3.66 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	724	2.00 x 10 <sup>-4</sup>	0.9	2516
18	4.9	3.44 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	755	2.22 x 10 <sup>-4</sup>	0.9	3272
24	5.2	2.88 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	836	1.20 x 10 <sup>-4</sup>	0.9	4363

Table 3. Electrochemical parameters obtained from fitting the EIS data for tests containing 600 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs.

Time (h)	R <sub>s</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	n <sub>dl</sub>	R <sub>ct</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>f</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	n <sub>f</sub>	R <sub>f</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )
0	3.6	3.02 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	6	3.41 x 10 <sup>-4</sup>	0.7	1117
3	5.7	8.84 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	8	8.78 x 10 <sup>-5</sup>	0.8	95020
6	5.5	4.83 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	16	3.05 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	180240
9	5.5	4.59 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	17	2.94 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	131860
12	5.2	4.88 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	18	2.83 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	133860
18	5.8	4.16 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	19	2.69 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	134070
24	5.8	3.77 x 10 <sup>-5</sup>	0.9	20	8.61 x 10 <sup>-6</sup>	0.9	160070

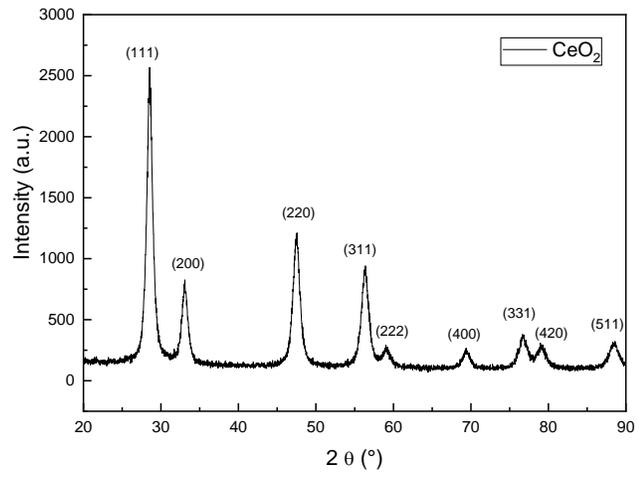


Fig. 1 X-ray patterns of CeO<sub>2</sub> NPs.

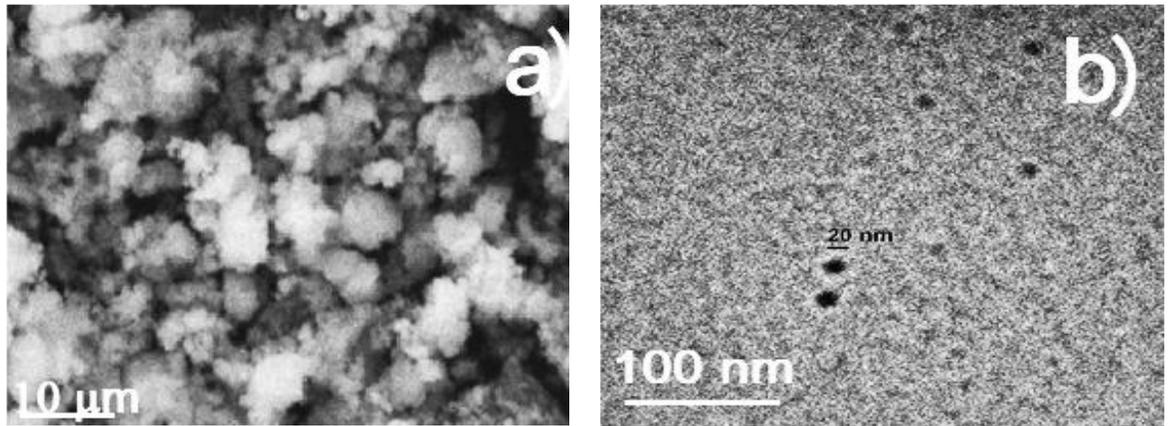


Fig. 2. a) SEM and b)TEM micrographs of CeO<sub>2</sub> NPs.

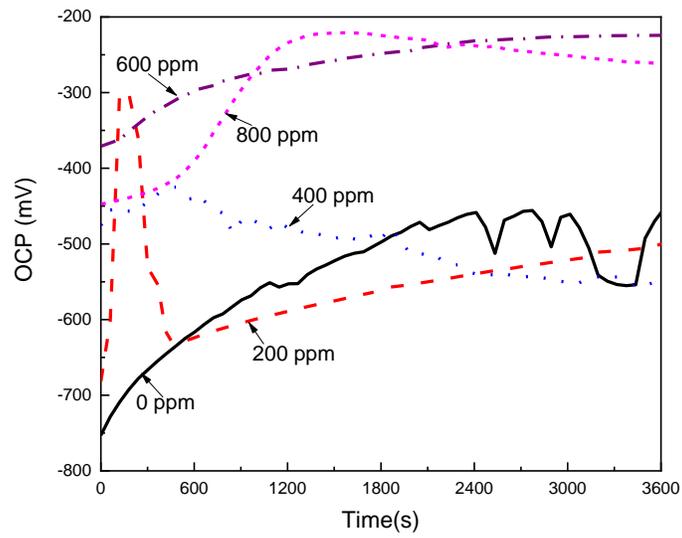


Fig. 3. Effect of the CeO<sub>2</sub> NPs concentration on the OCP value for LDX 2101 duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution.

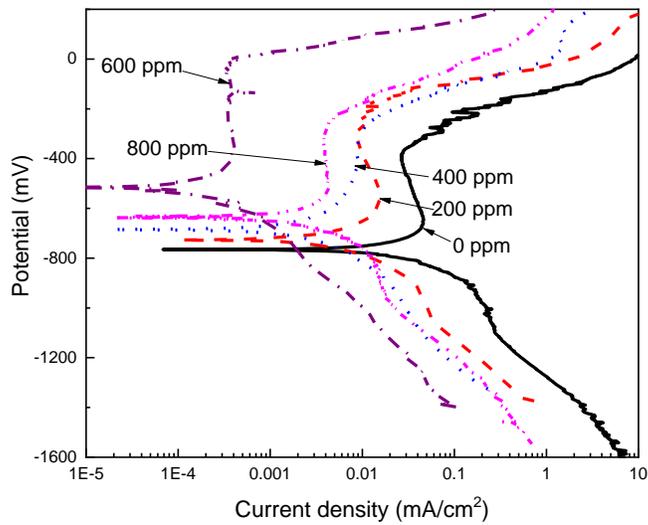


Fig. 4. Effect of the CeO<sub>2</sub> NPs concentration on the polarization curves for LDX 2101 duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution.

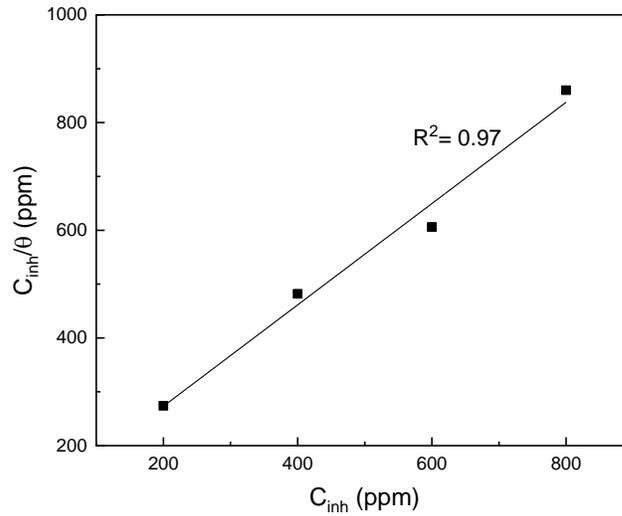


Fig. 5 Langmuir adsorption isotherm for LDX 2101 duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution containing CeO<sub>2</sub> NPs

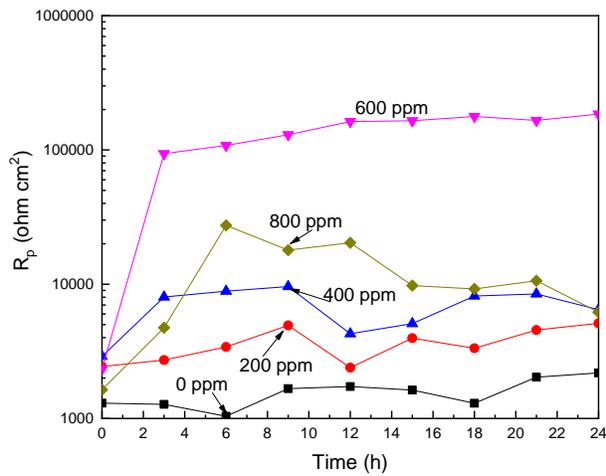


Fig. 6 Effect of the CeO<sub>2</sub> NPs concentration on the  $R_p$  value for LDX 2101 duplex stainless steel in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution.

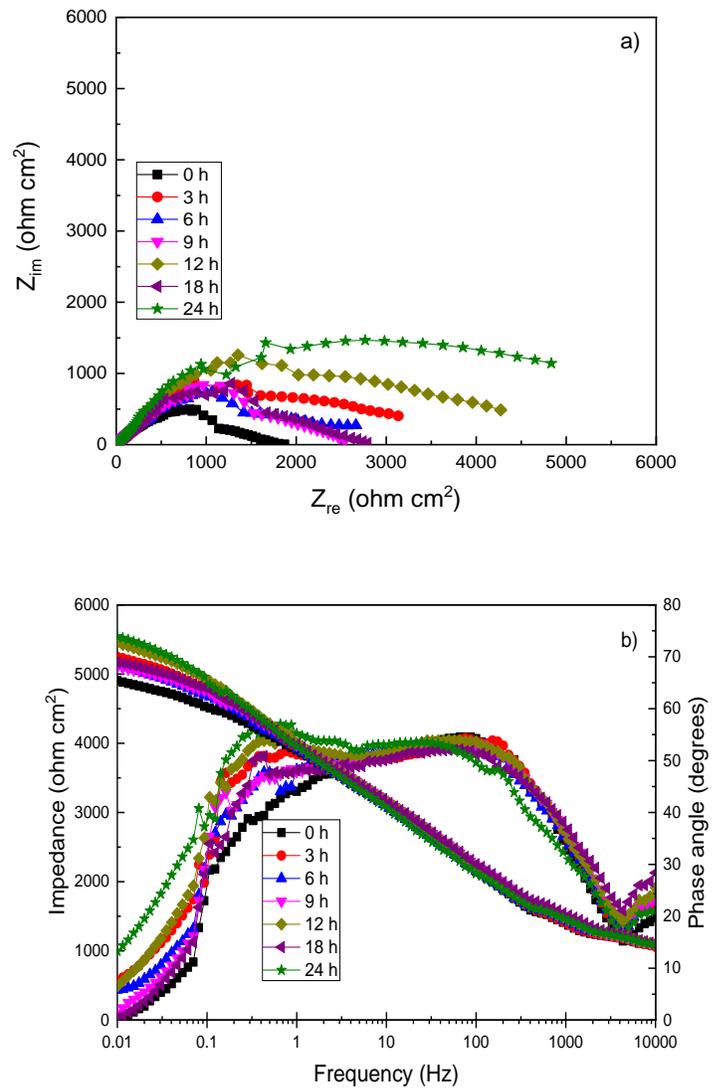


Fig. 7 a) Nyquist and b) Bode diagrams for LDX 2101 duplex stainless steel in uninhibited CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution.

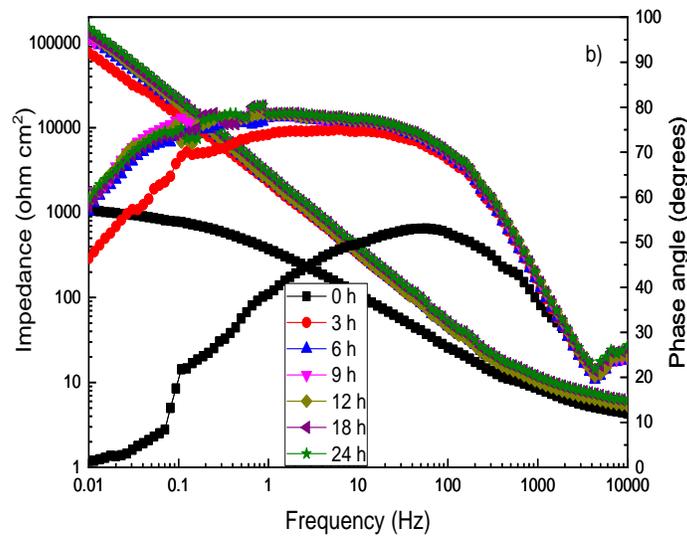
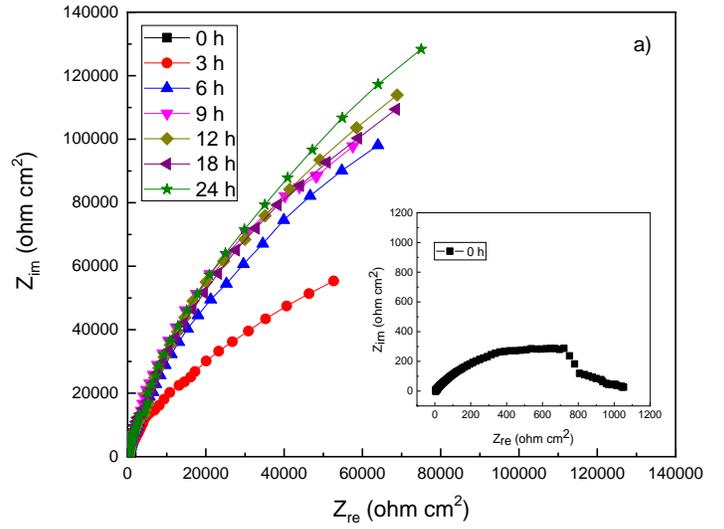


Fig. 8 a) Nyquist and b) Bode diagrams for LDX 2101 duplex stainless steel in  $\text{CO}_2$ - saturated 3.5% NaCl solution containing 600 ppm of  $\text{CeO}_2$  NPs..

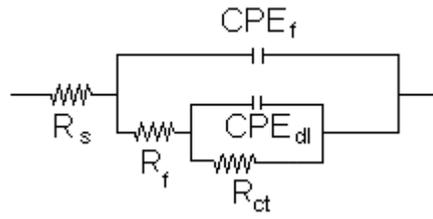


Fig. 9 Electric circuit to simulate the EIS data.

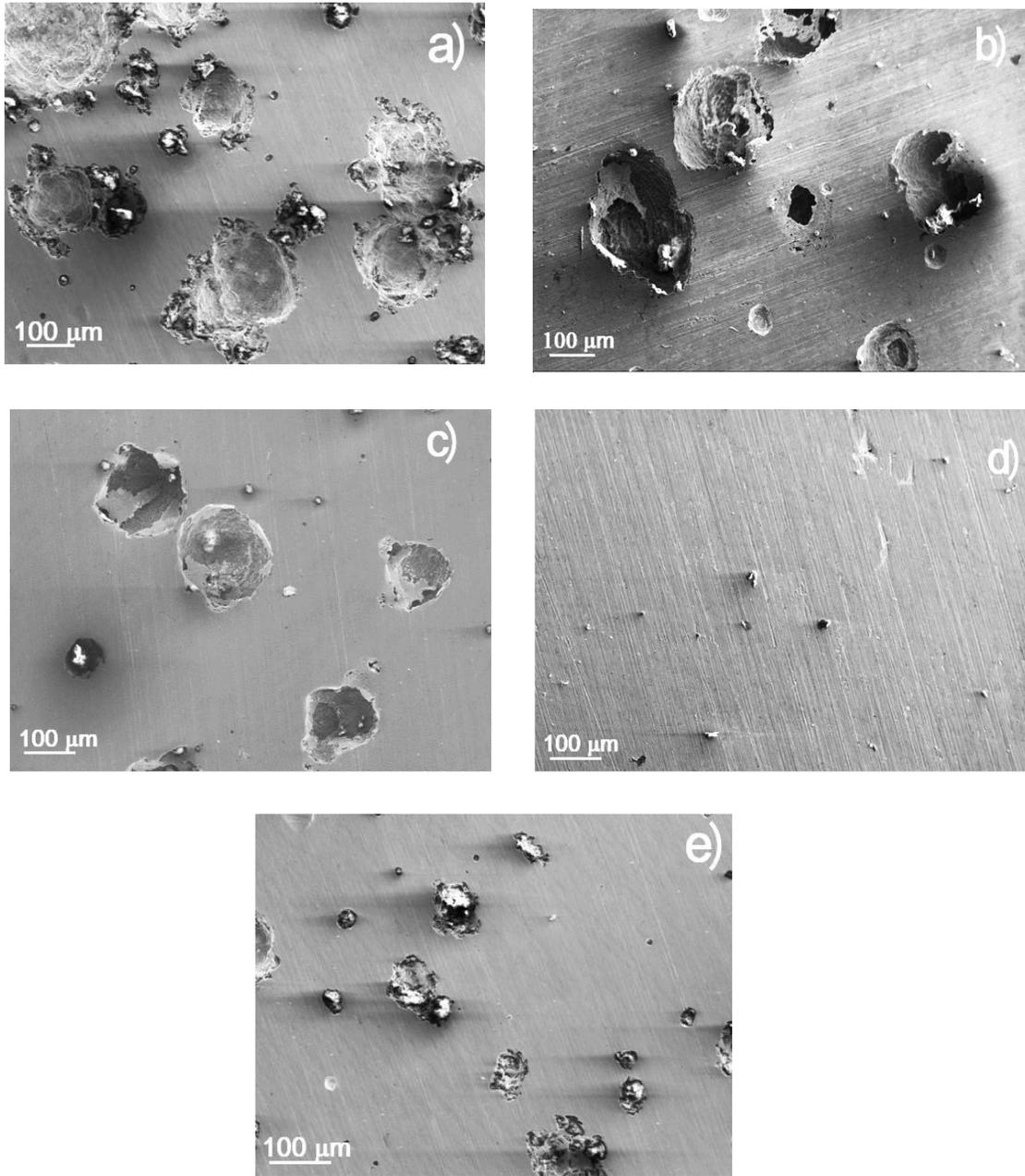


Fig. 10. SEM micrographs of LDX 2101 duplex stainless steel corroded in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution containing a) 0, b) 200, c) 400, d) 600 and e) 800 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs.

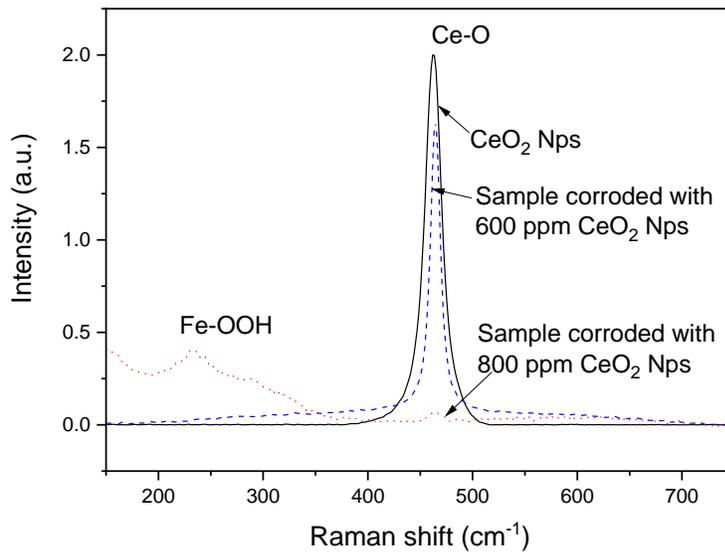


Fig. 11 Raman spectrum of pure CeO<sub>2</sub> NPs and LDX 2101 duplex stainless steel corroded in a CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution containing 600 and 800 ppm of CeO<sub>2</sub> NPs.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 25 de octubre de 2023.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: “USO DE UN COMPUESTO ORGÁNICO HIBRIDO CON NANOPARTÍCULAS DE  $\text{CeO}_2$  COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE TIPO DUPLEX LDX 2101 EN SALMUERA CON  $\text{CO}_2$ ”, que presenta el alumno **ALFREDO BRITO FRANCO**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
***Por una humanidad culta***  
*Una universidad de excelencia*

**DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

**DRA. ANA KAREN GÁLVEZ LARIOS**

**DR. ROY LÓPEZ SESENES**

**DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA**

**DRA. AMÉRICA MARÍA RAMÍREZ ARTEAGA**

**DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ**

**DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

Se adiciona efirma UAEM

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**EDNA VÁZQUEZ VELEZ | Fecha:2023-10-27 11:51:21 | Firmante**

c7cMzn1ieKol7kFYh4MvuXN+ciFAiyEmTwnwC8j0as9Z10DqqKltM5mqpFH12tUfWIP5owSGUeiVvyVFy8A6myPzC87cYpitH9PYtO7g7pPLU9hwpKDEt1/3qqwiiPQONKCNZw78RWi8osg5wEi98CmXMBk5tPN+gUjPqFYBN7HldalfrQyetqJAaFBXSQtS/Q/7r29UtLHFV6HGFF3hxTBErzK8IPsYqkFngfMDxcmsK8G0qLg3FG768XY6tAfivS8p2IHPue8D/8S93D+h0E109in6anQKtDKGxB52ihaEq7Uxk3+HD8IAfIT4xivn8C8hTP5PKpmaQr0DbQ==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2023-10-27 12:08:23 | Firmante**

T+Z+2WjyDhKwB+1Ym8EqD1t11oaw7CwJW7SnKacpB6jBXQAIQA/BeimijDCnRW3KZLLdVvwUAGTClceQpLzPMogilLcogDTnxau6QXYx8UTxxQipYXOcHrwrNBUDf1RgW11yQDoRV8ITqeZYCkarVZl1ortXt0JeHeWV3gYyeupjrh+8LhdVA77XA9fW+qd+mxFjLnFABASB+j4JIX03XjT1PE7eRuhOK6K9hKc9lx/Ppvm+tmNlcnr8HzTD6aPAuaq4rTg6EFIqEroZlwxXOGOm15u6rTjA05nKxsg2llhs4i1d6VabJ/nn9ekJNCY9LVVylaP6wMBSvXBjKA==

**ANA KAREN GALVEZ LARIOS | Fecha:2023-10-27 13:36:51 | Firmante**

1DJAP7ES8KDeXevC/Mcl8KuSuiqtlRh5tu9lG0KYF/CIawvvy6rmbWuvUie1LORXodhpEE+K+4ru6pf/IHJP4L8e5M9Ot0ZjG0ClrBUwkiLBGrfL0Kx14F0ZPa6qEehCxi2A79pMFFEswndUUhHQK06zZa5vYD7BtV4CTebZm0EiU9FzdAdi4g+e10Nc2muM9Viu9EdlDRNaf1AykWKb7L6jyF2u1LiO5edRimVoOkWehMmjQx2EaNwOCxvhPXIEW39vhtuK/B8obqQmw00I2yGU19Axzm9HY6/rxxztlp9kaovtuf+FCGjE0AIO7gJvwEjlbizcUwTnzLgZxg==

**ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2023-10-27 16:22:10 | Firmante**

Ux2vEjyPyCTNyeAmpZtgn82fv2LeX52gZFvEnGRyV6yf1mMR95g1N41W3nrE4XBzppSjhzhxYScjP4ioTkPwudaBHmgINDNGPIFTJMLblpIVIHk57z3pNluezBpqybuTFJ6lGp3uKgw2d2IH4CfEfgjanixHfzyfEz6tSPVjWzOPQiTPZxS1CD/ryvKbxosyXKjxyneuEV+hiLBrZPSd00KA7alxo1yCQuD7v+IG9uclLvrY9pdm4r1C9R50U8B2blJKG2JZDIknsK7jdpj00a h2nnnwXtCEYcWoi70hLK+wGHJE5U1U0uV8FDAZkR4wPVKd/FwTQC2w8IT0g==

**AMERICA MARIA RAMIREZ ARTEAGA | Fecha:2023-10-28 13:01:11 | Firmante**

ds4mLmlyppBwnGVTgWc/RmbTET0aLNPunYOp6SgHefBuLlq2t/ELZck9eVzRuLabV+zMu3NMWlWmFmffMniwn7Fi9210XqDdv1UNsmFzpCsZcQrOCym6FfRUMnfyFkzm1E6w6kX1oBf1R13tk5k8TMYot3g9qbcIhKsV75a0181HzDoRWv4ex5KGNjuE1KHkiKwo0aS6v9PrmaD5wuufmgvwsCrLk9JqyD7TmkQkwFuu771x2fjCStmmyosqJZ72EGkOGvaC1Hr7vnguGnBpecDdTxHNIg4pAHOKn3FCVNOifNoYtl4sr2kAeAks9W5cyJSU8B/APp+qi7YAg==

**JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2023-10-31 10:30:22 | Firmante**

W2R8obi1jsbUCSQZwhq9a3+OO6WJybLJM9jwgeYWLuScHcNfeFeh9pCCRv8Ug4L8roNwdq1IDL/oD0wdRZxBlonxe4TzMP7+7ieRn6eWFR0GpzFaWtVhNG73Nws+rfEkWHh2kU/f6leryUONSii39bWbpNf+QQ9Qy/2z45H9tMsF6REvvaHQKGrmHRuVS2Py9iWonMoVM9v7OSe3ZedK9ujwBHcgvIX/SCK/A8CO/Hhk+PtW1p8b/6kH0zYe+mCGTPOjXtRCBE3JfNp91LUyxpFEossyoEd8YuqmYZE8c6vUFYPIOUxkU78o3g7YLgimyGO6QnDzKVBMSF1EGF3g==

**HORACIO MARTINEZ VALENCIA | Fecha:2023-11-24 06:26:42 | Firmante**

nGA8zi7z7auGQ2uSEtZhxpt9HWHGfQ1SBUPmiTO6V5YtP6HL/KhywlnfDkWbtNR+Qxu9WPcQBRZjh7dtk1txi1XMew+9m3LwSoppqCww+71G625TDaHWx0P5YqSCEQro1Q4HofNnYbJvPEZjUlmh80DfjkkVaSckhC147G5ulQFmT8rgQECVVGZzja79V0K+3t9fUqHHYDgqhu1uHCHajv5wf46lBfUH3F9zsmFVjWz3Vt6j6FetJuyNsg6zQcKhum0j6QQZtLl2JbZaBz9iMS9AGuizWYM+hcyexOU/1XYTX+rUqjWu1wDjVNI18NXWCTn0+Fhe4tXtk5Gg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



PCrigMK03

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/oyDLwOb03ID6dO2wfxwL8yjLJQZnhibQ>