



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROPIEDADES DE INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN
DEL ACERO API-X60 DE LÍQUIDOS IÓNICOS
DERIVADOS DE AMONIO EN H₂SO₄ 1M.**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

MÓNICA CORTÉS SÁNCHEZ

ASESOR: DR. OCTAVIO OLIVARES XOMETL

COASESOR: DRA. PAULINA ARELLANES LOZADA

BUAP

Puebla Pue. Abril 2024

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la fortaleza, el valor y la oportunidad para concluir esta meta tan importante en mi vida personal y profesional.

A mi esposo Orlando Herrera Diaz por motivarme a ser una mejor persona y ejemplo para nuestros hijos.

A mis hijos Iván y Diego Herrera Cortés por ser mi inspiración para continuar con mi preparación y nunca darme por vencida.

A mi asesor de tesis el Dr. Octavio Olivares Xometl por todo el apoyo y comprensión en los momentos más difíciles, gracias por motivarme a mejorar mi desempeño cada día, valoro enormemente sus conocimientos y su aportación a mi proyecto de tesis, así como su experiencia.

A mi coasesor Dra. Paulina Arellanes Lozada por su paciencia y apoyo incondicional, así como su experiencia y conocimientos, en el área gracias por ser un excelente guía.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	ii
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO 1: ANTECEDENTES.....	4
1.1. Impacto económico.....	4
1.2. Corrosión Electroquímica	5
1.3. Inhibidores de corrosión en la industria petrolera.....	8
1.4. Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión.....	9
1.5. Propiedades físicas de los líquidos iónicos	11
1.6. Estado del arte.....	13
1.7. Técnicas de análisis de corrosión	16
1.8. Determinación de la velocidad de corrosión	16
1.9. Pruebas electroquímicas.....	17
1.10. Resistencia a la polarización Lineal	18
1.11 Espectroscopía de impedancia electroquímica	21
CAPITULO 2: Metodología	25
2.1. Preparación del medio corrosivo e inhibidores	25
2.2 Preparación de materiales.....	25
2.3 Pruebas electroquímicas.....	26
2.4 Pruebas gravimétricas.....	26
2.5 Análisis superficial.....	27
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1. Polarización Potenciodinámica (PDP)	28
3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	32
3.3 Proceso de Adsorción en la superficie del acero	38
3.4 Análisis superficial del acero por SEM	40
CONCLUSIONES.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación de una celda electroquímica	6
Figura 1.2. Estructuras químicas de los líquidos iónicos comúnmente más usados.....	10
(R= C _n H _{2n+1} ; con n= 4, 6, 8 o 10).	10
Figura 1.3. Gráfico hipotético de resistencia a la polarización	19
Figura 1.4. Grafica del retraso de corriente con respecto al potencial	22
Figura 1.5. Visualización de datos para espectroscopía de impedancia electroquímica de acuerdo con un electrodo simulado por una resistencia conectada en paralelo R _p y capacitancia C: (a) Nyquist (b) Bode en forma gráfica.	23
Figura 1.6. Esquema de la instrumentación para una espectroscopía de impedancia electrostática	23
Figura 3.1. Método de extrapolación lineal para la obtención de los parámetros electroquímicos sobre la curva de PDP.....	28
Figura 3.2. Curvas de PDP del acero API- X60 en solución de H ₂ SO ₄ 1 M en ausencia y presencia de COMP1.....	29
Figura 3.3. Curvas de PDP del acero API- X60 en solución de H ₂ SO ₄ 1 M en ausencia y presencia de COMP2.....	30
Figura 3.4. Gráficas de EIS del acero API-X60 en H ₂ SO ₄ 1M a diferentes concentraciones de COMP 1: a) Nyquist y b) Bode.....	33
Figura 3.5. Gráficas de EIS del acero API-X60 en H ₂ SO ₄ 1M a diferentes concentraciones de COMP 2: a) Nyquist y b) Bode.....	34
Figura 3.6. CEE empleados para el ajuste de los datos experimentales: (a) sin inhibidor y (b) con COMP 1 y 2	35
Figura 3.7. Isotherma de adsorción de Langmuir del acero API-X60 en H ₂ SO ₄ 1M en presencia de COMP 1 y 2	39
Figura 3.8. Superficie de acero API-X60 antes de su inmersión en la solución de H ₂ SO ₄ 1 M.....	40
Figura 3.9. Morfología superficial de acero API- X60 en H ₂ SO ₄ 1M en presencia de 150 ppm del COMP 1 por SEM	41
Figura 3.10. Mapa de densidad atómica elemental del acero API- X60 en H ₂ SO ₄ 1M en presencia de 150 ppm del COMP 2.....	41
Figura 3.11. Morfología superficial de acero API- X60 en H ₂ SO ₄ 1M en presencia de 150 ppm del COMP 2 por SEM	42
Figura 3.12. Mapa de densidad atómica elemental del acero API- X60 en H ₂ SO ₄ 1M en presencia de 150 ppm del COMP 2.....	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Líquidos iónicos.....	25
Tabla 3.1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de PDP para el acero API-X60 en H ₂ SO ₄ 1 M	31
Tabla 3.2. Parámetros electroquímicos del acero API- X60 en H ₂ SO ₄ 1 M con y sin presencia de IC obtenidos por la técnica de EIS	37

RESUMEN

En diversos procesos industriales, el ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un químico muy utilizado, tales como, limpieza química y decapado de superficies metálicas. Sin embargo, el uso de este ácido, incluso en concentraciones bajas, ocasiona la corrosión de superficies metálicas, y por consiguiente se genera el deterioro del metal, convirtiéndose en un problema inherente. Para resolver este problema, el uso de los inhibidores de corrosión (IC) surge como una alternativa para mitigar el fenómeno de corrosión, prolongando la vida útil de estructuras y equipos metálicos.

La propuesta del presente proyecto es emplear dos líquidos iónicos (LIs) derivados de amonio cuaternario como IC del acero API X60 en H_2SO_4 1 M en estado estacionario a 25 °C. Para la evaluación de los compuestos se emplearon pruebas gravimétricas y electroquímicas. Los resultados indicaron que los compuestos funcionan como IC, presentando (EI) eficiencias de inhibiciones hasta de 77 % a 150 ppm; además, se adsorben físicamente a la superficie de acero bloqueando los sitios activos anódicos y catódicos.

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera es una de las más afectadas por el impacto de la corrosión metálica, debido a los ambientes corrosivos altamente agresivos. Esta problemática se agravará aún más por el incremento del flujo másicos, presión y temperatura que aumentan drásticamente la agresividad de los medios acuosos corrosivos en todas las etapas que conllevan a la refinación del crudo. Originando que muchos de los inhibidores de corrosión (IC) empleados en la industria no cumplan con los requerimientos establecidos, en cuanto a su eficiencia de inhibición, aproximadamente del 98% a concentraciones menores de 100 ppm, ante los medios corrosivos ácidos (HCl, H₂SO₄), amargos (CO₂, H₂S), salinos (agua de producción), etc. Implicando la pérdida de aleaciones e impactos ambientes por fallas en sistemas de transporte y procesamiento de crudo, con ello, pérdidas económicas. Por ello, este nicho de oportunidad puede ser aprovechado con el diseño y propuesta de una nueva clase de IC de tipo verdes como son los líquidos iónicos (LIs).

En la actualidad nuestro país, se enfrenta a la problemática de hallar soluciones urgentes a problemas de corrosión, durante las etapas de transporte y procesamiento de petróleo. Esta problemática, se ha incrementado de manera gradual en los últimos años, debido a que la mayoría de los yacimientos actuales se encuentran en fase avanzada de explotación, originando la extracción de hidrocarburos más pesados y, por ende, con una mayor cantidad de contaminante promotores de la corrosión como son: metales, sales, compuestos orgánicos e inorgánicos, entre otros. Estos contaminantes durante la extracción, transportación y refinamiento del petróleo, encuentran las condiciones ideales para la formación de medios altamente corrosivos: ácido sulfhídrico, carbónico, sulfúrico, clorhídrico, aunado a la presencia de partículas abrasivas. Como resultado, el tiempo de vida de las partes metálicas se reduce drásticamente, originando en muchos de los casos fallas del material, teniendo como efecto directo la contaminación del suelo, subsuelo, y recursos acuíferos.

Esta problemática ha originado que esta industria vire en la búsqueda de alternativas viables y sobre todo económicas. Existen diferentes métodos de protección contra la corrosión, sin embargo, el más usado para contrarrestar la corrosión interna que se origina por la presencia de medios acuosos, es mediante el uso de IC. Por consiguiente,

actualmente existe la necesidad de desarrollar nuevos IC que sean eficientes aún con las exigencias actuales de extracción, transportación y refinación del petróleo. Además, que cumplan con las normas ambientales nacionales e internacionales establecidas para el uso de estos compuestos. El presente proyecto de investigación aborda un tema de gran importancia a nivel nacional, prueba de ello, son las convocatorias de los Fondos Sectoriales-CONACYT-SENER-Hidrocarburos, en la temática “Desarrollo de Inhibidores de Corrosión, para generar soluciones que ayuden a disminuir los niveles de contaminación y degradación prematura de sistemas a base de aleaciones ferrosas”. Esta necesidad actual, surge debido a que en décadas recientes esta problemática no ha sido tratada de manera sistemática, por la complejidad que representa los diferentes mecanismos de corrosión, aunado a que no se presentan en forma aislada. Se plantea aportar conocimientos en el mecanismo de inhibición a la corrosión del acero API X60 en medio ácido, con el estudio de nuevos LIs derivados de amonio cuaternario mediante técnicas electroquímicas (1–4).

CAPITULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Impacto económico

Existen diferentes estudios sobre el impacto económico que genera la corrosión en la industria, tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo. Sin embargo, todos los estudios concuerdan en que “la corrosión es un problema multimillonario” . La corrosión puede definirse como el resultado destructivo de una reacción química entre un metal o aleación metálica y su medio ambiente (5). En la industria petrolera, un problema muy severo se presenta en la red de ductos que transportan crudo, donde debido al rompimiento de la emulsión petróleo-medio acuoso, este último se comporta como un electrolito capaz de facilitar la migración de iones y electrones al entrar en contacto con el metal (6). Además, en las plantas de destilación donde el crudo se separa en fracciones, la presencia de trazas de agua y sales en el crudo son degradados a medios ácidos (7). Este tipo de productos químicos produce un severo daño estructural en las instalaciones debido a la aparición de diferentes formas de corrosión. Siendo bombas, recirculadores, condensadores, torres de destilación, entre otros, los más afectados por este tipo de daño (8). Esta problemática en conjunto tiene dos impactos importantes de considerar económicos y ambientales.

La corrosión es un fenómeno que ocurre de manera natural, comúnmente definido como el deterioro de un metal o de sus propiedades, como resultado de una reacción con su medio (9). Debido a un proceso de oxidación químico o electroquímico, regido por una transferencia de electrones del metal al medio. El impacto económico en la sociedad que tiene este proceso natural puede llegar a ser muy elevado, si no se tienen medidas de control adecuadas para minimizar su daño. En E.U.A se realizó un estudio en 1998 acerca del costo de la corrosión en la economía de su país, los resultados indicaron que la estimación anual de costos totales por corrosión fue de 276 billones de dólares. De los cuales 137.9 billones de dólares corresponden a la industria de la producción y fabricación, siendo la industria del petróleo (refinación, extracción y producción de petróleo) uno de los sectores más vulnerables (10).

Actualmente, el desarrollo de sociedades modernas e industrializadas ha producido que el recurso natural más demandado sea el petróleo, siendo este, el pilar económico de muchos países. Por ello, la extracción de petróleo crudo y gas natural es una tarea de vital importancia, debido a que garantiza una económica competitiva (1). En la industria petrolera uno de los objetivos más importantes es asegurar una operación segura y confiable de los equipos y sistemas de tuberías destinados para la extracción, producción y transporte de petróleo crudo y gas natural, con objeto de incrementar su vida útil (11). Sin embargo, la continua utilización y el envejecimiento de las instalaciones para la producción de petróleo y gas ocasionan fallas estructurales. Investigaciones han mostrado que entre 1980 y 2006, los principales riesgos de pérdidas de instalaciones industriales en el 50% de los países europeos, se debe a fallas técnicas ocasionadas por corrosión, erosión y fatiga (12). Un estudio mostró que los costos por corrosión en Estados Unidos de América se elevaron por encima de un trillón de dólares en 2012, el cual representa alrededor del 6.2% del PIB, es decir, el mayor gasto individual en la economía de este país.

La corrosión en la industria del petróleo y gas natural representa más del 25% de las fallas en instalaciones en todas las etapas del sistema de producción (13). Instalaciones mecánicas estáticas como válvulas, tanques, separadores, etc., son susceptibles a diferentes tipos de corrosión, sin embargo, los ductos de transporte son más propensos a corrosión debido a la presencia de CO₂, H₂S, H₂O, bacterias, arena, sales inorgánicas y ácidos orgánicos, entre otros (14). El costo de la corrosión está directamente relacionado con sustitución y mantenimiento de las instalaciones afectadas, así como a la pérdida económica ocasionada por interrupción de la producción. Adicionalmente, los costos se incrementan por la implementación de medidas de control que reducen el efecto negativo de este proceso natural, como son el uso de materiales especializados y métodos de prevención (15).

1.2 Corrosión Electroquímica

La corrosión es un proceso electroquímico donde un metal reacciona con su medio ambiente para formar un óxido o algún otro compuesto. La celda electroquímica que causa este proceso está compuesta esencialmente por tres componentes: un ánodo, un cátodo, una parte eléctrica y una parte electrolítica. El ánodo es el lugar donde el metal es corroído; el electrolito es el medio corrosivo; la parte eléctrica está relacionada con el flujo de electrones

en la celda; el cátodo que puede ser parte de la misma superficie metálica, o de otra superficie metálica, que esté en contacto con el ánodo y no es consumido por el proceso de corrosión. En el ánodo el metal corroído pasa a través del electrolito como iones cargados positivamente, liberando electrones que participan en la reacción catódica. Es por ello, que la corriente de corrosión entre el ánodo y el cátodo consiste en electrones fluyendo dentro del metal y de iones fluyendo dentro del electrolito Figura 1.1 (16).

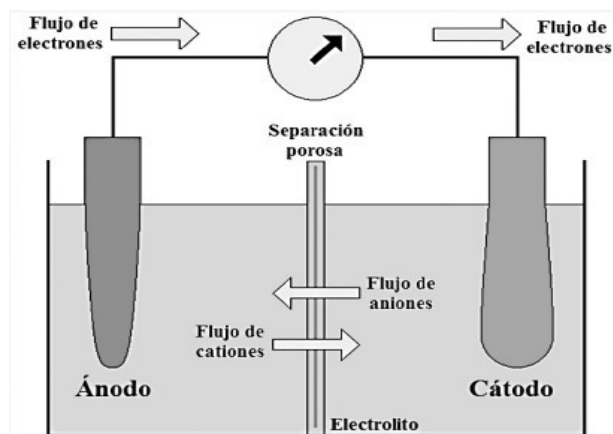
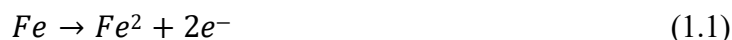


Figura 1.1. Representación de una celda electroquímica

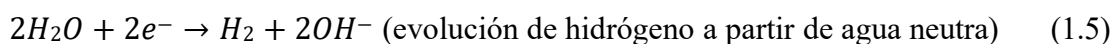
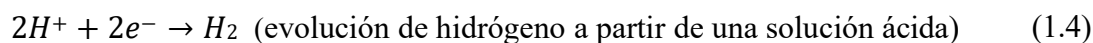
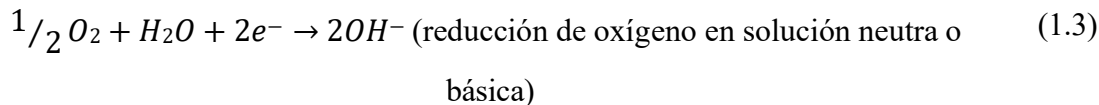
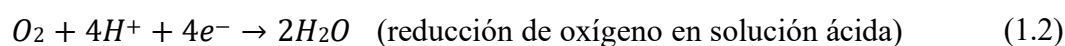
Aunque el aire atmosférico es el medio más común, las soluciones acuosas son los ambientes que con mayor frecuencia se asocian a los problemas de corrosión. En el término solución acuosa se incluyen aguas naturales, suelos, humedad atmosférica, lluvia y soluciones creadas por el hombre. Debido a la conductividad iónica de estos medios, el ataque corrosivo es generalmente electroquímico (17).

La definición más aceptada entiende por corrosión electroquímica “el paso de electrones e iones de una fase a otra limítrofe constituyendo un fenómeno electródico, es decir, transformaciones materiales con la cooperación fundamental, activa o pasiva, de un campo eléctrico macroscópico, entendiéndose por macroscópico aquel campo eléctrico que tiene dimensiones superiores a las atómicas en dos direcciones del espacio” (18).

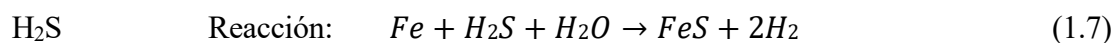
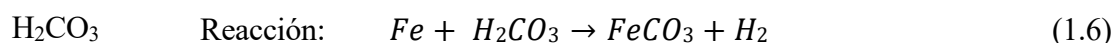
En los procesos de corrosión electroquímica de los metales, se tiene simultáneamente un paso de electrones libres entre los espacios anódicos y catódicos vecinos, separados entre sí, según el esquema siguiente:



Después de que los átomos de metal en el sitio del ánodo liberan electrones, hay cuatro reacciones catódicas comunes.



En la industria del petróleo y el gas, el dióxido de carbono (CO₂) y el sulfuro de hidrógeno (H₂S) está comúnmente presente. Cuando el agua se combina con CO₂ y H₂S, los ambientes forman la siguiente reacción:



Puede haber una combinación de las dos reacciones anteriores si ambos gases están presentes. Estas moléculas resultantes se adhieren al cátodo o se liberan en el electrolito y el proceso de corrosión continúa (19).

Es un gran desafío clasificar los tipos de corrosión en la industria del petróleo y del gas de forma uniforme. La corrosión se puede clasificar según: la apariencia del daño por corrosión, el mecanismo de ataque, la sección de la industria y métodos preventivos. El mecanismo de corrosión presente en una tubería varía según la composición del fluido, el

servicio, ubicación, geometría, temperatura, etc. Sin embargo, en todos los casos de corrosión, el electrolito debe estar presente durante la reacción que se producirá.

En la industria de la producción de petróleo y gas, los principales tipos de corrosión incluyen: corrosión dulce, corrosión agria, corrosión por oxígeno, corrosión galvánica, corrosión por grietas, corrosión por erosión, corrosión inducida microbiológicamente y fisuración por corrosión bajo tensión (20).

1.3 Inhibidores de corrosión en la industria petrolera

Durante muchos años una medida de control de corrosión en el sector industrial petrolero ha sido el uso de IC una sustancia química que al ser adicionada en cantidades pequeñas (ppm), a un ambiente corrosivo reduce la velocidad de corrosión de una especie metálica. Estos compuestos forman películas protectoras *in situ* debido a procesos de adsorción física o química sobre la superficie del acero en las zonas activas. Existen diversos estudios en los que se han propuesto diversos mecanismos sobre la cinética del proceso de corrosión de acero en medios ácidos, ya que el acero al carbono es el material estructural más utilizado en sistemas de ductos en la industria petrolera por su bajo costo y amplia disponibilidad (21).

Debido a que la corrosión es un proceso electroquímico, una diversidad de compuestos orgánicos se ha utilizado como IC en la industria del petróleo entre los que destacan: alquitriazoles, bensimidazoles, aminoamidas, imidazolinas, anilinas, polisulfuros, aminas, alquilaminas, etc. (13). Muchos de estos compuestos orgánicos contienen principalmente átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre, además de grupos pendiente en su estructura (anillos aromáticos, grupos aminos, carboxilos, etc.) a través de los cuales se adsorben física o químicamente a la superficie del metal (22). El uso de estos inhibidores se ha dado a pesar del escaso conocimiento de sus mecanismos de inhibición a la corrosión. Sin embargo, estudios que contemplan los mecanismos de acción de los IC son más completos y brindan información útil para mejorar su efectividad.

Aisha H. Al-Moubarak *et al.* (23) realizaron experimentación de semillas de mostaza negra acuosa (BMS) como IC, evaluaron el extracto sobre la corrosión del acero dulce en soluciones de H₂SO₄, utilizando diversas técnicas, tales como, evolución del hidrógeno, pérdida de peso, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y polarización

potenciodinámica (PDP). El proceso de adsorción se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), transformada de Fourier infrarroja Espectroscopía (FT-IR) y técnica de ángulo de contacto. Estudio computacional, también se utilizó para mejorar la visualización del mecanismo de adsorción de los componentes activos que se encuentran en BMS en la superficie metálica. Los resultados mostraron que el extracto acuoso de BMS tenía una capacidad superior para inhibir la corrosión del acero dulce en H_2SO_4 2 M (EI% de 94,83 a 3,5 g/L). Los resultados de la polarización demostraron que el BMS funcionó como un inhibidor de tipo mixto. Los hallazgos son consistentes con la isoterma de adsorción de Langmuir. Resultados de FT-IR, ángulo de contacto y SEM mostraron con éxito la formación de una película adsorbida por BMS. La presencia de BMS reveló que la fisorción y la quimisorción, jugó un papel en el mecanismo de inhibición. Utilizando cálculos químicos cuánticos con modelado computacional con teoría funcional de densidad (DFT) y simulaciones de dinámica molecular (MD), se puede establecer una relación entre la estructura electrónica de Sinigrin, el principal componente en BMS, y su capacidad para inhibir la corrosión. El extracto BMS mostró una actividad inhibidora excepcional en una amplia gama de Concentraciones de H_2SO_4 . Uno de los aspectos importantes de este estudio es la posibilidad de aplicar BMS como una alternativa más ecológica a diseñar materiales respetuosos con el medio ambiente en el trabajo contra la corrosión.

1.4 Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión

En la actualidad existe un especial interés en el desarrollo de “inhibidores verdes”, siendo los LIs compuestos que pueden cumplir con las exigencias de altas EI, no bioacumulables, no tóxicos y seguros para su manipulación (24, 25). Los LIs son compuestos que contienen dentro de su estructura molecular un catión y un anión orgánicos o inorgánico, y frecuentemente, poseen propiedades de compuestos anfífilicos o surfactantes. Estos compuestos se presentan en fase líquida a temperatura ambiente. En las últimas dos décadas han sido ampliamente estudiados, debido a las propiedades específicas para diversas aplicaciones, que se consiguen por el amplio rango de combinaciones posibles entre cationes y aniones para producirlos, donde su diseño puede representar la síntesis de 10^{18} posibilidades diferentes (26–31).

A mediados de 1970, en la búsqueda de nuevos medios de síntesis para desarrollar procesos químicos amigables con el medio ambiente, se descubre una alternativa en reemplazo a los

compuestos orgánicos volátiles (COVs), los líquidos iónicos (LIs). Los LIs al ser sales orgánicas que se componen de diferentes especies catiónicas y aniónicas y, a diferencia de las sales comunes, tienen una baja tendencia a cristalizar debido a la estructura voluminosa y asimétrica del catión (32)

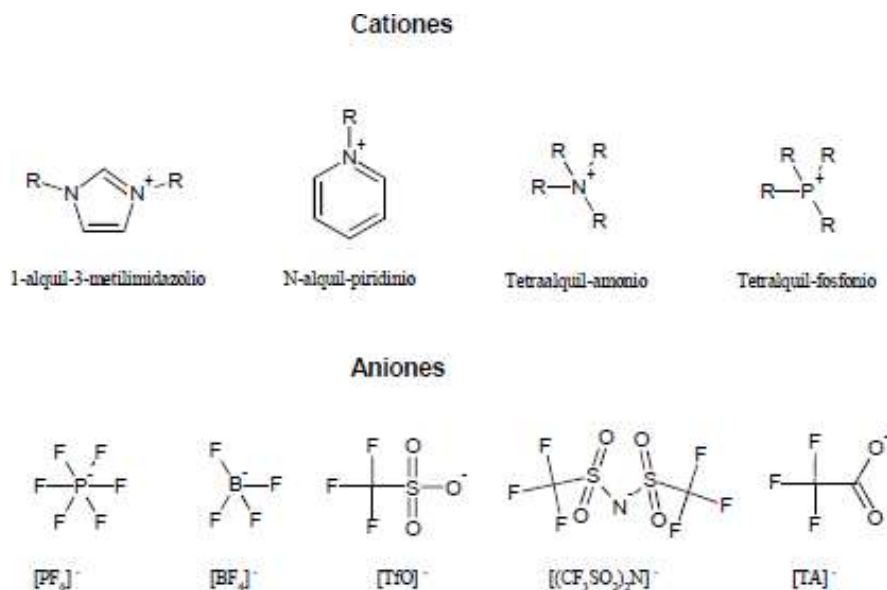


Figura 1.2. Estructuras químicas de los líquidos iónicos comúnmente más usados (R= C_nH_{2n+1}; con n= 4, 6, 8 o 10).

Los diferentes iones empleados para sintetizar LIs pueden generar un número ilimitado de combinaciones; este hecho permite que estos compuestos puedan ser “diseñados” o “ajustados” para la aplicación deseada con las propiedades más idóneas. El catión de los LIs suele ser una estructura orgánica voluminosa con baja simetría, que permite que este tipo de sales presenten puntos de fusión bajos, tal es el caso del hexafluorofosfato de dibutilo, dioctilo, dinonilo y didecilimidazolio, que son líquidos a temperatura ambiente. La mayoría de los LIs presentan cationes derivados de imidazolio, piridinio, amonio, fosfonio, sulfonio, tiazolio, pirazolio y oxazolio (Figura 1.2) (33).

Dado que la naturaleza del anión tiene un gran efecto sobre las propiedades del LIs, existen importantes diferencias entre LIs con diferentes aniones. La introducción de diferentes aniones da como resultado un número cada vez mayor de LIs alternativos con diversas propiedades. Las propiedades físicas y químicas de los LIs pueden variar entre

diferentes pares de iones. Por ejemplo, la solubilidad de un líquido iónico con el mismo catión puede modificarse si se intercambia el anión, tal es el caso del LI con catión 1-n-butil-3-metilimidazolio y anión Hexafluorofosfato, el cual es inmisible en agua, mientras que LIs con el mismo catión y tetrafluoro borato es soluble en agua. De manera general, al cambiar el anión, la hidrofobicidad, viscosidad, densidad y solvatación del sistema de los LIs puede modificarse.

Según el anión, los LIs se pueden dividir en cuatro grupos:

- a) Sistemas basados en AlCl_3 y sales orgánicas tales como [BMIm] Cl
- b) Sistemas basados en aniones como PF_6^- , BF_4^- , y SbF_6^-
- c) Sistemas basados en aniones como $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$,
- d) Sistemas basados en aniones como alquilsulfatos y alquilsulfonatos

El primer grupo representa los LIs de “primera generación”, cuya acidez de Lewis puede variar según las cantidades relativas de sal orgánica/ AlCl_3 . Con un exceso molar de AlCl_3 , estos LIs son ácidos de Lewis; con un exceso de sal orgánica, son básicas de Lewis; y los líquidos neutros de Lewis contienen cantidades equimolares de sal orgánica y AlCl_3 . Estos LIs son extremadamente higroscópicos y su manipulación sólo es posible en atmósfera seca. Los sistemas de LIs del inciso (b) son casi neutros y estables al aire, aunque tienen el inconveniente de reaccionar exotérmicamente con ácidos de Lewis fuertes, como el AlCl_3 y agua. Los aniones mencionados en (c) son mucho más estables frente a tales reacciones y generalmente se caracterizan por bajos puntos de fusión, bajas viscosidades y altas conductividades.

1.5 Propiedades físicas de los líquidos iónicos

Punto de fusión

El punto de fusión es una característica clave a la hora de determinar la aplicabilidad de cada LI. Muchas veces la determinación de este no es sencilla, ya que muchos LIs poseen un comportamiento térmico muy complicado. Por ejemplo, se ha encontrado que muchos LIs pueden cristalizar con diferentes morfologías, mientras que otros son difíciles de cristalizar, formando en su lugar sólidos amorfos. El método más empleado para la determinación del punto de fusión de los LIs es la calorimetría diferencial de escaneado (DSC), aunque en la

literatura también se ha empleado a menudo la observación visual. Es común obtener puntos de fusión diferentes según la técnica empleada.

Presión de vapor y estabilidad térmica

De acuerdo con, los estudios realizados de la determinación del punto de ebullición, se ha encontrado que los LIs no presentan una presión de vapor medible por los métodos convencionales, inclusive a altas temperaturas, indicando de cierta manera que estos fluidos no presentan un punto de ebullición definido. Esto es una gran ventaja desde el punto de vista de un proceso de ingeniería, ya que la separación por destilación de una mezcla de reacción se hace más eficaz como un método de separación del producto. Debido a que estos fluidos no exhiben un punto de ebullición, se ha definido el concepto de estabilidad térmica que hace referencia a la temperatura en la cual el LI se descompone estructuralmente perdiendo sus propiedades. Sin duda, esta propiedad depende directamente de la resistencia que presenten los enlaces heteroátomo carbono y heteroátomo-hidrógeno en la estructura química de un LI en particular. Los LIs sintetizados por protonación directa de una amina o fosfina demuestran, por ejemplo, una estabilidad térmica significativamente restringida. Muchas sales con iones trietilamonio se descomponen a temperaturas por debajo de 80 °C en vacío (dependiendo del punto de ebullición de la amina o ácido relacionado), mientras que para los LIs obtenidos por alquilación de una amina o fosfina presentan una temperatura de descomposición mucho más alta.

Estudios termogravimétricos han demostrado que existe una fuerte relación entre la naturaleza del anión y la temperatura de descomposición térmica de los LIs obtenidos por procesos de alquilación. Por ejemplo, 150 °C ha sido considerado como la temperatura máxima de trabajo para la mayoría de las sales cuaternarias de cloruro de amonio, mientras el 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [EMIM][BF₄] ha reportado ser estable cerca de los 300 °C y el [EMIM] [(CF₃SO₂)₂N] (punto de fusión -3 °C) es estable hasta 400 °C. En consecuencia, algunos LIs tienen en comparación al agua y la mayoría de los solventes orgánicos, un rango más amplio de temperaturas en el cual permanecen como líquidos, permitiendo de esta manera una aplicación más extensa como solventes a diferentes condiciones.

Densidad

El aumento considerable de la viscosidad en función del anión se asocia a tres tipos de interacciones electrostáticas (34, 35). El concepto de enlace de hidrógeno no es como el tradicional, más bien se explica a partir de interacciones ácido/base. Es así como la formación de los LIs se da cuando existe una transferencia de protón del catión desde su centro electrofílico en el C(2)-H (ácido de Bronsted) al centro nucleofílico del anión (base de Bronsted) (36).

Entonces, cuando existe la presencia de átomos de hidrógeno en el catión y la presencia de pares de electrones libres en el anión se formará el enlace de hidrógeno. Del mismo modo, si se aborda desde el concepto de transferencia de carga, las interacciones se estudian a partir de los conceptos ácido/base de Lewis. Donde el catión (ácido de Lewis) ligeramente ácido en el C(2)-H, es capaz de transferir carga al anión, que actúa como base de Lewis (37).

La dependencia de la densidad de un LI sobre el tipo de catión y anión puede ser ilustrado claramente por medio del ejemplo de las sales cloroaluminatos y bromoaluminatos. Una comparación de sales de cloroaluminatos con diferentes cationes revela una relación casi lineal entre la densidad y la longitud de la cadena N-alquilo en el catión imidazolio (38).

1.6 Estado del arte

Los heteroátomos juegan un papel imprescindible para comprender el efecto de las interacciones metal – CI, donde sus electrones no enlazantes se transfieren a los orbitales-*d* del metal a proteger, cuyo efecto de inhibición presenta la siguiente tendencia: P > S > N > O. Se ha encontrado que compuestos con azufre han mostrado ser eficientes ICs, brindando la posibilidad de diseñar y desarrollar nuevos LIs orgánicos, dando la pauta que este tipo de compuestos deban investigarse en mayor medida (39, 40).

Estudios de ICs con grupos sulfatos ha demostrado propiedades inhibitorias de corrosión como confirma el estudio realizado por Yesudass *et al.* (40) donde compararon la eficiencia de LIs con diferentes aniones; encontrando que el etilsulfato obtuvo mejores resultados que grupos acetato, tiocianato y cianamida, esto debido a la presencia de

heteroátomos de S y O, sitio más probable de ataque electrofílico propiciado por su alta electronegatividad y densidad electrónica. Además, sugirieron que el proceso de inhibición involucra intermediarios con diferentes actividades redox en las diferentes concentraciones de los inhibidores. Resultados similares fueron obtenidos por Cao *et al.* (41) y Kellou-Kerkouche *et al.* (42), encontrando que los grupos sulfonatos ($-\text{SO}_3\text{H}$), específicamente los átomos de O, pueden actuar como centros de adsorción en la superficie metálica permitiendo la formación de la película protectora (monocapa), sugirieron que el proceso de fisisorción es contribuido por la cabeza hidrofílica polar (SO_3^-).

Por otro lado, Alamry *et al.* (43) reportó que las moléculas de benceno sulfonamidas pueden interaccionar mediante un mecanismo de fisisorción (O^- , N^+ , S^+), quimisorción (N) y retrodonación ($\text{C}=\text{C}$ del anillo de benceno) debido al exceso de electrones del Fe, sugiriendo la posibilidad de formación de enlaces coordinados con los orbitales vacantes del metal. De manera similar, Khowdiary *et al.* (44) estudiaron un complejo de selenita de hidrógeno de 4-amino-bencenosulfonamida de metalo (II), encontrando que el IC modificó la densidad de corriente catódica, debido a la formación de una película protectora en monocapa que ocuparon los sitios catódicos del acero, indicando que la velocidad de adsorción de las moléculas de IC es mayor a la velocidad de desorción.

Algunos LIs derivados de amonio cuaternario con metilbenceno sulfonato también fueron evaluados por Nesane *et al.* (21). Sugieren que los procesos de adsorción de estos ICs implican un cambio de fisisorción a quimisorción con el incremento de la temperatura debido a la presencia de átomos donantes de electrones como $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, $\text{S}-\text{O}^-$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ y sales de amonio (NH^+). Conclusiones similares fueron reportadas por Kannan *et al.* (45), quienes adicionalmente encontraron que los LIs a base de amonio, los cuales forman una película pasiva que aísla al metal de los iones corrosivos, disminuyendo el ataque del medio. Por otro lado, Schmitzhaus *et al.* (46) sugieren que al ser adsorbidos los LIs en la superficie, el catión amonio se desestabiliza y se separa del anión, pasando de un proceso de adsorción mixta (física y química) a la formación de enlaces coordinados, favoreciendo la formación de oleato de hierro, así como la formación de enlaces $\text{Fe}-\text{C}$ debido a la compartición de electrones del hierro y el grupo carboxílico de LIs. Como puede observarse existe una relación muy importante de la estructura química de los LIs en su funcionalidad como IC

Ikenna B. Onyeachu *et al.* (47) realizaron estudios sobre características de inhibición de la corrosión del CO₂ de un derivado de pirimidina sintetizado, cuya estructura molecular está adornada con grupos funcionales a base de nitrógeno con la intención de lograr una formación de película altamente efectiva y estable, en dosis bajas, después de un período prolongado de corrosión bajo hidrodinámica turbulenta. Para ello se utiliza 5-(4-(dimetilamino)fenil)-2,7-ditioxo-2,3,5,6,7,8-hexahidropirimido[4,5-d]pirimidin-4(1H)-ona (DPP) se sintetizó utilizando el método de un solo recipiente y se investigó como inhibidor contra la corrosión del acero API X60 en salmuera NACE ID196 saturada de CO₂, a una velocidad de rotación de 1000 rpm después de una exposición instantánea y prolongada de 72 h. Los resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica (PDP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) mostraron que el DPP es un inhibidor de tipo mixto que reduce la capacitancia de doble capa y la tasa de transferencia de carga a través de la interfaz acero-solución con una eficiencia del 97 %. Su adsorción instantánea bloquea la superficie del acero de cualquier daño microestructural notable, según la caracterización por (SEM). Después de una exposición prolongada de 72 h, el acero sin inhibiciones experimenta una mayor resistencia, lo que depreció inversamente la eficiencia del DPP a 73%. Sin embargo, con el DPP, el acero fue protegido contra la degradación microestructural de la superficie, según la evaluación SEM. Modelado computacional con (DFT) y (MDS) proporcionada a nivel molecular, proporcionó la confirmación de los resultados experimentales.

Parijat Burhagohain *et al.* (48) consideraron tres derivados de oxazolona como posibles IC para su investigación usando acero al carbono API5LX60 en una solución de H₂SO₄ 1N en condición estacionaria a concentraciones de 50 a 200 ppm. Con pruebas de pérdida de peso gravimétricas y las técnicas de monitoreo de la corrosión por resistencia eléctrica. Se demostró que los IC presentaron propiedades inhibidoras, obteniéndose las mejores eficiencias a 200 ppm de IC. El inhibidor I, 2-Methyl-4-naphthalen -2- ylmethylene -4H-oxazol-5-one, exhibió la mayor eficiencia de inhibición del 90,70% a una concentración de 200 ppm. El análisis estadístico utilizó un modelo de regresión lineal múltiple y brindó un valor de R² alto de 0,998 y un valor p<0,0001, lo que afirma una dependencia lineal suave de la eficiencia del inhibidor sobre la concentración de oxazolona y la pérdida de peso del

acero. Además, el inhibidor se adsorbió físicamente en la superficie del acero y obedeció la isoterma de adsorción de Langmuir.

Mustapha Alahiane *et al.* (49) estudiaron muestras de acero inoxidable austenítico 316L en ácido sulfúrico 1,0 M utilizaron cinco derivados del ácido benzoico. Esta investigación se realizó empleando la técnica de PDP, EIS y SEM acoplada con espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) y la técnica de ángulo de contacto. Las curvas de Tafel indicaron que los cinco compuestos actuaron como inhibidores anódicos. Los mejores valores de eficiencia de inhibición de la corrosión del acero se encontraron en un rango de 80,47 a 92,26 % a 1 mM de los IC. La velocidad de corrosión del acero disminuyó a medida se incrementó la concentración del IC.

1.7 Técnicas de análisis de corrosión

La importancia que tiene el conocimiento de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, ha impulsado al estudio y la búsqueda de métodos que puedan evaluar el comportamiento de los materiales, y muy particularmente de los metales frente a un medio agresivo.

El método clásico de evaluación de daños por corrosión consiste en la exposición de una muestra metálica en el medio a estudiar, sometida a las mismas condiciones que se presentan en la práctica, es decir condiciones reales (ensayos de campo), y determinar por pérdida de peso del material la resistencia a la corrosión de dicha muestra bajo esas condiciones. Sin embargo, este método tiene sus limitaciones como un alto error de predicción de velocidad de corrosión, tiempos de evaluación prolongados, preparación minuciosa de las muestras metálicas, entre otras.

1.8 Determinación de la velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión es la velocidad con la que se llevan a cabo las reacciones de óxido - reducción y depende de diversos factores mencionados anteriormente. La velocidad de corrosión para metales puede determinarse por diferentes métodos:

1. Pérdida de peso
2. Ganancia de peso

3. Análisis químico de la solución
4. Pruebas gasométricas (cuando uno de los productos de la reacción es gas).
5. Medición del espesor
6. Método de marcado inerte
7. Pruebas electroquímicas

1.9 Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas pueden proporcionar información sobre el mecanismo de corrosión. Además, ofrecen la posibilidad de mitigar la corrosión controlando el potencial electrodo. Algunas ventajas y las limitaciones de las pruebas electroquímicas son las siguientes.

Ventajas de las pruebas electroquímicas

1. Permiten una rápida información dinámica acerca de la velocidad de corrosión.
2. Desde el punto de vista ingeniería, estas pruebas son convenientes ya que dan señales eléctricas permitiendo una rápida reacción y almacenamiento de datos.
3. Algunas pruebas usan la polarización del metal en el ambiente corrosivo. Dichos métodos permiten recibir información útil sobre regiones activas y pasivas en la superficie del metal, sobre mecanismos de corrosión e inhibición, así como una velocidad de corrosión.

Limitaciones de las pruebas electroquímicas

1. Dado que estas pruebas se basan en la medición del flujo de corriente eléctrica a través de la solución, no se puede aplicar a soluciones con baja conductancia eléctrica: no electrolitos (solventes orgánicos, combustibles), sistemas de dos fases (electrolitos y no electrolitos) o en agua muy pura.
2. Las mediciones de la velocidad de corrosión suponen que es uniforme, pero esto no es siempre correcto.

3. No todas las superficies metálicas se corroen, pero los cálculos se relacionan con una densidad de corriente (A/cm^2), y una pérdida de peso de toda la superficie (g/cm^2). Por lo tanto, no se obtiene una velocidad de corrosión cien por ciento real.

Existen varios métodos para determinar la velocidad de corrosión por medio de pruebas electroquímicas, particularmente, las dos técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica que son objeto de estudio en esta investigación son: el Método de extrapolación de Tafel y la prueba de Resistencia a la polarización R_p .

Los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica, involucrando por tanto una transferencia de cargas eléctricas entre zonas anódicas y catódicas. Las reacciones del electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase y en consecuencia, se refiere a la unidad de superficie, y se expresa en función de la densidad de corriente j , esto es, la corriente por área de superficie del electrodo.

El potencial aplicado al electrodo se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso de corriente real a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio, se dice que se ha producido la polarización del electrodo. La polarización es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial del mismo en condiciones del equilibrio. El potencial del electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente. En general como medida de polarización se define un parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial. La sobretensión η (Ecuación 9) viene dado por la diferencia entre el potencial del electrodo a una corriente determinada E y el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio.

$$E_e (i = 0) \tag{1.8}$$

$$\eta = E - E_e \tag{1.9}$$

1.10 Resistencia a la polarización Lineal

La superficie del metal es perturbada a potencial bajo, después de cada experimento las condiciones de la superficie inicial son restablecidas, sin algún cambio importante en la superficie del metal corroído. Las variaciones de la velocidad de corrosión con el tiempo pueden ser determinadas fácilmente con este método. Este método electroquímico es el más

exacto para determinar la corriente de corrosión (i_{corr}) y se define como la tangente de la curva de polarización (E vs. i) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión (E_{corr}). Este método presenta la ventaja de requerir solo la aplicación de pequeñas polarizaciones, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba. Consiste en la aplicación, mediante un potenciostato, de un potencial de ± 20 mV, alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje.

La resistencia a la polarización (R_p , en unidades de Ω) se comporta como una resistencia y se puede calcular tomando la inversa de la pendiente de la curva de potencial actual en el potencial de corrosión (OCP), como se observa en la Figura 1.3. La pendiente de la curva lineal es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión

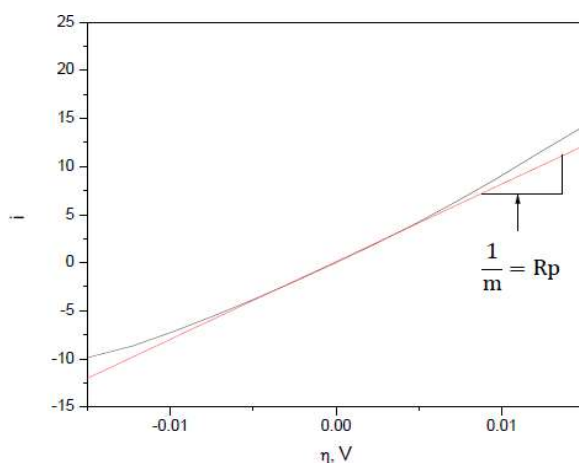


Figura 1.3. Gráfico hipotético de resistencia a la polarización.

La teoría del potencial mixto, postula que las reacciones de oxidación y reducción se producen a igual velocidad sobre la superficie metálica, en la que la tasa total de oxidación debe ser igual a la tasa total de reducción. Además, indica que la suma de las corrientes de oxidación anódica debe ser igual a la suma de las corrientes de reducción catódica. La teoría del potencial mixto propone que todos los electrones generados por las reacciones anódicas son consumidos por las correspondientes reacciones de reducción, o catódicas (50).

Las reacciones de media celda anódica y catódica ocurren simultáneamente en la superficie. Sin embargo, los dos potenciales de electrodo de media celda, cada uno debe polarizarse o cambiar el potencial a un valor intermedio común, E_{corr} , el cual se denomina potencial mixto ya que es una combinación o mezcla de los potenciales de electrodos de media celda para las reacciones anódica y catódica.

Los potenciales de electrodo de media celda cambian respecto a:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (1.10)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_o} \quad (1.11)$$

donde β_a y β_c representadas en la ecuación 1.10 y 1.11, son conocidas como pendientes de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente.

En el E_{corr} las velocidades de las reacciones anódica y catódica son iguales. La velocidad de disolución anódica i_a es idéntica a la velocidad de corrosión i_{corr} y en términos de densidad de corriente.

$$i_c = i_a = i_{corr} \quad (1.12)$$

La medición del i_{corr} nos permite calcular la velocidad de corrosión a través de la ley de Faraday. La equivalencia de corriente entre las semirreacciones de reducción y oxidación en el potencial mixto, E_{corr} impide la medida directa del i_{corr} . Se debe romper el equilibrio con una polarización, forzando el desplazamiento del potencial del punto de equivalencia, de manera que instrumentalmente pueda medirse una corriente total:

$$i_T = i_a + i_c \quad (1.13)$$

Las curvas que relacionan el potencial impuesto y la densidad de corriente son llamadas “Curvas de Polarización”(51). La linealidad en una gráfica semilogarítmica se denomina comportamiento de Tafel. Las curvas anódicas y catódicas poseen regiones en las que se cumple una proporción lineal entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente, zonas denominadas regiones de Tafel y que se ajustan a la expresión siguiente:

$$\eta = a \pm b \log i \quad (1.14)$$

La ecuación de Tafel originalmente fue establecida de forma empírica, donde el signo más corresponde a la reacción anódica y el signo menos a la reacción catódica. La ecuación

Tafel pone de manifiesto que a sobrepotenciales altos existe una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente (52).

El potencial del metal se puede desviar del E_{corr} a través de una fuente de corriente externa. Esto puede acelerar una reacción y desacelerar la otra, por lo tanto, i_a y i_c no son iguales. Pero, además, el potencial de corrosión está lejos de los potenciales de equilibrio de las reacciones anódicas y catódicas, la ecuación de Butler and Volmer puede ser aplicada (Ecuación 1.15).

$$i_{corr} = \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.15)$$

donde

- η Sobrepotencial = $(V - V_{corr})$
- F Constante de Faraday
- R Constante de los gases
- T Temperatura absoluta
- n y n' Número de electrones transferidos en la reacción anódica y catódica
- α y β Coeficientes que relacionan el potencial a través de la doble capa electroquímica

La extrapolación de la parte lineal de la polarización de metal, darán la medida de la velocidad de corrosión; siendo esto la base de los métodos electroquímicos de corriente directa (DC). La extrapolación de las curvas de Tafel ha sido ampliamente usada para medir la velocidad de corrosión, pero generalmente es difícil identificar una parte lineal en este tipo de gráficos (53).

1.11 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La respuesta de electrodos corroídos a señales de potencial alternativo de pequeña amplitud y frecuencia muy variable se ha analizado EIS. Con esa técnica se puede determinar una serie de parámetros fundamentales relacionados con la cinética electroquímica y ha sido objeto de intensas investigaciones. La respuesta de corriente dependiente del tiempo $I(t)$ de la superficie de un electrodo a una señal de potencial alternante sinusoidal $V(t)$, se ha expresado como una impedancia $Z(\omega)$ dependiente de la frecuencia angular (ω):

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (1.16)$$

donde t es el tiempo, $V(t) = V_0 \sin \omega t$, $I(t) = I_0 \sin (\omega t + \theta)$ y θ es el ángulo de fase entre $V(t)$ y $I(t)$.

Varios procesos en la superficie absorben energía eléctrica a frecuencias discretas, lo que provoca un desfase temporal y un ángulo de fase medible, θ , entre las señales de excitación y respuesta dependientes del tiempo. Estos procesos han sido simulados mediante redes eléctricas resistivo - capacitivas. Por ejemplo, la respuesta de la corriente a una señal de potencial sinusoidal a través de un capacitor Figura 1.4.

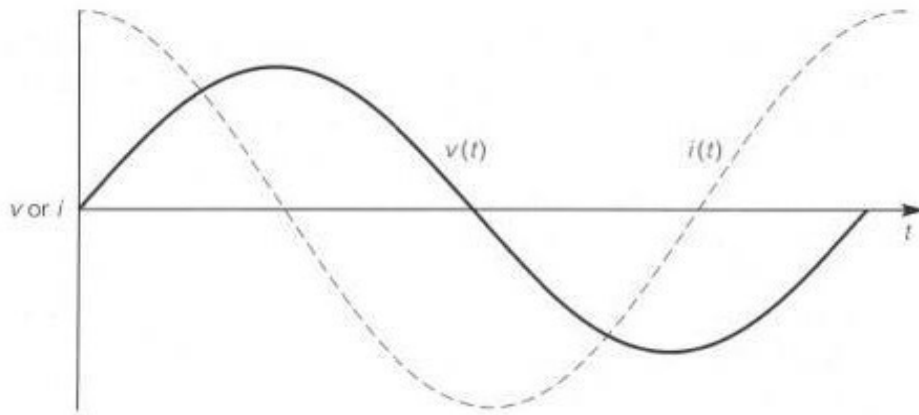


Figura 1.4. Gráfica del retraso de corriente con respecto al potencial.

La impedancia $Z(\omega)$ puede expresarse en términos de componentes reales $Z'(\omega)$ e imaginarios $Z''(\omega)$:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (1.17)$$

El comportamiento de impedancia de un electrodo se puede expresar en diagramas de Nyquist de $Z''(\omega)$ como una función de $Z'(\omega)$ o en diagramas de Bode de $\log|Z|$ y $\log \theta$ versus frecuencia f en ciclos por segundo (hertz), donde $\omega = 2\pi f$. La Figura 1.4 muestra gráficas de Nyquist y Bode para un circuito simple de resistencia-capacitancia conectado en paralelo. Este circuito es a menudo una representación adecuada de una superficie corroída simple bajo control de activación. El gráfico de Nyquist muestra un semicírculo, con frecuencia creciente en sentido antihorario. A muy alta frecuencia, el componente imaginario, Z'' desaparece, dejando sólo la resistencia de la solución, R_Ω . A muy baja frecuencia, Z'' vuelve a desaparecer, dejando una suma de R_Ω y la resistencia de la reacción faradaica o resistencia

de polarización, R_p . El diagrama de Bode da resultados análogos. En frecuencias intermedias, la capacitancia se traza linealmente con una pendiente de -1 y un ángulo de fase máximo θ . La R_p en la Figura 1.5 (a) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. En la Figura 1.5 (b) que el R_Ω medido a alta frecuencia se puede restar de la suma de $R_p + R_\Omega$ a baja frecuencia para dar un valor compensado de R_p libre de interferencias óhmicas.

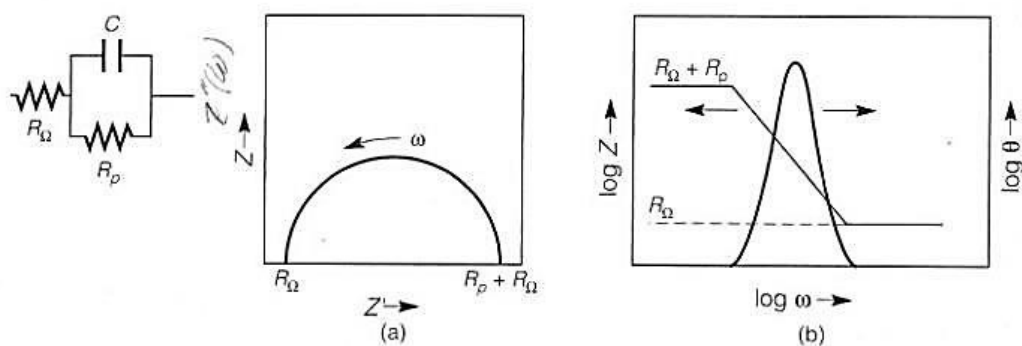


Figura 1.5. Visualización de datos para espectroscopía de impedancia electroquímica de acuerdo con un electrodo simulado por una resistencia conectada en paralelo R_p y capacitancia C : (a) Nyquist (b) Bode en forma gráfica.

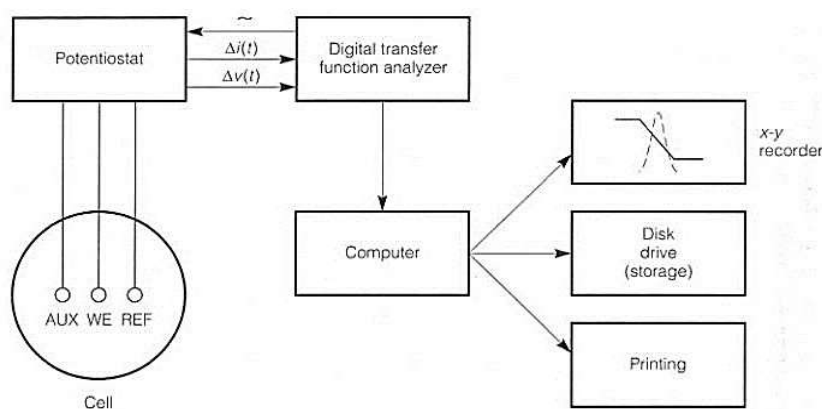


Figura 1.6. Esquema de la instrumentación para una espectroscopía de impedancia electrostática

La instrumentación requerida para realizar e interpretar EIS, mostrada en la Figura 1.6, utiliza un generador de funciones para aplicar una amplia gama de frecuencias

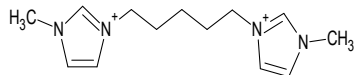
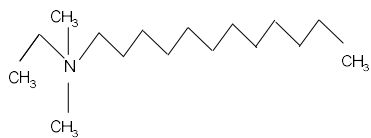
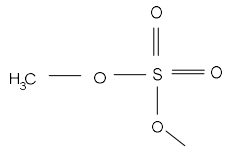
potenciales sinusoidales a un potenciostato de precisión de acción rápida, que a su vez aplica la señal al electrodo corroído. La respuesta del electrodo se retroalimenta a un analizador de funciones digital que muestra digitalmente la respuesta de impedancia y el ángulo de fase en cada frecuencia. El almacenamiento, la manipulación y la visualización de datos se realizan por separado a través de una microcomputadora dedicada (54).

CAPITULO 2: Metodología

2.1. Preparación del medio corrosivo e inhibidores

El medio corrosivo se preparó con ácido sulfúrico grado reactivo, disuelto en agua desionizada para obtener una solución de H₂SO₄ 1.0 M. Los LIs se presentan en la Tabla 2.1, estos se solubilizaron en etanol a la concentración de 1000 ppm, para posteriormente poder dosificarlos al medio corrosivo a 50, 100 y 150 ppm (COMP 1) y 25, 50, 75 y 100 ppm para el COMP 2, ambos en 100 mL de medio corrosivo.

Tabla 2.1. Líquidos iónicos

Abreviación	Nombre	Estructura
COMP 1	Dibromuro de 1,5bis(3'-metilimidazol)pentano	<p>Catión</p>  <p>Anión</p> <p>2Br⁻</p>
COMP 2	Etil dimetil dodecil amonio metil sulfúrico	<p>Catión</p>  <p>Anión</p> 

2.2 Preparación de materiales

Una placa de acero de ducto API X60 fue maquinado en torno para la fabricación de electrodos de trabajo con medidas de 4 cm de largo y 0.5 cm de diámetro. La preparación del acero API X60 se realizó de acuerdo con la norma ASTM G1-03. La superficie del acero antes de cada prueba fue desbastadas con papel de SiC de 320 a 1200. Posteriormente, enjuagada con solución jabonosa, agua, etanol, acetona y secada con corriente de aire.

2.3 Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se realizaron con ayuda de potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N utilizando el software Nova. Se empleó una celda de vidrio de tres electrodos: electrodo de trabajo de acero API X60; electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de alta pureza. Para las pruebas de Rp y Tafel la velocidad de barrido fue de 0.166 mV/s en un intervalo de ± 25 y ± 250 mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP) previamente obtenido. Las pruebas de EIS se realizaron en un rango de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz, aplicando una onda sinusoidal de 5 mV. Se utilizó el software NOVA versión 2.6. Las pruebas se realizarán en soluciones airadas a temperatura de 25° C. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados reportados. La eficiencia de inhibición fue obtenida de los resultados del cálculo de la pendiente para Rp y por la extrapolación de las pendientes catódicas y anódicas se obtuvo la icorr (densidad de corriente de corrosión) de la polarización de Tafel. Finalmente, la eficiencia fue obtenida con las ecuaciones 2.1 y 2.2

$$EI_{PDP}(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\eta_{Rp} = \left[1 - \frac{Rp^0}{Rp^i} \right] \cdot 100 \quad (2.2)$$

donde el superíndice θ e i indican la ausencia y presencia de IC, respectivamente.

2.4 Pruebas gravimétricas

Las pruebas de pérdida de peso se realizaron en probetas fabricadas en acero API X60 con dimensiones de $1,5 \times 1,5 \times 0,254$ cm, bajo condiciones estáticas sin eliminación de oxígeno. Para ello, los testigos metálicos de acero fueron inmersos en 100 mL de medio corrosivo en presencia y ausencia de IC durante 4 h. Todos estos experimentos fueron realizados bajo la norma ASTM G 01-03. Así como la velocidad de corrosión se calculó con la Ecuación 2.3.

$$CR = K * \frac{W}{A*T*D} \quad (2.3)$$

Donde K es una constante ($3,45 \times 10^6 \times D$), D es la densidad del metal en g cm^3 , W es la pérdida de peso (g), A es el área de la muestra (cm^2) y T es el tiempo de exposición (h). Mientras que la eficiencia de inhibición fue calculada con la ecuación 2. 3

$$\eta_w = \left[1 - \frac{CR^{inh}}{CR^0} \right] * 100 \quad (2.4)$$

Donde CR^{inh} y CR^0 es la velocidad de corrosión del acero con y sin IC en el medio corrosivo, respectivamente. (23)

2.5 Análisis superficial

Los análisis superficies del acero en ausencia y presencia de IC en el medio corrosivo se analizaron en un microscopio electrónico modelo JEOL-JSM-6300. Previamente las muestras de acero se sometieron a inmersión durante 1 h en 100 mL de H_2SO_4 1.0 M, en ausencia y presencia de los LIs a concentraciones de 100 ppm y temperatura de 25 °C

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Polarización Potenciodinámica (PDP)

Las gráficas obtenidas de polarización potenciodinámica (PDP), comúnmente también llamadas curvas de Tafel, fueron analizadas para obtener los siguientes parámetros electroquímicos: pendiente de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). La extrapolación lineal de las pendientes (β_a y β_c) se realizó sobre las curvas potenciodinámicas, en la zona donde las curvas presentaron un comportamiento Tafeliano como se esquematiza en la Figura 3.1.

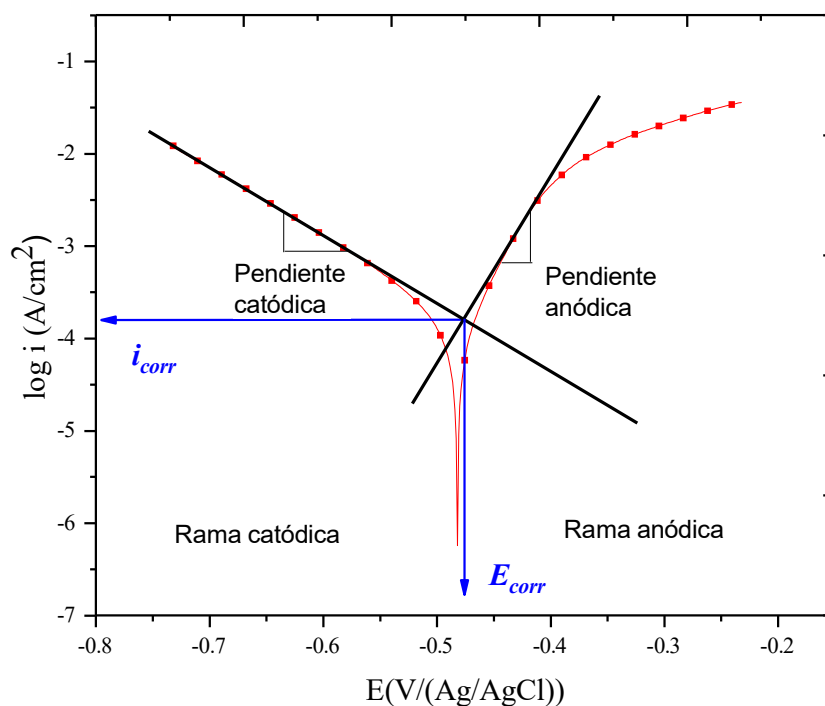


Figura 3.1. Método de extrapolación lineal para la obtención de los parámetros electroquímicos sobre la curva de PDP.

La Figura 3.2 y 3.3 muestra las curvas obtenidas mediante el método para diferentes concentraciones de IC del COMP 1 y 2 evaluados a una temperatura de 25 ± 1 °C en un medio corrosivo de H_2SO_4 1M para acero API- X60. Se observa que ambos compuestos presentan un desplazamiento en su potencial de corrosión (E_{corr}) hacia la zona anódica de la gráfica con respecto a la curva sin inhibidor, es decir, el blanco. Adicionalmente, se observa

una disminución de los valores de la i_{corr} en la rama catódica por efecto de la presencia de IC, implicando que la velocidad de transferencia de carga eléctrica disminuye, debido al bloqueo de los sitios activos. Provocado por la adsorción de moléculas de COMP 1 y 2 en la superficie del acero.

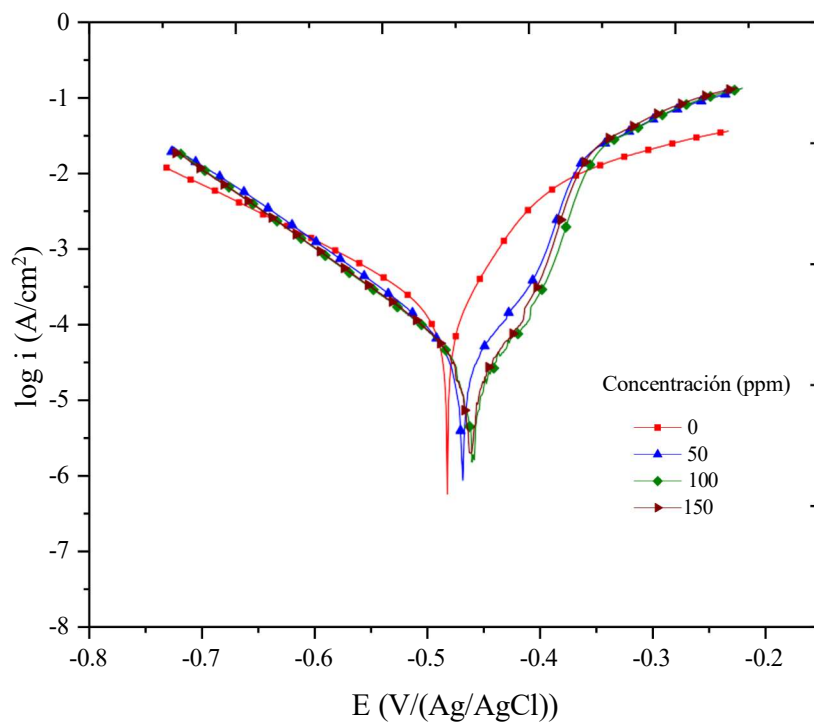


Figura 3.2. Curvas de PDP del acero API- X60 en solución de H₂SO₄ 1 M en ausencia y presencia de COMP1.

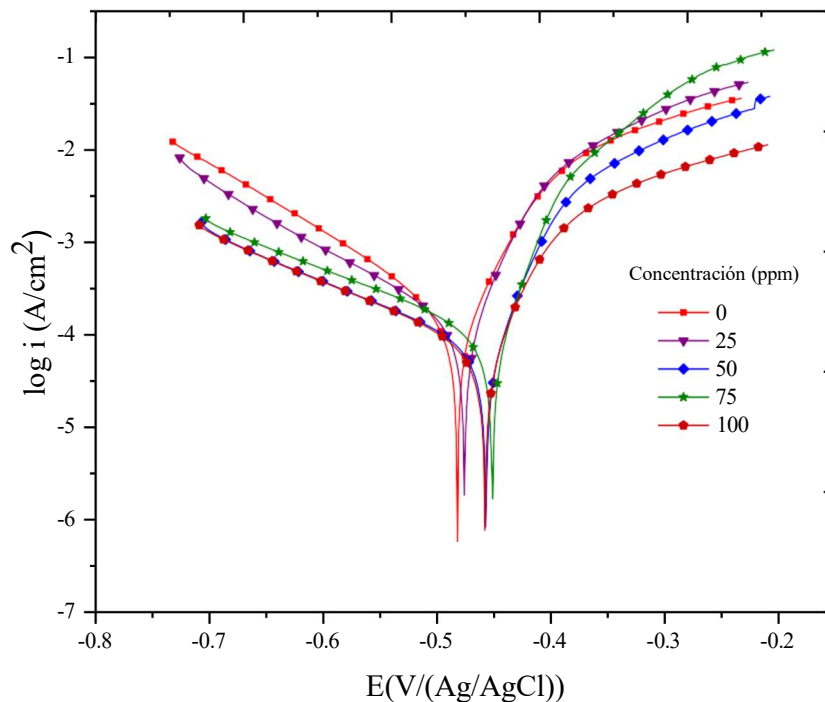


Figura 3.3. Curvas de PDP del acero API- X60 en solución de H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de COMP2.

En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros electroquímicos calculados del trazo de las pendientes de Tafel sobre las ramas de las curvas de polarización, obtenidas del contacto del acero API-X60 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de COMP 1 y 2 a distintas concentraciones. A partir del análisis de las estructuras de los LIs, se deduce que dichos compuestos poseen estructuras químicas diferentes en su parte catiónica y aniónica de acuerdo con la Tabla 3.1; dicha propiedad tuvo una influencia significativa en los resultados electroquímicos. Del análisis de E_{corr} con respecto al blanco se observa que ambos compuestos tienen preferencia a la zona anódica (hacia la derecha). El inhibidor de corrosión COMP 1 tuvo un máximo desplazamiento con respecto al blanco de 22 mV a la concentración de 150 ppm, mientras que para el COMP 2 fue de 31 mV a 75 ppm.

Tabla 3.1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de PDP para el acero API-X60 en H₂SO₄ 1 M.

Inhibidor	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	EI_{PDP} (%)
-	0	45	128	482	0.12	
COMP 1	50	29	95	468	0.036	70
	100	26	95	462	0.030	75
	150	28	94	460	0.027	77
COMP 2	25	40	149	476	0.100	13
	50	31	201	457	0.056	53
	75	29	210	451	0.071	41
	100	35	196	458	0.044	63

De acuerdo con los autores Likhanova, N. *et. al.*, (2010) sobre el estudio de ICs, se ha unificado un criterio para clasificarlos de acuerdo con su mecanismo de inhibición, es decir, un IC es de tipo mixto con preferencia anódica o catódica presenta un desplazamiento E_{corr} de ± 85 mV con respecto del blanco (55). Adicionalmente, los autores Cao, Z. *et al.*, (2014) revelan que la variación de E_{corr} en presencia de los LIs con respecto al blanco, indica que la protección del acero API-X60 en el H₂SO₄ 1 M, se debe a un simple bloqueo geométrico de las moléculas de los compuestos, sobre los sitios activos del acero(56). Con base a lo anterior, los COMP 1 y 2 fueron clasificados como inhibidores de tipo mixto con preferencia a la zona anódica.

Así mismo, en la Tabla 3.1 se observa que los valores de i_{corr} disminuyen en función de la concentración de IC adicionado en el medio ácido; esto implica que el flujo de corriente eléctrica sobre la superficie del acero disminuye y por consiguiente, se retrasa la velocidad de corrosión o pérdida de masa del acero API-X60. Este fenómeno puede ser explicado debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del acero.

Por otra parte, el COMP 1 presentó a todas las concentraciones evaluadas valores de i_{corr} menores, debido a ello, su eficiencia de inhibición (EI_{PDP}) fue mayor con respecto al COMP 2, donde la i_{corr} es inversamente proporcional con la EI_{PDP} . Implicando que en la interface se reduce la difusión de los iones corrosivos a la superficie del acero. Como resultado se concluye que el arreglo molecular tiene una importancia relevante en la adsorción sobre los

sitios activos propensos a formar celdas electroquímicas, es por ello, que la i_{corr} esta relaciona con la EI_{PDP} , misma que fue calculada mediante la siguiente Ecuación (2.1).

Para el COMP 1 la máxima eficiencia fue del 77 % a la concentración de 150 ppm y para el COMP 2 se obtuvo una eficiencia máxima de 63 % a 100 ppm de IC. La variación entre los valores de EI_{PDP} puede ser efecto de las características hidrofóbicas que presenta el COMP 2, al poseer cadenas alquílicas más largas, las cuales limitan su capacidad de orientación y adsorción sobre la superficie metálica a medida que se incrementa de su concentración. Mientras que en el COMP 1 el incremento de la concentración favorece una mayor adsorción de moléculas sobre los sitios activos (57). De acuerdo con esta observación, la EI_{PDP} es una función de la configuración química de las moléculas, donde los grupos funcionales y longitud de cadenas alquílicas en el catión o anión definirán su capacidad de adsorción a la superficie del acero, con la propiedad de poder formar enlaces de coordinación químicos o atracciones físicas regidas por fuerzas de Van der Waals. Por otra parte, debido a que los valores de las pendientes de Tafel (β_a y β_c) no presentan una tendencia bien definida con respecto a la concentración, se deduce que este comportamiento está relacionado con la adsorción del inhibidor en ambas zonas de las microceldas sobre la superficie del acero, confirmando que el proceso de inhibición ocurre solo por un mecanismo de bloqueo de sitios activos en función del grado de superficie cubierta (θ). Esta observación se relaciona con el análisis previo del E_{corr} , donde se indica que estos compuestos son IC de tipo mixto.

3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para complementar los resultados obtenidos por PDP, se estudiaron los procesos de transferencia de carga eléctrica en la interface metal-solución a través de EIS, con el objetivo de conocer el comportamiento de la doble capa eléctrica, sobre la superficie del acero API-X60 en la solución acida de H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de los LIs. La Figura 3.4 y 3.5 muestra los gráficos de Nyquist y Bode del acero en ausencia y presencia del COMP 1 y 2, respectivamente.

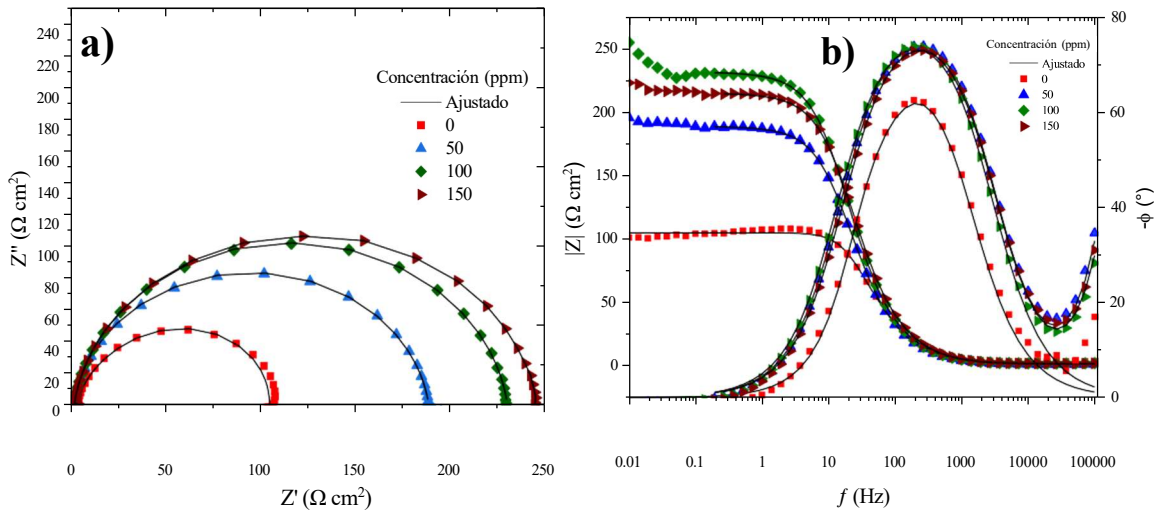


Figura 3.4. Gráficas de EIS del acero API-X60 en H₂SO₄ 1M a diferentes concentraciones de COMP 1: a) Nyquist y b) Bode.

En la Figura 3.4 (a) y 3.5 (a) de Nyquist es evidente que existe un cambio en la respuesta de impedancia. Así mismo, la adición del COMP 1 y 2 tuvo una respuesta importante en el buble del semicírculo, indicativo que las moléculas del COMP 1 y 2 en el medio corrosivo modifican la respuesta de impedancia del acero. Además, se observa que el incremento de la concentración en los compuestos aumenta el diámetro de los semicírculos, es decir, la resistencia total del sistema incrementa, indicando la formación de una capa adsorbida en la superficie metálica (58, 59). Así mismo, la adición de los inhibidores en el medio corrosivo modificó la impedancia del acero debido al incremento de Z' a bajas frecuencias, representado gráficamente por el incremento del diámetro de los semicírculos con el aumento en la concentración. Esto sugiere que la cantidad de moléculas del COMP 1 y 2 presentes en la solución son directamente proporcional a la impedancia de la muestra de acero. Dicho efecto también suele ser asociado a una mayor resistencia de transferencia de carga en la interfase metal – solución, debido a la adsorción de las moléculas de los compuestos que bloquean los sitios activos en la superficie metálica y que reducen el transporte de los iones hidronio y sulfato en la interfaz metálica.

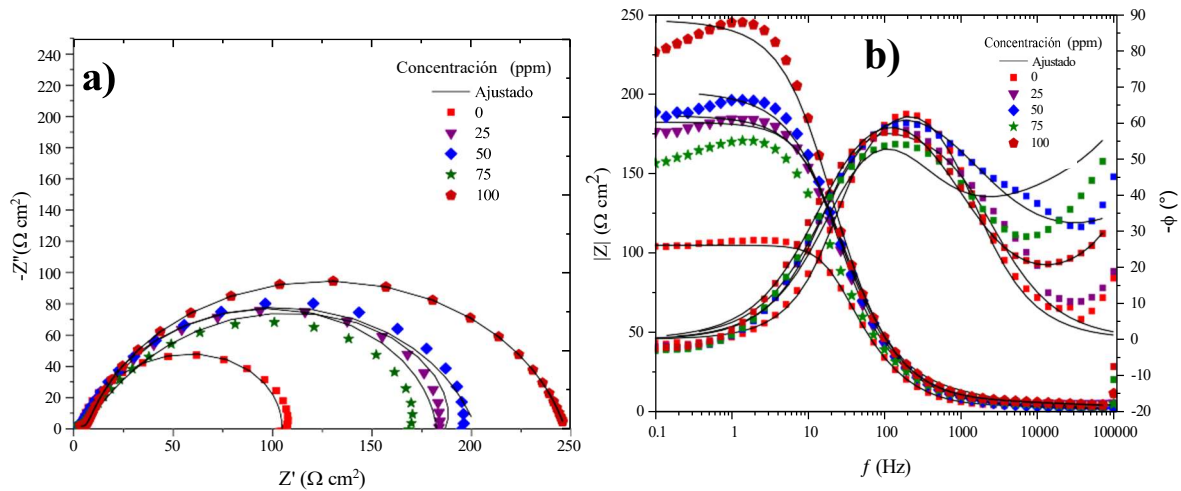


Figura 3.5. Gráficas de EIS del acero API-X60 en H_2SO_4 1M a diferentes concentraciones de COMP 2: a) Nyquist y b) Bode.

De manera general, para ambos inhibidores evaluados se puede establecer que la adsorción de las moléculas permite la formación de una doble capa sobre la superficie del acero, la cual, se ve afectada por la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). Por lo tanto, la expansión consecutiva de los semicírculos con la concentración es indicativa del aumento de (R_{ct})(59). Del análisis de la Figura 3.4 (a) y 3.5 (a) se observa que la respuesta del semicírculo se localiza en la región de alta y baja frecuencia, este efecto puede ser asociado a la disolución del acero y la acumulación de productos de corrosión, propios del medio corrosivo, como sulfatos de hierro, es decir, la presencia de productos de corrosión da lugar a un proceso electroquímico controlado por la difusión de iones de hierro de la superficie del electrodo hacia el seno de la solución (58).

La Figura 3.4 (b) y 3.5 (b) muestra los espectros de Bode, donde el desplazamiento hacia valores mayores de $|Z|$ en presencia de inhibidor con respecto al blanco en una solución de H_2SO_4 1 M, este comportamiento se relaciona con un incremento de la resistencia en la solución indicando que los IC's evaluados retardan la cinética de las reacciones oxidoreducción del proceso de corrosión del acero en medio ácido (60). Adicionalmente, los diagramas de Bode presentan los siguientes fenómenos en el rango de $0.1 \text{ Hz} \leq f \leq 100,000 \text{ Hz}$. En frecuencias (f) de 0.1 a 1 Hz se tiene incremento de $|Z|$ de aproximadamente 1 a $50 \Omega \text{ cm}^2$ con un valor de ϕ cercanos a 0° , este comportamiento de manera física es asociado con los procesos de transferencia de carga y masa existentes en la interface película-

electrolito. En la región de frecuencia media 1 a 1000 Hz se tuvo un decaimiento lineal del $|Z|$ con respecto a la f y la formación de una fase con valor de ϕ cercanos a 60° , confirmando que la película formada sobre la superficie tiene naturaleza capacitiva y está relacionada con la capacitancia iónica de la doble capa eléctrica. Finalmente, en la región de alta frecuencia 1000 a 100000 Hz los valores de $|Z|$ son constantes y están relacionados con la resistencia de la solución. Las fases presentes en los diagramas de Bode sugieren la formación de una película protectora de moléculas de IC sobre la superficie del acero(61).

Para el análisis de resultados, se emplearon circuitos eléctricos equivalentes (CEE) con el propósito de interpretar físicamente los espectros obtenidos por EIS. La Figura 3.6 (a) y (b) se muestran los circuitos empleados en el ajuste de los datos experimentales del acero API-X60 en H_2SO_4 1 M en presencia y ausencia de los ICs. El ajuste de los datos experimentales se realizó con elementos de fase constante representados como elementos capacitivos (C), a fin de minimizar la desviación del comportamiento dieléctrico ideal relacionado con la heterogeneidad interfacial no ideal y la rugosidad de la superficie(62). El CEE de la Figura 3.6 (a) fue empleado para el ajuste de los datos experimentales sin IC, siendo este un circuito simple conocido como Randles, el cual posee un solo elemento capacitivo. Para el COMP 1 y 2 se empleó el CEE con una configuración en serie (Figura 3.6 (b)), con la presencia de dos elementos capacitivos en lugar de uno, para ajustar mejor los datos de impedancia a altas frecuencias, los elementos capacitivos están relacionados con la película inhibidora adsorbida (C_i) y la doble capa eléctrica (C_{dl}).

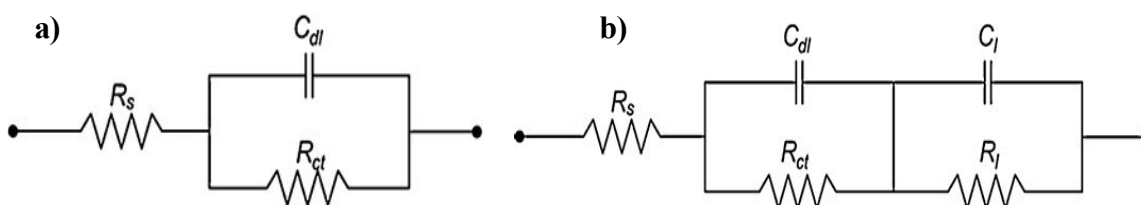


Figura 3.6. CEE empleados para el ajuste de los datos experimentales: (a) sin inhibidor y (b) con COMP 1 y 2.

Un CPE puede calcularse con dos parámetros, el factor proporcional Y_0 y el exponente n . Éste último es asociado a las irregularidades de la superficie debido a la

rugosidad, la adsorción de inhibidores o la formación de capas porosa(63). La impedancia de un CPE es definida por la Ecuación (3.2).

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (3.1)$$

Donde j es un número imaginario $(-1)^{1/2}$ y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular del valor máximo de la impedancia real; n representa la desviación del comportamiento de una capacitancia ideal, cuyo intervalo es de $-1 \leq n \leq 1$, donde los valores -1, 0 y 1 describen el CPE como un inductor, resistor y capacitor, respectivamente. Así como la pseudocapacitancia derivada de un CPE puede determinarse mediante la Ecuación (3.3)

$$CPE = (Y_0 R^{1-n})^{1/n} \quad (3.2)$$

Del ajuste de los CEE a los datos experimentales se obtuvieron los parámetros electroquímicos mostrados en la Tabla 3.2, cuyas variables fueron las siguientes:

- R_s : Es la resistencia de la solución, cuyo valor resulta de la intersección del bucle capacitivo con el eje real de impedancia a altas frecuencias en los espectros de Nyquist. Este elemento describe la resistencia que presenta la superficie del acero frente a la solución electrolítica.
- R_{ct} : Es la resistencia a la transferencia a la transferencia de carga eléctrica.
- C_{dl} : Es la capacitancia de doble capa eléctrica. En conjunto R_{ct} y C_{dl} representan el proceso de transferencia de carga asociado a la doble capa eléctrica en la interfaz metal-solución.
- n : Es la idealidad de la superficie del acero.
- R_l y C_l : Son la resistencia y la capacitancia de la película inhibidora adsorbida.

Tabla 3.2. Parámetros electroquímicos del acero API- X60 en H₂SO₄ 1 M con y sin presencia de IC obtenidos por la técnica de EIS.

Parámetro	Concentración (ppm)							
	0	COMP 1			COMP 2			
		50	100	150	25	50	75	100
χ^2	0.063	0.034	0	0.019	0.487	0.12	0.104	0.068
R _s (Ω cm ²)	13.1	2.25	0.59	3.33	16.21	5	2.59	75.2
n _{dl}	0.91	0.92	0.93	0.93	0.90	0.91	0.91	0.92
C _{dl} (μF cm ⁻²)	9.07x10 ⁻⁶	8.95x10 ⁻⁶	7.70x10 ⁻⁶	7.14x10 ⁻⁶	1.04x10 ⁻⁵	5.78x10 ⁻⁶	5.97x10 ⁻⁶	3.53x10 ⁻⁶
R _{ct} (Ω cm ²)	407.72	720.92	873.86	820.03	50.359	55.52	653.07	37.911
n _i		1.1	0.64	1.1	0.94	0.85	0.49	0.85
C _i (μF cm ⁻²)		1.02x10 ⁻⁷	1.67x10 ⁻⁸	6.54x10 ⁻⁸	1.08x10 ⁻⁵	5.21x10 ⁻⁶	6.24x10 ⁻⁸	7.77x10 ⁻⁶
R _l (Ω cm ²)		7.17	6.55	9.61	634.87	738.11	67.42	916.47
R _p (Ω cm ²)	408	1210	1320	1409	685	794	854	1156
IE _{EIS} (%)		66	69	71	41	48	52	54

Del análisis de la Tabla 3.2 se observa que *R_p* y *R_{ct}* incrementan con la concentración de inhibidor evidenciando la adsorción de las moléculas debido a las interacciones inhibidor-superficie. La estructura química de los compuestos poseen la presencia de átomos con rica densidad electrónica (oxígeno, nitrógeno) y anillos aromáticos imidazolío, así como el anión de los compuestos evaluados, favorecen la orientación de la molécula al metal o bien originar impedimentos estéricos. A su vez, los valores de *n_{dl}* representan la homogeneidad superficial del metal, cuando *n*=1 se tiene una superficie totalmente homogénea. En la Tabla 3.2 se observa para ambos compuestos, un ligero incremento de los valores de *n_{dl}* en función de la concentración de inhibidor, indicando que la presencia de los compuestos disminuye la heterogeneidad superficial por la presencia de moléculas de inhibidor presente en la interfase metálica. Así mismo, el comportamiento de *R_l*, *C_i* y *n_{dl}* confirma la presencia de una película de inhibidor no homogénea, confirmando los resultados de eficiencia de inhibición. La eficiencia de inhibición (*IE_{EIS}*) se calculó a partir de la resistencia a la polarización (*R_p*) obtenida a la sumatoria de las resistencias de *R_{ct}* y *R_l* de los circuitos en las pruebas de impedancia empleando la Ecuación (3.3) y sus valores se reportan en la Tabla 3.2.

$$IE_{EIS} = \left(\frac{R_p^{inh} - R_p^0}{R_p^{inh}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Donde los superíndices *inh* y *0* indican la R_p en presencia y en ausencia de inhibidor, respectivamente. Nuevamente se confirma que el COMP 1 presenta mejores resultados en comparación con COMP 2, sin embargo, aun cuando se obtiene un mejor comportamiento como IC, los valores de eficiencias obtenidas están muy lejos de tener una aplicación práctica como IC prototipo, porque las regulaciones industriales del sector petrolero actuales indican que se debe tener eficiencias superiores al 95 % a concentraciones menores a 100 ppm (64).

3.3 Proceso de Adsorción en la superficie del acero.

La eficiencia de inhibición de un IC depende de la ocupación de los sitios activos en la superficie del metal, la estructura de cada compuesto, densidad de carga y la interacción que posee cada inhibidor con la superficie del metal. Para comprender estos fenómenos complejos, las isotermas de adsorción proporcionan información básica sobre la interacción del inhibidor con la superficie del metal. La adsorción del compuesto se puede describir mediante dos tipos principales de interacción: proceso de fisisorción y quimisorción. Para establecer el mecanismo de adsorción de los compuestos, los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isotermas de adsorción como Langmuir (Ecuación 3.4) y Freundlich (Ecuación 3.5), siendo el primer modelo el que posee un mejor ajuste de los datos experimentales.

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}} \quad (3.4)$$

$$\ln \theta = n \ln C + \ln K_{ads} \quad (3.5)$$

Donde el grado de superficie cubierta (θ) fue calculado con la relación $EI/100$, C es la concentración de cada inhibidor, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción. A partir de las intercepciones de las líneas rectas C/θ vs C , se calcularon los valores de K_{ads} para Langmuir. Los valores de K_{ads} fueron 47.18 y 17.98 mM⁻¹ para el COMP1 y 2, respectivamente. En la Figura 7 se observa el comportamiento y el ajuste de los datos experimentales de los compuestos que fueron evaluados como IC, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.99 y 0.99 para los COMP 1 y 2, respectivamente, siendo estos valores muy cercanos a la unidad. Adicionalmente, se calculó la energía libre de adsorción de Gibbs ($\Delta^{\circ}G_{ads}$) a partir de la Ecuación (3.6).

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta^\circ G_{ads}}{RT}\right) \quad (3.6)$$

donde K_{ads} es la constante de adsorción de equilibrio, R es la constante de gas universal, T es la temperatura absoluta y 55.5 es la concentración molar de agua en la solución.

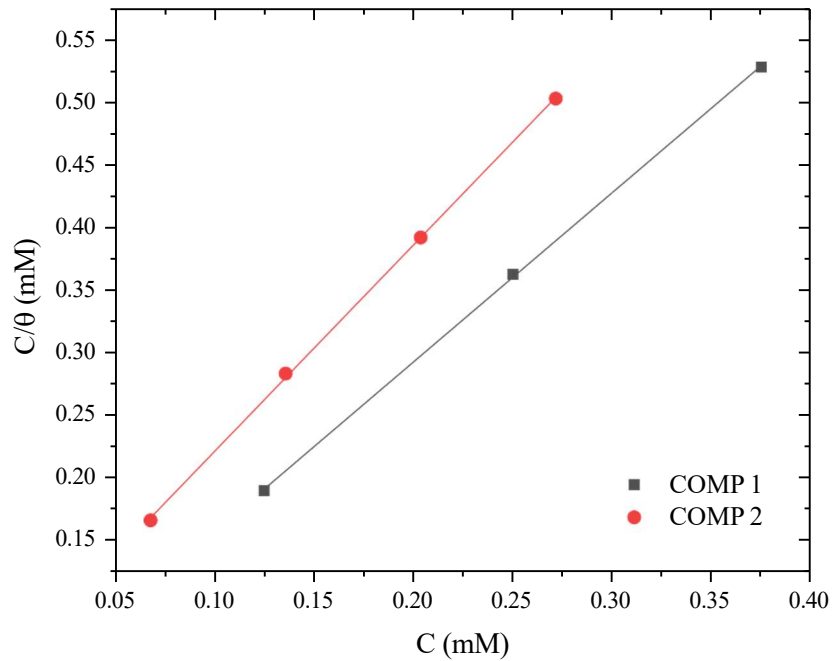


Figura 3.7. Isoterma de adsorción de Langmuir del acero API-X60 en H_2SO_4 1M en presencia de COMP 1 y 2.

Los valores de $\Delta^\circ G_{ads}$ obtenidos fueron de 19.51 y 17.12 kJ/mol para COMP 1 y 2, respectivamente. De acuerdo con los valores de K_{ads} se observa una adsorción espontánea y la interacción entre las moléculas inhibitoras y la superficie del acero API-X60 (65). Por otro lado, $\Delta^\circ G_{ads}$ es un parámetro que ayuda a conocer el tipo de adsorción. De acuerdo con la literatura, valores mayores a -20 kJ/mol se atribuyen a la interacción electrostática entre las cargas de las moléculas y el metal (fisorción); para valores menores de -40 kJ/mol, se implica la transferencia de carga de moléculas con la superficie del metal para formar un tipo de enlace coordinado (quimisorción) (66). Los valores de $\Delta^\circ G_{ads}$ obtenidos indicaron que los COMP 1 y 2 se adsorben en la superficie del acero API-X60 mediante un proceso de fisorción, uniéndose a la superficie por medio de fuerzas de atracción electrostáticas a través de las zonas ricas en densidad electrónica en la estructura de los LIs.

3.4 Análisis superficial del acero por SEM

El análisis de los cambios en la superficie del acero API-X60 en el medio corrosivo H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de IC fueron estudiados por SEM. La Figura 3.8 muestra la superficie del acero antes de someterse al medio corrosivo. La superficie posee una topografía totalmente homogénea sin defectos en el pulido mecánico, característica de una preparación metalográfica adecuada.

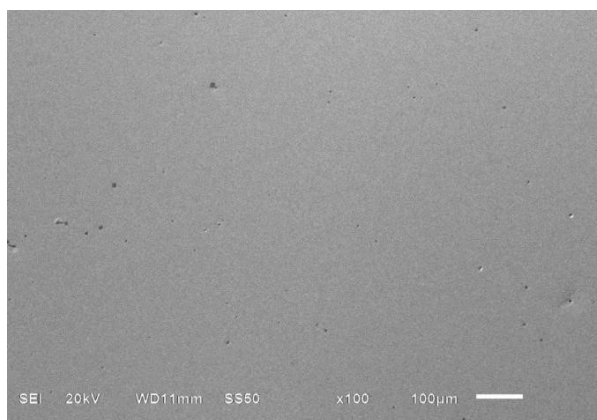


Figura 3.8. Superficie de acero API-X60 antes de su inmersión en la solución de H_2SO_4 1 M.

La Figura 3.9 muestra la superficie del acero protegida con el inhibidor COMP 1 después de la inmersión en el medio corrosivo durante 1 h. Se observa que la superficie presenta una morfología característica de corrosión uniforme. Este fenómeno se debe a que la película de IC no fue totalmente uniforme y estable, por consiguiente, el grado de superficie máxima fue de 0.7 de acuerdo con la eficiencia de inhibición obtenida. Esto implica que los iones (SO_4^- , O^{2-} , OH^-) se difundieron a través de la película de inhibidor formada y lograron una interacción con los sitios activos, fenómeno que facilitó la pérdida de masa a través de la formación de productos de corrosión (sulfuros de hierro, óxidos de hierro e hidróxidos de hierro, entre otros.) Este análisis se complementa con el espectro del análisis EDS, donde se obtuvo un análisis cualitativo del oxígeno y del azufre del 71.61 y 11.73 % peso, respectivamente. Dichos elementos están presentes en los productos de corrosión tales como sulfuro de hierro (FeS). La Figura 3.10 muestra el mapa de densidad atómica de los elementos

presentes sobre la superficie del acero protegida con el COMP 1, donde se observa una distribución elemental homogénea.

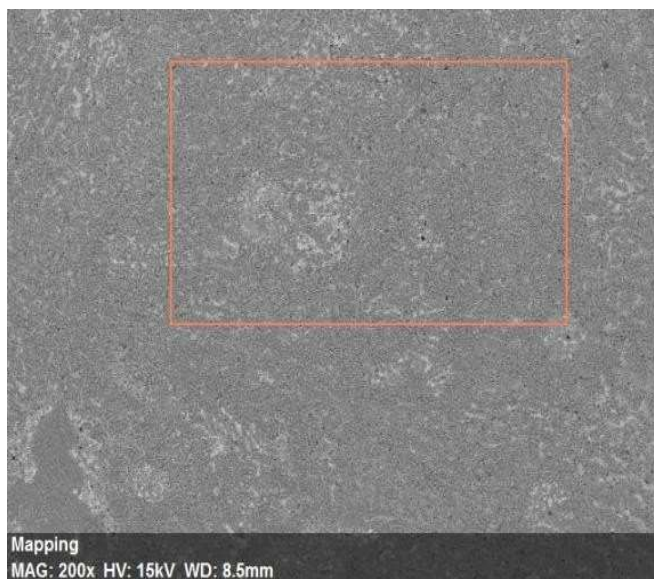


Figura 3.9. Morfología superficial de acero API- X60 en H_2SO_4 1M en presencia de 150 ppm del COMP 1 por SEM.

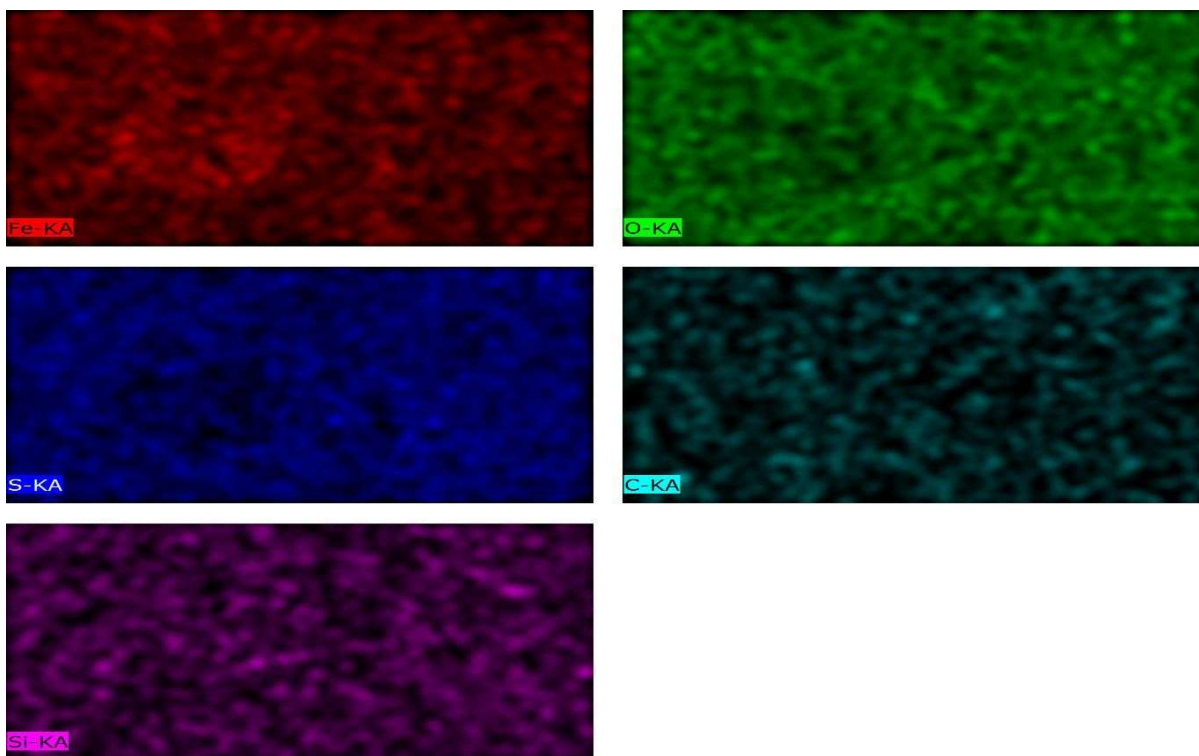


Figura 3.10. Mapa de densidad atómica elemental del acero API- X60 en H_2SO_4 1M en presencia de 150 ppm del COMP 2.

La Figura 3.11 muestra el análisis del acero API-X60 tras su inmersión en H_2SO_4 en presencia del COMP 2. Se observa que algunas zonas de la superficie del acero presentaron la formación de una película de productos de corrosión porosa, no compacta e irregular. Por las características físicas de la película y la presencia de los productos de corrosión, se establece que los iones corrosivos del medio se difundieron a la superficie del acero, como resultado la doble capa eléctrica fue afectada por procesos de transferencia de carga eléctrica en la interfase metal-productos de corrosión y medio acuoso. Los resultados de EDS indican las siguientes composiciones en porcentaje en peso: Fe (23.76 % peso), C (7.24 % peso), O (58.63 % peso) y S (10.37 % peso), estas cifras sugieren que la cantidad de productos de corrosión sobre la superficie del acero es elevada.

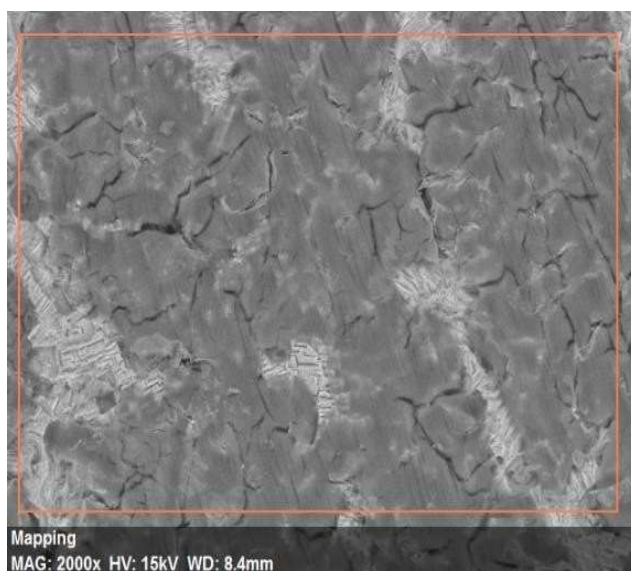


Figura 3.11. Morfología superficial de acero API- X60 en H_2SO_4 1M en presencia de 150 ppm del COMP 2 por SEM.

En la Figura 12 se muestra el análisis general de los elementos presentes en la superficie metálica de la Figura 3.11. Los elementos de S y O están presentes en gran proporción confirmando que la morfología superficial de acero que presenta grietas está relacionada con la formación de FeS y Fe_2O_3 , productos característicos del medio corrosivo.

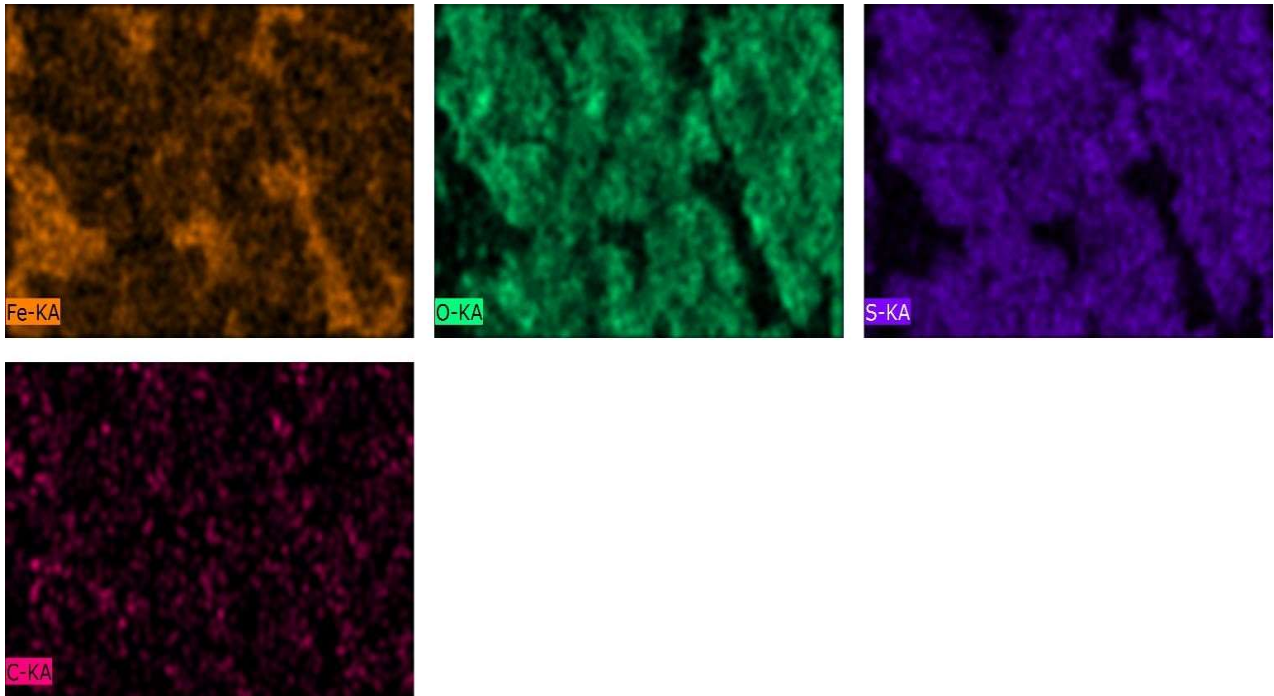


Figura 3.12. Mapa de densidad atómica elemental del acero API- X60 en H_2SO_4 1M en presencia de 150 ppm del COMP 2.

De los análisis superficiales se puede concluir que existe una relación directa del daño superficial con la eficiencia de inhibición, que fue obtenida por las diferentes técnicas electroquímicas empleadas, por ello, evidenciando que los compuestos no pueden ser considerados como buenos IC para este medio corrosivo.

CONCLUSIONES

- Los líquidos iónicos COMP 1 y COMP 2 mostraron comportamiento de inhibidores de la corrosión de acero API-X60 en H₂SO₄ 1 M.
- La eficiencia de inhibición incrementa con la concentración de los COMP en el medio corrosivo evaluado.
- El COMP 1 presentó un mejor comportamiento de inhibición respecto al COMP 2, presenta una eficiencia máxima de 77 y 63% a 150 ppm, respectivamente.
- Los resultados de polarización potenciodinámica indicaron que los COMP actúan como inhibidores de corrosión de tipo mixto, es decir, se adsorben a la superficie del acero tanto en los sitios anódico como catódicos, reduciendo así, tanto la evolución de hidrógeno como la disolución de hierro.
- El análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica indicó que la resistencia la transferencia de carga del acero incrementa con la concentración de los COMP, indicando que la velocidad de transferencia de electrones involucrados en las reacciones electroquímicas del proceso de corrosión se ve reducida en presencia de los líquidos iónicos.
- La adsorción de los COMP en acero API-X60 en H₂SO₄ 1 M obedeció el modelo teórico de isoterma de adsorción de Langmuir y los resultados sugirieron que el mecanismo de adsorción de los inhibidores es de tipo físico, es decir, se adsorben a la superficie de acero por fuerzas de atracción electrostática.

REFERENCIAS

1. Rani, B., Basu B. (2011). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *International Journal of Corrosion*, 2012, 1- 15. doi: 10.1155/2012/380217
2. Fayomi, O., Akande, I., Odigie, S. (2019). Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. In: *Journal of Physics: Conference Series. Institute of Physics Publishing*, 1378, 022037. doi:10.1088/1742-6596/1378/2/022037
3. Kong, F., Khan, L., Chen, H., Alani, A. (2014). Reliability based life cycle cost optimization for underground pipeline networks. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 43, 32–40. doi: 10.1016/j.tust.2014.04.007
4. Forsyth, S., Pringle, J., MacFarlane, D. (2004). Ionic liquids - An overview. *Australian Journal of Chemistry*, 57 (2), 113-119. doi: 10.1071/CH03231
5. Jones, D., Greene, N. (1996). Electrochemical Measurement of Low Corrosion Rates. *Corrosion*, 22 (7), 198–205. doi: 10.5006/0010-9312-22.7.198
6. Biomorgi, J., Hernández, S., Marín, J., Rodríguez, E., Lara, M., Vilorio, A. (2012). Internal corrosion studies in hydrocarbons production pipelines located at Venezuelan Northeastern. *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (9), 1159–1167. doi: 10.1016/j.cherd.2011.12.013
7. Huang, B., Yin, W., Sang, D., Jiang, Z. (2012). Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Appl Surf Sci.*, 15 (259), 664–670. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.094
8. García, V., Álvarez, J., Amaya, M., Sosa, E. (2010). H₂S and O₂ influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3M diethanolamine. *Corrosion Science*, 52 (7), 2268–2279. doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.016
9. Jeon, H., Kim, S., Sui, S., Guo, S., Ma, D. (2016). Optimal work of the quantum Szilard engine under isothermal processes with inevitable irreversibility Additive manufacturing of magnesium and its alloys: process-formability-microstructure-performance relationship and underlying mechanism. *New Journal of Physics*, 18, 043002. doi:10.1088/1367-2630/18/4/043002
10. Verma, C., Ebenso, E., Quraishi, M., Hussain, C. (2021). Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: Design, performance and industrial scale applications. *Materials Advances. Royal Society of Chemistry*, 2, 3806–3850. doi: 10.1039/D0MA00681E
11. Kashkovskiy, R., Kuznetsov, Y., Kazansky, L. (2012). Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine. *Corrosion Science*, 64, 126–36. doi: 10.1016/j.corsci.2012.07.010
12. Ossai, C. (2012). Advances in Asset Management Techniques: An Overview of Corrosion Mechanisms and Mitigation Strategies for Oil and Gas Pipelines. *ISRN Corrosion*, 28, 1–10. doi:10.5402/2012/570143
13. Amin, M., Ibrahim, M. (2011). Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corrosion Science*, 53 (3), 873–885. doi: 10.1016/j.corsci.2010.10.022

14. Kellou, F., Benchettara, A., Amara, S. (2008). Effect of sodium dodecyl benzene sulfonate on the corrosion inhibition of Fe-1Ti-20C alloy in 0.5 M H₂SO₄. *Mater Chem Phys*, 110 (1), 26–33. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.005
15. Misganaw, W., Ahmed, M. (2020). Preparation of Polyaniline-based Conducting Composites and Performance Evaluation against Corrosion. *International Journal Of Creative Research Thoughts*, 8 (9), 2320-2882.
16. Verde, N., Fontana, M. (1959). A critical analysis of pitting corrosion. *Corrosion The Journal of Science and Engineering*, 15 (1), 41- 47. doi: 10.5006/0010-9312-15.1.41
17. Morcillo, M., Chico, B., Mariaca, L., Otero, E. (2020). Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science*, 42 (1), 91- 104. doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00048-7
18. Kodera, F., Kuwahara, Y., Nakazawa, A., Umeda, M. (2007). Electrochemical corrosion of platinum electrode in concentrated sulfuric acid. *Journal of Power Sources*, 172 (2), 698–703. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.016
19. Mohamed, H., Abbasov, V., Aliyeva, I., Ismayilov, T. (2012). Corrosion Protection of Steel Pipelines Against CO₂ Corrosion-A Review. *Chemistry Journal*, 2 (2), 52- 63.
20. Winston, R., Herbert, U. (2008). *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons, Inc.
21. Nesane, T., Mnyakeni, S., Murulana, L. (2020). Exploration of synthesized quaternary ammonium ionic liquids as unarmful anti-corrosives for aluminium utilizing hydrochloric acid medium. *Heliyon*, 6 (6). doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04113
22. Khamis, A., Saleh, M., Awad, M. (2013). Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 66, 343–9. doi: 10.1016/j.corsci.2012.09.040
23. Al-Moubaraki, A., Ganash, A., Al-Malwi, S. (2020). Investigation of the Corrosion Behavior of Mild Steel/H₂SO₄ Systems. *Moroccan Journal of Chemistry*, 8 (1), 264- 279.
24. Fares, M., Maayta, A., Al-Qudah, M. (2012). Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 60, 112–117. doi: 10.1016/j.corsci.2012.04.002
25. Ghareba, S., Omanovic, S. (2010). Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of “green” corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 52 (6), 2104–2113.
26. Zhou, X., Yang, H., Wang, F. (2011). [BMIM] BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. *Electrochimical Acta*, 56 (11), 4268–4275. doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.081
27. Singh, M., Singh, R., Chandra, S. (2014). Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science*, 64, 73–120.
28. Coleman, D., Gathergood, N. (2010). Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem Soc Rev.*, 39 (2):600–37.

29. Bubalo, M., Radošević, K., Radojčić, I., Halambek, J., Gaurina, V. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *99*, 1–12. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.10.019
30. Diallo, A., Len, C., Morgan, A., Marlair, G. (2012). Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, *97*, 228–234. doi: 10.1016/j.seppur.2012.02.016
31. Kowsari, E., Payami, M., Amini, R., Ramezanzadeh, B., Javanbakht, M. (2014). Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion. *Appl Surf Sci.*, *289*, 478–486. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.017
32. Mallakpour, S., Dinari, M. (2012). *Green Solvents II. Properties and Applications of Ionic Liquids*. Aligarh, India. Springer Dordrecht.
33. Wasserscheid, P. (2000). Ionic liquids. New ‘solutions’ for transition metal catalysis. *Angew Chem.*, *35*, 3772–3789.
34. Binetti, E., Panniello, A., Triggiani, L., Tommasi, R., Agostiano, A., Curri, M. (2012). Spectroscopic study on imidazolium-based ionic liquids: Effect of alkyl chain length and anion. *Journal of Physical Chemistry*, *116* (11), 3512–3518.
35. Bonhôte, P., Dias, A., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry*, *35* (5), 1168–78. doi:10.1021/ic951325x
36. Hunt, P., Ashworth, C., Matthews, R. (2015). Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*. *Royal Society of Chemistry*, *44*, 1257–1288.
37. Contreras, R., Aizman, A., Tapia, R., Cerda, A. (2013). Lewis molecular acidity of ionic liquids from empirical energy-density models. *Journal of Physical Chemistry*, *117* (6), 1911–1920.
38. Hyun, D., Kyu, J., Won, D., Cheong, M., Sik, H., Kumar, D. (2011). Palladium catalysed asymmetric alkylation of benzophenone Schiff base glycine esters in ionic liquids. *Journal of Chemical Science*, *123*, 467–476.
39. Verma, C., Verma, D., Ebenso, E., Quraishi, M. (2018). Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview. *Heteroatom Chemistry*, *29*. Wiley Blackwell.
40. Yesudass, S., Olasunkanmi, L., Bahadur, I., Kabanda, M., Obot, I., Ebenso, E. (2016). Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Inst Chem Eng.*, *64*, 252–268.
41. Cao, S., Liu, D., Ding, H., Lu, H., Gui, J. (2020). Towards understanding corrosion inhibition of sulfonate/carboxylate functionalized ionic liquids: An experimental and theoretical study. *Journal of Colloid Interface Science*, *579*, 315–329.
42. Kellou, F., Benchettara, A., Amara, S. (2008). Effect of sodium dodecyl benzene sulfonate on the corrosion inhibition of Fe-1Ti-20C alloy in 0.5 M H₂SO₄. *Mater Chem Physics*, *110* (1), 26–33.
43. Alamry, K., Hussein, M., Musa, A., Haruna, K., Saleh, T. (2021). The inhibition performance of a novel benzenesulfonamide-based benzoxazine compound in the corrosion of X60 carbon steel in an acidizing environment. *RSC Adv*, *11* (12), 7078–7095. doi: D0RA10317A

44. Khowdiary, M., Taha, N., Saleh, N., Elhenawy, A. (2022). Synthesis of Novel Nano-Sulfonamide Metal-Based Corrosion Inhibitor Surfactants. *Materials*, 15 (3), 1146.
45. Kannan, P., Varghese, A., Palanisamy, K., Abousalem, A. (2021). Probing the effect of newly synthesized phenyltrimethylammonium tetrachloroaluminate ionic liquid as an inhibitor for carbon steel corrosion. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100150. doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100150
46. Schmitzhaus, T., Ortega, M., Schroeder, R., Muller, I., Mattedi, S., Malfatti, C. (2020). An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions. *Materials and Corrosion*, 71 (7), 1175–1193.
47. Obot, I., Meroufel, A., Onyechu, I., Alenazi, A., Sorour, A. (2019). Corrosion inhibitors for acid cleaning of desalination heat exchangers: Progress, challenges, and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111760. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111760
48. Burhagohain, P., Sharma, G., Bujarbaruah, P. (2022). Investigation of a few oxazolone molecules as corrosion inhibitor for API5LX60 steel in 1N H₂SO₄ solution. *Egyptian Journal of Petroleum*, 31 (3), 37–45.
49. Alahiane, M., Oukhrib, R., Albrimi, Y., Abou, H., Idouhli, R., Nahlé, A. (2023). Corrosion inhibition of SS 316L by organic compounds: Experimental, molecular dynamics, and conceptualization of molecules–surface bonding in H₂SO₄ solution. *Appl Surf Sci.*, 612, 155755. doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155755
50. Aperador, W., Bautista, H., Cuervo, O. (2012). Comportamiento electroquímico de las películas delgadas de CrN/Cr obtenidas variando el potencial bias. *Rev. Mex. Ing. Quím*, 11 (1), 145- 154.
51. González, J., Albéniz, J., Feliu, S. (1996). Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes. *Revista de Metalurgia*, 32 (1), 10–7.
52. Bastidas, J., Polo J., Torres, C., Cano, E. (2001). A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function. *Corrosion Science*, 43 (2), 269–281.
53. Akhtar, M., Lashari, M., Muzamil, M., Sattar, M., Shabir, M., Mohsin, S. (2021). Comparative investigation of corrosion rate on A-36 steel with different coatings include ZnO and TiO₂ nanoparticles using linear polarization resistance technique. *Revista de Metalurgia*, 57 (2), 1-8. doi: 10.3989/revmetalm
54. Fawzy, A., Toghan, A., Alqarni, N., Morad, M., Zaki, M., Sanad, M. (2023). Experimental and Computational Exploration of Chitin, Pectin, and Amylopectin Polymers as Efficient Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in an Acidic Environment: Kinetic, Thermodynamic, and Mechanistic Aspects. *Polymers*, 15 (4), 891.
55. Likhanova, N., Domínguez, M., Olivares, O., Nava, N., Arce, E., Dorantes, H. (2010). The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science*, 52 (6), 2088–2097.
56. Cao, Z., Tang, Y., Cang, H., Xu, J., Lu, G., Jing, W. (2014). Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. *Corrosion Science*, 83, 292–298.

57. Kamali, E., Elaheh, K., Ehsani, A. (2020). Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study. *Colloids Surf A: Physicochemical Engineering Aspects*, 586, 124195. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124195
58. Tian, H., Li, W., Hou, B., Wang, D. (2017). Insights into corrosion inhibition behavior of multi-active compounds for X65 pipeline steel in acidic oilfield formation water. *Corrosion Science*, 117, 43–58.
59. Sherif, E., Park, S. (2006). Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions. *Electrochemical Acta*, 51 (28), 6556–6562.
60. Arellanes, P., Díaz, V., Hernández, H., Nava, N., Olivares, O., Likhanova, V. (2020). Corrosion inhibition properties of iodide ionic liquids for API 5L X52 steel in acid medium. *Corrosion Science*, 175, 108888. doi: 10.1016/j.corsci.2020.108888
61. Meeusen, M., Zardet, L., Homborg, A., Lekka, M., Andreatta, F., Fedrizzi, L. (2020). The effect of time evolution and timing of the electrochemical data recording of corrosion inhibitor protection of hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 173, 108780. doi: 10.1016/j.corsci.2020.108780
62. Álvarez, R., Mendoza, J., Castillo, S., Marín, J. (2013). Studies on the Development of New Efficient Corrosion Inhibitors for Crude Oil Pipelines: Electrochemical Impedance Spectroscopy Results for 1,8-Naphthyridines. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57 (1), 30-35.
63. Almeida, T., Carvalho, M., Jesús, M., Kunrath, C., Barreto, L., Amado, F. (2022). Evaluation of the anticorrosion performance of malt bagasse as corrosion inhibitor for AISI 1020 carbon steel in acidic solution. *Revista Materia*, 27 (2), 1-17. doi: 10.1590/S1517-707620220002.1389
64. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios. NRF-005-PEMEX-2000. (2000).
65. Badawi, A., Hegazy, M., El-Sawy, A., Ahmed, H., Kamel, W. (2010). Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB). *Mater Chem Phys.*, 124 (1), 458–465.
66. Musa, A., Kadhum, A., Mohamad, A., Takriff, M., Daud, A., Kamarudin, S. (2010). Adsorption isotherm mechanism of amino organic compounds as mild steel corrosion inhibitors by electrochemical measurement method. *J Cent South Univ Technol.*, 17, 34–39.