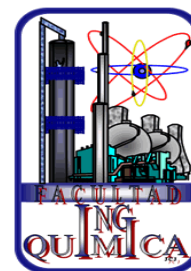




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



Evaluación de derivados de líquidos iónicos a base de trioctilmetilamonio y etilendiamina como inhibidores de corrosión de acero API 5L X52 en agua del producción en régimen laminar y turbulento

Tesis presentada para obtener el título de: Maestría en Ingeniería Química

PRESENTA:

Ing. Quím. Magdalena Ontiveros Rosales

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Octavio Olivares Xometl

SEPTIEMBRE DE 2015

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por ser un ejemplo de motivación y empuje para ser siempre mejor, en cualquier ámbito de la vida, procurando dar más de lo requerido y haciendo las cosas bien.

A mi asesor, Dr. Octavio Olivares, por enseñarme que la determinación es el factor más importante para llegar a las metas deseadas, por los conocimientos y recomendaciones plasmadas en esta tesis. A la Dra. Natalya V. Likhanova, por su disponibilidad al resolver las dudas surgidas en su área.

A la Dra. Ma. Del Consuelo Mendoza y Dra. Janetta Arriola por sus valiosos comentarios en la revisión de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por su apoyo económico esta etapa importante de mi crecimiento profesional.

“Éste no es el fin, ni siquiera es el principio del fin, pero sí es el fin del principio”

Winston Churchill

Índice

Índice de Figuras	I
Índice de Tablas.....	IV
RESUMEN.....	VI
INTRODUCCIÓN	VIII
CAPÍTULO 1	1
ANTECEDENTES	1
1.1 Corrosión	1
1.2 Naturaleza electroquímica de la corrosión	2
1.3 Métodos primarios de control de corrosión	4
1.4 Inhibidores de corrosión.....	5
1.5 Inhibidores de corrosión orgánicos	7
1.6 Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión	10
1.7 Estado del arte.....	12
CAPÍTULO 2	20
DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1 Preparación del testigo metálico.....	20
2.2 Caracterización del agua de producción	21
2.3 Preparación de los medios	22
2.4 Material empleado en la realización de las pruebas.....	23

2.5 Polarización potenciodinámica a campo alto.....	25
2.6 Polarización potenciodinámica a campo a campo bajo	25
2.7 Pérdida de peso	25
2.8 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	26
CAPÍTULO 3	27
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
3.1 Caracterización del agua de producción	27
3.2 Polarización potenciodinámica a campo alto.....	29
3.3 Polarización potenciodinámica a campo bajo.....	43
3.4 Pérdida de peso	52
3.5 Isotermas de adsorción	54
3.6 Microscopía electrónica de barrido.....	59
3.7 Mecanismo de corrosión en presencia y ausencia de los inhibidores de corrosión evaluados.....	68
3.7.2 Reacciones catódicas del acero en AP	70
3.7.3 Proceso de inhibición de la corrosión por medio de la adsorción del LIDTE	70
CONCLUSIONES	75
Referencias	77

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de una celda electroquímica.....	3
Figura 2. Representación de un inhibidor de corrosión adsorbido sobre una superficie metálica	7
Figura 3. Cationes más comunes en LIs.....	10
Figura 4. Ruta de síntesis para la sal disimétrica bis-cuaternaria de amonio.....	19
Figura 5. Testigo de acero API 5L X52	21
Figura 6. Celda electroquímica con el ET, CE y ER.....	24
Figura 7. Equipo y material utilizado para pruebas electroquímicas PT y Rp.....	24
Figura 8. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en medios sin y con LIDTE en AP con régimen laminar	30
Figura 9. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en diferentes concentraciones de LIMDAE en AP con régimen laminar	33
Figura 10. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en AP con y sin LIDTE en régimen turbulento	35
Figura 11. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en AP sin y con LIMDAE en régimen turbulento	38
Figura 12. Eficiencia de inhibición del LIDTE en AP sobre el acero API 5L X52 a diferentes flujos	40
Figura 13. Eficiencia de inhibición del LIMDAE en AP sobre el acero API 5L X52 en diferentes flujos	41

Figura 14. Variación de V_{corr} con respecto al tipo de flujo sobre el acero a diferentes concentraciones de LIDTE en AP	42
Figura 15. Variación de V_{corr} con respecto al tipo de flujo sobre la superficie del acero a diferentes concentraciones de LIMDAE en AP	43
Figura 16. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LIDTE en AP con régimen laminar	44
Figura 17. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LIMDAE en AP con régimen laminar	46
Figura 18. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones del LIDTE en AP en régimen turbulento.....	47
Figura 19. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LIMDAE en AP con régimen laminar	49
Figura 20. Eficiencia de Inhibición del LIDTE en la corrosión de la superficie del acero API 5L X52 por R_p	51
Figura 21. Eficiencia de Inhibición del LIMDAE en la corrosión de la superficie del acero API 5L X52 por R_p	51
Figura 22. Velocidad de corrosión de los testigos cúbicos de acero API 5L X52 en presencia de los LIs evaluados	53
Figura 23. Ajuste del comportamiento de adsorción del LIDTE en el metal, descrito a través de la isoterma de Langmuir, en régimen laminar (a) y turbulento (b)	57
Figura 24. Ajuste del comportamiento de adsorción del LIMDAE en el metal descrito a través de la isoterma de Langmuir, en régimen laminar (a) y turbulento (b)	57

Figura 25. Análisis de MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de 60 días de inmersión en AP.....	59
Figura 26. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP.....	60
Figura 27. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en AP, en presencia de 10 ppm de LIDTE.....	61
Figura 28. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 10 ppm de LIDTE	62
Figura 29. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIDTE.....	63
Figura 30. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIDTE	64
Figura 31. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en presencia de 10 ppm de LIMDAE	65
Figura 32. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 10 ppm de LIMDAE	66
Figura 33. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIMDAE	67
Figura 34. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIMDAE	67
Figura 35. Mecanismo de corrosión del hierro en presencia y ausencia del LIDTE.....	74
Figura 36. Mecanismo de inhibición de la corrosión del hierro por el LIMDAE	74

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química del acero API 5L X52.....	20
Tabla 2. Estructura de los líquidos iónicos evaluados.....	22
Tabla 3. Aniones detectados en el agua de producción, analizada por cromatografía de aniones	27
Tabla 4. Metales detectados en el agua de producción, analizada por espectroscopía de emisión de plasma.....	28
Tabla 5. Análisis composicional del agua por método de “Stiff and Davis”	28
Tabla 6. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E , i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIDTE.....	31
Tabla 7. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E , i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIMDAE.....	34
Tabla 8. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E , i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIDTE.....	36
Tabla 9. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E , i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIMDAE.....	38
Tabla 10. Eficiencia de Inhibición de la corrosión del acero en presencia de LIDTE por R_p	45
Tabla 11. Eficiencia de Inhibición de la corrosión del acero en presencia de LIDTE por R_p	46

Tabla 12. Eficiencia de Inhibición de la corrosión del acero en presencia de LIDTE por Rp.....	48
Tabla 13. Eficiencia de inhibición de corrosión de acero API 5L-X52 en presencia de LIMDAE por Rp	50
Tabla 14. Eficiencia de inhibición de LIDTE y LIMDAE como IC en los testigos cúbicos de acero API 5L X52	54
Tabla 15. Valores de la energía libre de adsorción estándar para la adsorción de los LIs evaluados sobre el acero API 5L X52	58

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron dos líquidos iónicos (LI), el 1-aminoetil-2-amida de dodecildicarboxilato de N-metiltrioctilamonio (LIDTE) y el etano-2-bis(amida de dodecildicarboxilato)-di(N-metiltrioctilamonio) (LIMDAE), como inhibidores de corrosión del acero API 5L X52 en agua de producción al 10 % (AP) en régimen laminar y turbulento. La eficiencia de inhibición (EI) fue obtenida por las técnicas electroquímicas de polarización de Tafel (PT) y resistencia a la polarización (R_p), así como también pérdida de peso. Adicionalmente, se realizaron análisis superficiales de los testigos metálicos por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersa (EDS). Los análisis de PT y R_p mostraron que los LIs evaluados reducen la velocidad de corrosión (V_{corr}) del metal, bloqueando tanto la reacción de oxidación como la de reducción por la adsorción espontánea de éstos. La adsorción del LIDTE en la superficie metálica fue por fisisorción y el LIMDAE por fisisorción y quimisorción, estos comportamientos fueron confirmados con el uso de la isoterma de Langmuir. El análisis de la influencia del flujo en la V_{corr} arrojó que en régimen laminar hay una mayor resistencia a la transferencia de sustancias corrosivas y un incremento en la turbulencia provoca que la capa límite formada entre la interfaz metal-medio acuoso se reduzca, el porcentaje de transferencia de masa aumente y se incremente la V_{corr} a causa de la remoción de la película de inhibidor de corrosión (IC), productos de corrosión e incrustaciones. En general se observó que la eficiencia de inhibición está en función del incremento en la concentración del IC en el medio corrosivo. El LIDTE no es una buena opción como IC debido a que su máxima EI fue de 71%. El LIMDAE presentó mejores resultados de eficiencia de inhibición alcanzando el 87 %, aunque las gráficas de EI presentan un máximo a las concentraciones de 50-75

ppm de LIMDAE en AP. Desafortunadamente los LI evaluados no representan una opción viable como IC.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la industria petroquímica en México (PEMEX) es la plataforma económica del país. De esta industria se derivan diferentes sectores de producción como es refinación, extracción, transportación y productos finales. En el sector de transportación se cuenta con aproximadamente 63 mil 340 kilómetros de ductos de acero grado API, a través de los cuales se distribuye crudo, gas amargo, gas dulce, gasolinas y diésel. Sin embargo, la problemática actual es que la mayoría de estos ductos tienen un tiempo de trabajo de aproximadamente 20 años, como resultado se sabe que en años recientes las fallas en esta red de transportación han sido catastróficas debido a daños por corrosión. La velocidad de deterioro del acero empleado en la industria del petróleo se ha visto incrementada por el grado de explotación de los pozos petroleros; en consecuencia, los costos asociados a la corrosión van en aumento, se estima que el costo por corrosión en la mayoría de los países es del 3.5-4.5 % de su producto interno bruto. El Instituto Americano del Petróleo reporta que por cada barril de petróleo producido se generan ocho de agua, con una concentración de sales disueltas cada vez mayor, además de gases disueltos y sólidos en suspensión, que en conjunto son promotores de la corrosión. Por tales motivos, se ha hecho indispensable la utilización de métodos de prevención y control de corrosión; sin embargo, el más utilizado para disminuir la velocidad de corrosión en el interior de oleoductos y gasoductos es la adición de ICs, ya que son baratos, su aplicación es sencilla y se adicionan en pequeñas cantidades, por lo que no representan una interferencia en los procesos de extracción y refinación de petróleo.^{8,14,65} La existencia de crudos más pesados ha traído como consecuencia que muchos ICs sean obsoletos, aunado a esto, algunos criterios ambientales como toxicidad, biodegradabilidad y bioacumulación han provocado que una serie de IC sean descontinuados.⁶⁵ Por otro lado, es conocido que la variación de las condiciones de operación como: temperatura, presión, tipo de flujo y composición

química del medio afectan la adsorción de los ICs. Por ejemplo, el transporte de fluidos conduce a la presencia de regímenes laminares y turbulentos que fomentan el transporte de masa de las especies corrosivas desde el seno del medio agresivo hacia la superficie del metal,³² afectándose en la mayoría de los casos la adsorción de la película del IC sobre la superficie metálica e incrementándose la velocidad de corrosión.⁶⁶⁻⁶⁹ Por tales, motivos se hace necesario desarrollar nuevos IC que presenten alta afinidad a la superficie del acero y soporten los esfuerzos de corte del fluido con la superficie en contacto. Dentro de las nuevas alternativas con potenciales aplicaciones como IC se encuentran los LIs. Estos son compuestos que contienen un catión de tipo orgánico y un anión de tipo orgánico o inorgánico que tienen la ventaja de ser moléculas que se pueden acoplar a procesos específicos eligiendo adecuadamente el catión y anión de acuerdo a las propiedades buscadas,²⁵ además poseen nula o prácticamente nula presión de vapor, lo que los hace amigables con el medio ambiente.²⁶ Por esto, en el presente trabajo se estudió la viabilidad del uso de dos líquidos iónicos, el 1-aminoetil-2-amida de dodecildicarboxilato de N-metiltrioctilamonio (LIDTE) y el etano-2-bis(amida de dodecildicarboxilato)-di(N-metiltrioctilamonio) (LIMDAE) como inhibidores de corrosión de acero API 5L X52.

HIPÓTESIS

Los líquidos iónicos a base de trioctilmetilamonio y etilendiamina son excelentes inhibidores de corrosión del acero API 5L X52 debido a su estructura química, además su eficiencia de inhibición está función de su concentración y tipo de flujo en el medio acuoso corrosivo.

OBJETIVOS

- Obtener la eficiencia de inhibición de dos líquidos iónicos a base de trioctilmetilamonio y etilendiamina en agua de producción con régimen laminar y turbulento por polarización de Tafel y resistencia a la polarización.
- Realizar el análisis de la superficie metálica en ausencia y presencia de IC por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)
- Proponer el mecanismo de inhibición de los IC en agua de producción para el acero API 5L X52.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Corrosión

La tendencia de los metales a recombinarse con los componentes del ambiente, origina el fenómeno conocido como corrosión, que es la destrucción o degradación de un material por la reacción con su medio ambiente, deteriorando las propiedades físicas y químicas del mismo.¹ Este término se aplica a procesos en donde se lleva a cabo una destrucción química o electroquímica de un metal. Al exponer superficies de metales a la acción del aire seco, éstas reaccionan con el oxígeno oxidándose, en este caso el proceso de corrosión transcurre en un medio no iónico y se denomina corrosión química.² La corrosión electroquímica se refiere usualmente a aquella que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito, a este grupo pertenecen la corrosión en soluciones salinas, la corrosión atmosférica, la corrosión de suelos, etc. Sin embargo, si se considera que la corrosión electroquímica es aquella en la que participan iones metálicos todos los procesos de corrosión son electroquímicos.³

Los procesos de óxido-reducción que se llevan a cabo en el fenómeno de corrosión transcurren con una disminución de la energía libre e implican la vuelta del metal a la forma en que se encuentra en la naturaleza de manera espontánea.²

1.2 Naturaleza electroquímica de la corrosión

Una reacción electroquímica involucra reacciones químicas conjuntamente con la transferencia de electrones, si se liberan cargas eléctricas negativas se lleva a cabo una oxidación, en tanto si dichas cargas se absorben, se dice que es una reducción.⁴

El origen del fenómeno de corrosión es por la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica de corrosión, que está integrada por los siguientes elementos:

- Ánodo, porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la corrosión. En la zona anódica existe una reacción de oxidación donde hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa en la reacción 1:



Siendo M un metal de valencia $n+$, M^{n+} es su forma iónica y ne , el número de electrones cedidos.

- Cátodo, porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo, se combinan con determinados iones presentes en el electrolito como, nitratos, sulfatos, etc. En este proceso hay una ganancia de electrones y se representa en la reacción 2:



- Electrolito, sustancia que al disolverse en agua da lugar a la formación de iones y es capaz de conducir electricidad, por un flujo de iones.
- Diferencia de potencial, desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.
- Conductor metálico, elemento que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

En la Figura 1, se muestra el diagrama de una celda electroquímica en la que los electrones que se pierden en el ánodo, durante la reacción de oxidación, son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción, de esta manera, en condiciones de equilibrio la velocidad de la reacción de reducción y la de oxidación son iguales en el proceso de corrosión, esta migración de electrones permite la existencia de un flujo de corriente eléctrica, dicha corriente regresa al ánodo por medio de un hilo metálico conductor y de esta manera se cierra el circuito eléctrico producido en la celda.⁵

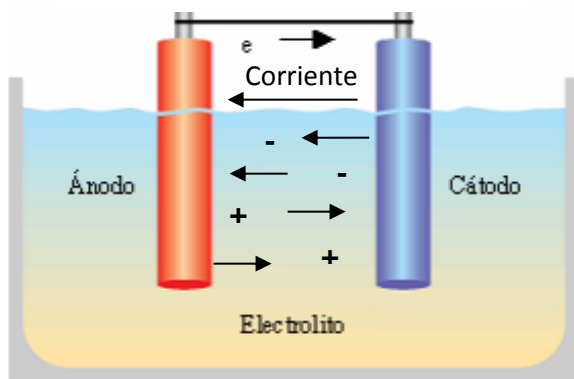


Figura 1. Diagrama de una celda electroquímica

Las reacciones catódicas o de reducción más comunes, en presencia de agua, son:⁶



Algunas reacciones anódicas son:



1.3 Métodos primarios de control de corrosión

Para evitar los gastos por reemplazo de materiales degradados por corrosión, se pueden tomar medidas preventivas, entre las que se encuentran:

- ✓ Selección de materiales, debe realizarse dependiendo del proceso en el que se van a utilizar, considerando los agentes corrosivos a los que serán sometidos.
- ✓ Recubrimientos, se utilizan para aislar el metal del ambiente corrosivo y pueden ser metálicos o no metálicos, algunos pueden contener inhibidores de corrosión.⁷
- ✓ Inhibidores de corrosión, son sustancias que se agregan en pequeñas concentraciones (ppm), para disminuir eficazmente la velocidad de corrosión en el interior de los ductos, tuberías y equipos que se encuentran sometidos a medios corrosivos.⁸

- ✓ Protección catódica, suprime la corriente de corrosión que causa el daño en una celda de electroquímica e impulsa la corriente para dirigirla a la estructura metálica que se va proteger. De esta manera, se previene la corrosión o disolución del metal.⁷ Éste es un método efectivo para controlar la corrosión en estructuras ya sea enterradas o sumergidas en un electrolito.⁹
- ✓ Aplicación de principios de diseño, puede eliminar muchos problemas de corrosión, reduce el tiempo y costos asociados con el mantenimiento y reparación de equipos y planta.⁷

1.4 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son una alternativa más viable que el uso de materiales resistentes a la corrosión, debido a que son más económicos y su utilización es sencilla. Un estudio reciente en los Estados Unidos indica que sus industrias gastan alrededor de \$900 millones/año en cerca de 200 millones de toneladas de inhibidores de corrosión.⁸

En México el número de fugas registradas estadísticamente en el año 2013 fue de 88, cifra menor en 46 por ciento a las registradas en el año anterior. Las principales causas identificadas se originaron por: 34 por corrosión interior, 16 por falla de material, 13 por actos vandálicos, 12 por corrosión exterior y 13 por otras causas. El impacto económico está estrechamente relacionado con el volumen derramado, que se estimó en 11 mil 936 barriles de hidrocarburos sin incluir agua, lo que representó un aumento con respecto al año anterior de 229.5 por ciento. El volumen promedio diario de agua congénita separada en el año 2013 fue de 82 mil 672 metros cúbicos, del cual el 99.5 por ciento se dispuso mediante la inyección a pozos,¹⁰ por lo que se ha requerido también el uso de IC.

La demanda de inhibidores de corrosión está conformada por alrededor del 40% de inhibidores inorgánicos, por ejemplo los sulfonatos y fosfonatos (para torres de

enfriamiento) y de 60% de inhibidores orgánicos, aminas, aminas cíclicas, di-etilaminas, imidazolinas y ácidos grasos, los cuales son principalmente utilizados como IC en la industria petroquímica.¹¹ Las formulaciones de los IC generalmente se componen de una o más sustancias activas (aditivos y solventes) que favorezcan la compatibilidad con el ambiente y hagan viable el transporte activo para el área que se va a proteger (superficie metálica).

Las propiedades que debe tener un IC son:

- a. Capacidad de reducir la velocidad de corrosión.
- b. El principio activo del inhibidor de corrosión debe estar en contacto con el metal que se va a proteger.
- c. No debe tener efectos secundarios.

A veces, dos componentes o sustancias activas en una formulación pueden tener una mayor eficiencia cuando son mezclados, la eficiencia es mayor que si se sumara la eficiencia de cada inhibidor usado individualmente a la misma concentración. Este efecto se conoce como sinergia o efecto sinérgico y es ampliamente usado en la formulación de un IC.^{12,13}

Los mecanismos de acción de los IC son:

- Por adsorción, formando una película que es adsorbida sobre la superficie metálica.
- Mediante la inducción de la formación de productos de corrosión como son sulfuro de hierro, que es una especie pasiva.
- Por cambio en las características del medio, produciendo precipitados que pueden proteger la superficie metálica, así como eliminar o inactivar algunos componentes agresivos.

1.5 Inhibidores de corrosión orgánicos

Los inhibidores de corrosión orgánicos se adsorben sobre la superficie del metal, formando una barrera entre el metal y el ambiente. El grupo polar de la molécula está unido directamente al metal y el extremo no polar está orientado en una dirección vertical a la superficie metálica, la cual repele las especies corrosivas, estableciendo así una barrera contra el ataque químico y electroquímico por los fluidos sobre la superficie metálica (Figura 2).

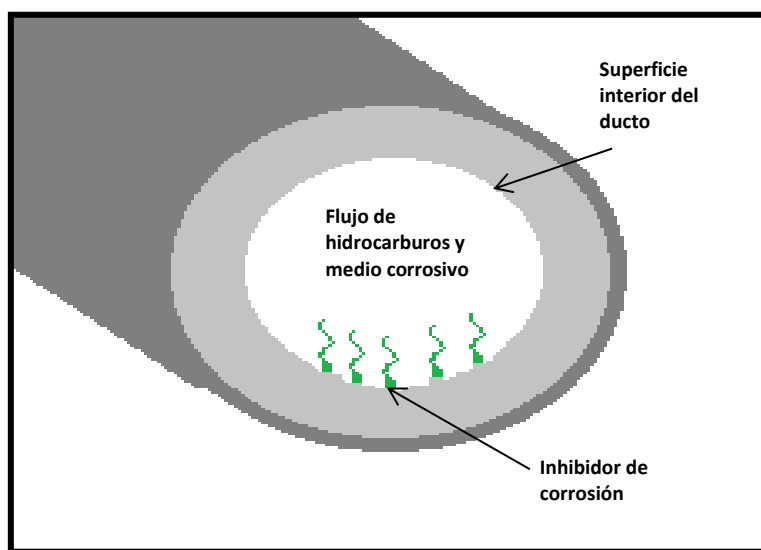


Figura 2. Representación de un inhibidor de corrosión adsorbido sobre una superficie metálica

Un inhibidor puede ser eficiente en un sistema, mientras que en otro no, por lo tanto, es conveniente considerar la estructura química del inhibidor, la composición química del medio corrosivo, la naturaleza del inhibidor en el sistema, la adición de agentes tensoactivos para mejorar la dispersabilidad o solubilidad de los inhibidores en la superficie metálica, las condiciones de operación (temperatura, presión, pH, etc.), la

estabilidad térmica del inhibidor (debido a que sufren la degradación de los componentes que los contienen), entre otras.

Las principales características de un inhibidor son su habilidad para proteger la superficie metálica, deberá ser de alta actividad para ser utilizado en pequeñas cantidades (ppm), con componentes de bajo costo, presentando características inertes para evitar la alteración de un proceso, de fácil manejo y almacenamiento, preferiblemente con baja toxicidad, no contaminante, debe actuar como emulsificante y como un agente de formación de espuma.¹⁴

La estructura electrónica de la molécula del inhibidor orgánico determina la densidad electrónica de los grupos funcionales que la conforman, los cuales son responsables de su adsorción sobre la superficie metálica a proteger.^{15,16} De acuerdo con algunos autores, el mecanismo de inhibición de ciertos compuestos orgánicos implica el bloqueo de los sitios activos de la superficie por la adsorción de estos compuestos, estos sitios pueden ser catódicos o anódicos dependiendo en gran parte de la naturaleza del inhibidor, si es selectivo hacia algún proceso (oxidación o reducción) o ambos (inhibidor mixto).¹⁷⁻¹⁹

Los inhibidores anódicos funcionan por polarización de las áreas anódicas a un potencial pasivo. Sin embargo, estos inhibidores han sido llamados “Inhibidores peligrosos”, debido a que si se aplican en cantidades insuficientes no pasivan los puntos anódicos. Entre los inhibidores anódicos se tiene a los nitritos, cromatos, fosfatos, silicatos y polifosfatos, estas sustancias se depositan sobre el ánodo y forman sales insolubles que protegen la superficie metálica. Los inhibidores catódicos reducen, por lo general, la velocidad de corrosión mediante la formación de una capa o película de resistencia alta sobre la superficie del cátodo, la cual funciona como barrera para la corrosión, restringiendo la migración del ion hidrógeno o del oxígeno a la superficie catódica para complementar la

reacción de corrosión, ya que la velocidad global se halla bajo control catódico, la velocidad de corrosión se reduce en forma proporcional a la reducción del área de la superficie catódica, entre los inhibidores de este tipo están las sustancias a base de hidracina, compuestos de calcio y magnesio. Los inhibidores mixtos son una combinación de los dos anteriores, este tipo de inhibidores son generalmente de tipo orgánico, y poseen en su estructura las dos acciones polarizantes, tanto anódica como catódica. Estos inhibidores son de los más eficientes, en cuanto a protección de superficies metálicas, ya que forman una capa fílmica muy bien adsorbida.²⁰⁻²²

La mayoría de estos IC orgánicos están constituidos de dos partes esenciales, una nucleofílica que se encuentra localizada sobre un grupo funcional, cuya función es facilitar la adsorción del IC por medio de la formación de enlaces de coordinación, y la parte hidrofóbica que actúa como repelente de los agentes corrosivos.²³ Entre los inhibidores de corrosión más utilizados por la industria petrolera durante las últimas cinco décadas se encuentran los compuestos orgánicos, debido a su alta eficiencia de inhibición y rentabilidad,²⁴ por otra parte los compuestos orgánicos heterocíclicos que contienen en su estructura átomos de nitrógeno, fósforo, azufre han demostrado ser eficientes como inhibidores de corrosión en unidades de destilación de crudos.¹⁴

Sin embargo, el incremento y existencia de crudos más pesados ha traído como consecuencia que los inhibidores que tradicionalmente se utilizaban para resolver estas problemáticas dejaran de funcionar adecuadamente. Aunado a esto, los criterios ambientales (toxicidad, biodegradabilidad y bioacumulación) que se han establecido a nivel mundial, como parámetros que determinan la viabilidad de fabricación y aplicación de productos químicos en la industria petrolera, han traído como consecuencia que una serie de estos productos sean discontinuados del mercado.

1.6 Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión

Los líquidos iónicos (LIs) son compuestos que contienen un catión de tipo orgánico y un anión de tipo orgánico o inorgánico, se presentan en fase líquida a temperatura ambiente y tienen la ventaja de ser moléculas que se pueden acoplar a procesos específicos (síntesis orgánica, catálisis, biocatálisis, separaciones líquido-líquido, extracción, disolución, síntesis de nanomateriales, reacciones de polimerización, entre otros) eligiendo adecuadamente el catión y anión de acuerdo a las propiedades buscadas, así como variando la longitud y ramificación de los grupos alquilo incorporados en el catión.

Con la elección del tipo catión y anión se dispone de una primera aproximación a las principales propiedades buscadas y variando la longitud y ramificación de los grupos alquilo incorporados en el catión se consiguen las modificaciones apropiadas. En la Figura 3 se muestran los cationes más comunes en LIs, donde R representa una cadena alquímica o alquil funcionalizada.

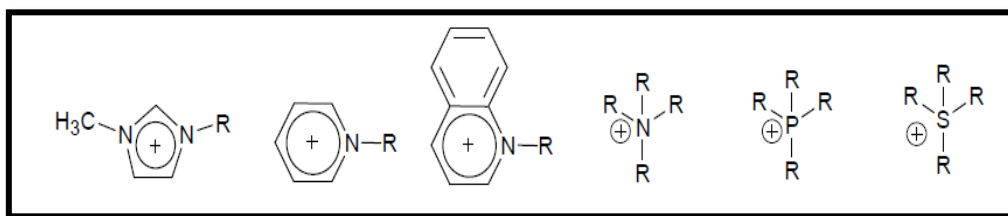


Figura 3. Cationes más comunes en LIs

Los cationes pueden ser de tipo heterocíclico o acíclicos, pero en todos los casos tiene la particularidad de que presentan un heteroátomo (nitrógeno, fósforo o azufre) con carga positiva, que en el caso de los derivados aromáticos se deslocaliza en el anillo.

En el caso de los aniones pueden ser de tipo inorgánico u orgánico y su tipo influye significativamente en las propiedades fisicoquímicas de los LIs.²⁵ Los aniones más comunes en LIs son:



Algunas de las propiedades de los LIs son:

- Nula o prácticamente nula presión de vapor. Por ello se consideran disolventes amigables al ambiente y excepcionales sustitutos de los disolventes orgánicos comunes que en su mayoría son volátiles, tóxicos y se manejan en grandes volúmenes en procesos industriales.
- No son inflamables. Por lo cual su manipulación es segura.
- Tienen excelentes propiedades como catalizadores. Las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos son excepcionales y el número de ejemplos de procesos en los cuales los LIs actúan como catalizadores se incrementa exponencialmente en la literatura científica.
- Presentan una elevada conductividad iónica. La estructura tanto del catión, como del anión, influyen considerablemente en la conductividad iónica de los LIs, pero en general es muy elevada.
- Presentan una amplia ventana de potencial electroquímico. Por lo que presentan un sin número de aplicaciones en procesos electroquímicos.
- Presentan un amplio rango de estabilidad térmica. Para un mismo catión orgánico la estabilidad térmica puede variar en un intervalo más o menos amplio, por lo que

pueden emplearse en procesos que se lleven a cabo a temperaturas relativamente altas (aprox. entre 200-400 °C).

- Variabilidad en amplio intervalo de las propiedades de disolver compuestos orgánicos o de ser disuelto en disolventes orgánicos comunes. La estructura tanto del catión, como del anión influyen considerablemente en las propiedades disolventes de los LIs.
- Fácilmente reciclables. Los líquidos iónicos pueden purificarse y reutilizarse durante varios ciclos, sin alteraciones significativas en sus propiedades o actividad.²⁶

1.7 Estado del arte

Cabrera²⁷ y colaboradores estudiaron los diferentes estados superficiales que se manifiestan en el proceso de corrosión de un acero 1018, encontrando la formación de diferentes productos de corrosión sobre la superficie del acero al simular las aguas amargas alcalinas que se encuentran en las plantas catalíticas de refinación del petróleo de PEMEX, encontrando al menos la formación de dos productos de corrosión, al aplicar voltamperometría cíclica para su formación; uno en el intervalo de potencial de -0.7 y -0.6 V vs SSE, caracterizado por una alta pasividad con un espesor de 0.047 μm , y otro a potenciales más positivos (-0.5 V), poroso y con propiedades no protectoras con un espesor de 0.4 μm . También encontraron que durante las primeras siete horas el espesor de la película se incrementa, pero después de 50 h de inmersión disminuye, que es el momento cuando el incremento y la disolución de la película alcanza el estado de equilibrio.

Jeffrey²⁸ y colaboradores reportaron un estudio de corrosión de un acero de bajo carbono en H_2S , encontrando grandes cantidades de depósito de sulfuro de hierro que funcionan como una capa protectora, en condiciones reductoras, sin embargo, observaron que el aumento de la temperatura impide la formación de dicha película protectora sobre la superficie del metal, incrementándose la velocidad de corrosión; además la presencia de FeS puede incrementar la velocidad de corrosión bajo condiciones oxidantes; al mismo tiempo, se afirma que pequeñas cantidades de sales de cloruros (0.2 %) incrementan drásticamente la velocidad de corrosión (50-100 %) bajo condiciones oxidantes y altas temperaturas, formando $FeCl_2$ bajo de la capa Fe_3O_4/FeS .

Mansoori²⁹ y colaboradores presentaron un estudio de corrosión interna en ductos de acero API 5L X65, que transportan nafta y condensados de gas en combinación con agua de producción, en el cual utilizaron las técnicas de pérdida de peso y curvas de polarización electroquímica. Sus estudios, realizados bajo la norma NACE RP0775, revelaron que la velocidad de corrosión es baja y presenta un valor de 1.9 mm/año, sin embargo, al analizar la superficie del acero se encontró un grave daño de corrosión por picaduras, los análisis de difracción de rayos X revelaron que los productos de corrosión principales son carbonatos de hierro, wustita, hematita y magnetita. Los autores confirmaron que con la inyección de 0.1 ppm de oxígeno en AP se incrementa considerablemente la corrosión.^{29,30}

Corrales³¹ estudió recientemente el proceso de corrosión de acero API 5L X52 en agua de producción del Activo Cinco Presidentes, para proponer los mecanismos de corrosión en presencia y ausencia de oxígeno, encontrando que la composición del agua tiene gran influencia en el proceso corrosivo y concluyendo que las moléculas de agua son adsorbidas sobre el metal en una etapa inicial, provocando la evolución de hidrógeno, en la parte catódica, la formación de productos de corrosión complejo tipo “Green Rust”. Mientras

tanto en los sitios anódicos la adsorción del agua origina $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$, que al reaccionar con iones cloruro promueve la formación de sales de hierro. Las sales y los oxihidróxidos de hierro lepidocrocita y goetita forman cúmulos de capas superiores de productos de corrosión predominantes, que suelen desprenderse de la superficie metálica, mientras que los complejos $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ y $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$ se crearon como “base” de productos de corrosión.

El flujo turbulento incrementa el transporte de masa de las especies corrosivas desde el seno del medio agresivo hacia la superficie del metal; así mismo, puede ocasionar la remoción de productos de corrosión o de películas de inhibidor.³² Frecuentemente, la corrosión del acero al carbono en medios acuosos que contienen CO_2 disuelto involucra la formación de una capa de carbonato de hierro sólido (FeCO_3). Este FeCO_3 sólido precipita sobre la superficie del metal formando una película de productos de corrosión. Sin embargo, no es protectora y el ataque corrosivo del metal prosigue. Esta situación puede generar una morfología de ataque corrosivo similar a la que tiene lugar con la formación de picaduras sobre la superficie del acero, típicamente asociada a CO_2 .³³

Cuando un fluido se encuentra en movimiento, las moléculas que lo forman sufren desplazamiento y en la mayoría de los casos estas moléculas interactúan con las paredes del metal ocasionando que el fluido se adhiera a las paredes sólidas y la generación de un esfuerzo de corte, tangencial al movimiento del fluido. Por lo tanto, la velocidad del fluido disminuye en la vecindad de la pared del metal. Algunos de los primeros estudios enfocados a determinar la influencia de las condiciones de flujo sobre el proceso de corrosión involucraron el uso de discos rotatorios a velocidad constante e inmersos en diferentes medios agresivos. De esta manera, la determinación de la influencia del flujo sobre la corrosión de los discos se realizaba de manera visual y mediante mediciones gravimétricas (pérdida de peso).³⁴

El electrodo de cilindro rotatorio es utilizado como un sistema de evaluación hidrodinámico debido a que posee propiedades de transferencia de masa definidas, puede operar en condiciones de flujo turbulento, permite realizar medidas de tipo electroquímica, cuenta con una descripción matemática razonablemente bien definida y se utiliza una cantidad pequeña de medio corrosivo, entre otras.³⁵⁻³⁸ La corrosión bajo condiciones de flujo laminar y turbulento depende de muchos factores, entre los cuales se puede mencionar la temperatura, geometría del electrodo, velocidad de flujo, medio electrolítico, etc.^{38,39}

Mansfeld⁴⁰ utilizó un electrodo de cilindro rotatorio bimetálico (ECRB) para las medidas de corrientes galvánicas como una función de la velocidad del electrodo. Las corrientes galvánicas fueron presentadas para una aleación de cobre/aluminio UNS A16061 sumergida en NaCl al 3.5 %, donde fue observada una dependencia lineal de la velocidad de flujo (a través de $200\text{-}600\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ con un rango de rotación de 150-955 rpm).

En estudios acerca de las características de la corrosión electroquímica del cobre, 90-10 cobre-níquel y una aleación de níquel, aluminio y bronce (NAB) en agua de mar, los porcentajes de electro-disolución de los materiales pulidos y pre-reducidos mostraron una marcada dependencia con la velocidad de flujo. Para definir el tipo de flujo del sistema se utilizó el número de Reynolds (ecuación 9), que fue relacionado con la velocidad periférica (U) y el diámetro del electrodo (d) como característica de dimensión y ν es la viscosidad cinemática del electrolito.

$$\text{Re} = \frac{Ud}{\nu} \quad (9)$$

El número de Reynolds también se puede escribir en función de la velocidad angular (w) y el radio del cilindro rotatorio (r) (ecuación 10).⁴⁰⁻⁴³

$$\text{Re} = \frac{\omega r d}{\nu} = \frac{2\omega r^2}{\nu} \quad (10)$$

Cabrera⁴⁴ estudió el efecto del flujo turbulento en la corrosión de soldaduras de aceros de alta resistencia (API 5L X60) utilizando un electrodo de cilindro rotatorio y mostró que a medida que se aumenta la velocidad de rotación el potencial se volvió más electropositivo, influenciado por el efecto mecánico de corte sobre la superficie de las muestras y comprobó que el incremento de la velocidad de rotación de los electrodos aumenta la velocidad de corrosión. Además, en el análisis superficial se pudo observar que el tipo de corrosión de los aceros en estudio, por microscopía electrónica de barrido, es del tipo de corrosión localizada.

Genescá⁴⁵ y colaboradores mencionan que al aumentar la velocidad del fluido puede ocurrir un aumento en la velocidad de corrosión dado por un incremento de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, o a una disminución en la interfase metal-electrolito. En años más recientes se realizó un estudio acerca de la influencia de la temperatura y de las condiciones hidrodinámicas sobre el comportamiento de la corrosión de acero inoxidable AISI 316L en H₃PO₄ puro y contaminado, por medio de curvas de polarización por medio de ciclos potenciodinámicos en circuitos hidrodinámicos, encontrándose que el efecto de la temperatura es el mismo que el causado por las impurezas, es decir, que causan mayores velocidades de corrosión. El análisis estadístico por medio de la metodología de superficie de respuesta demostró que el efecto de la temperatura sobre los parámetros de corrosión de AISI 316L tiene mayor influencia que el efecto del número de Reynolds.

Existe una infinidad de enfoques en la literatura, que van desde la evaluación de un inhibidor y la determinación de su eficiencia, hasta la aplicación de complicadas técnicas

de modelado molecular para describir las interacciones del inhibidor con la superficie metálica y/o productos de corrosión. Por ejemplo, un enfoque se basa en la suposición de que la protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de una o ambas reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión. El grado de protección se asume que es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el inhibidor (θ). En este tipo de modelos es necesario establecer la relación entre la fracción de superficie cubierta y la concentración del inhibidor en el medio. Lo anterior se puede realizar mediante el uso de isotermas de adsorción.⁴⁶

Particularmente, en un estudio que se hizo acerca del comportamiento de inhibición de la corrosión en acero al carbón AISI 1018 de algunos líquidos iónicos, mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), se encontró que los valores de intensidad de corriente (i_{corr}) disminuyen con el incremento en la concentración de inhibidor, lo cual es indicativo de la velocidad de corrosión está disminuyendo debido a que se está inhibiendo la corrosión del metal. Las curvas de polarización obtenidas para ambos tipos de compuestos, mostraron que los LIs afectan tanto las reacciones de disolución del metal (parte anódica) como en la de evolución del hidrógeno (parte catódica), debido a este comportamiento, estos inhibidores fueron catalogados de tipo mixto, consecuentemente sus mecanismos de adsorción se favorecen en ambos sitios.⁴⁷

Hay muchas investigaciones que sustentan que la mayoría de los inhibidores de corrosión orgánicos actúan por adsorción de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre, triples enlaces o anillos aromáticos sobre la superficie del metal bloqueando los sitios activos de corrosión. Los líquidos iónicos contienen tanto compuestos orgánicos como inorgánicos con varios grupos funcionales, los cuales hacen que se adsorban fácilmente sobre la superficie del metal.⁴⁸⁻⁵¹

Los líquidos iónicos derivados de imidazolio son considerados como unos excelentes inhibidores de corrosión en metales y aleaciones en diversos medios agresivos, ya que los pares de electrones libres en los átomos de nitrógeno facilitan la adsorción de estos compuestos sobre la superficie metálica.⁵²⁻⁵⁴ La energía libre de Gibbs de adsorción estándar indica que tipo de adsorción se presenta, si se obtienen valores menores a 20 KJ/mol entonces tenemos adsorción física, mientras que valores superiores a 40 KJ/mol implican compartir o transferir electrones de la molécula del IC a la superficie del metal por medio de un enlace coordinado,^{55,56} así mismo los valores negativos de la energía libre de adsorción estándar indican que la interacción entre la molécula del IC y la superficie del acero se llevan a cabo de forma espontánea.⁵⁷ Se realizó la evaluación de líquidos iónicos de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio como inhibidores de corrosión de acero en una solución alcalina de cloruro por medio de técnicas electroquímicas donde se encontró que este compuesto suprime tanto los procesos anódicos como catódicos de la corrosión del acero al carbono debido a que el inhibidor se adsorbe sobre la superficie del acero de acuerdo con la isoterma de adsorción de Langmuir, actuando como un IC tipo mixto, la eficiencia de inhibición se incrementa al aumentar la concentración del IC en el medio.^{58,59}

Más recientemente Lozano⁶⁰ corroboró la aseveración de que la eficiencia de inhibición del IC es función de su concentración en el medio corrosivo cuando realizaron el estudio del comportamiento de la corrosión de acero API 5L X52 en medios ácidos (HCl y H₂SO₄) en presencia de líquidos iónicos y propusieron que las especies adsorbidas interactúan con los cationes del inhibidor para formar una capa monomolecular sobre la superficie del acero y posteriormente se forman multicapas estabilizadas por fuerzas de Van der Waals entre las cadenas de alquilo del inhibidor, por lo que, una cadena más larga provoca que se forme una película de inhibidor más densa y compacta, en consecuencia un mejor efecto inhibitorio.

Sin embargo, los estudios continúan y ha surgido una nueva generación de surfactantes denominados Gemini que consisten en dos grupos hidrofílicos y dos grupos hidrofóbicos separados por un espaciador rígido o flexible en una estructura molecular, los cuales han demostrado tener propiedades superiores a los surfactantes convencionales, como mejor solubilidad en agua, mayor efecto en la reducción de la tensión superficial del agua, más eficiencia en la formación de micelas.^{61,62} Zhang y colaboradores estudiaron el efecto de la longitud de la cadena hidrofóbica en la adsorción y mecanismo de inhibición del compuesto que se muestra en la Figura 4, donde $n=12, 14, 16$, R es una cadena alquilo, a 25 °C y 55 °C sobre acero Q235 en una solución de HCl 1.0 M, en la que concluyeron que la adsorción sobre la aleación obedece al comportamiento de la isoterma de Langmuir, por medio de interacciones químicas y además indicaron que las temperaturas más elevadas favorecen el proceso de adsorción. Además los valores de la concentración micelar crítica decrecen con el aumento de la longitud del grupo hidrofóbico y en consecuencia la eficiencia de inhibición aumenta.⁶³

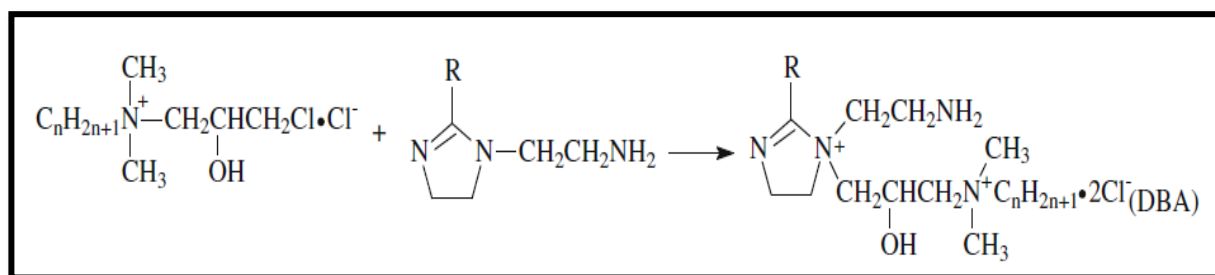


Figura 4. Ruta de síntesis para la sal disimétrica bis-cuaternaria de amonio

Por el contrario, Ashassi-Sorkhabi⁶⁴ afirma que la eficiencia de inhibición decrece con el aumento de la temperatura, deducción a la que llegó al evaluar al bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio como IC en acero dulce en HCl 1.0 M en un rango de temperatura de 25-45 °C, donde propone que la disminución en la eficiencia podría ser causada por la desorción del inhibidor de la superficie del acero dulce.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento de dos líquidos iónicos (LI) como inhibidores de corrosión (IC) sobre la superficie de un electrodo de acero API 5L X52, a las concentraciones de 10, 25, 50, 75 y 100 ppm en agua de producción al 10 % (AP). También se estudió el efecto del flujo, variando el número de Reynolds de 500 a 4000, en la adsorción y desorción del IC y productos de corrosión. El monitoreo de la eficiencia de inhibición (EI) y velocidad de corrosión (V_{corr}) a las diferentes concentraciones y regímenes, laminar y turbulento, se llevó a cabo por las técnicas electroquímicas de polarización de Tafel (PT) y resistencia a la polarización (R_p).

2.1 Preparación del testigo metálico

Para la parte experimental de las pruebas electroquímicas de PT y R_p se utilizaron testigos metálicos de acero API 5L X52, cuya composición se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero API 5L X52

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.08	0.249	1.097	0.002	0.004	0.017	0.031	0.02
Nb	Ti	V	Pb	Al	Co	Cu	Fe
0.038	0.04	0.051	0.005	0.041	0.004	0.019	98.3

Los testigos metálicos empleados fueron maquinados en forma cilíndrica, con 3.5 mm de diámetro en la cara expuesta al medio agresivo y 13 mm de largo, dicho metal fue embebido con un cilindro de teflón como se muestra en la Figura 5. Dejando un área superficial expuesta de 0.3318 cm^2 .



Figura 5. Testigo de acero API 5L X52

Para la realización de cada una de las pruebas electroquímicas se llevó a cabo un desbastado de la superficie metálica del electrodo de trabajo con papel de lija de carburo de sílice grado 320, 400, 600 y 2000, posteriormente se enjuagó la superficie del mismo para evitar interferencias en las mediciones electroquímicas, originadas por los residuos del metal pulido, partículas de carburo de sílice o productos de corrosión originados en la prueba anterior y finalmente el ET fue secado con aire. Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

2.2 Caracterización del agua de producción

Se evaluó agua de producción como medio corrosivo en acero API 5L X52, proveniente del Activo Integral Cinco Presidentes, ubicado entre la frontera de Veracruz y Tabasco. La caracterización del agua de producción se realizó por la técnica de emisión de plasma,

utilizada por su alto grado de sensibilidad para cuantificar iones en muestras complejas, a través de métodos basados en las normas EPA 6010 C para los cationes y ASTM D 4327 para los aniones. Posteriormente, el agua de producción se analizó con diagramas Stiff and Davis, dicho estudio fue proporcionado por el laboratorio de análisis de tratamiento de agua del Instituto Mexicano del Petróleo.

2.3 Preparación de los medios

Se utilizó una muestra de agua de producción proveniente del Activo Integral Cinco Presidentes, la cual fue filtrada utilizando papel filtro con tamaño de poro de 8 μm , con el fin de eliminar impurezas presentes y finalmente se diluyó al 10 % en agua destilada. La disolución obtenida fue utilizada como medio corrosivo al que se denominó blanco, y que sirvió como medio comparativo para evaluar la acción de los líquidos iónicos en el proceso de corrosión sobre la superficie metálica.

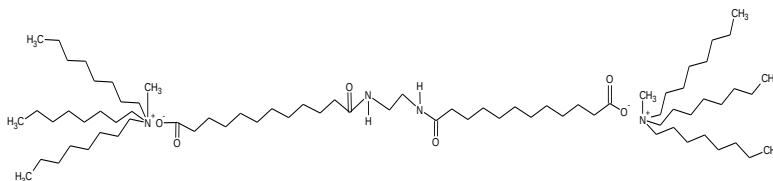
Las concentraciones evaluadas fueron 10, 25, 50, 75 y 100 ppm de LIDTE y LIMDAE en AP, para las cuales se utilizaron los líquidos iónicos mostrados en la Tabla 2. Para obtener 100 mL de cada una de las concentraciones mencionadas fue necesaria la preparación de una disolución con 1000 ppm de los ICs en AP, para las cuales se pesaron 0.1 g de cada LI, se diluyeron con AP y posteriormente se aforaron a 100 mL. Finalmente se prepararon cada una de las concentraciones evaluadas, utilizando 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 mL de disolución a 1000 ppm respectivamente y aforando a 100 mL con AP.

Tabla 2. Estructura de los líquidos iónicos evaluados

Abreviatura	Nombre	Estructura
LIDTE	1-aminoetil-2-amida de dodecildicarboxilato de N-metiltrioctilamonio	

LIMDAE

etano-2-bis(amida de
dodecildicarboxilato)-di(N-
metiltrioctilamonio)



2.4 Material empleado en la realización de las pruebas

Las diferentes pruebas electroquímicas se realizaron empleando una celda de vidrio estándar con tres electrodos, un electrodo de referencia Calomel saturado con KCl (ER), un contraelectrodo de platino (CE) y un electrodo de trabajo de acero API 5L X52 (ET), sujeto a un electrodo de disco rotatorio Autolab RDE2 (EDR), que a su vez se conectó a un motor controlador de revoluciones por minuto, todos éstos con el arreglo que se muestra en la Figura 6.

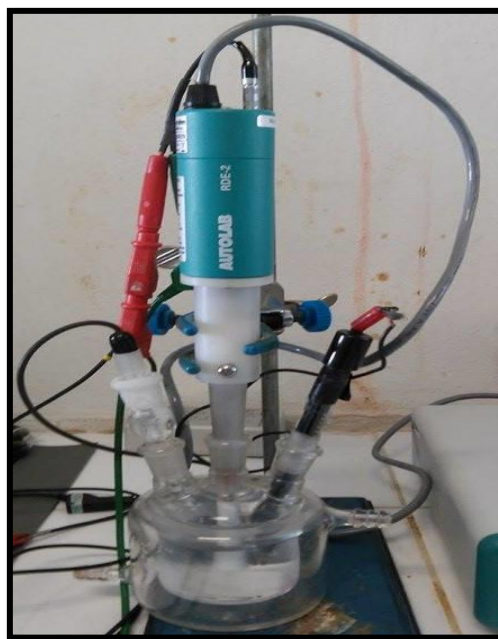


Figura 6. Celda electroquímica con el ET, CE y ER

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N acoplado a una computadora portátil, utilizando el software NOVA 1.10 para las mediciones electroquímicas de PT y Rp como se muestra en la Figura 7.

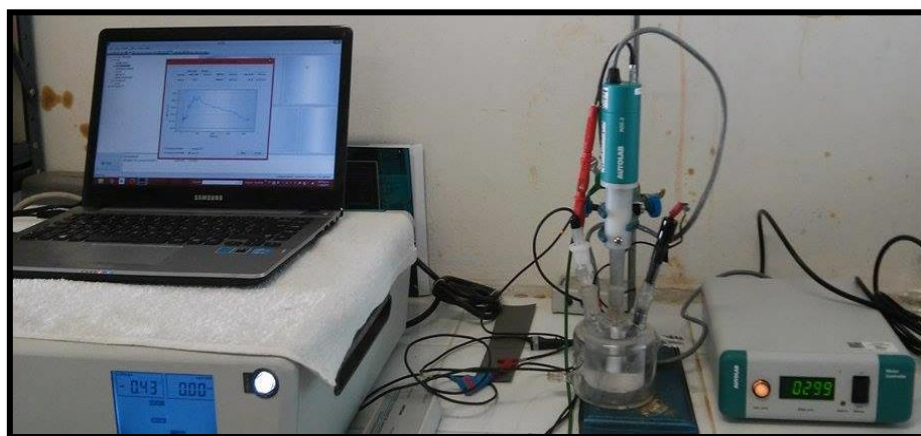


Figura 7. Equipo y material utilizado para pruebas electroquímicas PT y Rp

2.5 Polarización potenciodinámica a campo alto

Las pruebas electroquímicas de polarización de Tafel (PT) se realizaron con un barrido a sobrepotenciales de -250 mV hasta +250 mV con respecto al potencial de circuito abierto, el cual se estableció en un lapso de 10 min, a una velocidad de barrido de 2 mV/s, con una temperatura aproximada de 22 ± 3 °C. Los valores de la densidad de corriente (i_{corr}) para las reacciones de corrosión del acero con y sin la adición de IC fueron determinadas por extrapolación de las pendientes de las ramas anódica y catódica de Tafel al potencial de corrosión, utilizando el software NOVA 1.10 para el cálculo de la velocidad de corrosión.

2.6 Polarización potenciodinámica a campo a campo bajo

Las pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización (R_p) se realizaron con un barrido a sobrepotenciales de -15 mV hasta +15 mV con respecto al potencial de circuito abierto, el cual se estableció en un lapso de 10 min, a una velocidad de barrido de 2 mV/s, con una temperatura aproximada de 22 ± 3 °C. Los datos de resistencia a la polarización fueron calculados del inverso de las pendientes de las curvas de densidad de corriente vs potencial.

2.7 Pérdida de peso

Las pruebas de pérdida de peso se realizaron con cubos de acero API 5L X52 de diferentes medidas, los cuales fueron sumergidos en medios sin y con inhibidor de corrosión a las concentraciones de 10, 25, 50, 75 y 100 ppm, el tiempo de exposición fue de 30 días. Cada testigo metálico fue sumergido en agua regia para eliminar los óxidos presentes en la superficie, posteriormente fue pulido con lija grado 320, 400, 600 y 2000. Los cubos de acero fueron secados y pesados antes y después del período de inmersión con el fin de determinar la pérdida de peso en cada muestra.

2.8 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías de las superficies atacadas fueron tomadas por un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo HITACHI S-3000N, equipado con un módulo de espectrómetro de energía dispersa (EDS), se utilizó un voltaje de aceleración de 15 KV y una distancia de trabajo de 10 mm, mediante esta técnica se realizó el análisis cualitativo químico composicional de la superficie metálica de los testigos metálicos de acero API 5L X52, que fueron sumergidos en 100 mL de disolución de AP, así como también en 10 y 100 ppm del LIDTE y LIMDAE en AP por un período de 60 días a temperatura aproximada de 22 ± 3 °C, antes de cada análisis MEB y EDS se enjuagaron los testigos con agua destilada y se secaron con aire.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas y de pérdida de peso, así como de los análisis superficiales SEM y EDS que permitieron proponer un mecanismo de corrosión e inhibición en presencia y ausencia de los líquidos iónicos evaluados, sobre la superficie del acero API 5L X52 que se encuentra inmersa en AP, además de valorar en cada caso el efecto del flujo sobre el comportamiento de adsorción del IC y productos de corrosión.

3.1 Caracterización del agua de producción

Los resultados obtenidos por la técnica de emisión de plasma son reportados en la Tabla 3, donde se muestran los iones presentes, la mayor concentración de aniones en el agua corresponde a cloruros, nitratos y sulfatos (norma ASTM D 4327), mientras que los metales que se encuentran en mayor concentración son el sodio, calcio y magnesio, entre otros (norma EPA 6010C), como se reporta en la Tabla 4.

Tabla 3. Aniones detectados en el agua de producción, analizada por cromatografía de aniones

Aniones	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Concentración (mg·L ⁻¹)	444.3	188900	0.01	1603.7	2424.9	0.01	1961.97

Tabla 4. Metales detectados en el agua de producción, analizada por espectroscopía de emisión de plasma

Metales	Ca	Mg	Na	K	Fe	Ba	Sr
Concentración (mg-L ⁻¹)	19700	4773	44600	857.4	19.95	317.1	1334

El método de análisis por emisión de plasma proporcionó la información sobre los tipos de iones que contiene el AP; sin embargo, esta técnica no permite conocer la relación entre ellos. Por esa razón se realizó el análisis por el método de Stiff and Davis, el cual permitió obtener los parámetros reportados en la Tabla 5, como fueron el índice de estabilidad, concentraciones y la constante basada en la salinidad, temperatura y composición del agua (K).

Tabla 5. Análisis composicional del agua por método de "Stiff and Davis"

Propiedad	Concentración (mg-L ⁻¹)
Dureza de Calcio (CaCO ₃)	41 193
Dureza de Magnesio (CaCO ₃)	57 751
Dureza Total (CaCO ₃)	98 944
Alcalinidad Total (CaCO ₃)	637
Alcalinidad F (CaCO ₃)	0
Cloruros (Cl)	166 260
Sulfatos (SO ₄ ⁻)	3.9
Fierro (Fe)	19.95
Ph	4.82
Salinidad (NaCl)	228 000

Cationes	mg-L ⁻¹	Cte.	meq-L ⁻¹
Sodio	61 740.00	0.04	2 685.69
Calcio	16 477.20	0.05	822.21
Magnesio	14 033.49	0.08	1 153.55
Fierro	19.95	0.04	0.71

Aniones	mg-L ⁻¹	Cte.	meq-L ⁻¹
Cloruros	166 260.00	0.03	4 688.53
Bicarbonatos	777.14	0.02	12.75
Sulfatos	3.9	0.02	0.08
Carbonatos	0	0.03	0

3.2 Polarización potenciodinámica a campo alto

Se evaluó el efecto del agua de producción al 10 % (AP), como medio corrosivo, en la velocidad de corrosión del acero API 5L X52 en presencia y ausencia de dos inhibidores de corrosión, el 1-aminoetil-2-amida de dodecildicarboxilato de N-metiltrioctilamonio (LIDTE) y el etano-2-bis(amida de dodecildicarboxilato)-di(N-metiltrioctilamonio) (LIMDAE) a diferentes concentraciones. En la Figura 8 y 9, (a-d), se muestra el comportamiento de la polarización de la superficie del electrodo de trabajo con el efecto del flujo laminar ($N_{RE} = 500, 1000, 1500, 2000$) a las concentraciones de 10, 25, 50, 75 y 100 ppm del LIDTE y LIMDAE respectivamente. Los valores de la densidad de corriente (i_{corr}) para las reacciones de corrosión del acero con y sin la adición de IC fueron determinadas por extrapolación de las pendientes de las ramas anódica y catódica de Tafel al potencial de corrosión.

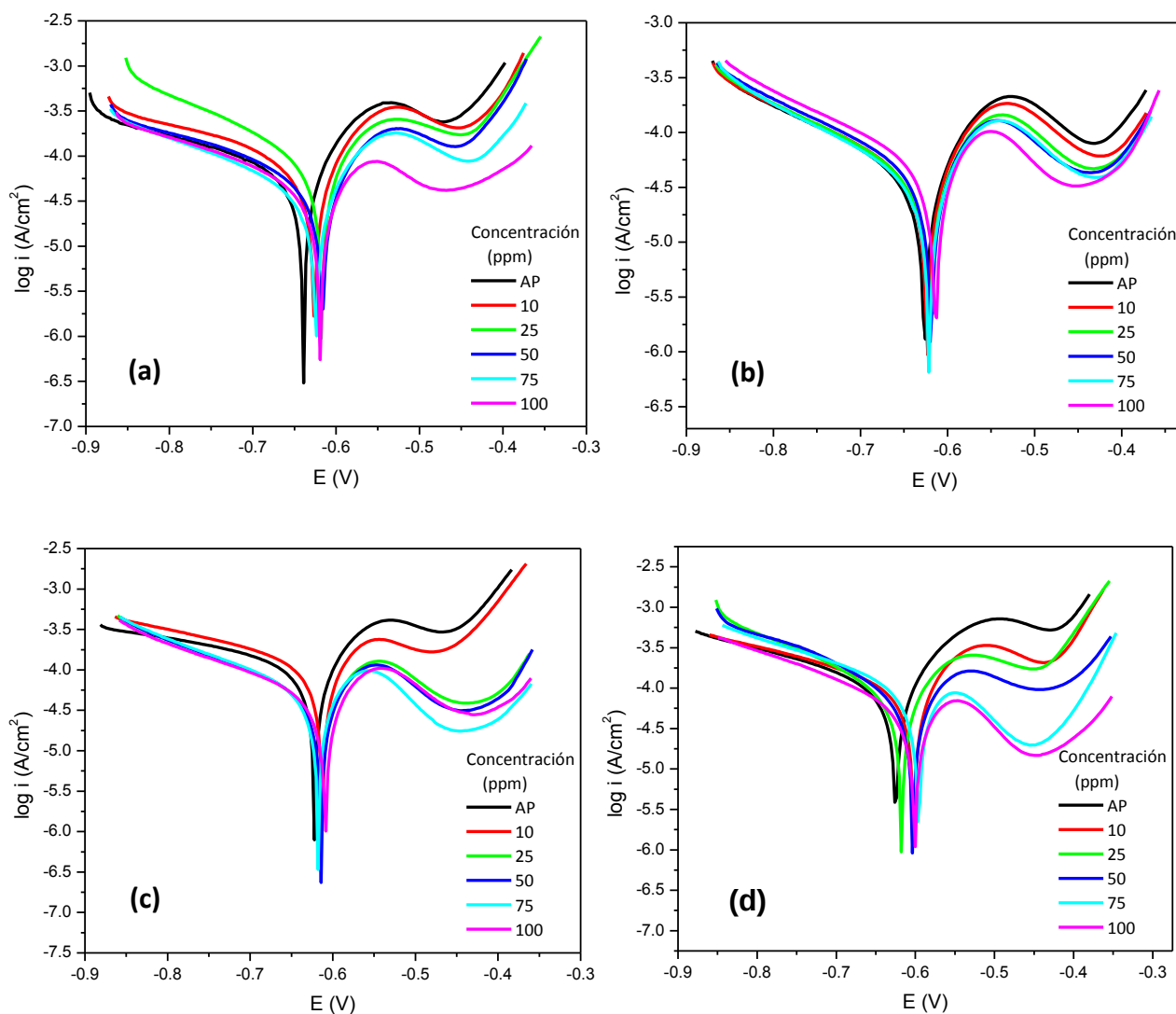


Figura 8. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en medios sin y con LIDTE en AP con régimen laminar

En la Figura 8, el potencial de corrosión (E) cambia ligeramente a potenciales más positivos y los valores de i_{corr} disminuyen conforme aumenta la concentración del IC en el AP en la rama anódica, este comportamiento es el resultado del efecto inhibitor del LIDTE en la corrosión de la superficie del acero. Este efecto inhibitor se debe a la adsorción del IC sobre la superficie del metal, el cual forma una película sobre la superficie del acero API 5L

X52, que provoca una disminución en la disolución del metal en el AP, bloqueando la reacción de oxidación. Los productos de corrosión como son FeO , Fe(OH)_2 , FeCl_2 y la formación de incrustaciones de CaCO_3 o FeSO_4 sobre el metal expuesto al medio corrosivo también permiten una disminución en la velocidad de corrosión debido a la pasivación de la superficie (Tabla 6).

Tabla 6. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E , i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIDTE

N_{RE}	ppm	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$-E$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI (%)
500	0	3033	166	646	157	1.83	0
	10	647	154	627	127	1.48	19
	25	717	150	619	118	1.38	25
	50	516	157	618	83	0.96	47
	75	556	153	625	71	0.82	55
	100	442	177	621	66	0.77	58
1000	0	1833	200	627	118	1.38	0
	10	767	167	624	89	1.11	25
	25	597	180	622	81	0.94	32
	50	428	175	620	72	0.84	39
	75	494	189	622	71	0.83	40
	100	339	165	615	67	0.78	43
1500	0	786	115	623	146	1.70	0
	10	329	144	614	98	1.14	33
	25	422	187	616	83	0.96	43
	50	414	174	616	79	0.92	46
	75	343	183	619	72	0.84	50
	100	368	143	610	62	0.72	58
2000	0	663	145	626	169	1.97	0
	10	493	126	603	128	1.49	24
	25	304	158	619	119	1.39	30
	50	301	179	605	113	1.32	33
	75	277	203	597	113	1.32	33
	100	408	271	602	99	1.15	41

En la Figura 9 (a-d), el potencial de corrosión (E) se desplaza generalmente a potenciales más positivos hasta la concentración de 75 ppm de LIMDAE en AP, pero al evaluar la concentración de 100 ppm hay una disminución del E debida al efecto del inhibidor, el cual provoca que la superficie metálica esté negativamente cargada, impidiendo la formación de incrustaciones de SO_4^- y CO_3^- , que pudieran coadyuvar con el IC a la pasivación de la superficie. Los valores de i_{corr} disminuyen conforme aumenta la concentración del IC en el AP en la rama anódica y catódica, este comportamiento es el resultado de la adsorción del LIMDAE en la superficie del acero que bloquea las reacciones de oxidación y reducción.

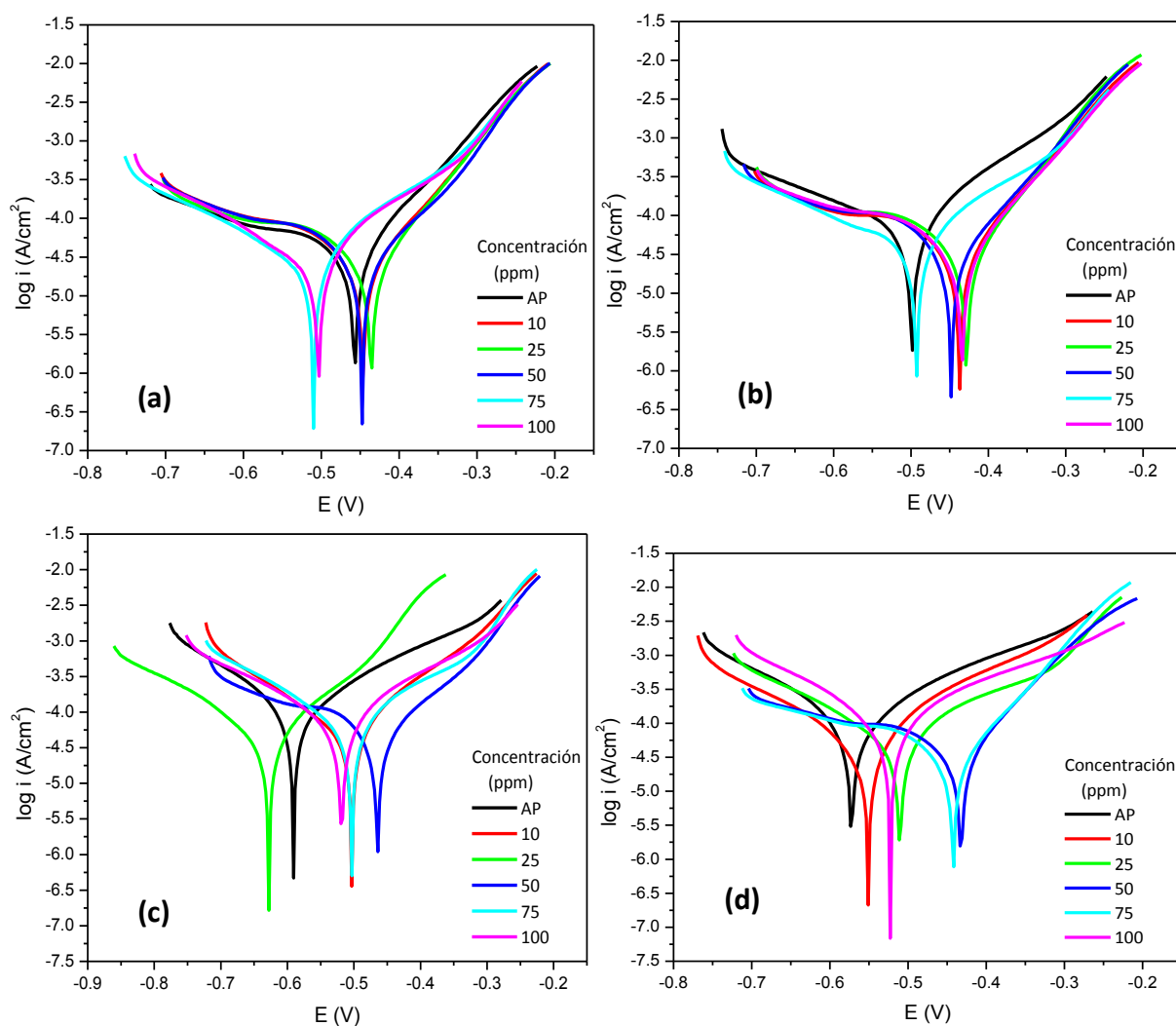


Figura 9. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en diferentes concentraciones de LIMDAE en AP con régimen laminar

El bloqueo de las reacciones de oxidación y reducción provoca una disminución en la disolución del metal en el AP y evolución de hidrógeno. En la Tabla 7 se observa que con el incremento de la concentración de IC en el medio corrosivo hay una disminución en los valores de la pendiente catódica de Tafel. La V_{corr} incrementa en función del aumento de la turbulencia en el AP y disminuye conforme aumenta la concentración del IC en cada medio evaluado.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E , i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIMDAE

N_{RE}	Ppm	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$-E$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI (%)
500	0	1841	141	458	79	0.92	0
	10	156	112	448	30	0.61	34
	25	177	90	437	26	0.30	67
	50	152	110	449	26	0.30	67
	75	295	155	511	43	0.50	46
	100	241	141	505	37	0.35	62
1000	0	476	176	500	130	1.52	0
	10	841	175	438	93	1.09	28
	25	326	119	429	56	0.65	57
	50	288	124	449	49	0.57	62
	75	321	149	494	55	0.64	58
	100	450	140	435	67	0.77	49
1500	0	202	248	592	146	1.70	0
	10	550	209	504	131	1.53	10
	25	214	156	497	57	0.66	61
	50	232	158	466	62	0.73	57
	75	230	176	504	85	0.98	42
	100	254	152	520	91	1.06	38
2000	0	210	240	574	173	2.02	0
	10	458	216	552	133	1.55	23
	25	251	228	512	97	1.13	44
	50	245	91	433	40	0.47	77
	75	333	134	443	55	0.65	68
	100	165	144	500	97	1.12	44

En las Figura 10 y 11 (a-c), se muestra el comportamiento de la polarización de la superficie del electrodo de trabajo con el efecto del flujo turbulento ($N_{RE} = 2500, 3000, 3500$ y 4000) a diversas concentraciones del LIDTE y LIMDAE en AP respectivamente.

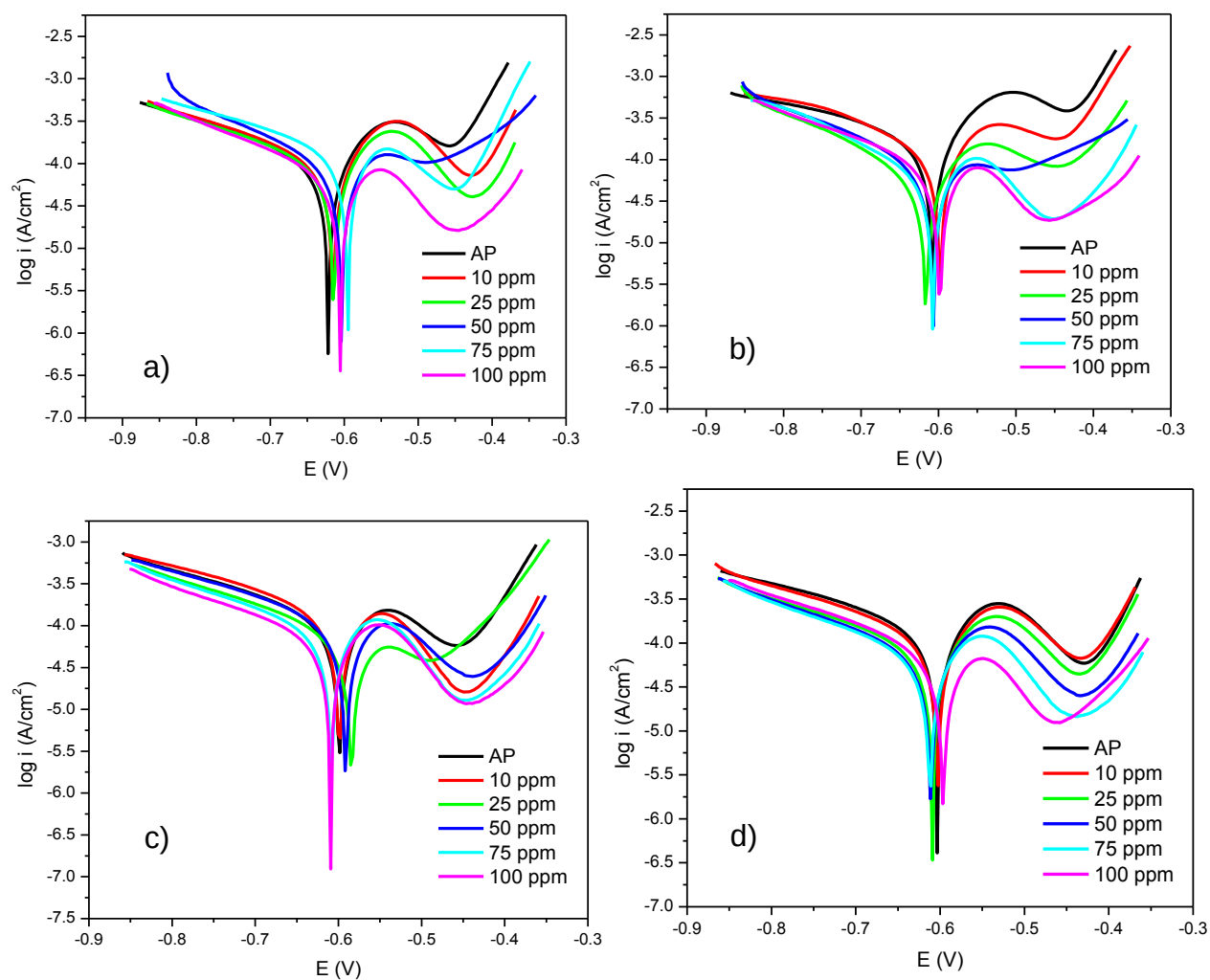


Figura 10. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en AP con y sin LIDTE en régimen turbulento

El potencial de corrosión se incrementa en el caso de la Figura 10 (a); sin embargo, con el aumento del número de Reynolds hay una fluctuación de aumento y descenso del E, debido al efecto de la turbulencia generada en el fluido, misma que provoca la adsorción y desorción de manera aleatoria tanto de IC como de los productos de corrosión.

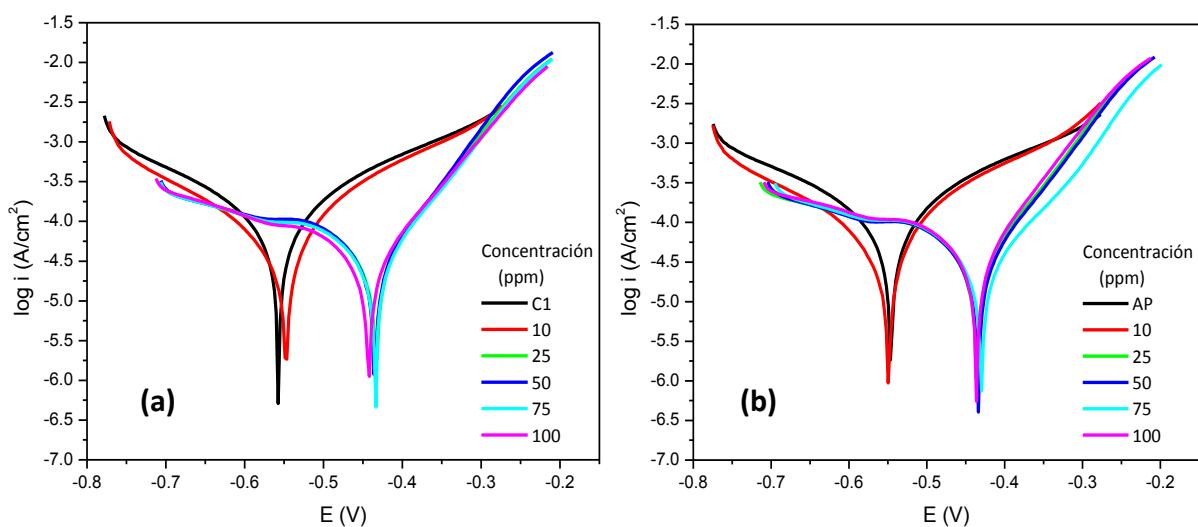
Por otro lado, i_{corr} disminuye conforme aumenta la concentración del IC en el AP en todos los casos, debido a la adsorción del LIDTE sobre la superficie del metal y pasivación de la superficie metálica por productos de corrosión, como se mencionó en el caso del régimen laminar, este desplazamientos hacia densidades de corriente menores tanto de la rama catódica como anódica, nos indican que el LIDTE es un IC mixto, con predominante control de la reacción anódica (Tabla 8).

Tabla 8. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E, i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIDTE

N_{RE}	ppm	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI (%)
2500	0	640	189	623	181	2.11	0
	10	487	157	617	157	1.83	14
	25	514	179	616	144	1.68	21
	50	326	212	610	129	1.50	29
	75	334	145	596	120	1.40	34
	100	400	246	606	109	1.27	40
3000	0	3958	251	609	481	5.61	0
	10	1017	366	599	403	4.70	16
	25	2148	593	617	387	4.51	19
	50	755	998	608	387	4.50	20
	75	3411	463	608	354	4.13	26
	100	1532	439	599	309	3.59	36

N_{RE}	ppm	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI (%)
3500	0	4540	720	600	728	8.48	0
	10	2424	637	600	677	7.88	7
	25	1245	1947	585	528	6.15	28
	50	2464	579	592	505	5.88	31
	75	1896	894	610	504	5.88	31
	100	1822	1033	610	445	5.18	39
4000	0	2893	465	605	576	6.71	0
	10	2726	463	604	513	5.97	11
	25	3718	564	610	453	5.28	21
	50	1979	859	612	458	5.34	20
	75	7278	576	612	422	4.91	27
	100	1590	732	597	388	4.52	33

Para el caso de la evaluación del LIMDAE como IC en régimen turbulento, Figura 11, el E en (a-b), se desplaza a potenciales más positivos; sin embargo, con el incremento del número de Reynolds hay una fluctuación del potencial de corrosión, debido al efecto de la turbulencia generada en el fluido.



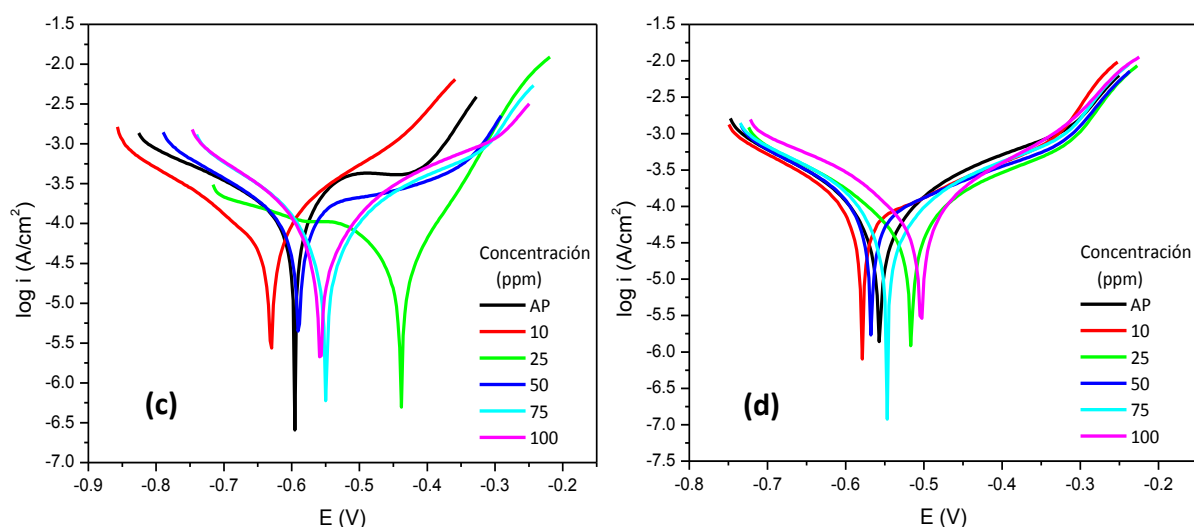


Figura 11. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en AP sin y con LIMDAE en régimen turbulento

Por otro lado, i_{corr} disminuye conforme aumenta la concentración del IC en el AP en todos los casos, hasta la concentración de 50 ppm, debido a la adsorción del LIMDAE sobre la superficie del metal y pasivación de la superficie metálica por productos de corrosión. Este desplazamiento hacia densidades de corriente menores tanto de la rama catódica como anódica, y el desplazamiento del E del acero hacia la derecha y la izquierda de los datos arrojados por el medio sin IC, nos indican que el LIMDAE también es un IC mixto (Figura 11 y Tabla 9).

Tabla 9. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E, i_{corr} y V_{corr}) asociados con las medidas de polarización del electrodo de acero API 5L X52 en AP en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del LIMDAE

N_{RE}	Ppm	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	-E (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI (%)
	0	286	242	558	166	1.94	0
	10	322	207	549	120	1.40	28
2500	25	171	81	434	29	0.33	83
	50	137	74	436	22	0.26	87
	75	158	81	435	24	0.28	85

	100	497	155	444	70	0.81	58
3000	0	306	244	547	173	2.01	0
	10	339	223	550	127	1.48	26
	25	130	80	435	24	0.29	86
	50	145	81	435	25	0.29	86
	75	135	106	431	28	0.33	84
	100	281	116	437	58	0.68	66
3500	0	344	194	597	209	2.43	0
	10	520	222	510	173	2.01	17
	25	129	84	440	26	0.31	87
	50	222	399	591	139	1.62	34
	75	219	290	551	128	1.49	39
	100	204	263	559	129	1.51	38
4000	0	208	259	558	130	1.52	0
	10	164	330	580	111	1.29	15
	25	226	235	517	99	1.15	24
	50	133	289	569	95	1.11	27
	75	179	245	548	107	1.25	18
	100	182	148	505	92	1.07	29

Los valores de eficiencia de inhibición (EI) fueron calculados usando la ecuación 11, donde

$$EI(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (11)$$

i_{corr}^0 y i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión para disoluciones sin y con IC, respectivamente.⁷⁰

En la Figura 12 y 13 se muestra como varía el porcentaje de eficiencia de inhibición (EI) a las concentraciones evaluadas del LIDTE y LIMDAE en AP respectivamente, en régimen laminar ($N_{RE} = 500, 1000, 1500, 2000$) y turbulento ($N_{RE} = 2500, 3000, 3500, 4000$). En la Figura 12 se observa que la eficiencia del IC es mayor en régimen laminar, debido a que el LIDTE se adsorbe sobre la superficie del acero de manera más uniforme, aunado a que los

esfuerzos de corte tangenciales a la superficie son menores, implicando que no haya un desprendimiento de los productos de corrosión y por lo tanto se forma una capa protectora adicional sobre el acero API 5L X52.

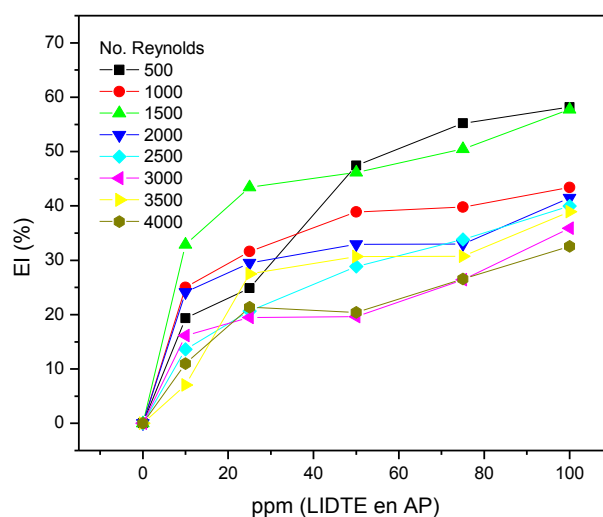


Figura 12. Eficiencia de inhibición del LIDTE en AP sobre el acero API 5L X52 a diferentes flujos

Para el caso del LIMDAE, en la Figura 13 se observa que en general la eficiencia del IC es mayor en régimen laminar; sin embargo, la EI se incrementa hasta la concentración de 50 ppm y a mayores concentraciones disminuye debido al efecto que tiene el inhibidor de corrosión en el medio corrosivo, provocando un desplazamiento del E_{corr} hacia valores más negativos, y a su vez genera que la superficie metálica tenga una carga parcialmente negativa, lo que impide la formación de incrustaciones de algunas sales que tienden a pasivar la superficie.

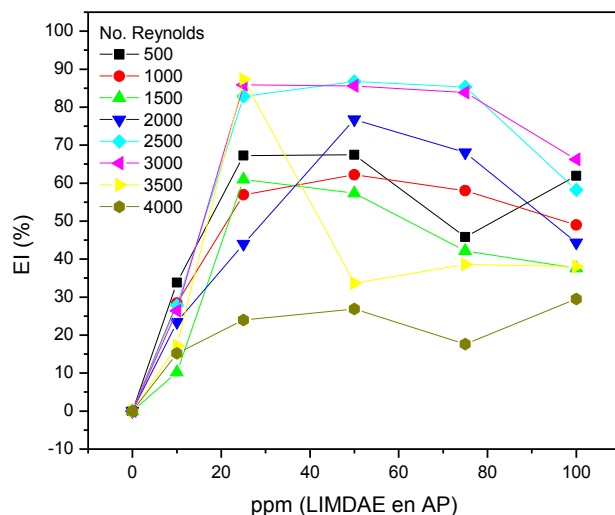


Figura 13. Eficiencia de inhibición del LIMDAE en AP sobre el acero API 5L X52 en diferentes flujos

En la Figura 14 y 15 se muestra la variación de la velocidad de corrosión con respecto al flujo laminar y turbulento a las concentraciones de 10-100 ppm del LIDTE y LIMDAE en AP respectivamente. En la Figura 14 se observa que la velocidad de corrosión es menor en régimen laminar e incrementa en función de las revoluciones por minuto en el eje del electrodo de disco rotatorio, consecuentemente genera turbulencia en el medio corrosivo. El incremento en la V_{corr} en función del número de Reynolds se debe a que se crea un vórtice en el fluido con mayores esfuerzos de corte sobre la superficie del acero, que permite que las especies presentes en AP, como son Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $CaCO_3$ y otras, se transporten por convección a la superficie del metal, permitiendo la interacción de éstas con el metal del ET. En régimen laminar hay una mayor resistencia a la transferencia de sustancias corrosivas del seno del fluido a la superficie del metal debido a que un flujo ordenado provoca que la capa límite sea gruesa, por lo que se requiere más tiempo para que las especies corrosivas lleguen a la superficie del metal, por el contrario, cuando la velocidad del fluido en contacto con el ET es mayor, la capa límite se hace más pequeña y el porcentaje de transferencia de masa aumenta. Aunado a que el régimen turbulento

promueve la remoción de la película que se forma con los productos de corrosión e incrustaciones, generándose así sitios activos nuevos en donde se llevan a cabo reiteradamente los procesos de oxidación y reducción.

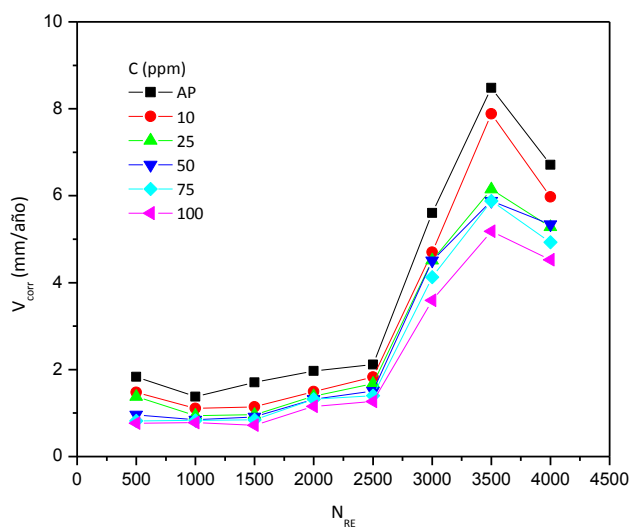


Figura 14. Variación de V_{corr} con respecto al tipo de flujo sobre el acero a diferentes concentraciones de LIDTE en AP

En la Figura 15 se observa que la velocidad de corrosión tiene fluctuaciones de aumento y descenso desordenado tanto en régimen laminar como turbulento. La V_{corr} es menor en presencia del LIMDAE, lográndose alcanzar la mayor eficiencia de inhibición entre 25-75 ppm de IC en AP.

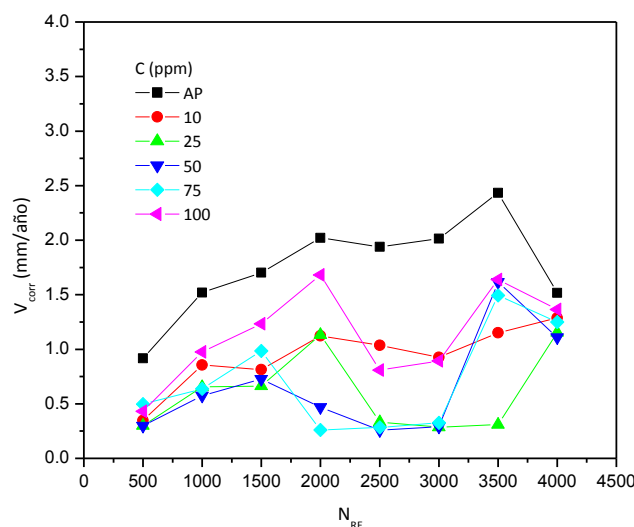


Figura 15. Variación de V_{corr} con respecto al tipo de flujo sobre la superficie del acero a diferentes concentraciones de LIMDAE en AP

3.3 Polarización potenciodinámica a campo bajo

En la Figura 16 (a-d), se muestran las gráficas de densidad de corriente (i_{corr}) como función del sobre potencial (η) para la superficie del electrodo de trabajo (acero API 5L X52) a flujo laminar ($N_{RE} = 500, 1000, 1500, 2000$ respectivamente) con diferentes concentraciones del LIDTE en AP. Las pendientes de las gráficas de la Figura 16 muestran un descenso en función del incremento de la concentración del LIDTE en el AP. La R_p es proporcional al inverso de la pendiente de la curva de densidad vs potencial de corriente, lo que significa que el aumento en el potencial provocado por un aumento en la concentración del LIDTE, se ve reflejado en una reducción de la velocidad de corrosión.

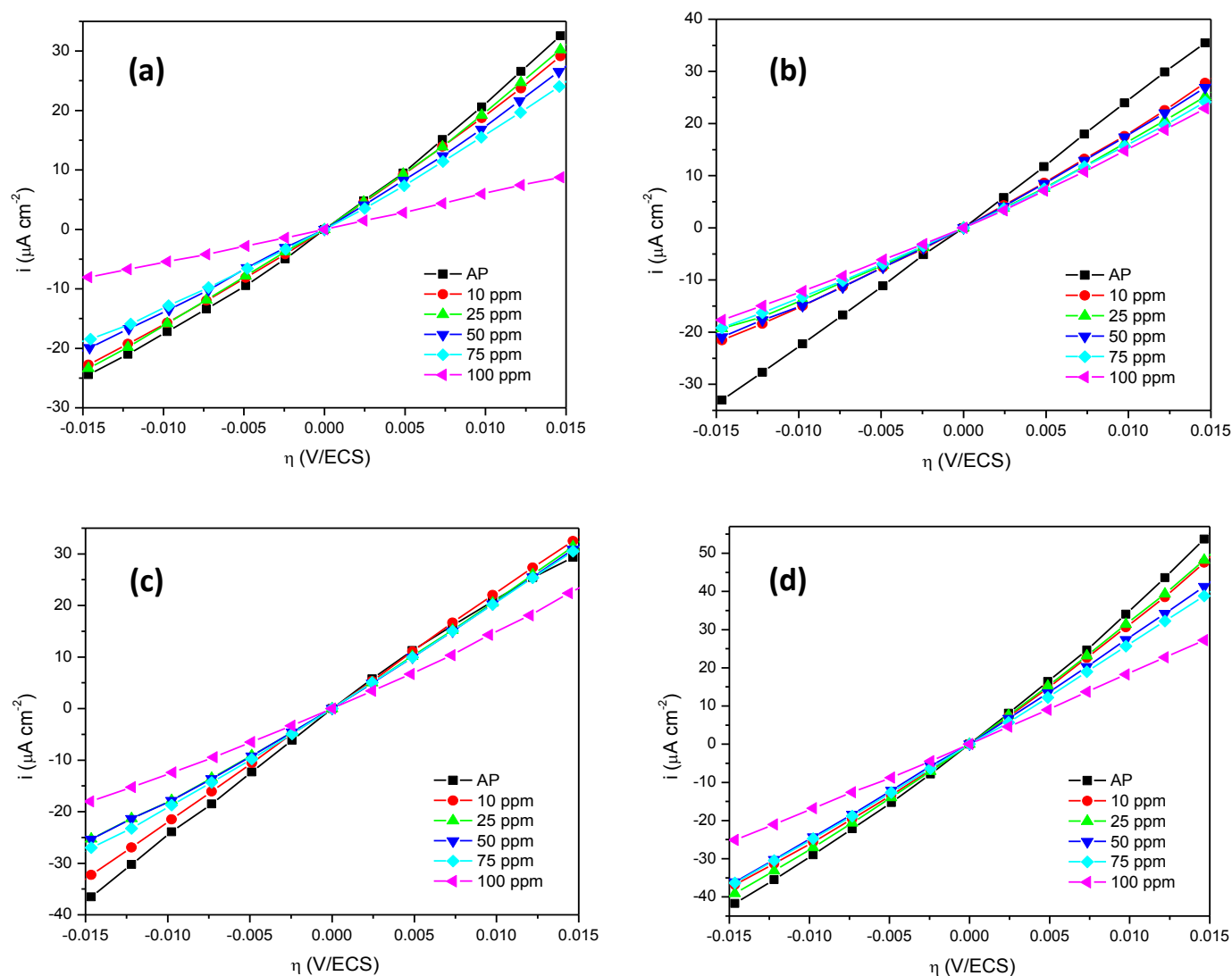


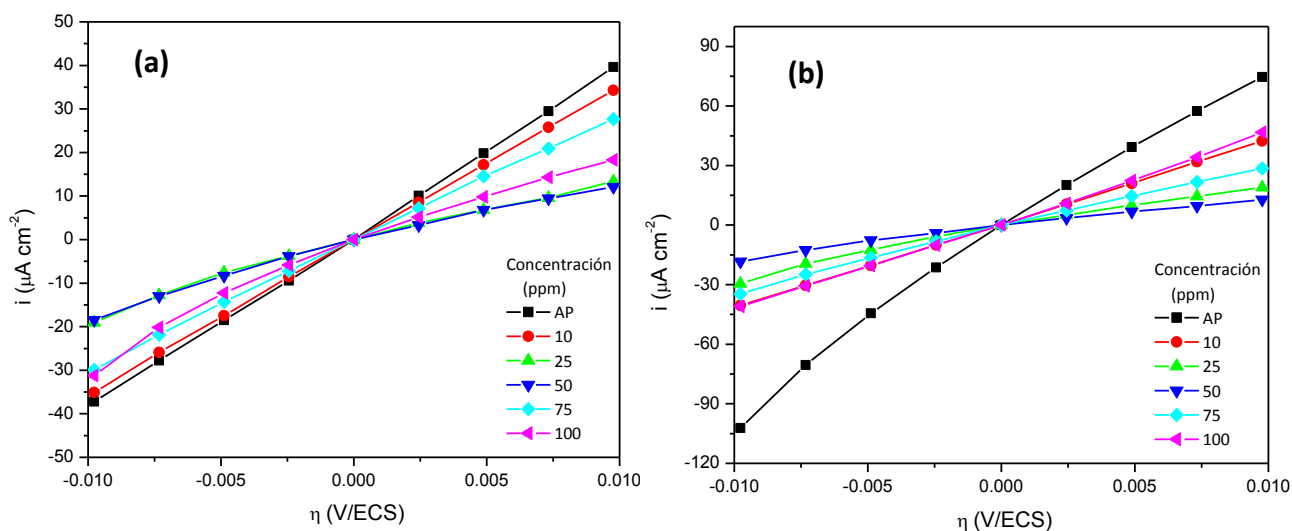
Figura 16. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LIDTE en AP con régimen laminar

En la Tabla 10 se observa que los valores de R_p aumentan en función del incremento en la concentración del LIDTE en el AP. La máxima eficiencia de inhibición se alcanza con la menor turbulencia, con un valor de 71 %. En general, los valores de R_p para cada medio evaluado disminuyen conforme aumenta el número de Reynolds.

Tabla 10. Eficiencia de Inhibición de la corrosión del acero en presencia de LIDTE por R_p

Concentración (ppm)	Número de Reynolds											
	500			1000			1500			2000		
	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	IE (%)	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	IE (%)	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	IE (%)	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	IE (%)
AP	508	628	0	427	623	0	440	632	0	305	631	0
10	562	610	10	594	623	28	453	617	3	345	613	11
25	546	611	7	651	620	34	513	613	14	334	620	9
50	628	623	19	607	618	30	518	610	15	378	602	19
75	682	624	26	673	617	37	507	611	13	390	597	22
100	1736	606	71	717	622	41	721	611	39	560	603	45

Sin embargo, para el caso del efecto del segundo LI, se observa que los valores de R_p aumentan hasta la concentración de 50 ppm de LIMDAE en el AP y después empiezan a disminuir, provocando que la eficiencia de inhibición disminuya (Figura 17).



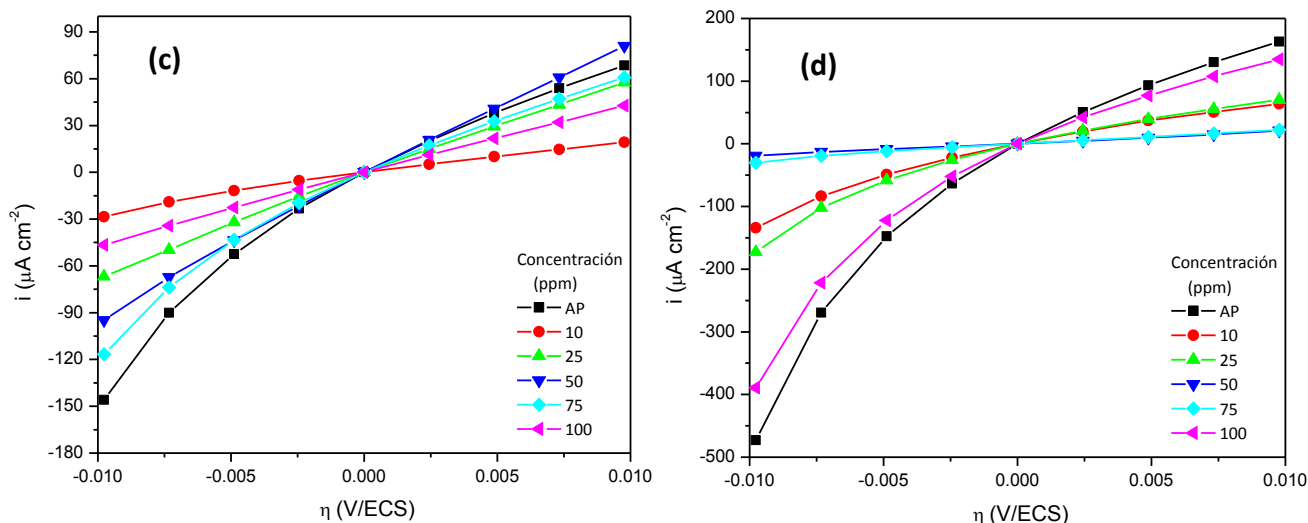


Figura 17. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LIMDAE en AP con régimen laminar

Tabla 11. Eficiencia de Inhibición de la corrosión del acero en presencia de LIDTE por R_p

Concentración (ppm)	Número de Reynolds											
	500			1000			1500			2000		
	R_p (Ohm cm ²)	$-E_{corr}$ (mV)	EI (%)	R_p (Ohm cm ²)	$-E_{corr}$ (mV)	EI (%)	R_p (Ohm cm ²)	$-E_{corr}$ (mV)	EI (%)	R_p (Ohm cm ²)	$-E_{corr}$ (mV)	EI (%)
AP	254	627	0	112	607	0	92	518	0	30	518	0
10	282	627	10	236	629	53	418	488	78	99	503	69
25	619	486	59	410	478	73	157	466	42	81	481	62
50	805	473	60	636	480	82	113	614	18	504	448	94
75	340	620	25	311	612	64	112	476	18	386	456	92
100	400	485	36	224	640	50	219	616	58	37	475	18

Las pendientes de las gráficas de la Figura 18 muestran el mismo comportamiento que en el régimen laminar, es decir, el valor del inverso de la pendiente aumenta conforme se incrementa la concentración del LIDTE en el AP y en consecuencia mejora la eficiencia de inhibición.

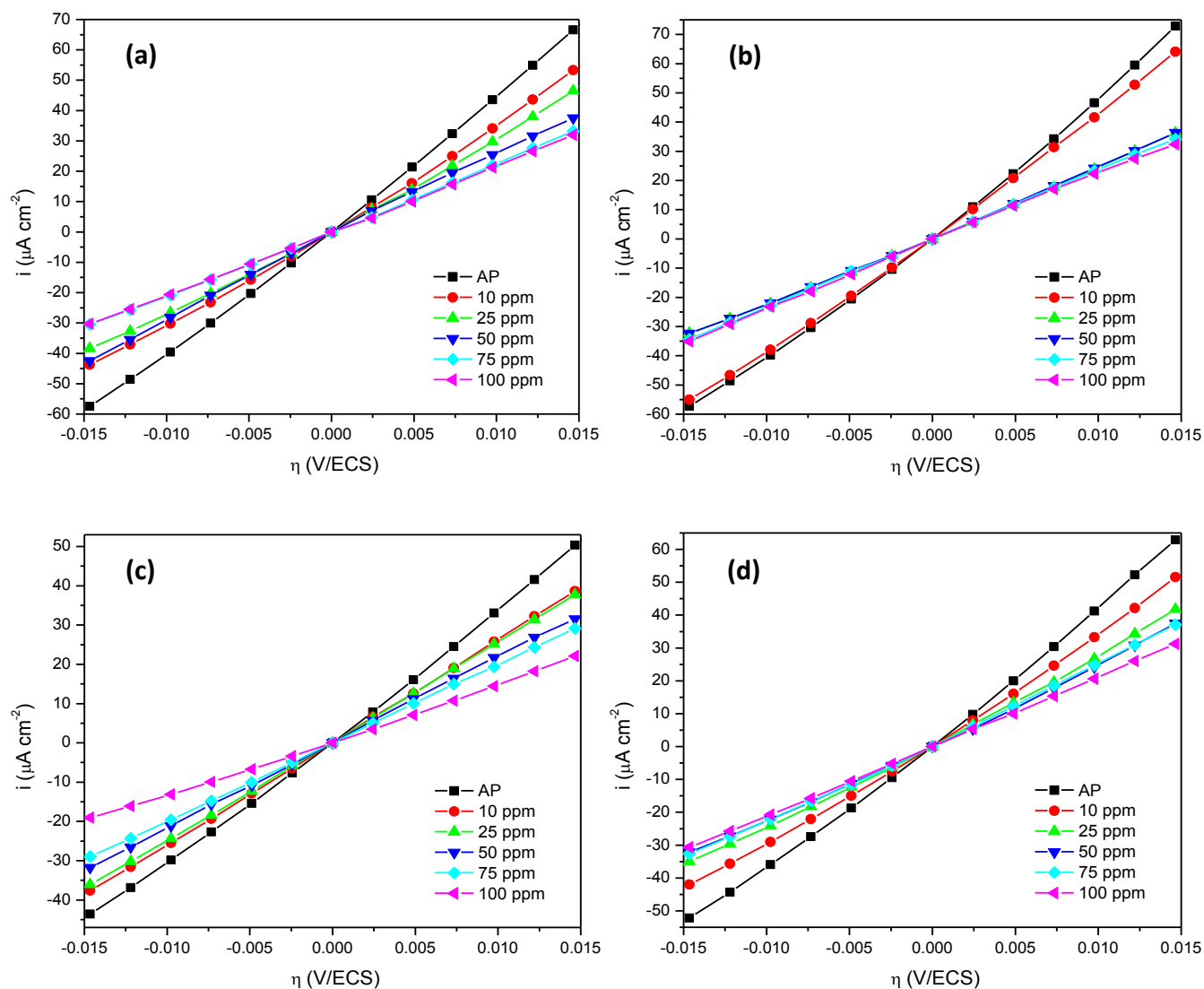


Figura 18. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones del LIDTE en AP en régimen turbulento

En la Tabla 12 se muestra el comportamiento de la R_p en régimen turbulento, en este caso se mantiene el comportamiento de descenso del valor de R_p conforme aumenta el número de Reynolds, esto significa que la velocidad de corrosión aumenta en función del incremento de la turbulencia en el medio corrosivo.

Tabla 12. Eficiencia de Inhibición de la corrosión del acero en presencia de LIDTE por R_p

Concentración (ppm)	Número de Reynolds											
	2500			3000			3500			4000		
	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	El (%)	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	El (%)	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	El (%)	R_p (Ohm cm^2)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	El (%)
AP	236	629	0	224	622	0	312	613	0	253	613	0
10	301	620	22	245	600	9	384	610	19	312	620	19
25	345	620	32	428	602	48	398	598	22	381	617	34
50	366	585	36	426	605	47	462	602	32	420	617	40
75	459	611	49	427	598	47	503	607	38	418	610	40
100	471	610	50	433	592	48	711	605	56	474	604	47

Por otro lado, las pendientes de las gráficas de la Figura 19 muestran un descenso en función del incremento de la concentración del LIMDAE en el AP, hasta la concentración de 50-75 ppm; la máxima El fue de 81 % a 2500 rpm y 75 ppm de IC en AP (Tabla 13).

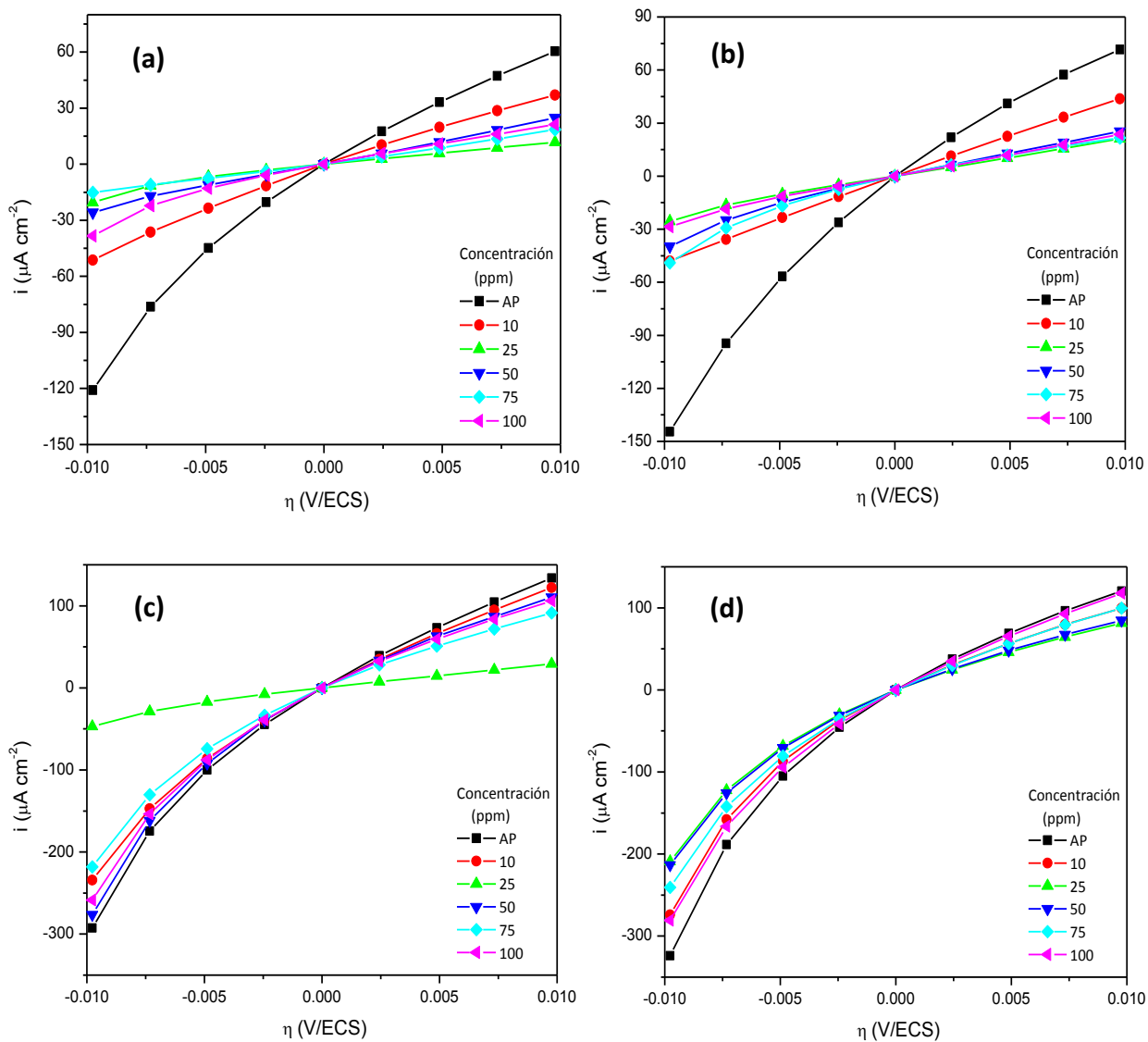


Figura 19. Gráficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LIMDAE en AP con régimen laminar

Tabla 13. Eficiencia de inhibición de corrosión de acero API 5L-X52 en presencia de LIMDAE por Rp

Concentración (ppm)	Número de Reynolds											
	2500			3000			3500			4000		
	Rp (Ohm cm ²)	-E _{corr} (mV)	EI (%)	Rp (Ohm cm ²)	-E _{corr} (mV)	EI (%)	Rp (Ohm cm ²)	-E _{corr} (mV)	EI (%)	Rp (Ohm cm ²)	-E _{corr} (mV)	EI (%)
AP	109	484	0	90	584	0	46	584	0	44	505	0
10	221	598	51	212	600	58	56	614	16	52	538	16
25	637	456	83	437	459	79	266	451	83	67	480	35
50	400	448	73	311	448	71	63	562	27	66	500	33
75	587	450	81	279	444	68	58	498	19	58	492	24
100	341	459	68	387	453	77	54	504	14	49	472	11

En general, se observa que conforme se aumenta la turbulencia en el medio agresivo decrecen los valores de Rp, esto significa que se incrementa la disolución de metal. A Reynolds de flujo laminar hay una mayor resistencia de la interfaz metal-solución debido a esto se pueden adsorber con mayor fuerza los productos de corrosión y/o incrustaciones, así como también el inhibidor de corrosión, los cuales en conjunto hacen que se bloquee la superficie metálica del intercambio iónico y en consecuencia se pasive la superficie para que se mitigue la corrosión. La Figura 20 y 21 muestran una dependencia del incremento de la EI con el aumento en la concentración de los IC en el AP. Sin embargo el empaquetamiento de las moléculas del IC son deficientes, lo cual evita la formación de una película IC completamente densa sobre el sustrato, posiblemente por efectos estéricos entre moléculas, por lo cual la máxima eficiencia de inhibición es del 71 % con el LIDTE y 94% con el LIMDAE.

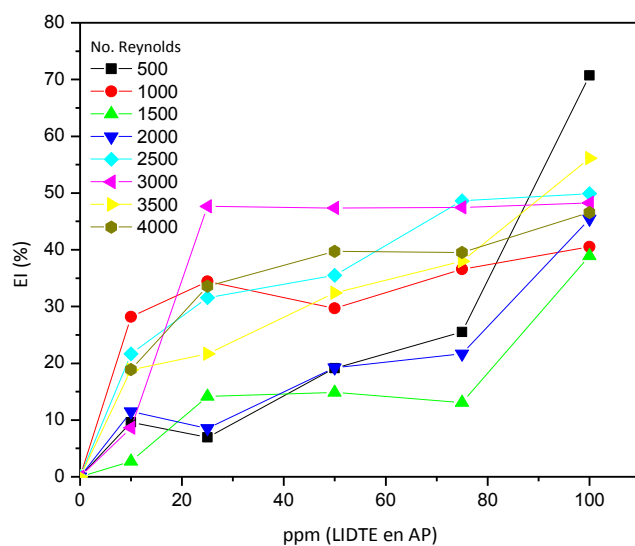


Figura 20. Eficiencia de Inhibición del LIDTE en la corrosión de la superficie del acero API 5L X52 por Rp

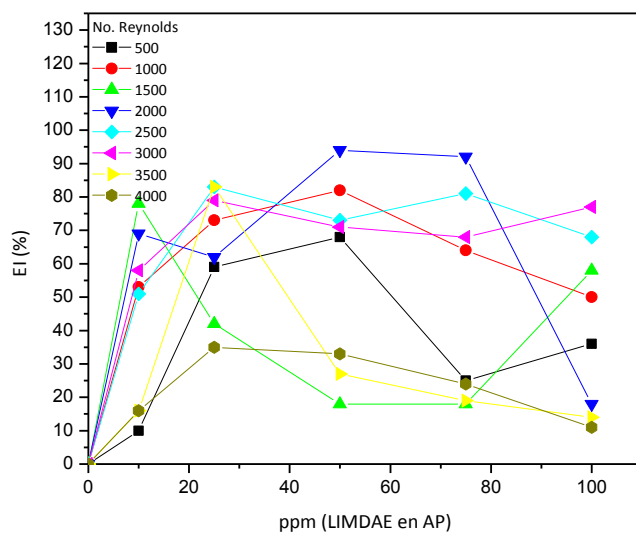


Figura 21. Eficiencia de Inhibición del LIMDAE en la corrosión de la superficie del acero API 5L X52 por Rp

Este comportamiento, de descenso de la eficiencia de inhibición a las concentraciones de 75 y 100 ppm de IC en AP puede dar paso a considerar que la estructura de la molécula juega un papel importante sobre la superficie del metal, donde a mayor concentración posiblemente las fuerzas de atracción-interacción cambian, debido a la carga propia de la molécula y de la superficie.⁷¹

3.4 Pérdida de peso

Se determinó la velocidad de corrosión en testigos cúbicos de acero API 5L X52 en AP con y sin inhibidores de corrosión evaluados, después de 30 días de inmersión a 22 ± 3 °C aproximadamente. Las muestras fueron pesadas antes y después de transcurrido el tiempo de inmersión, con el fin de determinar la pérdida de peso y a su vez la velocidad de corrosión con la siguiente expresión:

$$V_{corr} = \frac{KW}{ATD} \quad (12)$$

Donde V_{corr} es la velocidad de corrosión (mm/año), K es una constante con valor de 8.76×10^4 , W es la pérdida de peso (g), T es el tiempo que el metal estuvo expuesto al medio corrosivo (h), A es el área metálica expuesta (cm^2) y D es la densidad del metal (g/cm^3).⁷² En la Figura 22 se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión con las diferentes concentraciones de ICs evaluadas.

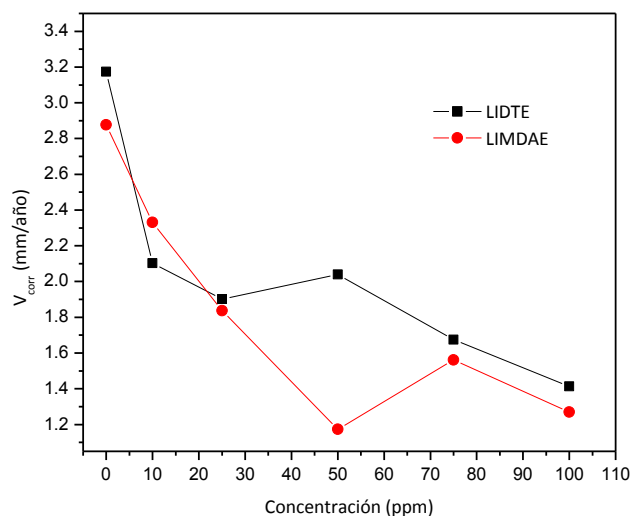


Figura 22. Velocidad de corrosión de los testigos cúbicos de acero API 5L X52 en presencia de los LIs evaluados

Para determinar la EI de ambos líquidos iónicos se utilizó la ecuación 13, donde V_{corr}^0 , es la velocidad de corrosión del medio sin inhibidor y V_{corr} es la velocidad de corrosión de los medios con las diferentes concentraciones de LIDTE y LIMDAE.⁷³

$$EI = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}}{V_{corr}^0} \quad (13)$$

En la Tabla 14 se observa que en estado estacionario, la eficiencia de inhibición de ambos líquidos iónicos aumenta en función del incremento de la concentración del IC en el medio corrosivo.

Tabla 14. Eficiencia de inhibición de LIDTE y LIMDAE como IC en los testigos cúbicos de acero API 5L X52

Inhibidor de corrosión	Concentración (ppm)	Pérdida de peso (g)	Área (cm ²)	V _{corr} (mm/año)	EI (%)
LIDTE	AP	0.072	0.352	3.174	0
	10	0.077	0.569	2.102	34
	25	0.071	0.579	1.902	40
	50	0.075	0.571	2.039	36
	75	0.074	0.686	1.674	47
	100	0.048	0.527	1.413	56
LIMDAE	AP	0.051	0.275	2.876	0
	10	0.041	0.273	2.331	19
	25	0.035	0.296	1.837	36
	50	0.023	0.304	1.174	59
	75	0.033	0.328	1.561	46
	100	0.024	0.293	1.270	56

3.5 Isotermas de adsorción

Para describir el comportamiento del IC, se partió de la suposición de que la corrosión en las partes cubiertas por el LIDTE y LIMDAE es igual a cero, por lo que, la corrosión tiene lugar únicamente en las partes descubiertas de la superficie; es decir, la EI del IC se debe al efecto del bloqueo de los sitios activos por las moléculas de los IC adsorbidas en el ET, por lo que se asume una relación directa entre la superficie cubierta y la EI de los líquidos iónicos de acuerdo a la ecuación 14.⁷⁴

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (14)$$

Se evaluó el comportamiento de adsorción del LIDTE y LIMDAE en el ET con la isoterma de Langmuir, Temkin, Flory-Huggins y Freundlinch (ecuación 15-18), utilizando las siguientes expresiones.⁷⁵⁻⁸⁰

$$\theta = \frac{K_{ads}C_{inh}}{1 + K_{ads}C_{inh}} \quad (15)$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \quad (16)$$

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log(K) + x^* \log(1-\theta) \quad (17)$$

$$\theta = C_{inh}K_{ads} \quad (18)$$

Con el fin de hacer un estudio comparativo entre las ecuaciones que describen cada una de las anteriores isothermas, se hicieron los arreglos matemáticos que permitieron linealizar las expresiones para elegir aquella isoterma que, para la mayoría de los casos, tuviera el mejor coeficiente de correlación. Se encontró que la isoterma de Langmuir arroja la mejor descripción del comportamiento de la adsorción del LIDTE y LIMDAE en el acero API 5L X52. El grado de superficie cubierta para las diferentes concentraciones de LIDTE y LIMDAE fue estimado con los resultados de la eficiencia de inhibición de la polarización de Tafel, que se muestran en las Tabla 6-9.

Al linealizar la ecuación 15, se llega a la expresión mostrada en la ecuación 19, donde C_{inh} es la concentración del inhibidor, K_{ads} es la constante de adsorción en el equilibrio y θ es la superficie cubierta. La constante de adsorción se obtiene con el valor del inverso de la ordenada en el origen, al graficar C_{inh}/θ vs C_{inh} y ajustar los datos reales a una línea recta. En todos los flujos evaluados se obtuvo un coeficiente de correlación cercano a 1 (Tabla

15), lo que nos indica que el comportamiento de adsorción puede ser perfectamente descrito con la isoterma de Langmuir.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (19)$$

La energía libre de adsorción estándar ($-\Delta G^{\circ}_{ads}$) puede ser estimada con la siguiente ecuación:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (20)$$

Donde el 55.5 es la concentración molar de agua en disolución y expresa el número de moléculas de agua desplazada, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta, 295.15 K.⁸¹ En la Figura 23 y 24 se observa el ajuste de los datos de C/θ vs C a la isoterma de Langmuir, se describe el comportamiento de adsorción del LIDTE y LIMDAE respectivamente.

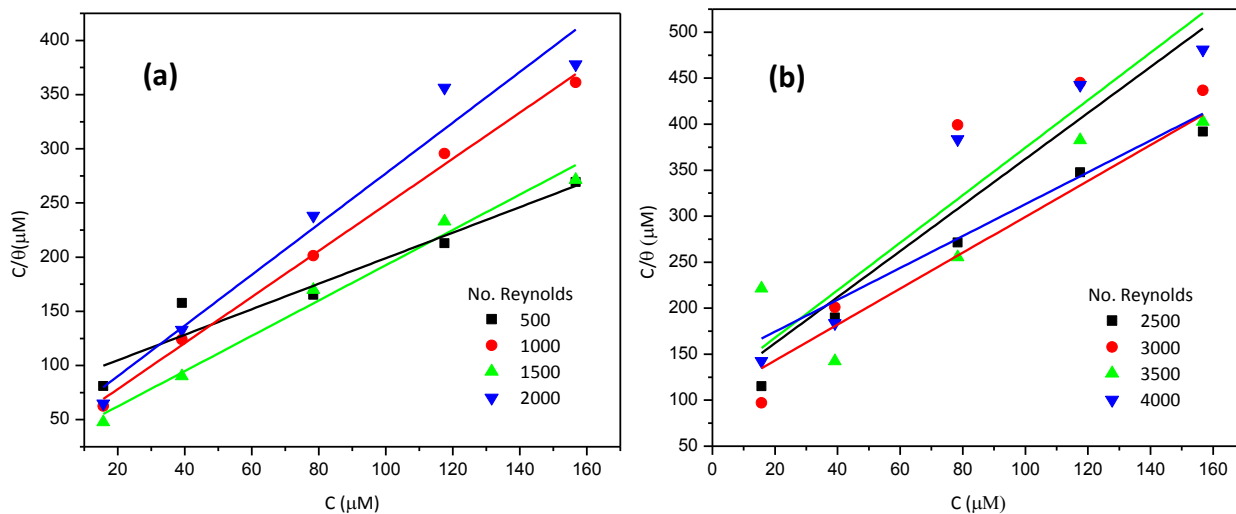


Figura 23. Ajuste del comportamiento de adsorción del LIDTE en el metal, descrito a través de la isoterma de Langmuir, en régimen laminar (a) y turbulento (b)

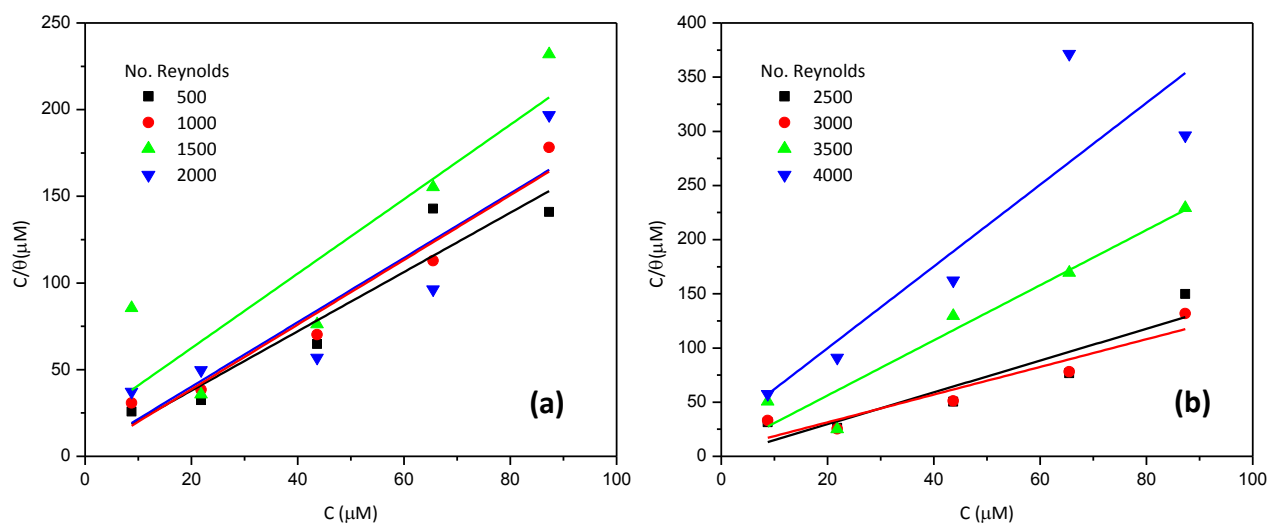


Figura 24. Ajuste del comportamiento de adsorción del LIMDAE en el metal descrito a través de la isoterma de Langmuir, en régimen laminar (a) y turbulento (b)

Los valores de K_{ads} obtenidos revelan que las moléculas del LIDTE y LIMDAE tiene una fuerte posibilidad de adsorberse sobre la superficie del acero. Se ha reportado que los valores de ΔG°_{ads} de -20 KJ/mol o menores indican una adsorción física, mientras que valores más negativos que -40 KJ/mol incluyen compartir o transferir electrones de la molécula del LIDTE a la superficie del metal, provocándose una adsorción química.

Tabla 15. Valores de la energía libre de adsorción estándar para la adsorción de los LIs evaluados sobre el acero API 5L X52

Régimen	Inhibidor de corrosión	N_{RE}	R^2	$K_{ads} (Kmol^{-1})$	$-\Delta G^{\circ}_{ads} (KJ-mol^{-1})$
Laminar	LIDTE	500	0.9286	12.30	32.96
		1000	0.9963	28.04	34.98
		1500	0.9845	33.72	35.44
		2000	0.9619	23.09	34.51
	LIMDAE	500	0.9087	269.03	40.53
		1000	0.9558	740.57	43.02
		1500	0.7825	51.37	36.47
		2000	0.8281	333.54	41.06
Turbulento	LIDTE	2500	0.9766	9.60	32.35
		3000	0.825	8.93	32.18
		3500	0.8093	7.15	31.63
		4000	0.9198	8.60	32.08
	LIMDAE	2500	0.8607	3047.85	46.49
		3000	0.8950	169.96	39.40
		3500	0.9292	189.03	39.66
		4000	0.8017	41.09	35.92

El valor calculado de ΔG°_{ads} en cada uno de los flujos evaluados, para el LIDTE, oscila entre los -30 y -40 KJ/mol, lo que indica que el IC se adsorbe a la superficie del acero por medio de adsorción física espontánea. Sin embargo, para el caso del LIMDAE algunos valores son

menores a -40 KJ/mol, por lo que el IC se fija sobre la superficie por medio de una combinación entre adsorción física y química.

3.6 Microscopía electrónica de barrido

Para cuantificar el daño superficial del acero se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersa (EDS) de los testigos metálicos. Las imágenes resultantes del análisis MEB se realizaron con un grado de amplificación de 75X y 1000X, que permiten visualizar las superficies metálicas después de estar expuestas a medio corrosivo sin y con la presencia de LIDTE y LIMDAE por un período de 60. En la figura 25 (a) se observa la superficie del acero atacada por el agua de producción diluida (AP), sin la presencia de inhibidor, la cual presenta sobre la superficie un daño por corrosión de tipo localizada, formada principalmente por óxidos de hierro e incrustaciones distribuidas por casi toda la superficie del testigo, al hacer una amplificación en la zona indicada con “X”, Figura 25 (b), se puede observar el depósito de productos de corrosión e incrustaciones.

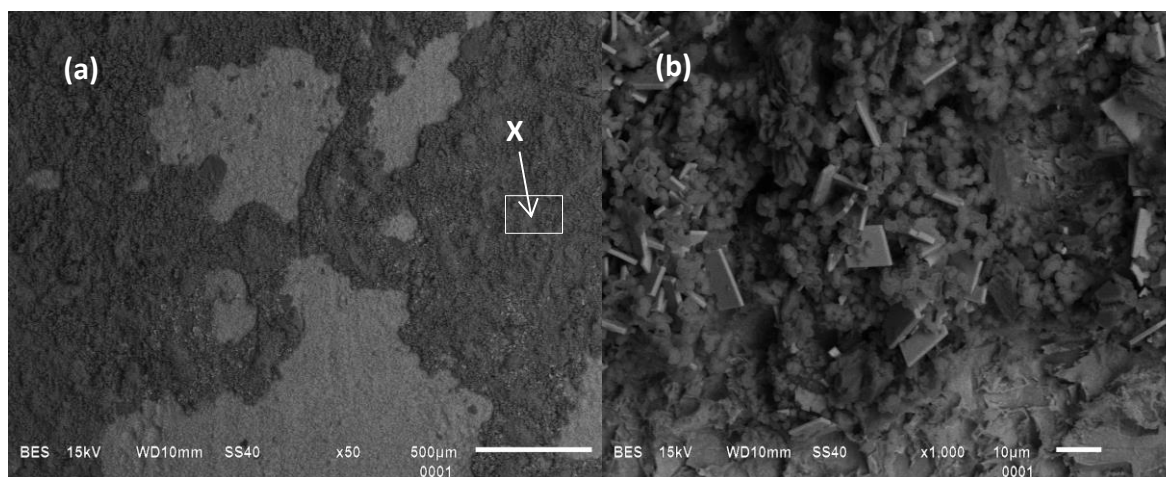


Figura 25. Análisis de MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de 60 días de inmersión en AP

La figura 26 corresponde al análisis EDS de la figura 16 (b), se observan las señales características del acero (Fe, Mn, Si), además de la señal principalmente de O y en menor intensidad Ca, S, Ba, Cu y C. El análisis cuantitativo reportó el 20.77% en peso de O, muy por encima de los demás elementos encontrados, esto es debido a la formación de óxidos de hierro y otros productos de corrosión como goetita e hidróxidos de hierro. Además, las señales de Ca, C y O nos confirman la presencia de incrustaciones de carbonato de calcio, que según el análisis composicional del AP se encuentran en gran cantidad en el AP, además de otras posibles sales, como son FeCl_2 y FeSO_4 .

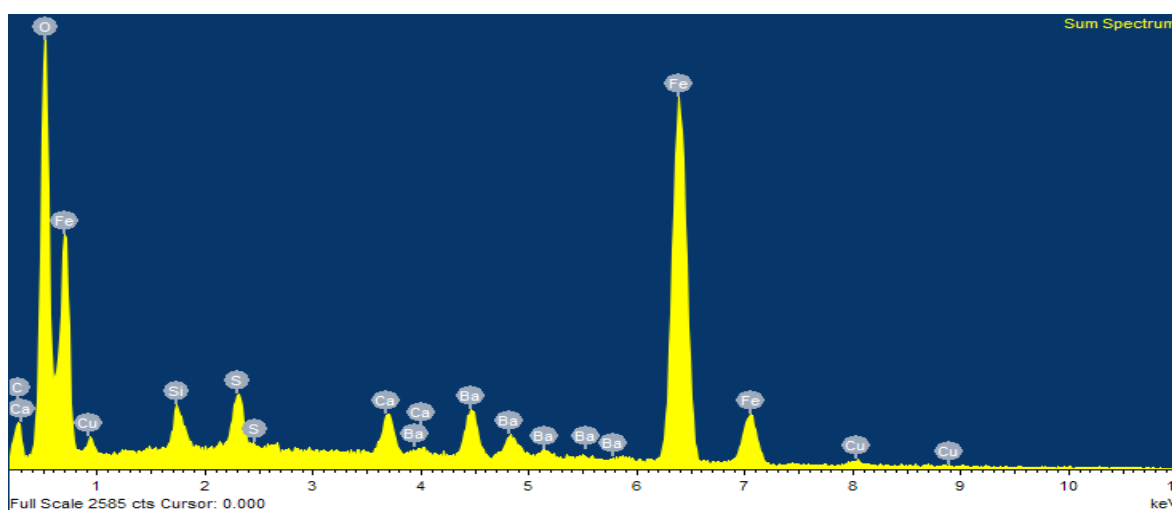


Figura 26. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP

En la Figura 27 (a) se observa la micrografía 50 X del acero en AP, en presencia de 10 ppm LIDTE, donde se aprecia una mayor cantidad de zonas sin daño por corrosión y la formación de cúmulos que pueden ser regiones anódicas. La disminución en la formación de óxidos e incrustaciones indica que la superficie efectivamente fue protegida por el LIDTE. Se puede establecer que las zonas “X” fueron sitios activos donde se presentó la disolución del acero. La presencia de pequeñas zonas con cúmulos, indica que la zona anódica fue ocupada por una pequeña parte de la superficie del metal, por lo que la disolución metálica aumentó en esas zonas provocando corrosión por picadura.³

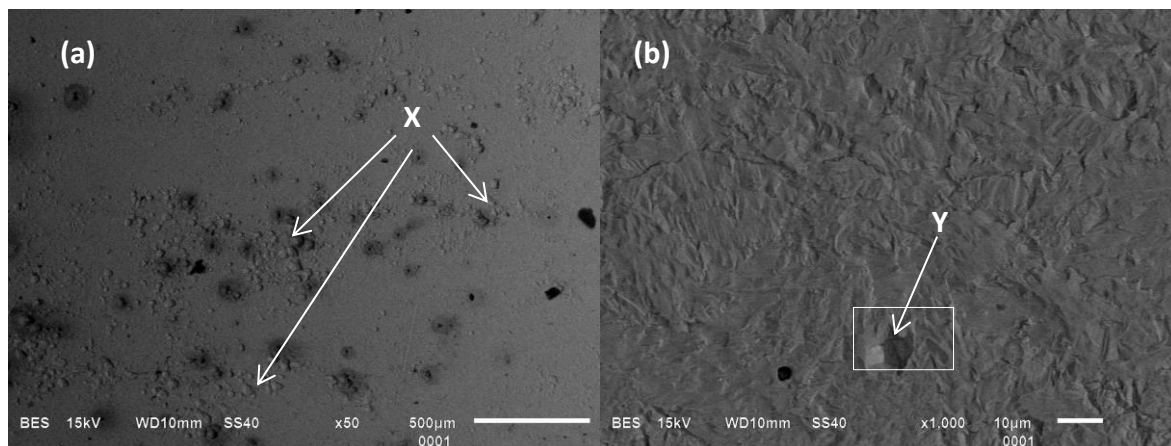


Figura 27. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en AP, en presencia de 10 ppm de LIDTE

La figura 28 corresponde al análisis EDS de la figura 27 (b), zona “Y”, donde se observan la señales características del acero (Fe, Mn, Si), además de la señal principalmente de C y en menor intensidad O, Ni y Cr. El análisis cuantitativo reportó el 11.82% en peso de C, seguido de 8.24 % de O, donde se observa que hay una marcada disminución de los óxidos presentes en la superficie, y este aumento en la concentración de C se puede deber a la formación de incrustaciones, que pueden ayudar a pasivar la superficie o a la adsorción del IC, que disminuyen significativamente la corrosión.

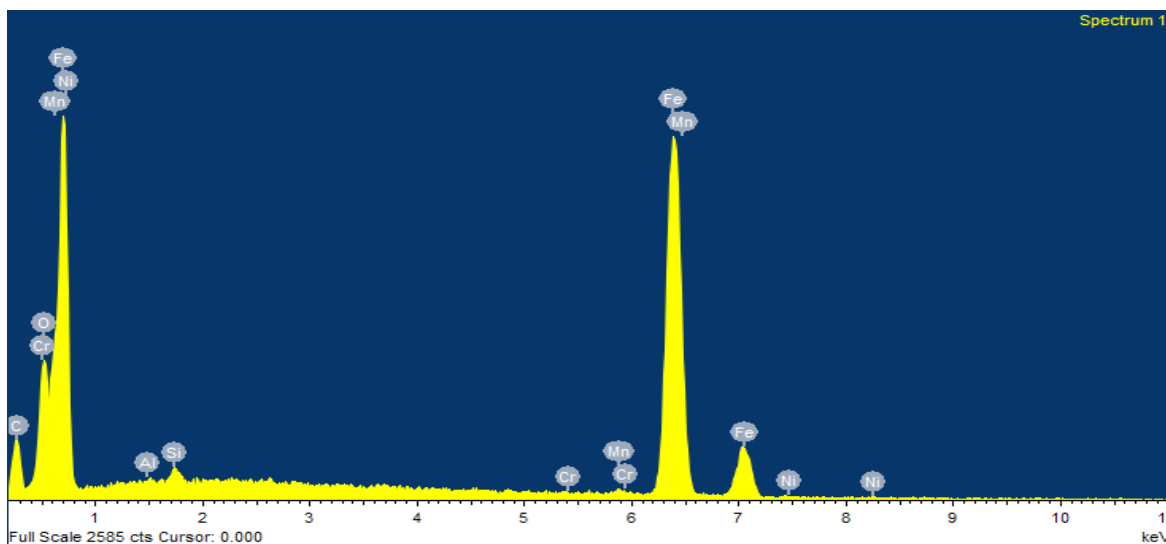


Figura 28. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 10 ppm de LIDTE

En la Figura 29 (a-c), se observa la micrografía del acero en el medio corrosivo en presencia de 100 ppm de LIDTE en AP, se aprecia una mayor cantidad de zonas sin daño por corrosión, en comparación con el testigo inmerso en AP sin IC. La Figura 20 (b), es una ampliación de la zona “X”, se observa una capa formada por productos de corrosión, con grietas distribuidas en ésta, que permiten que las especies corrosivas sigan transportándose hasta el metal que aún no esté dañado, provocando que los procesos involucrados con la corrosión no se detengan por completo. Esta capa permite la disminución de la V_{corr} del metal.

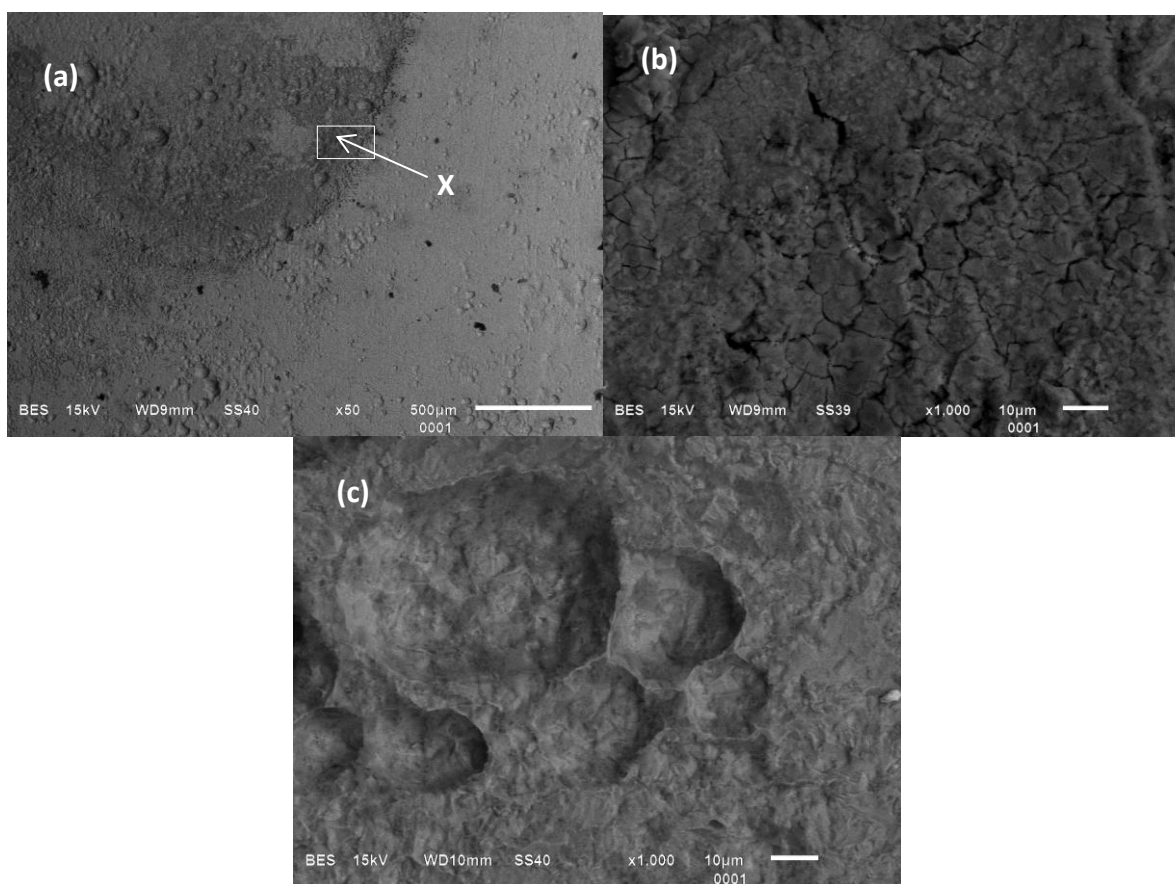


Figura 29. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIDTE

La figura 30 corresponde al análisis del área de la figura 29 (c), se observan la señales correspondientes al acero (Fe, Mn, Si), además de la señal de O, Cl, Ca, S, Ba, Cu y C. El análisis cuantitativo reportó que el 12.66% en peso de C y 6.79 % de O. Estos porcentajes indican que se disminuyó la cantidad de óxidos formados y que hay una disminución en la velocidad de corrosión debido al bloqueo de los sitios activos de la superficie metálica por el LIDTE, y la presencia de incrustaciones, tal afirmación se confirma con las pruebas electroquímicas, los cuales indican que en algunos casos aproximadamente el 70 % de la superficie expuesta logra protegerse por acción del IC, productos de corrosión e incrustaciones.

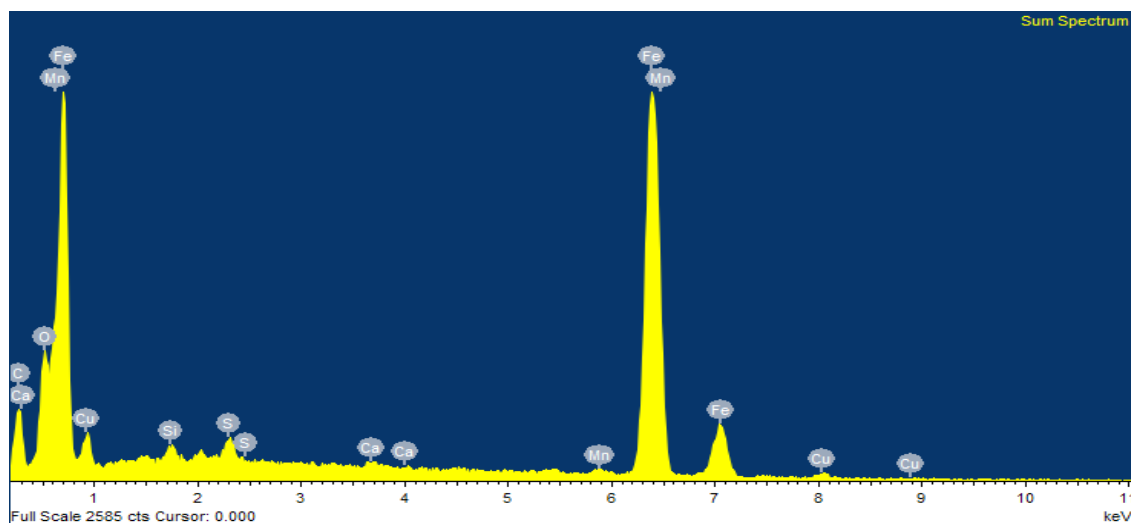


Figura 30. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIDTE

En la Figura 31 (a) se observa la micrografía 50 X del acero en AP, en presencia de 10 ppm LIMDAE, donde se aprecia una mayor cantidad de zonas sin daño aparente por corrosión, la Figura 31 (b) es una ampliación de la zona “X”, donde se puede observar la presencia de incrustaciones de sales en la zona “Y”, así como capas que pueden ser zonas anódicas en las zonas “W”.

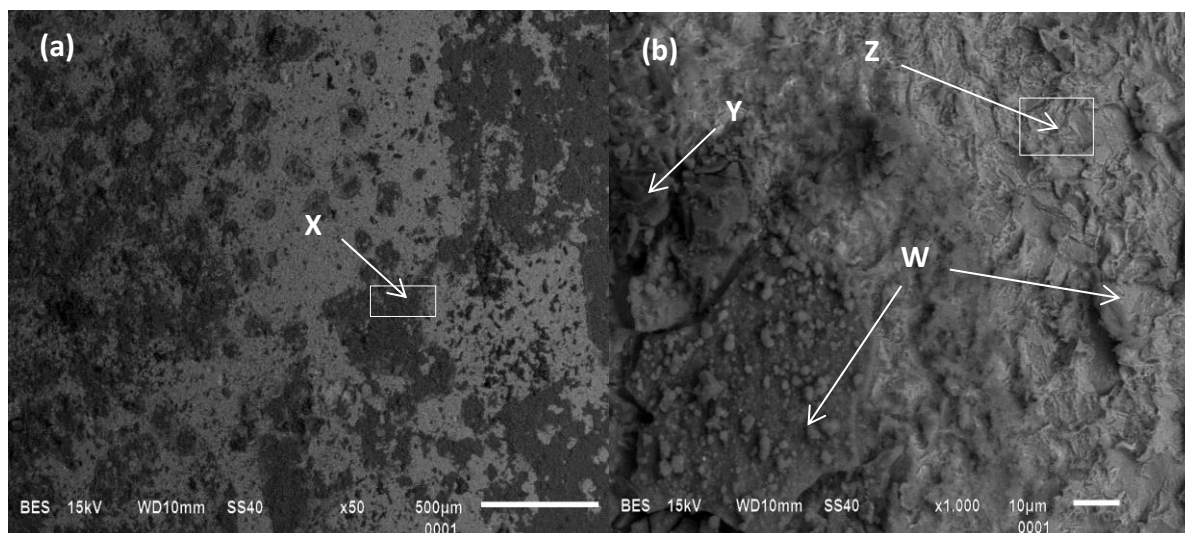


Figura 31. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en presencia de 10 ppm de LIMDAE

La figura 32 corresponde al análisis EDS de la figura 31 (b), zona “Z”, donde se observan las señales del acero (Fe, Mn, Si), además de la señal principalmente de C y en menor intensidad O, Ca y Cu. El análisis cuantitativo reportó el 6.56 % en peso de C, seguido de 4.90 % de O, donde se observa que hay una marcada disminución de los óxidos presentes en la superficie, y este aumento en la concentración de C se puede deber a la formación de incrustaciones, que pueden ayudar a pasivar la superficie o a la adsorción del LIMDAE, que en conjunto disminuyen significativamente la corrosión del metal.

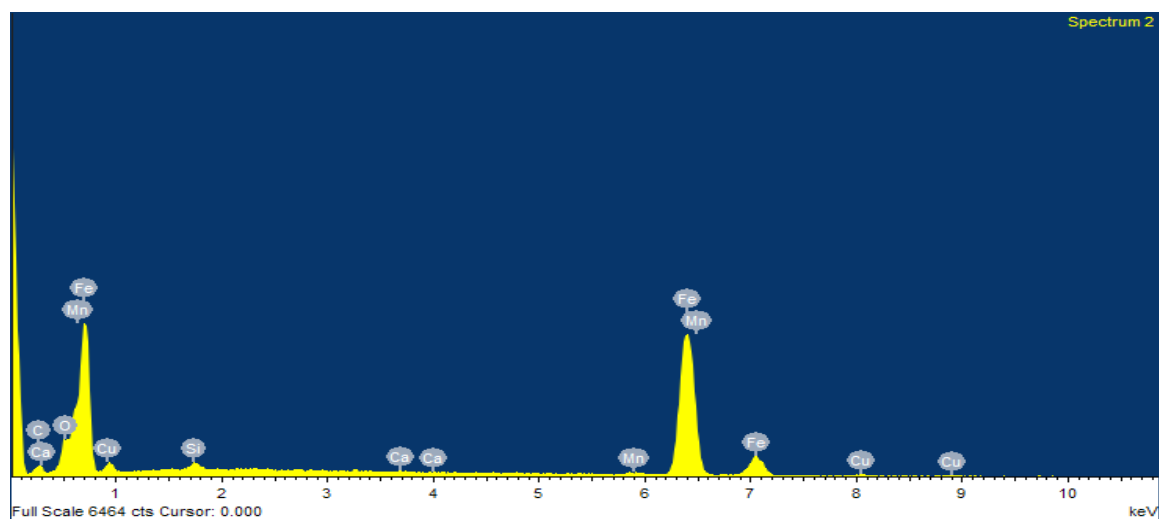


Figura 32. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 10 ppm de LIMDAE

En la Figura 33 (a-b) se observa la micrografía del acero, después de estar expuesto al medio corrosivo con 100 ppm de LIMDAE, donde se aprecia una mayor cantidad de zonas sin daño por corrosión, en comparación a la micrografía sin IC. Al ampliar la zona “X”, Figura 33 (a), se observa una densa capa de productos de corrosión y algunas incrustaciones de sales.

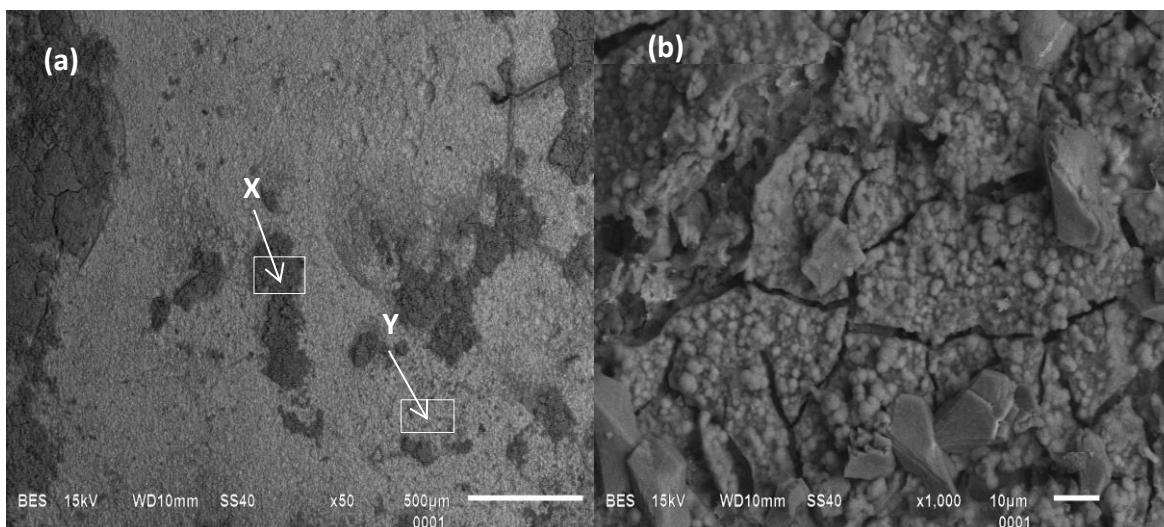


Figura 33. Análisis por MEB de la superficie del acero API 5L X52 después de dos 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIMDAE

La figura 34 corresponde al análisis del área “Y” de la figura 33 (a), se observan la señales características del acero (Fe, Mn y Si), además de la señal de O, Ca, Al y C. El análisis cuantitativo reportó que el 8.60 % en peso de C y 7.24 % de O, lo que indica que hay algunas zonas que se encuentran casi libre de óxidos.

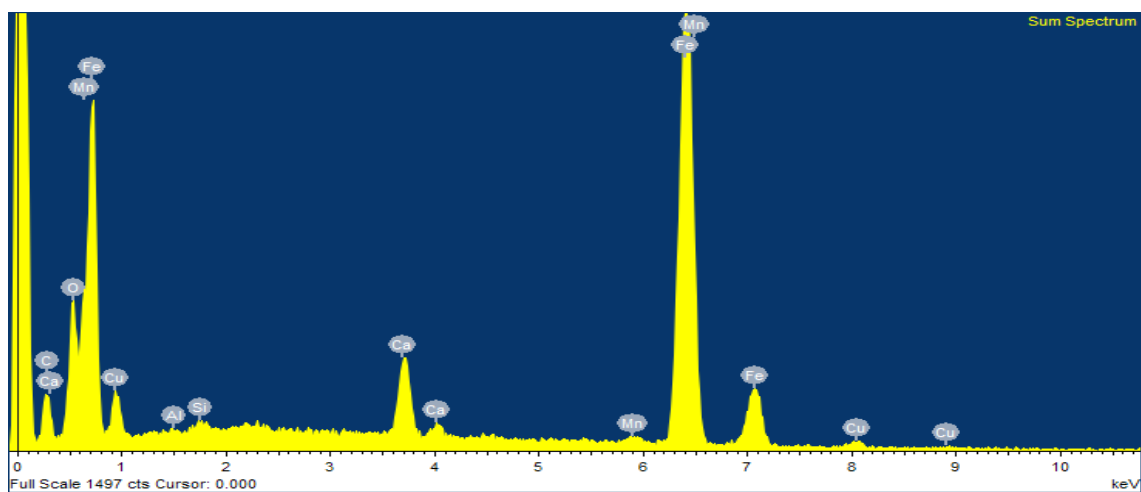


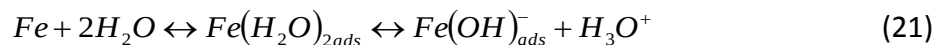
Figura 34. Análisis EDS de la superficie del acero API 5L X-52 después de 60 días de inmersión en AP, en presencia de 100 ppm de LIMDAE

3.7 Mecanismo de corrosión en presencia y ausencia de los inhibidores de corrosión evaluados

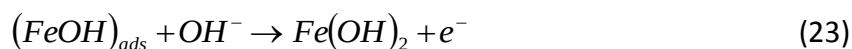
La diferencia de potencial en el metal, provocada por las diferentes zonas energéticas, promueve la aparición de regiones anódicas y catódicas de forma espontánea en la superficie del acero, donde simultáneamente se llevan a cabo reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.

3.7.1 Reacciones de oxidación del acero en AP

Las reacciones de oxidación, en los sitios anódicos, propician la disolución del hierro a causa de la pérdida de electrones en diversas reacciones electroquímicas. En principio la adsorción de las moléculas de agua en la superficie del ET permite la disociación del agua, fomentando la adsorción del OH^- sobre el hierro, de acuerdo a la reacción 21.

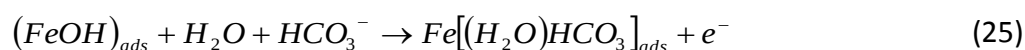


De acuerdo a Valcarse⁸² y colaboradores el proceso de adsorción de los iones OH^- da lugar a las reacciones 22-24. El $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}^-$ es inestable y puede reaccionar reiteradamente con iones hidroxilo hasta formar oxihidróxidos de hierro, los cuales tienden a formar una capa sobre la superficie del ET que posee alta porosidad, por lo que paulatinamente se desprenderá de la superficie, permitiendo la interacción de metal con iones en el medio corrosivo.

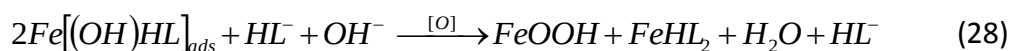




La adsorción de las moléculas del agua sobre sitios activos del metal, provoca la disociación del agua, adsorción de los iones hidroxilo y liberación de los iones hidronio (ecuación 21). El $Fe(OH)_{ads}^-$ producido puede reaccionar con los bicarbonatos presentes en el AP, formando bicarbonatos de hierro hidratados, que producen carbonato de hierro (ecuación 25-26).



Sin embargo, el agua, oxígeno y bicarbonatos presentes en el AP no son los únicos responsables del proceso de oxidación del acero API 5L X52, el agua de producción contiene además una gran cantidad de iones corrosivos; el análisis composicional del AP nos indica un contenido de halogenuros (HL), entre los que se encuentran iones Cl^- y en pequeñas cantidades Br^- , las reacciones de disolución de hierro provocadas por HL se presentan en las siguientes ecuaciones:

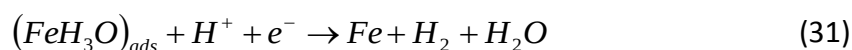
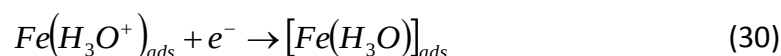


En presencia de oxígeno, las posibles fases formadas son lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH); sin embargo, la goetita no puede servir como barrera eficiente entre el medio agresivo y la superficie metálica, mitigando el proceso de corrosión. Además, la composición química del agua indica que la cantidad de los iones de cloruro es

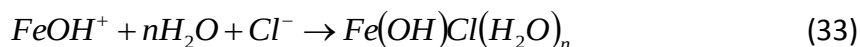
mayoritaria, lo que significa que las reacciones de corrosión descritas por las ecuaciones 27 y 28 son predominantes para este medio.

3.7.2 Reacciones catódicas del acero en AP

Los electrones resultantes de la disolución del hierro circulan por el interior del metal hasta la región catódica. Los procesos ocurridos en esta zona son promovidos principalmente por la adsorción de iones hidronio y la evolución de hidrógeno gaseoso, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



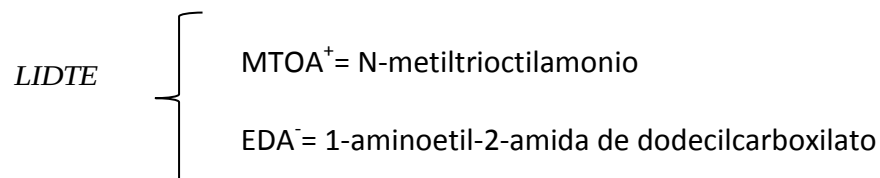
El catión hidróxido de hierro, formado a partir del ion hidronio adsorbido en la superficie metálica (ecuación 32), puede reaccionar con los cloruros presentes en la solución, dando lugar a la formación de productos de corrosión complejos de tipo “Green Rust” (ecuaciones 33).



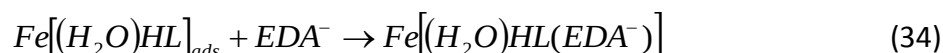
3.7.3 Proceso de inhibición de la corrosión por medio de la adsorción del LIDTE

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas el LIDTE es un inhibidor de corrosión mixto. En los sitios anódicos el mecanismo de inhibición se centrará

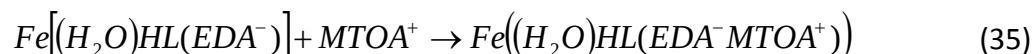
en el bloqueo de la disolución del hierro y en las zonas catódicas, de la evolución del hidrógeno. La parte catiónica y aniónica del LIDTE se representan de la siguiente manera:



De acuerdo a la información obtenida de las isothermas de adsorción para el LIDTE, el mecanismo de inhibición puede ser expresado mediante una adsorción física a través de fuerzas de Van der Waals. En las zonas anódicas, las reacciones de oxidación originan la disolución del hierro a causa de la presencia de aniones en el medio corrosivo, entonces el inhibidor de corrosión deberá centrar su acción en el bloqueo de estas reacciones, ya sea interactuando con los productos de corrosión, con los aniones adsorbidos en el metal o directamente con la superficie metálica. En principio, suponiendo que el anión se adsorbe sobre los productos de corrosión, la reacción resultante es la siguiente:

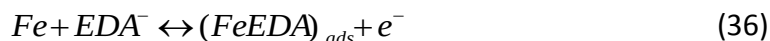


La adsorción de los aniones presentes en el AP en la superficie del ET provoca un exceso de cargas negativas en el ET, lo que favorece la adsorción espontánea de los cationes $MTOA^+$, evitando que se complete el proceso de disolución del metal.

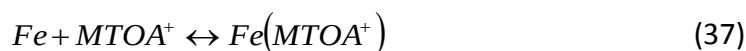


Y finalmente, el LIDTE puede adsorberse en los sitios anódicos a través de la interacción directa entre la superficie de metal y los aniones de IC (ecuación 36), compitiendo con las moléculas del agua, bicarbonatos y cloruros; el volumen y densidad de carga de la molécula de IC, son factores importantes que permiten incrementar significativamente la

probabilidad de que estos aniones ocupen sitios activos en la superficie metálica, desplazando moléculas de agua, mismas que promueven la corrosión.

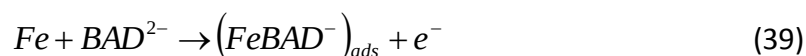


En las zonas catódicas, los procesos de reducción son promovidos principalmente por la adsorción de iones hidronio y la evolución de hidrógeno gaseoso. El tamaño y densidad de carga ayudan a que el $MTOA^+$ pueda adsorberse a través de la interacción directa entre la superficie de metal, donde estos cationes estarán compitiendo con los iones hidronio por ocupar parte de la superficie expuesta al medio corrosivo.



La estructura molecular asociada al tamaño del LIDTE es grande en comparación con iones de hidronio de presentes en el AP, además el $MTOA^+$ tiene grupos alquílicos que incrementan su naturaleza hidrofóbica, permitiendo un rechazo por el medio y una tendencia a aproximarse a la interfaz metal-medio acuoso, aunado a que tiene una deficiencia de electrones, lo que la hace capaz de aceptar los electrones de la superficie metálica y así bloquear las reacciones de reducción, el anión tiene una amina primaria que puede donar su par de electrones, enlazándose así a la superficie del metal. Sumado a lo anterior, en el medio corrosivo, el anión del líquido iónico puede presentar una tautomería amida-imida provocada por las condiciones del medio, que permitirá una interacción de los iones Na^+ con la imida, como se observa en la Figura 37. En teoría, el LIDTE tiene una mayor probabilidad de adsorberse sobre la superficie metálica y como consecuencia disminuir la velocidad de corrosión, como se corrobora con las técnicas electroquímicas de PT y Rp.

El segundo IC evaluado, etano-2-bis(amida de dodecildicarboxilato)-di(N-metiltrioctilamonio), consta de dos cationes ($MTOA^+$) y un anión etano-2-bis(amida de dodecildicarboxilato) (BAD^{2-}) en su estructura molecular, pertenece a una nueva generación de surfactantes denominados Gemini. En este caso los cationes son iguales a los que posee el LIDTE, por lo que el mecanismo de inhibición en los sitios catódicos será el mismo que se ha descrito con anterioridad, pero el anión posee dos grupos carboxilato en sus extremos, que interactúan con la superficie metálica de la siguiente manera:



No obstante, los ICs no pueden detener el proceso de disolución del hierro por completo, como se muestra en la Figura 38, y los resultados experimentales donde a concentraciones arriba de 75 ppm del LIMDAE en AP la eficiencia de inhibición disminuye; sin embargo, el volumen geométrico que ocupara el anión de LI adsorbido sobre superficie de metal es mucho mayor que cloruro por eso la disolución de hierro finalmente es más lenta.

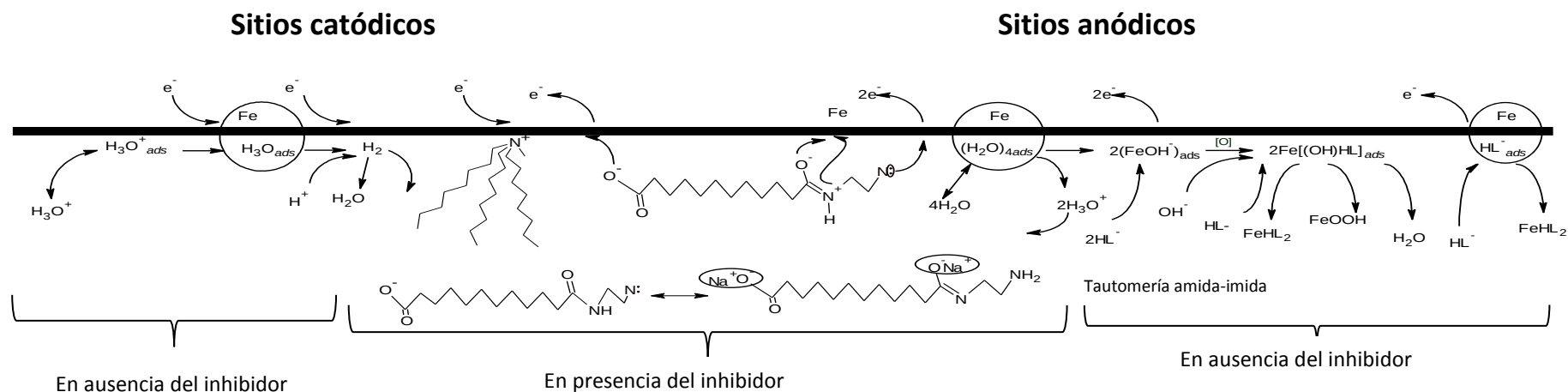


Figura 35. Mecanismo de corrosión del hierro en presencia y ausencia del LIDTE

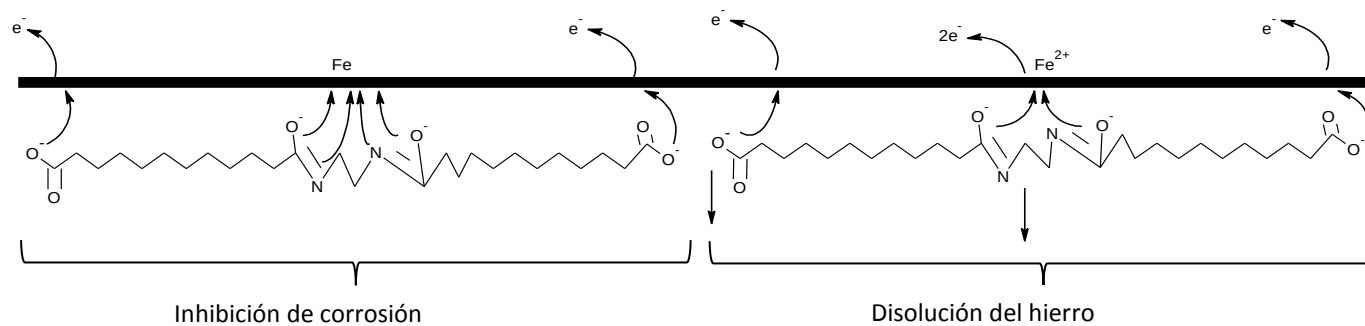


Figura 36. Mecanismo de inhibición de la corrosión del hierro por el LIMDAE

CONCLUSIONES

De la evaluación realizada a los líquidos iónicos derivados de trioctil metil amonio y etilendiamina como inhibidores de corrosión del acero API 5L X52 en AP, utilizando técnicas electroquímicas y análisis superficiales se llegó a las siguientes conclusiones:

- Las pruebas electroquímicas de polarización de Tafel y resistencia a la polarización mostraron que la velocidad de corrosión del acero API 5L X52 disminuyó conforme se incrementó la concentración de LIDTE en el medio acuoso, el LIMDAE tiene su máxima eficiencia a las concentraciones entre 50-75, ya que a mayores concentraciones los impedimentos estéricos de la molécula provocan que decaigan sus propiedades como inhibidor; ambos inhibidores poseen propiedades como inhibidores de la corrosión tipo mixto, debido a que tiene efecto tanto en las reacciones en la zona anódica como catódica.
- Las evaluaciones hidrodinámicas realizadas mostraron que la eficiencia de inhibición decrece en función del incremento del número de Reynolds a causa de la promoción de la desorción del IC, productos de corrosión e incrustaciones, en el caso del LIDTE; pero el LIMDAE sólo se mantiene este comportamiento en régimen laminar.
- La adsorción del LIDTE y LIMDAE sobre la superficie del acero API 5L X52 en AP siguieron el comportamiento de la isoterma de Langmuir. Los valores de la constante de equilibrio de adsorción (K_{ads}) y la energía libre de adsorción (ΔG°_{ads}) indicaron un proceso espontáneo de adsorción física en el LIDTE y una combinación entre física y química para el LIMDAE.
- El análisis de la superficie por MEB confirmó la disminución en los daños por corrosión en la superficie metálica en presencia de los inhibidores. Los análisis EDS indican que existen

menos productos de corrosión en presencia del IC, observando una disminución en la intensidad de los picos correspondiente a los elementos de O (característicos del proceso de corrosión) y un incremento en el porcentaje de C debido a la presencia del inhibidor o incrustaciones que mitigaron la corrosión.

Referencias

- 1 S.L. Tejada, J.M. Salas, Glosario de términos de corrosión, Facultad de Química UNAM, México, **1995**.
- 2 H.A. Videla, R.C. Salvarezza, Introducción a la corrosión microbológica, Biblioteca Mosaico, *Librería Agropecuaria*, Buenos Aires, Argentina, **1984**.
- 3 J.R. Galvele, Comisión nacional de energía atómica, Departamento de materiales, Argentina, **1979**.
- 4 D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. González-García, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 759-780.
- 5 J. Ávila, J. Genesca, Más allá de la herrumbre I, *Ed. Fondo de Cultura Económica*, Primera edición, México, **1986**.
- 6 S. Cerrud, A. Ortiz, Corrosión y Protección, Facultad de ingeniería, UNAM, México, **2003**.
- 7 C. Orozco, E.A. Martínez, R.G. Martínez, Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico, *La Cienc. y el Hombre*, Vol. 2, **2007**.
- 8 W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering, *Wiley-Intersci.* 2, 537, **2008**.
- 9 J.L. Gonzalez, R. Ramirez, J.M. Hallen, R.A. Guzman, Hydrogen-Induced Crack Growth Rate in Steel Plates Exposed to Sour Environments, *Corrosion* **1997**, 53, 935-943.
- 10 Informe anual 2013, *Petróleos mexicanos*, **2014**.
- 11 J.I. Distasio, Chemical for Oil Field Operations, *Ed. Noyes Data Corp.* **1981**.
- 12 G. Salensky, Organic Corrosion Inhibitors, *Handbook of Coatings Additives*, 340, **1987**.

- 13 Taylor and Francis Group, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Ed. P. Marcus P. 3ra. Edición, 2, 885, **2012**.
- 14 S.A. Umoren, U.F. Ekanem, Inhibition of Mild Steel Corrosion in H₂SO₄ using Exudate Gum from Pachylobus Edulis and synergistic Potassium Halides Additives, *Chem. Eng. Commun.* **2010**, 197, 1339-1356.
- 15 M. I. Awad, Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1 m HCl, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 1163-1168.
- 16 M.R. Ashassi-Sorkhabi, Majidi, K. Seyyedi, Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 225, 176-185.
- 17 M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, Influence of 2-salicyledeneamino-6-methyl benzothiazole on corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions, *Port. Electrochim. Acta* **1995**, 13, 63-78.
- 18 Z. Da-Quan, G. Li-Xin, Z. Guo-Ding, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 1081-1085.
- 19 M.S. Morad, A.A. Hermas, M.S. Abdel, Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions polluted with Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ ions—behaviour near and at the corrosion potential, *J. Chem. Technol. Biot.* **2002**, 77, 486-494.
- 20 The Corrosión Society, Cursos de Corrosión Básica, *NACE International*, Capítulo 1, **2004**.
- 21 H.J. Endean, Problemas Iniciados por el Agua en las Operaciones de Producción, *Champion Technologies*, Texas, **1991**.
- 22 P.Morales-Gil, G.Negrón-Silva, M.Romero-Romo, C.Ángeles-Chávez, M. Palomar-Pardave, Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 4733-4741.

- 23 C.O. Martínez, Síntesis y evaluación de inhibidores de corrosión tipo midoimidazolina, *Tesis IPN-ESIQIE*, México, **2001**.
- 24 S.L. Granese, B.M. Rosales, C. Oviedo, J.O. Zerbino, The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media, *Corros. Sci.* **1992**, 33, 1439-1453.
- 25 Heintz, Andreas, Lehmann, K. Jochen, Wertz, Christiane, Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 472-474.
- 26 Leadbeater, E. Nicholas, Torenus, M. Hanna, A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3145-3148.
- 27 R. Cabrera, M. Miranda, E. Sosa, T. Oropeza, I. González, Electrochemical characterization of the different surface status formed in the corrosion of carbon steel in alkaline sour medium, *Corros. Sci.* **2001**, 43, 2305-2324.
- 28 L. Jeffrey, Blough & W. Werner, Seitz, F. Wheeler Dev. Corp., Fireside Corrosion Under Iron Sulfide and Chloride Rich Deposits, *NACE International*, 1-16, **2004**.
- 29 H. Mansoori, R. Mirzaee, A. Mohammadi, Pitting corrosion Failures of Natural Gas Transmission Pipelines, *IPTC 16750*, **2013**.
- 30 J.R. Valdez-Vallejo, S. Shell, Corrosion Inhibition in Oil Production of Mature Reservoirs, *NACE International*, 05287, **2005**.
- 31 M. Corrales, Estudio del proceso y propuesta del mecanismo de corrosión para acero API 5L X52 en agua producida de yacimiento petrolero, *Tesis IPN*, D.F. **2014**.
- 32 B. Valdéz-Salas, M. Schorr-Wiener, Corrosión y preservación de la infraestructura industrial, *OmniaScice* **2013**, 98-121.
- 33 W.E. Berry, How Carbon Dioxide affects corrosion of Line Pipe, *Oil and Gas J.* **1983**, 81, 161-3.
- 34 F.L. LaQue, Theoretical Studies and Laboratory Techniques in sea water Corrosion Testing Evaluation, *Corros.* **1957**, 13, 33-44.

- 35 S. Nesie, J. Postlethwaite, and S. Olsen, An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions, *Corros. Sci.* **1996**, 52, 280-294.
- 36 R. Galván-Martínez, J. Mendoza-Florez, R. Duran-Romero, J. Genesca, Effect of turbulent flow on the anodic and cathodic kinetics of API X52 steel corrosion in H₂S containing solutions. A rotating cylinder electrode study, *Mater. Corros.* **2007**, 58, 514-521.
- 37 D.R. Gabe, The rotating cylinder electrode, *J. Appl. Eletrochem.* **1974**, 4, 91-108.
- 38 R. Galvan-Martínez *et al*, Corrosion study of the X52 steel immersed in seawater with a corrosion inhibitor using a rotating cylinder electrode, *Mater. Corros.* **2010**, 61, 872-876.
- 39 R. Galvan-Martínez *et al*, Study of X52 steel in seawater with biocides under turbulent flow conditions, *Revista de Quím. Teórica y Apl.* **2010**, LXVII, 442-448.
- 40 F.B. Mansfeld, Instrumentation for Measurements of Galvanic Currents as a Function of Velocity of Metal/Electrolyte, *Corrosion* **1976**, 32, 380-381.
- 41 D.R. Gabe, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: a review of development, *J. Appl. Electrochem.* **1983**, 13, 3-22.
- 42 D.C. Silverman, Rotating cylinder electrode-geometry relationships for prediction of velocity-sensitive corrosion, *Corrosion* **1987**, 44, 42-49.
- 43 D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 759-779.
- 44 D. Cabrera, Efecto del flujo turbulento en la corrosión de soldaduras de aceros de alta Resistencia, Tesis Universidad Veracruzana, Veracruz, **2013**.
- 45 R. Galván, J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá, Rotating Cylinder Electrode Study on the Influence of Turbulent Flow on the Anodic and Cathodic Kinetics of X52 Steel Corrosion in H₂S Containing Solutions, *Revista de Quím. Teórica y Apl.* **2005**, LXII, 519.

- 46 S. Nesic, Related to Modeling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines-Areview, *Corros. Sci.* **2007**, 49, 4308-38.
- 47 A. Rosas, Corrosión de α -aminoácidos y líquidos iónicos para medios ácidos, Tesis BUAP, Puebla, **2008**.
- 48 P.C. Lin, I.W. Sun, J.K. Chang, C.J. Su, J.C. Lin, Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral chloroaluminate ionic liquid, *Corros. Sci.* **2011**, 53, 4318-4323.
- 49 F. Trombetta, R.F.D. Souza, M.O.D. Souza, C.B. Borges, N.F. Panno, E.M.A. Martini, Stability of aluminium in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and ethylene glycol mixtures, *Corros. Sci.* **2011**, 53, 51-58.
- 50 N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild Steel in acidic environment, *Corros. Sci.* **2010**, 52, 2088 - 2097.
- 51 E.A. Flores, O. Olivares, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, N. Nava, D. Guzman-Lucero, M. Corrales, Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* **2011**, 53, 3899-3913.
- 52 R. Gasparac, C.R. Martin, E. Stupnisek-Lisac, In Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors. I. Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 548.
- 53 K.F. Khaled, The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2493-2503.
- 54 M.A. Quraishi, M.Z.A. Rafiquee, S. Khan, N. Saxena, Corrosion inhibition of aluminium in acid solutions by some imidazoline derivatives, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 1153-1162.
- 55 M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenee, F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corros. Sci.* **2006**, 46, 2831-2842.

- 56 B.G. Ateya, B.E. El-Anadouli, F.M.A. El-Nizamy, The effect of thiourea on the corrosion kinetics of mild steel in H₂SO₄, *Corros. Sci.* **1984**, 24, 497-507.
- 57 M.S. Morad, Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential, *Corros. Sci.* **2008**, 50, 436-448.
- 58 X. Zhou, H. Yang, F. Wang, [BMIM]BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4268-4275.
- 59 A.M. Magdy, Ibrahim, Mouslim-Messali, Ziad-Moussa, A.Y. Alzahrani, N. Saleh, Belkheir-Hammouti, Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Imidazolium and Pyridinium Cations Ionic Liquids in Acidic Environment, *Port. Electrochim.* **2011**, 29, 375-389.
- 60 I. Lozano, E. Mazario, C.O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, P. Herrasti, Corrosion behaviour of API 5LX52 steel in HCl and H₂SO₄ media in the presence of 1,3-dibencilimidazolio acetate and 1,3-dibencilimidazolio dodecanoate ionic liquids as inhibitors, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 147, 191-197.
- 61 R. Zana, Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution, *Colloid Interface Sci.* **2002**, 97, 205-253.
- 62 J.H. Mathias, M.J. Rosen, L. Davenport, Fluorescence study of premicellar aggregation in cationic gemini surfactants, *Langmuir* **2001**, 17, 6148-6154.
- 63 J. Zhang, F. Zhu, W. Song, M. Du, Corrosion Inhibition Mechanism of Imidazoline-Based Dissymmetric Bis-Quaternary Ammonium Salts with Different Hydrophobic Chain Length on Q235 Steel in 1 M HCl Solution, *J Surfactants Deterg.* **2013**, 16, 559-569.
- 64 H. Ashassi-Sorkhabi, M. Es'haghi, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br ionic liquid, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 114, 267-271.
- 65 J. Wiley & Sons, Sastri vs Green Corrosion Inhibitors, Theory and Practice, Hoboken, NJ, **1998**.
- 66 Srinivasan, S. Russell, D. Kane, Prediction of corrosivity of CO₂/H₂S production environments, *Corros. NACE* **1996**, 011.

- 67 T. Sonrvedt, H. Norsk, Limiting production rates in C-Steel pipes, *Corros. NACE* **1996**, 010.
- 68 B. T. Ellison, C. J. Wen, Hydrodynamic effects on corrosion, Lectures in electrochemical Engineering, *AiChE SYMPOSIUM SERIES*, 77, 135, **1981**.
- 69 E. Heitz, Chemo-mechanical effects of flow on corrosion, *Corros. NACE* **1991**, 47, 135.
- 70 B. Wang, M. Du, J. Zhang, Study of the inhibition mechanism of imidazoline derivative inhibitor on CO₂ corrosion for Q235 steel, *Adv. Mater. Res.* **2009**, 79–82, 981–984.
- 71 J. Radilla, G. E. Negrón-Silva, M. Palomar-Pardavé. DFT study of the adsorption of the corrosion inhibitor 2-mercaptoimidazole onto Fe(1 0 0) surface. *Electrochim. Acta* **2013**, 112, 577-586.
- 72 R. Baboian, S.W. Dean, H.P. Hack, E.L. Hibner, J.R. Scully, Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation, 2^a. ed., *ASTM International Standards Worldwide: West Conshohocken*, PA, USA, **2005**.
- 73 O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, M.A. Domingues-Aguilar, E. Arce, H. Dorantes, P.A. Lozada, Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 110, 344–351.
- 74 S.S. Abd El Rehim, M.A. Amin, S.O. Moussa, A.S. Ellithy, The corrosion inhibition of aluminum and its copper alloys in 1.0 M H₂SO₄ solution using linear-sodium dodecyl benzene sulfonate as inhibitor, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 112, 898–906.
- 75 S. Bilgic and N. Caliskan, An Investigation of Some Schiff Bases Ascorrosion Inhibitors for Austenite Chromium-Nickel Steel in H₂SO₄, *J Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 79-83.
- 76 H. Shockry, M. Yuasa, I. Sekine, R. M. Issa, H. Y. El-baradie and G. K. Gomma, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Schiff Base Compounds in Various Aqueous Solutions. Part I, *Corros. Sci.* **1998**, 40, 2173-2186.
- 77 A. Bouyanzer and B. Hammouti, A Study of Anticorrosion Effects of Artemisia Oil on Steel, *Pigm. Resin Technol.* **2004**, 33, 287-292.

- 78 E. E. Ebenso, N. O. Eddy and A. O. Odiongenyi, Inhibition of the Corrosion of Mild Steel by Methocarbamol, *Port. Electrochim.* **2009**, 27, 13-22.
- 79 N. O. Eddy, P.A.P. Mamza, Inhibitive and Adsorption Properties of Ethanol Extract of Seeds and Leaves of Azadirachta Indica on the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄, *Port. Electrochim.* **2009**, 27, 443-456.
- 80 I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl, *Corros. Sci.* **2009**, 51, 1868–1875.
- 81 J. Flis, T. Zakroczymski, Impedance study of reinforcing steel in simulated pore solution with tannin, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 2458–2464.
- 82 M.B. Valcarce, M. Vázquez, Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 5007-5015.