



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería Química

Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado



Maestría en Ingeniería Química

TESIS

Título de Tesis:

USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y
AMONIO CUATERNARIO COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN DEL
ACERO API X52

Presenta:

TAMARA HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ

Para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor de tesis:

DR. OCTAVIO OLIVARES XOMETL

Coasesor de tesis:

DRA. NATALYA VICTOROVNA LIKHANOVA

H. Puebla de Z. Octubre del 2019

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los resultados de cuatro líquidos iónicos (LI's) no reportados derivados de amonio cuaternario; evaluados como inhibidores de corrosión para el acero API X52 en HCl 1.0 M. Los LI's evaluados fueron Metilsulfato de N- dimetil-N-di(cocoalquil) amonio (DCA), Amino-1-propansulfato trietilmetilamonio (TEAP), Sulfanilato de trietilmetilamonio (TES) y Anilin-2-sulfanato de trietilmetilamonio (TEAS). Sus eficiencias de inhibición fueron obtenidas mediante el uso de las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica (PDP) y Resistencia a la Polarización (R_p). El estudio de los parámetros electroquímicos confirmó que los LI's estudiados bloquean las reacciones de oxido-reducción, y disminuyen el efecto de la corrosión en el acero. Indicando que la eficiencia de inhibición (EI) es función de la concentración y de la temperatura de la solución. La mayores EI fueron obtenidas a la temperatura de 40°C y concentración de 100 ppm y estas fueron: 94% (DCA), 85% (TEAP), 62% (TES) y 52% (TEAS). Las EI obtenidas de los LI's, fueron relacionadas con sus estructuras químicas, cuyas propiedades lograron bloquear los sitios activos de la superficie del acero. Adicionalmente, se realizó el análisis superficial por Microscopia electrónica de barrido (MEB) para generar un panorama más amplio con respecto al mecanismo de inhibición y cuantificar el daño en ausencia y presencia de inhibidor. Finalmente, se encontró que el proceso de adsorción de los LI's se debió a procesos de quimisorción y fisorción, obtenidos del cálculo de energía libre de adsorción, a partir del análisis de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
INTRODUCCIÓN	vi
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	8
1.1. Corrosión electroquímica.....	8
1.2. Tipos de corrosión.....	9
1.3. Costos de corrosión.....	10
1.4. Ácido clorhídrico (HCl) en la industria del petróleo; Error! Marcador no definido.	
1.5. Inhibidores de corrosión (IC).....	16
1.6. Mecanismos de inhibidores de corrosión.....	17
1.7. Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión.....	18
1.8. Ensayo de Corrosión por Polarización Electroquímica.....	22
1.9. Técnica Tafel.....	24
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1. Métodos electroquímicos.....	29
2.1.2 Preparación de muestras Acero API X52.....	29
2.1.2. Preparación de medio Acido HCl 1.0 M, solución madre y analito..	31
2.2. Caracterización de Material por técnica de análisis superficial MEB.....	32
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1 Polarización Tafel.....	33
3.2. Resistencia a la polarización (Rp).....	42
3.3. Isotermas de Adsorción.....	49
3.4. Caracterización por técnicas de análisis superficial MEB.....	57
3.5 Mecanismos de inhibición.....	59
CONCLUSIONES	62
REFERENCIAS	63
ANEXOS	68
A. Curvas de Tafel.....	68
B. Resistencia a la polarización.....	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Costos de corrosión [11].	11
Tabla 2 Clasificación de Líquidos Iónicos y sus características comunes [7].	20
Tabla 3 Comparación de la eficiencia de inhibición de los tensoactivos aniónicos sintetizados con los de tensoactivos aniónicos [24].	21
Tabla 4 Composición del acero API X52 (% en peso)	29
Tabla 5 Estructura química de Lí's derivados de amonio cuaternario	31
Tabla 6 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de DCA, con aumento de concentración y temperatura.	34
Tabla 7 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de TEAP, con aumento de concentración y temperatura.	35
Tabla 8 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de TES, con aumento de concentración y temperatura.	36
Tabla 9 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de TEAS, con aumento de concentración y temperatura	37
Tabla 10 Parámetros Electroquímicos y eficiencias de inhibición de DCA a Temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización.	42
Tabla 11 Parámetros Electroquímicos y eficiencias de inhibición de TEAP a Temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización	43
Tabla 12 Parámetros Electroquímicos y eficiencias de inhibición de TES a Temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización	44
Tabla 13 Parámetros Electroquímicos y eficiencias de inhibición de TEAS a Temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización	45
Tabla 14 Valores de Isotermas de Adsorción que presentaron el mejor ajuste para compuestos DCA, TEAP, TES y TEAS.	49
Tabla 15 Parámetros de Isotermas y Energía libre de adsorción	52
Tabla 16 Energías de activación de acero API X52 a diferentes temperaturas en soluciones de HCl 1.0M con y sin compuestos inhibidores.	53
Tabla 17 Parámetros termodinámicos de adsorción.	55
Tabla 18 Orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de a) TEAP, b) TES y c) TEAS, y orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). Todo obtenido en la geometría optimizada. ...	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación de la corrosión electroquímica.....	8
Figura 2 Principales formas de ataque de corrosión.....	10
Figura 3 Clasificación de inhibidores [2].	17
Figura 4 Estructuras químicas de los compuestos heterocíclicos sustituidos N-amino probados [22].	19
Figura 5 Aplicaciones de líquidos iónicos [7].	19
Figura 6 Síntesis de LI's a base de hidroxil [25].	22
Figura 7 Mecanismo de corrosión.	23
Figura 8 Equipo de polarización potenciodinámica [1].	24
Figura 9 Curva Polarización Tafel [1]	25
Figura 10 Electrodo de trabajo (ET)	29
Figura 11 Representación esquemática de celda. A) baño de circulación de temperatura constante, B) computadora, C) potencióstato, D) electrodo de referencia y Luggin, E) electrodo de trabajo, F) contraelectrodo.....	30
Figura 12 Preparación de soluciones.....	32
Figura 13 Curvas de polarización Tafel para Acero API X52 en HCl en ausencia y presencia de A) DCA, B) TEAP, C) TES y D) TEAS a 40°C	33
Figura 14 Efecto de la concentración de los IL's sobre ΔE_{corr} en el acero API X52 en solución HCl 1.0 M: a) DCA-TEAP y b) TES-TEA	38
Figura 15 Eficiencias de inhibición obtenidas por polarización Tafel sobre Acero API X52 en HCl 1.0 M de A) DCA, B) TEAP, C) TEAS y D) TES a diferentes temperaturas.	41
Figura 16 Gráficas de Resistencia a la polarización en acero API X52: A) DCA, B) TEAP, C) TES y D) TEAS a Temperatura de 40 °C.....	47
Figura 17 Eficiencias de inhibición por Resistencia a la Polarización para: A) DCA, B) TEAP, C) TES y D) TEAS a Temperatura de 20, 30, 35 y 40 °C y variación de concentraciones	48
Figura 18 Isotermas de adsorción Langmuir para DCA y TEAP	51
Figura 19 Isotermas de adsorción Freundlich para TES y TEAS	51
Figura 20 Gráfico de Van't Hoff para acero API X52 en HCl 1.0M.....	55
Figura 21 Superficies expuestas de acero API X52 en ausencia (Blanco HCl 1.0 M) y presencia de líquidos inhibidores: B) DCA, C) TEAP, D) TES y E) TEAS.....	57
Figura 22 Mecanismo de inhibición.....	61

INTRODUCCIÓN

El deterioro o pérdida de masa de aleaciones de acero empleados en la industria por efecto de medios corrosivos es común [1]. De igual manera el uso de medios corrosivos para mejorar las características del material terminó en práctica usual. Sin embargo, ambas tienen una misma consecuencia, un ataque electroquímico por las condiciones del medio corrosivo. Cuando esta degradación comúnmente llamada corrosión no es controlada, puede afectar diferentes sectores de la industria. Así como ocasionar daños ambientales muchas veces irreversibles. Sin pasar por alto, posibles daños irreparables con pérdidas de vidas humanas [2]. Otro factor, que frecuentemente pasa desapercibido es la liberación de iones metálicos formados por la disolución de las aleaciones, que contaminan el agua y subsuelo [3]. Las industrias enfocadas en la exploración, producción y transformación del petróleo han recurrido a la necesidad de minimizar costos, con políticas preventivas que minimicen los estragos por corrosión. Las pérdidas comerciales más comunes a nivel industrial ocasionadas por problemas de corrosión son: el cierre de proceso debido a la activación de los sistemas de seguridad y periodos de tiempo de inactividad del proceso después de un incidente [4]. Teniendo también presente las pérdidas accidentales, por la liberación de fluido peligroso inflamables o bien tóxicos con repercusiones lamentables al ser humano y al medio ambiente [5]. Por lo tanto, existe una imperiosa necesidad de desarrollar nuevos métodos de protección contra daños por corrosión más eficientes, o bien, mejorar los existentes con alternativas más viables y rentables a largo y corto plazo, para inhibir y prevenir el fenómeno de la corrosión. En este sentido los LI's, se han convertido en compuestos importantes como nuevos inhibidores de la corrosión (IC) para medios acuosos corrosivos. Adicionalmente, son clasificados como compuestos verdes por no tener repercusiones al medio ambiente. Los LI's están formados por un catión (orgánico) y anión (orgánico o inorgánico) y presentan propiedades de gran interés en diferentes áreas de la ciencia, siendo considerados como compuestos del futuro para diferentes aplicaciones[6]. En el campo de la corrosión, son candidatos ideales para reemplazar compuestos orgánicos e inorgánicos usados como IC, los cuales, comúnmente son tóxicos y no biodegradables [7]. De acuerdo, a lo anterior en el presente estudio se planteó realizar la evaluación de un LI derivados de ácidos

carboxílicos y tres nuevos LI's derivados de amonio cuaternario, calcular sus EI en el acero API X52 en HCl 1.0 M. De los resultados obtenidos de sus EI se propuso un mecanismo de inhibición para soportar los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas. Adicionalmente, los compuestos estudiados son considerados como una alternativa viable de una nueva clase de IC en comparación a los empleados tradicionalmente.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Entendemos por corrosión a la reacción electroquímica que sufre una aleación con su entorno y genera el deterioro de sus propiedades físicas y químicas. A causa de este fenómeno, las aleaciones metálicas tienden a su estado de mínima energía (óxidos metálicos). Por otro lado, en términos químicos el átomo metálico se transforma en ion cediendo sus electrones dentro del sistema de microcelda. En consecuencia, químicamente el proceso es natural y espontáneo, además, obedece a la energía libre de Gibbs [8].

1.1. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica implica la liberación de iones al medio ambiente y el movimiento de electrones dentro del material. El mecanismo ocurre, si el medio es un electrolito rico en iones y el material puede ceder electrones. El caso más importante de los mecanismos electroquímicos es la corrosión de metales en soluciones acuosas. Donde los átomos en la superficie del metal entran en contacto con la solución. A medida que los iones metálicos y los electrones migran a través del metal hacia un sitio (anódico o catódico) serán consumidos por las especies que entran en contacto con la superficie metálica como se muestra en la Figura 1.

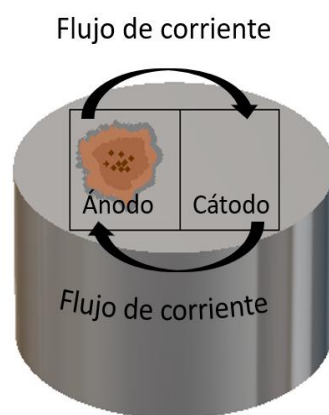


Figura 1 Representación de la corrosión electroquímica.

De acuerdo a la Figura 1 se ha propuesto un mecanismo de reacción simplificado para comprender la corrosión del hierro en medio acuoso [9].

Reacción anódica de hierro



En las zonas catódicas se produce una reducción del oxígeno



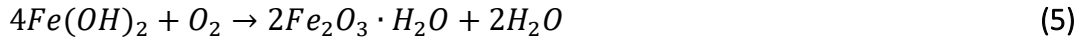
Los iones de OH⁻ reaccionan con los iones Fe²⁺ producidos en el ánodo:



Con mayor acceso al oxígeno y moléculas de agua en el sistema, el Fe(OH)₂ se oxida a Fe(OH)₃:



El hidróxido ferroso se convierte en óxido férrico hidratado u óxido de hierro mediante oxígeno:



Como se puede entender el mecanismo no contempla un análisis profundo con respecto a las propiedades de la aleación y posibles efectos de difusión de los iones agresivos. Solo se limita a indicar la formación de óxidos sin conocer su tipo.

1.2. Tipos de corrosión

La corrosión se clasifica por naturaleza, composición química del medio ambiente y propiedades electroquímicas como: temperatura, ataque de corrosión y porcentaje de ataque [10]. Por ello, cada tipo de corrosión es única, a causa de mecanismos químicos y electroquímicos diferentes. Sin embargo, el efecto sobre el material susceptible es el equivalente a “la pérdida de masa”. A continuación, se presentan los tipos de corrosión más comunes, no por ello, los más importantes:

- Ataque uniforme
- Corrosión galvánica

- Picadura
- Grietas por corrosión
- Grietas por corrosión bajo tensión
- Corrosión intergranular
- Lixiviación selectiva
- Corrosión por erosión
- Daños causados por el hidrógeno

Así mismo hay otras formas de su clasificación de acuerdo al medio y pueden encontrarse en la literatura [10]. La Figura 2, representa algunos tipos de corrosión comunes en la industria.

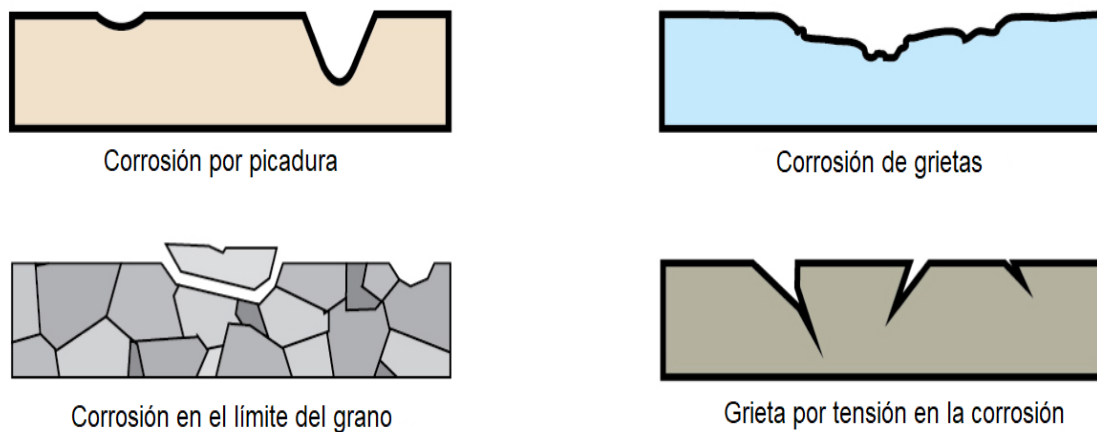


Figura 2 Principales formas de ataque de corrosión

1.3. Costos de corrosión

La causa del deterioro de la vida útil de instalaciones y equipos en la industria del petróleo, son debido a la corrosión uniforme y localizada, que son catalizadas por la acción de medio acuoso, dando por consecuencia, gastos directos e indirectos [11]. Se han propuesto modelos para predecir el impacto económico por daños debidos a corrosión. Como el modelo propuesto por E. Shekari [11] que estima de acuerdo al daño por pérdidas económicas y los costos por corrosión como se reporta en la Tabla 1.

Intuitivamente, los “costos de corrosión” son la suma de todos los costos que serían omitidos, si no hubiera problemas de corrosión. En otras palabras, la diferencia

informativa entre “costo de corrosión” y “pérdida de corrosión” es que la primera agrega valor, mientras que la segunda lo reduce [11].

Tabla 1 Costos de corrosión [11].

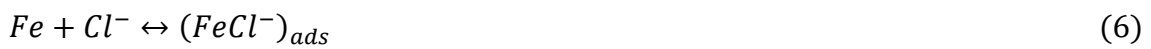
Tipos de impacto económico	Clasificación	Ejemplos
Costos por corrosión	Costos de prevención	Revestimientos Inhibidores Protección catódica
	Costos de monitoreo	Monitoreo de corrosión (cupones de corrosión y sondas) Pruebas de corrosión Inspección
	Costos de mantenimiento	Mantenimiento y reparación Reemplazo de equipos Equipo redundante
	Costos de administración	Entrenamiento Aseguramiento de Calidad Planificación de control de corrosión Sistemas de gestión de seguridad e integridad Administración Seguros
Pérdidas por corrosión	Pérdidas accidentales	Pérdida de salud humana Pérdida de activos Costo de limpieza ambiental
	Pérdidas de negocio	Pérdida por interrupción del negocio Pérdida de reputación

1.4. Ácido clorhídrico (HCl) en la industria del petróleo

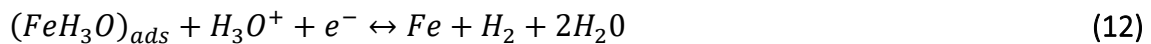
El ácido clorhídrico (HCl) desempeña un papel importante en la industria, su uso es frecuente en la industria metalúrgica, por ejemplo, en el proceso de decapado del acero. Además, de ser empleado en procesos de acidificación de yacimientos petroleros para mantener el volumen de recuperación de crudo [12, 13]. Su formación también puede deberse a las temperaturas del proceso, debido a que las corrientes de agua de recuperación contienen grandes cantidades de sales, compuestos orgánicos e

inorgánicos y metales. Los cationes y aniones más comunes son: Na^+ , K^+ , Ca_2^+ , Mg_2^+ , Ba_2^+ , Sr_2^+ , Fe_2^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- [14]. Es por ello, que la salinidad del agua residual se debe principalmente al cloruro de sodio disueltos, de calcio, magnesio y el potasio, que bajo condiciones de temperatura estas sales pueden hidrolizarse y formar los medios corrosivos ácidos, como es el HCl.

Se ha propuesto en la literatura el siguiente mecanismo para la corrosión del acero en HCl, por ejemplo, la disolución anódica del hierro en presencia de cloruros y en soluciones ácidas puede seguir los siguientes pasos [15]:

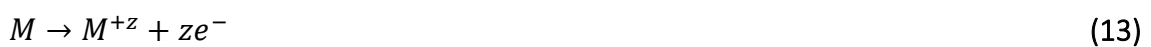


Mientras que la reacción catódica de evolución de H_2 (prevalente en medios ácidos) los pasos



Por otro lado, la formación del H_2SO_4 en los procesos también es frecuente y su interacción con el metal se indican en las siguientes reacciones. En donde se presenta la oxidación del metal, a través de la reacción anódica y la reacción de reducción; producida por la parte catódica:

Parte anódica



Parte catódica



Reacción general



Donde:

M : Metal, H^+ : protón, z : valencia o estado de oxidación, M^{+z} : catión metal y HSO_4^- : anión bisulfato.

En las ecuaciones anteriores podemos observar que las reacciones existentes en este tipo de medio son de carácter electroquímico. La reacción anódica es equivalente a la oxidación, donde el metal pierde electrones ze^- y la reacción catódica acepta o gana estos electrones para la reducción de iones. Ambas reacciones cumplen el proceso de corrosión de un sistema REDOX representando la reacción total de equilibrio. La fuente de H^+ que promueve la formación de hidrógeno molecular, puede provenir de la reacción de disociación del HSO_4^- y del ácido.

Los principales medios acuosos corrosivos, a parte de las soluciones de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, son también los medios amargos formados por la presencia del medio ácido H_2S [2].

La evolución de hidrógeno en un medio acuoso de ácido sulfhídrico se lleva a cabo de la siguiente manera:



Esta reacción procede en dos etapas:



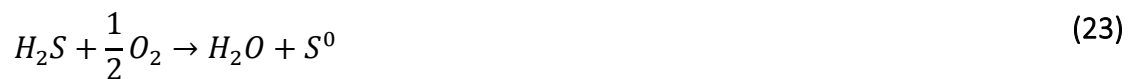
La segunda etapa de reducción de H_2S a H_2 es la siguiente:



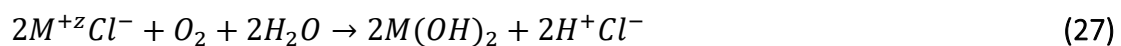
En la parte anódica, donde se lleva a cabo la disolución del acero en contacto con la solución acuosa, el metal con estado de oxidación Fe^0 pasa al catión soluble Fe^{2+} . La disolución del acero en contacto con el ion bisulfuro está dada por las siguientes reacciones[16].



Sin embargo, conforme avanza el proceso de corrosión del acero en medios que contienen H_2S , la interface experimenta cambios en el valor de potencial de corrosión y este fenómeno se modifica.



Contemplando nuevamente la reacción que propicia la presencia de iones cloro (Cl^-), derivados del ácido clorhídrico o sales cloruros hidrolizados y moléculas de oxígeno, el proceso de corrosión se presenta de la siguiente manera:



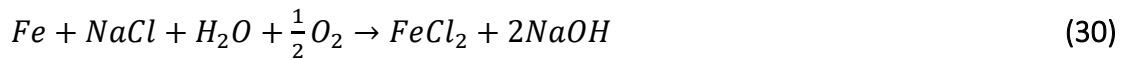
Donde, el ácido clorhídrico ($2H^+Cl^-$) tiene un incremento de concentración en el ion hidrógeno H^+ en mol/L y presenta una degradación del ácido definido por el pH:

$$pH = -\log [H^+] \quad (28)$$

El hidróxido del metal $2M(OH)_2$ es inestable al reaccionar con el oxígeno y el agua, por lo tanto, forma el producto de corrosión final de acuerdo con la siguiente ecuación:

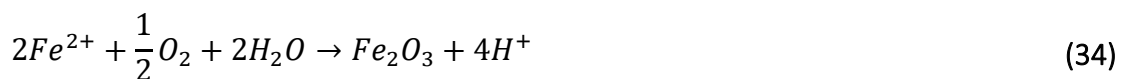


En el caso particular para el acero, la sal de $FeCl_2$ que se forma en la reacción de corrosión, se hidroliza para formar oxihidróxidos de hierro, liberando iones de cloro nuevamente, y a su vez reacciona formando $NaOH$. Las reacciones pueden resumirse de la siguiente manera:

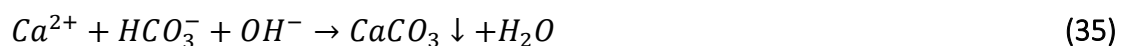


Los autores Bakker y Weitz reportaron un estudio de corrosión del acero en H₂S, encontrando grandes cantidades de depósito de sulfuro de hierro, que funcionaba como una capa protectora en condiciones reductoras [17]. Sin embargo, observaron que el aumento de la temperatura impedía la formación de dicha película protectora sobre la superficie del metal, incrementándose la velocidad de corrosión. Además, concluyen que la presencia del FeS puede incrementar la velocidad de corrosión bajo condiciones oxidantes. Al mismo tiempo los autores afirmaron que cantidades pequeñas de sales de cloruros (0.2 %) incrementan drásticamente la velocidad de corrosión (50-100 %) bajo condiciones oxidantes y altas temperaturas, formando FeCl₂ bajo la capa Fe₃O₄/FeS.

Algunos medios corrosivos neutros, como las aguas carbonatadas con altas concentraciones de oxígeno disuelto, promueven una corrosión severa del hierro, incluso a temperatura ambiente. El proceso de oxidación se puede dividir en las siguientes etapas:



Los iones OH⁻ que se originan en la reacción (33) dan lugar a que el CaCO₃ precipite en la interface hierro-agua según la reacción:



Produciendo una capa de productos de corrosión compuesta por el óxido de hierro Fe₂O₃ y asociada con el CaCO₃, que actúan como una capa protectora natural sobre los materiales férricos. La formación de dicha capa se basa en el equilibrio existente entre CaCO₃ y el CO₂. Los factores que afectan este equilibrio, es la concentración de

iones CO_3^- , HCO_3^- y Ca^{2+} , así como el pH y el CO_2 libre, los cuales intervienen conjuntamente en el proceso de formación del depósito. El CO_2 en el agua puede formar H_2CO_3 , aumentando la acidez de la solución y disuelve las capas calcáreas protectoras, produciendo la aceleración de la corrosión. El agua que contiene un exceso de CO_2 , tiene un índice de saturación negativo que impide la formación de capas protectoras [18].

1.5. Inhibidores de corrosión (IC)

Dada la problemática por medios acuosos corrosivos en la industria petrolera, el uso de IC es una práctica muy común. Además de ser una opción económica y de fácil aplicación, facilitando el mantenimiento y resistencia de las industrias. De forma general, los IC orgánicos tienen átomos capaces de compartir electrones libres, por ejemplo, nitrógeno, fósforo, azufre y oxígeno. Asimismo, las estructuras cíclicas son capaces de formar enlaces de tipo π con la superficie del acero debido a su alta densidad electrónica. Sin embargo, la adsorción de los inhibidores siempre será función de la naturaleza de la carga de la superficie del metal, el tipo de agresividad de la solución electrolítica y la estructura química del inhibidor [19].

Los IC se seleccionan en base a la solubilidad o dispersibilidad de los medios corrosivos que se desean inhibir. Por ejemplo, en un sistema de hidrocarburos se utiliza un IC soluble en hidrocarburos. Los sistemas bifásicos, compuestos de hidrocarburos y agua, utilizan inhibidores dispersables en agua y solubles en aceite. Estos IC se utilizan en la exploración y producción de petróleo, refinerías de petróleo, manufactura química, manufactura pesada, tratamiento de agua e industrias de aditivos de productos [2].

Estos compuestos pueden clasificarse principalmente como: inorgánicos y orgánicos como se muestra en la Figura 3. Los IC inorgánicos (anódicos) son formados por cromatos, nitritos, fosfatos, etc. pero tienen la desventaja de ser altamente tóxicos. Los IC los catódicos incluyen compuestos con átomos de zinc y polifosfato. Existen IC formadores de película, siendo la clase principal de los IC orgánicos, que incluye aminas, sales de amina e imidazolinias, mercaptanos de benzoato de sodio, ésteres y derivados del amoníaco, tiadiazoles, etc. [2].

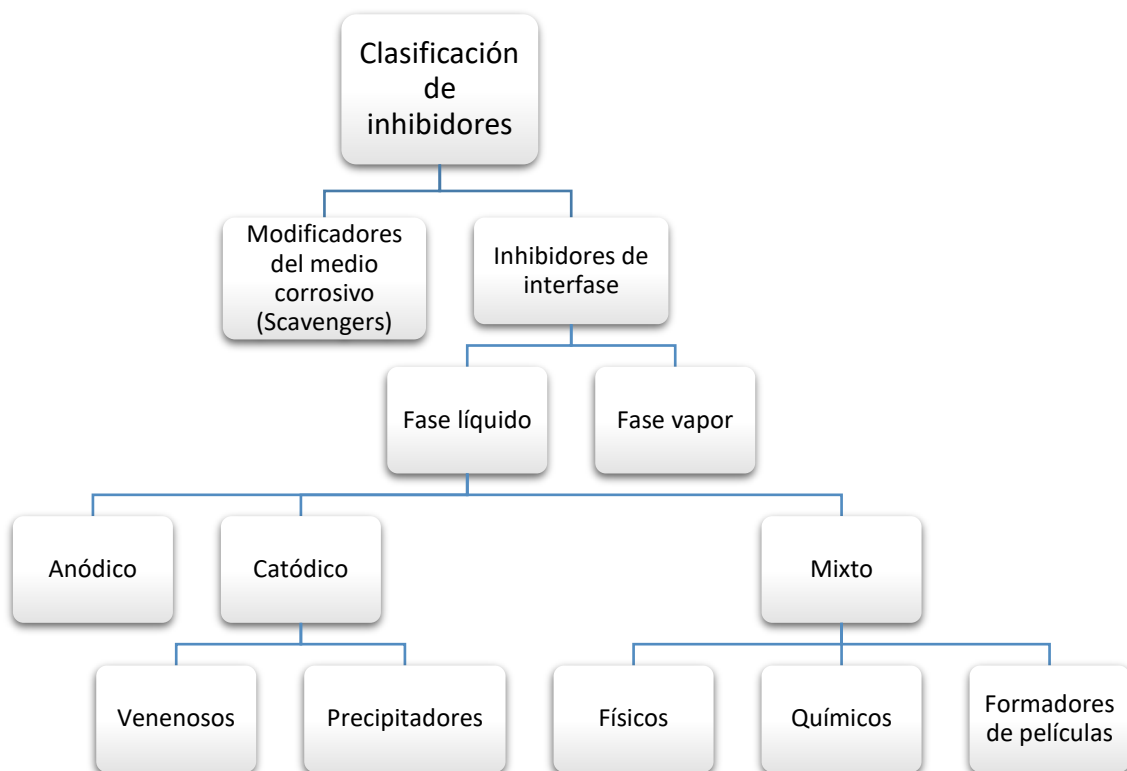


Figura 3 Clasificación de inhibidores [2, 20].

1.6. Mecanismos de inhibidores de corrosión

Contemplando que un inhibidor puede ser efectivo en un sistema, mientras que en otro no, es conveniente considerar los siguientes factores, los cuales pueden favorecer o perjudicar un mecanismo de inhibición de un IC:

- Estructura química del componente inhibidor.
- Composición química del medio corrosivo.
- Naturaleza de la superficie metálica.

- Condiciones de funcionamiento (temperatura, presión, pH, etc.).
- Estabilidad térmica del inhibidor. Los IC tienen límites de temperatura y por encima de esta, pierden su eficiencia, porque sufren la degradación de los componentes que los contienen.
- Solubilidad del inhibidor en el sistema.

La solubilidad del inhibidor en el sistema es necesaria para lograr óptimos resultados en la protección de la superficie metálica; en algunos casos, estos dependen de la longitud de la cadena de alquílica. Del mismo modo, la adición de surfactantes puede mejorar la dispersabilidad o solubilidad de los inhibidores [21].

1.7. Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión

Se sabe que la principal etapa de acción de los IC en la solución ácida es su adsorción en la superficie del metal. El proceso de adsorción depende de las características electrónicas del inhibidor, la naturaleza de la superficie, la temperatura de reacción, los efectos estéricos y estructurales de los IC. Para poder predecir el tipo de adsorción, debe formularse la hipótesis del mecanismo de corrosión del metal [22].

La importancia de un proceso correcto de adsorción recae principalmente en la aplicación del líquido iónico (LI's), por ejemplo; anteriormente, la hidracina y el sulfito de sodio eran empleados como IC en procesos de destilación. Se ha reportado que este tipo de IC eliminan el oxígeno disuelto del agua tratada en calderas. Sin embargo, los efectos tóxicos conocidos de la hidracina y el sulfito de sodio en el cuerpo humano y el medio ambiente, respectivamente; los hace incapaces de proporcionar una protección eficiente contra la corrosión basada en el oxígeno. Por lo tanto, se ha desarrollado una nueva clase de IC, que han demostrado un excelente efecto de reducción de oxígeno en una amplia variedad de condiciones y han sido capaces de reemplazar los derivados de la hidracina. Para ello, se evaluaron compuestos heterocíclicos (Figura 4), que resultaron ser un reemplazo efectivo para la hidracina, en aplicación de anticorrosivos, es decir, el grupo amino sustituido N [23].

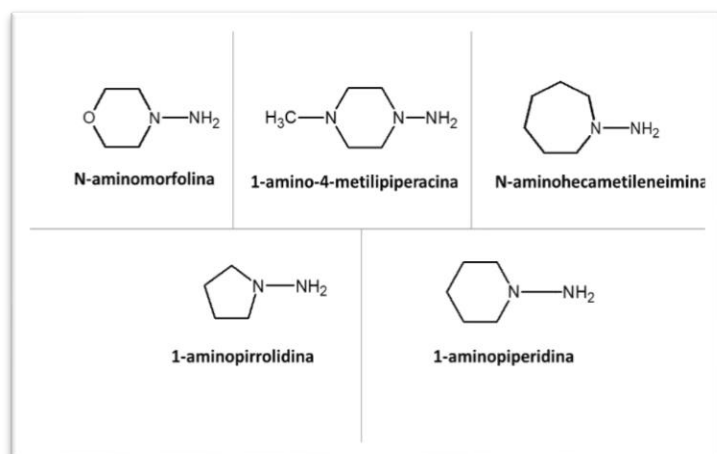


Figura 4 Estructuras químicas de los compuestos heterocíclicos sustituidos N-amino probados [23, 24].

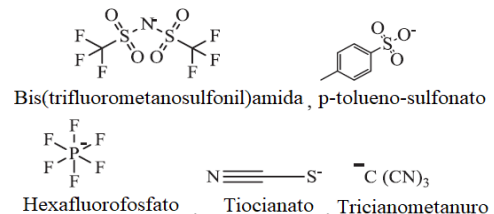
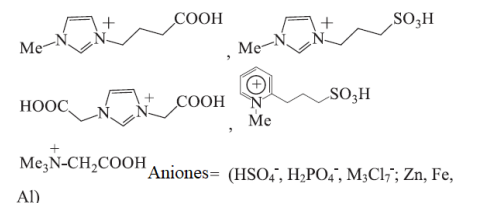
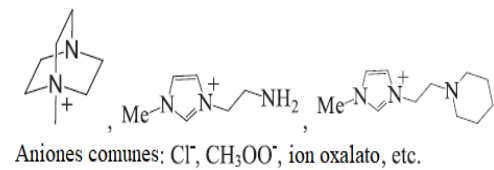
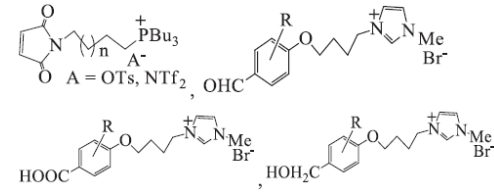
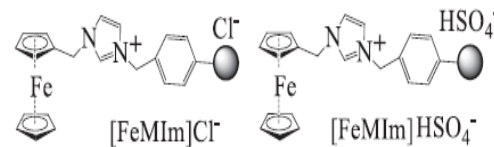
El desarrollo de IC's para proteger aleaciones en los últimos años ha tenido una contribución muy importante [7, 25]. Dentro de la amplia gama de moléculas de IC's que se tienen a la fecha, se encuentran los LI's. Estos compuestos tienen propiedades interesantes, que los hacen atractivos para su estudio y aplicación como se muestra en la Figura 5.



Figura 5 Aplicaciones de líquidos iónicos [7].

De acuerdo con su estructura química, los LI's tienen propiedades que pueden cambiar y ser determinantes para inhibir o retardar el proceso de corrosión, como es la oxidación del metal y la evolución del hidrógeno, mediante la formación de películas protectoras. La Tabla 2 muestra la clasificación de los LI's y sus características comunes.

Tabla 2 Clasificación de Líquidos Iónicos y sus características comunes [7].

Clasificación de líquidos iónicos y sus características comunes		
Tipos de líquidos iónicos (clase)	Algunos ejemplos típicos	Observación
1 Líquidos iónicos neutros	 <p>Bis(trifluorometanosulfonyl)amida , p-tolueno-sulfonato Hexafluorofosfato , Tiocianato , Tricianometanuro</p>	Los aniones se asocian con cationes que interaccionan electrostáticamente débil, bajo punto de fusión, baja viscosidad, se usan como solvente inerte, buena estabilidad térmica y electroquímica.
2 Líquidos iónicos ácidos	 <p>Me₃N⁺-CH₂COOH Aniones= (HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, M₃Cl₇⁻; Zn, Fe, Al)</p>	Los líquidos con cationes o aniones ácidos, solubilidad mejorada en agua, poseen una buena eficiencia catalítica.
3 Líquidos iónicos básicos	 <p>Aniones comunes: Cl⁻, CH₃OO⁻, ion oxalato, etc.</p>	Estos líquidos con de naturaleza básica debido a la presencia de uno o más grupos aminas (1°, 2° y 3° de amina).
4 Líquidos iónicos funcionalizados	 <p>A = OTs, NTF₂⁻, OHC</p>	Líquidos iónicos que tienen un grupo funcional unido covalente en el catión y/o anión.
5 Líquidos iónicos soportados	 <p>[FeMIm]Cl⁻ , [FeMIm]HSO₄⁻</p>	Líquidos iónicos que están inmovilizados en soportes (por ejemplo, materiales a base de sílice, nanopartículas magnéticas, nanotubos de carbono, etc.

En el estudio de la corrosión, el uso de los LI's es diversificado y está en función de las estructuras del catión y el anión. Estudios previos han desarrollado los IC a partir del conocimiento de sus propiedades, la adsorción e inhibición para diferentes medios ácidos y aleaciones [16]. La Tabla 3 muestra algunos estudios referentes al uso de LI's como IC y las eficiencias máximas de inhibición.

Tabla 3 Comparación de la eficiencia de inhibición de los tensoactivos aniónicos sintetizados [26].

Nombre de Inhibidor	Eficiencia de Inhibición (%)
Cloruros de 1-butil-3-metilimidazolio	85.9
1-butil-3-metilimidazolio sulfato de hidrógeno	93.6
1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([BMIM]BF ₄)	86.1
Líquido iónico específico de tarea basado en imidazolio (TSIL)	77
Acetato de 1,3-dibencilimidazolio (DBImA)	82
1,3-Dibencilimidazolio dodecanoato (DBImL)	88
Bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]Br)	90.1
Bromuro de 1-alil-3-octilimidazolio ([AOIM]Br)	95.1
Bromuro de 1,3-dioctadecilimidazolio	97
Bromuro de N-Octadecilpiridinio	98
Yoduro de dimetil-3-decilimidazol (DDI)	95
Acetato de N-trietilmetilamonio (TMA)	68
Laurato de N-trietil-metilamonio (TML)	62
N1,N1,N1,N2,N2,N2,N2-hexadodeciletano-1, bromuro de 2-diaminio (G2IL)	90.5
N1,N1, N1,N2, N2,N2-hexadodecilpropano-1,3-bromuro de diamonio (G3IL)	92.4
N1,N1,N1,N2,N2,N2,N2-hexadodecilhexano-1, bromuro de 6-diaminio (G6IL)	94

Debido a la importancia de esta clase de compuestos, se han realizado comparaciones de la eficiencia de inhibición de los tensoactivos aniónicos sintetizados y publicados en las mismas condiciones. Por ejemplo, el estudio realizado por Likhanova y col. reporta la síntesis de dos LI's, 1,3-dioctadecylimidazolium bromuro (ImDC₁₈Br) y N-octadecylpyridiniumbromide (PyC₁₈Br), investigados como IC para acero dulce en H₂SO₄ 1.0 M a través de técnicas electroquímicas, reportando eficiencias de inhibición

superiores al 80%. Algunos LI's empleados para inhibir la corrosión, han expandido su campo de estudio; un claro ejemplo es el estudio de inhibición de la corrosión del acero en solución ácida con compuestos de amonio cuaternario [27, 28]. Tzani y colaboradores sintetizaron LI's basados en hidroxilamonio por neutralización directa de aminas con diferentes ácidos carboxílicos (Figura 6) [6]. Todos los LI's, fueron sintetizados reaccionando cantidades equimolares de amina y compuestos orgánicos ácido. Es conocido que las cadenas alquílicas en las estructuras proporcionaran una mayor eficiencia y a su vez una mayor protección contra la corrosión. Además, las cadenas alifáticas proporcionan una mayor biodegradabilidad y menor toxicidad a medida que ésta aumenta, pero existe un tamaño de cadena óptima [28]. Por ello, es comúnmente mencionado que todo LI's que posea grupos funcionales ricos en densidad electrónica, poseerán propiedades como IC. Sin embargo, esta suposición tiene no siempre es verdadera pues existen condiciones ajenas en los procesos electroquímicos que muchas veces no son considerados.

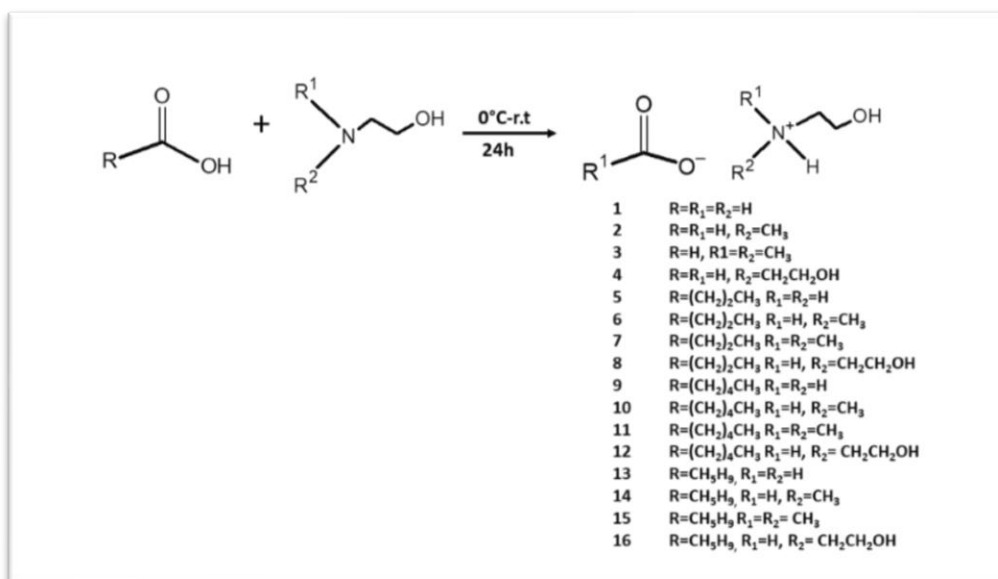


Figura 6 Síntesis de LI's a base de hidroxil [6].

1.8. Ensayo de Corrosión por Polarización Electroquímica

Existen un gran número de técnicas experimentales para evaluar la acción de los LI's como IC's sobre sustratos metálicos, éstas con:

- Pérdida de peso

- Técnica de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS),
- Micrografía electrónica de barrido (MEB)
- Análisis de la estructura de rayos X y neutrones
- Espectroscopia infrarroja (FTIR)
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)
- Resistencia a la Polarización
- Polarización potenciodinámica (Tafel)
- Entre otras.

Sin embargo, todas las técnicas experimentales muestran de manera general información del proceso de degradación de las aleaciones (proceso de corrosión). La Figura 7 ejemplifica un sustrato metálico siendo atacado por iones agresivos formados a partir del medio ácido.

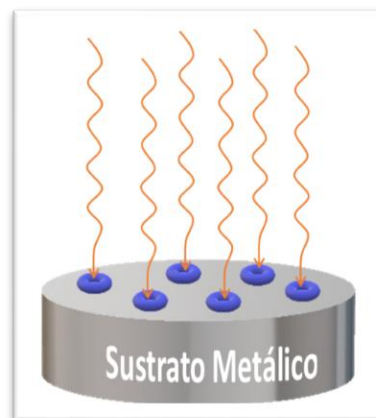


Figura 7 Mecanismo de corrosión.

Las pruebas de corrosión con métodos de polarización consisten básicamente, en forzar cambios de potenciales o de corriente en una muestra bajo estudio, mientras se monitorea la respuesta resultante en corriente o potencial. Esto puede lograrse utilizando una fuente de corriente continua (DC) o alterna (AC) [1]. La instrumentación para la realización de pruebas de polarización es simple y se muestra en la Figura 8:



Figura 8 Equipo de polarización potenciodinámica [1].

Existen diferentes técnicas electroquímicas para la caracterización de materiales, probablemente la más común para estudiar mecanismos de corrosión y protección son las pruebas de polarización potenciodinámica. Esta prueba se utiliza a menudo para evaluar la susceptibilidad de un material a un cierto daño por corrosión. El barrido del potencial se realiza en un solo ciclo o ligeramente menos de un ciclo, normalmente iniciando el barrido al potencial de corrosión [1].

1.9. Técnica Tafel

Todas las técnicas electroquímicas para la determinación del daño por corrosión están orientadas a la medición de la corriente de corrosión (i_{corr}), con este dato se calcula la densidad de la corriente de corrosión ($i_{corr} = i_{corr}/A_a$). La intensidad de corrosión y el índice de penetración de la corrosión, se pueda determinar sobre el área de los sitios anódicos (A_a). El objetivo primario del análisis de Tafel en mediciones experimentales, es la determinación de i_{corr} . Por otro lado, las mediciones se complementan con los valores de las constantes de Tafel (catódica y anódica) y las estimaciones de las densidades de corriente de intercambio que se obtienen de las pendientes como se muestran en la Figura 9.

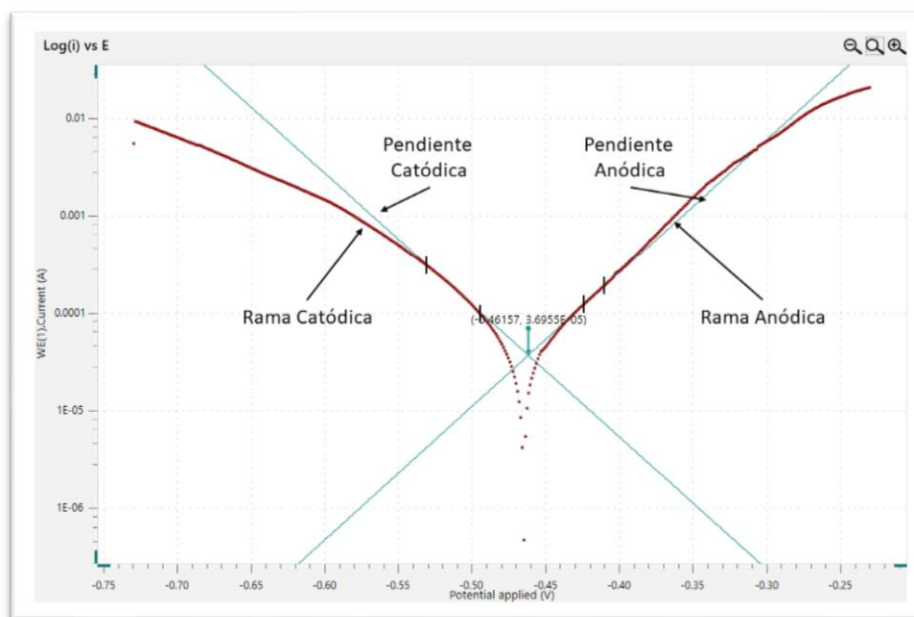


Figura 9 Curva Polarización Tafel [1]

1.10. Estado del arte

Como anteriormente se ha mencionado, existe una clasificación de los LI's, sin embargo, para su estudio como IC los más estudiados son los derivados imidazolio, amonio, piridinio, fosfonio, entre otros. Algunos trabajos han evaluado su desempeño en la protección de diferentes tipos de aleaciones (acero, cobre, aluminio, zinc, entre otros) indicando que la protección se debe a la formación de un recubrimiento fílmico [29] que protege a las aleaciones contra medios corrosivos ácidos y básicos[30].

En el 2009, Zhang y col. estudiaron el proceso de inhibición de la corrosión del acero dulce en soluciones acuosas de ácido sulfúrico y presencia de LI's a una concentración de 5 mM: cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIC, por sus siglas en inglés) e hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]+[HSO₄]. Estos estudios se sustentaron con evidencia experimental de pruebas de impedancia electroquímica, polarización potenciodinámica, mediciones gravimétricas por pérdida de masa y cálculos termodinámicos. Para ambos inhibidores, se observó que la eficiencia incrementó con el aumento de la concentración; siendo la especie [BMIM]+[HSO₄]- la que produjo mejores resultados. Se observó que la adsorción de estos inhibidores en el acero dulce obedeció la isoterma de Langmuir [31].

Ese mismo año, Ashassi-Sorkhabi y Es'haghi observaron el efecto de inhibición del LI bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio sobre acero dulce en presencia de una solución HCl 1.0 M a 25°C. Los resultados obtenidos mostraron que el LI es un buen inhibidor bajo sus condiciones de estudio. Los datos de polarización potenciodinámica indicaron que el LI actuaba esencialmente como un inhibidor de tipo mixto, por ejemplo, suprimiendo ambos procesos de corrosión, tanto el anódico el catódico. Asimismo, advirtieron que la eficiencia de la inhibición disminuye cuando aumenta la temperatura [32]. Likhanova y col., reportan la síntesis y el estudio del efecto de derivados del imidazolio y de piridinio como IC para el acero expuesto a una solución H₂SO₄ 1.0 M. Estos compuestos fueron sintetizados por microondas y su actividad fue evaluada a partir del análisis por microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, difracción de rayos X y por espectroscopia de Mößbauer [32].

En el 2011, Zhou y col. evaluaron los efectos de la inhibición de LI's en soluciones alcalinas conteniendo cloruros. La acción del producto tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio frente a la corrosión del acero, fue estudiada a partir del análisis electroquímico. Asimismo, la morfología de la superficie metálica fue examinada por microscopia de fuerza atómica y por espectroscopia fotoelectrónica, para verificar la presencia del inhibidor en la superficie del acero. El compuesto efectivamente suprimió ambos procesos de corrosión, tanto el catódico y el anódico, a partir de una adsorción multicéntrica en la superficie metálica. Estos inhibidores se comportan de acuerdo a la isoterma de Langmuir; actuando como un inhibidor tipo mixto [33].

Continuando con investigaciones de IC, en el 2014 Xingwen Zheng y col. estudiaron el LI yoduro de 1-butil-3-metil-1-benzimidazolio (BMBIMI) como IC en acero dulce expuesto a una solución de H₂SO₄ 0.5 M. La adsorción del BMBIMI, siguió la isoterma de adsorción de Langmuir y el proceso de adsorción se trató de un proceso exotérmico. Los cálculos teóricos de este trabajo indicaron que el catión del IC se adsorbe sobre la superficie metálica a través del anillo benzimidazolio [34]. En 2015, Yousefi y col. observaron el efecto del contrario y la longitud de la cadena de seis LI's derivados del imidazolio en su desempeño como IC; así como su sinergia con el surfactante aniónico laurilsulfato de sodio. Este estudio fue realizado a partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica, la polarización potencio dinámica, la microscopía de fuerza

atómica, la dispersión dinámica de luz, la espectroscopia por infrarrojo y por cálculos de química cuántica. Las mezclas entre LI's y el laurilsulfato de sodio se mostraron más eficientes inhibiendo la corrosión que las especies individuales. Estos efectos los explicaron por las interacciones electrostáticas atractivas entre las especies, la fuerte adsorción a la superficie metálica y la formación de una película protectora. Las determinaciones potenciodinámicas, indicaron que los IC eran del tipo mixto, la adsorción de los inhibidores en acero dulce obedecía la isoterma de Langmuir [35].

Por otro lado, Ma Ying y col., en 2016 estudiaron el efecto de LI's derivados de imidazolio a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica, diagramas de Tafel, determinaciones gravimétricas y de la microscopía MEB. Este trabajo concluyó que la eficiencia de los LIs incrementó con la concentración y disminuyó significativamente a temperaturas superiores a los 60°C. Ese mismo año, Rafat y col. publicaron el comportamiento de LI's con mezclas de aminas con propiedades absorbentes de CO₂ [36]. Ese mismo año, Lijanova y col. estudiaron los efectos de inhibición de LI's a base de amonio. Ellos reportaron el desempeño de inhibición de la corrosión en acero API-X52 expuesto a una solución de HCl 1.0M. La técnica EIS fue usada para evaluar la eficiencia de inhibición del 97%. Los análisis de superficie fueron estudiados por XPS. La adición del LI's a la solución corrosiva promovió la formación de una película interfacial protectora que incluyó productos como FeO(OH) y FeCl₂ • nH₂O [27].

E. Kowsary y colaboradores estudiaron la protección de un compuesto derivado de aminoácidos, metioninato de tetra- *n*-butil amonio considerando un LI derivado de amonios cuaternarios. Este nuevo LI fue evaluado en un medio ácido de HCl 1.0 M. Como resultado de sus evaluaciones, reportaron una eficiencia del 95.1 % a temperatura de 25 °C. Comprobando que los LI's derivados del amonio cuaternario proveen una excelente protección en la corrosión del acero [37].

En 2017, Shuyun y col. publicaron un trabajo sobre nuevos LI's con múltiples sitios ácidos de tipo Brønsted, que fueron sintetizados con excelentes rendimientos. Sus propiedades de inhibición de la corrosión en acero al carbón en una solución HCl 0.5 M fue evaluada usando la espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización potencio dinámica y el método de pérdida de masa. Una propuesta de mecanismo fue

establecida a partir de medidas espectroscópicas UV-vis y por análisis de las técnicas MEB y XPS. El diseño del catión con un fenilo y dos anillos imidazolio hizo a sus LI's buenos inhibidores de tipo mixto, obedeciendo a la isoterma de Langmuir [33].

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Métodos electroquímicos

2.1.2 Preparación de muestras Acero API X52

Las pruebas electroquímicas fueron efectuadas en acero API X52, en la Tabla 4 se muestra la composición del material analizado. La preparación del testigo se realizó de acuerdo a la norma ASTM G1-03; en primera instancia el acero API X52 se sometió a una limpieza profunda con acetona y alcohol para eliminar cualquier contaminación que la superficie pudiera contener [38].

Tabla 4 Composición del acero API X52 (% peso)

Si	Al	Cu	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca
0.14	0.027	0.01	0.09	0.89	0.019	0.001	0.06	0.001	0.007

Para preparar el electrodo de trabajo (Figura 10) que se utilizará para los análisis, el acero API X52 fue montado dentro de un cilindro de teflón, la superficie entre el teflón y el acero se saturó con resina epóxica para limitar el área de contacto nominal de 0.2893 cm².

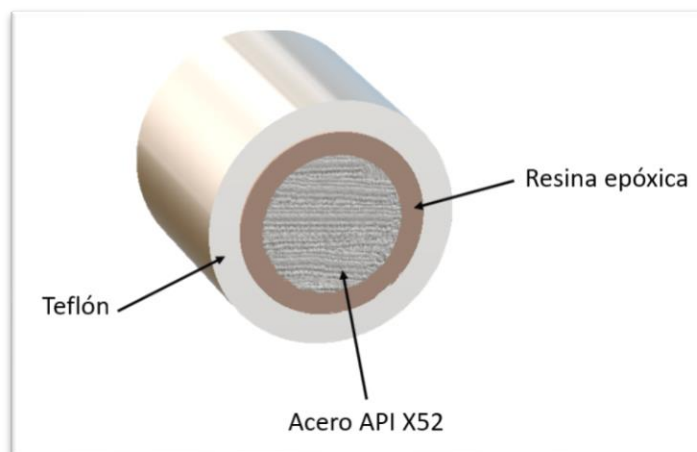


Figura 10 Electrodo de trabajo (ET)

El electrodo de trabajo (ET) se devastó antes y después de cada prueba con lijas de papel de SiC No. 320, 600 y 1200. Posteriormente el ET se enjuagó con agua destilada y etanol, para finalmente secar con aire frío. Antes de comenzar con los experimentos se realizó una prueba inicial con la inmersión del electrodo de trabajo en solución ácida HCl 1.0 M durante 20 minutos para determinar el potencial a circuito abierto (E_{OCP}) [39].

Se utilizó un contraelectrodo de alambre de platino (CE) con 99.99% de pureza y como electrodo de referencia fue de Calomel Saturado (ECS), que posteriormente se introdujo en un capilar Luggin con el fin de minimizar la contaminación del ECS y reducir las caídas óhmicas. En la Figura 11 se muestra la celda adaptada con los electrodos (ECS, CE y ET) montados y un sistema de control de temperatura.

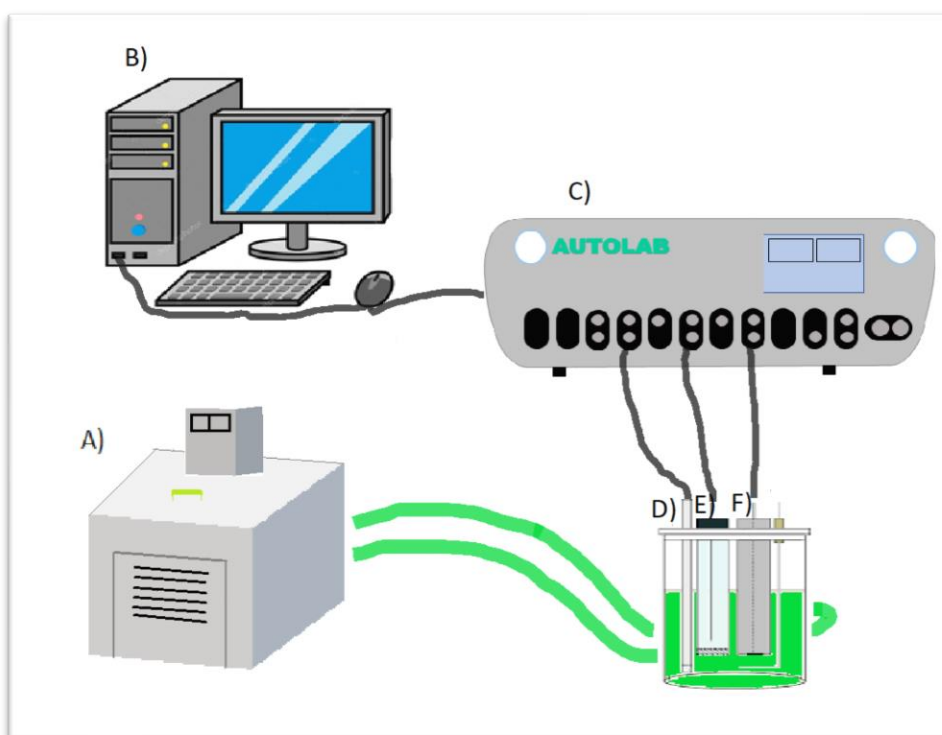


Figura 11 Representación esquemática de celda. A) baño de circulación de temperatura constante, B) computadora, C) potencióstato, D) electrodo de referencia y Luggin, E) electrodo de trabajo, F) contraelectrodo

Las pruebas se realizaron en un equipo potencióstato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N con el software Nova 2.1. La velocidad de barrido será de 1.0 mV/s con una amplitud de ± 250 mV con respecto al potencial de circuito abierto (E_{OCP}).

2.1.2. Preparación de medio Acido HCl 1.0 M, solución madre y analito.

Los compuestos analizados se muestran en la Tabla 5 con sus respectivas características. Antes de preparar las soluciones madre y analitos, se realizó un análisis de solubilidad para cada compuesto en acetona, agua y etanol.

Tabla 5 Estructura química de Li's derivados de amonio cuaternario

Nombre químico	Abreviación/ peso molecular	Anión	Catión
Metilsulfato de N-dimetil-N-di(cocoalquil)amonio	DCA/ 550 g/mol		
Amino-1-propansulfato trietilmetilamonio	TEAP/ 254.39 g/mol		
Sulfanilato de trietilmetilamonio	TES/ 288.41 g/mol		
Anilin-2-sulfanato de trietilmetilamonio	TEAS/ 288.41 g/mol		

Las soluciones madre se prepararon pesando 0.1 gramos de cada compuesto y posteriormente aforando a 100 mL para obtener una concentración de 1000 ppm. A partir de la solución madre se tomaron alícuotas de 2 a 10 mL de la solución madre para preparar soluciones con concentraciones de 20 a 100 ppm, la Figura 12 muestra el esquema para la preparación de las soluciones.

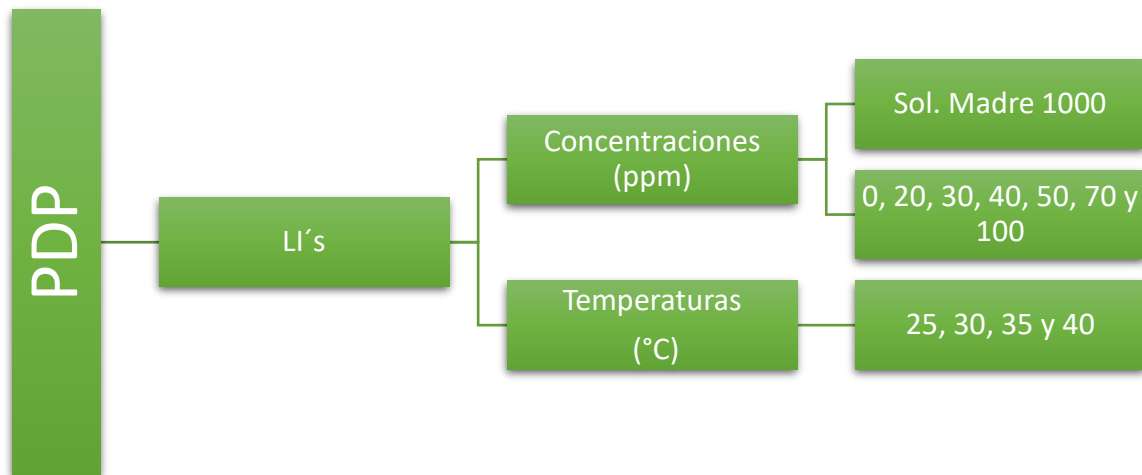


Figura 12 Preparación de soluciones.

2.2. Caracterización de Material por técnica de análisis superficial MEB

Las muestras de acero API X52 se desbastaron con lijas de papel de SiC No. 180 a 4000 y finalmente con Alúmina de 0.5 micras hasta alcanzar pulido espejo, posteriormente se limpiaron con acetona y alcohol isopropílico, fueron sometidas a secado con aire y se colocaron en inmersión durante 4 horas en 100 ml de HCl 1.0 M, en ausencia y presencia de los LI's a concentraciones de 100 ppm y temperatura de 40°C. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JEOL-JSM-6300 equipado con un módulo de espectroscopia de Energía Dispersa (EDS).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Polarización Tafel

La Figura 13 muestra las curvas potenciodinámicas que se obtuvieron para los compuestos evaluados a 40 °C, a las diferentes concentraciones en el medio corrosivo para la protección del acero API X52. En todas las curvas, se observaron desplazamientos del potencial de corrosión E_{corr} hacia una zona preferencial con respecto a la curva sin inhibidor (blanco). Para el compuesto DCA, el desplazamiento tuvo un comportamiento hacia el lado izquierdo (catódico), mientras que para los compuestos TEAP, TES y TEAS existió una preferencia de un desplazamiento hacia la derecha (anódica) respecto al blanco. Adicionalmente, en todos los casos se observó que la densidad de corriente i_{corr} en la rama catódica (izquierda) y anódica (derecha); disminuyó por efecto de la presencia de inhibidor. Este comportamiento, fue similar para las curvas obtenidas a la temperatura de 25, 30 y 35°C por efecto de la concentración del inhibidor, de manera general las curvas son reportadas en el anexo 1.

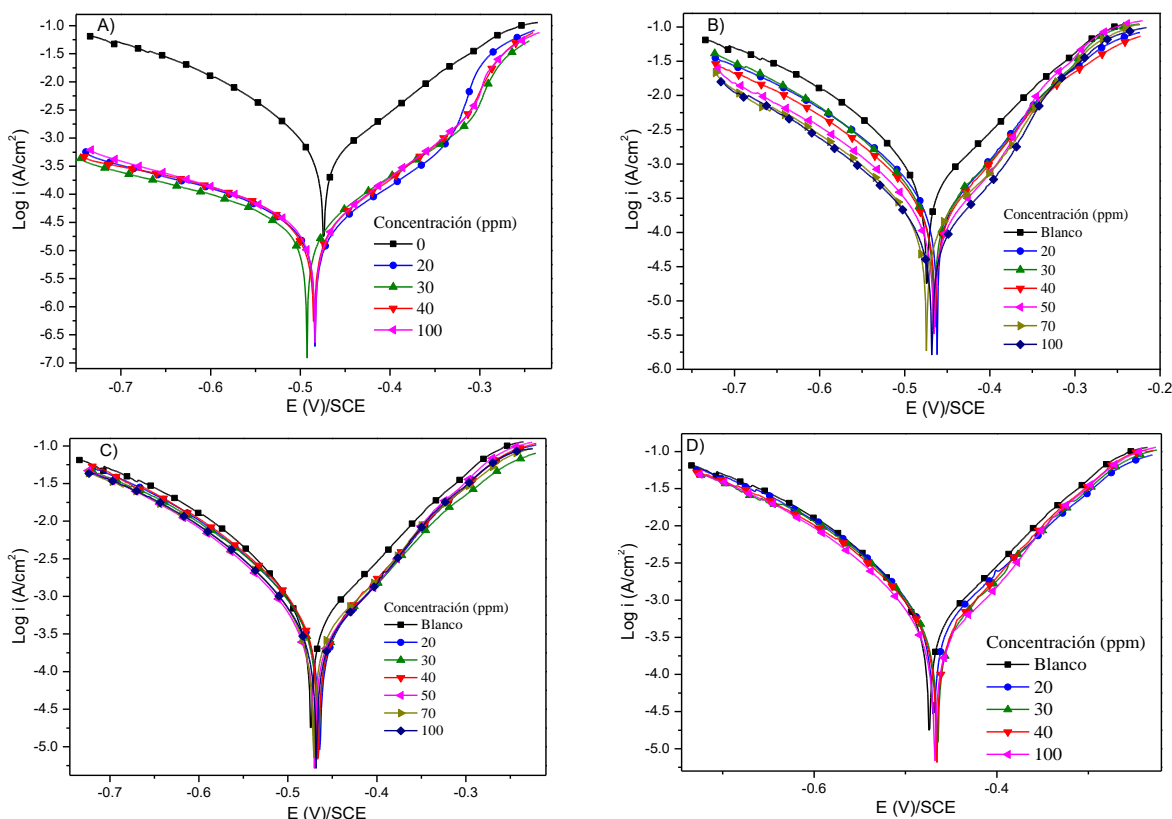


Figura 13 Curvas de polarización Tafel para Acero API X52 en HCl en ausencia y presencia de A) DCA, B) TEAP, C) TES y D) TEAS a 40°C

Las gráficas obtenidas de polarización potenciodinámica, comúnmente también llamadas curvas de Tafel, fueron analizadas para obtener los parámetros electroquímicos: pendiente de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). El trazado de las pendientes (β_a y β_c), se realizó sobre las curvas potenciodinámicas, en las zona donde las curvas presentaron un comportamiento Tafeliano [40]. De manera general, las pendientes fueron trazadas en todas las curvas obtenidas en ausencia y presencia de inhibidor (DCA, TES, TEAS y TEAP); a las concentraciones y temperaturas evaluadas. La Tabla 6-9, muestra los parámetros electroquímicos calculados para los LI's evaluados como inhibidores, para el acero API X52 en HCl 1.0 M.

Tabla 6 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de DCA, con aumento de concentración y temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{Tafel}\%$	θ
25	0	110	83	481	486		
	20	139	215	504	56	82	0.82
	30	90	196	467	48	87	0.87
	40	97	213	502	94	87	0.87
	100	101	156	476	45	90	0.90
30	0	136	86	480	977		
	20	149	251	496	266	83	0.83
	30	118	213	503	106	88	0.88
	40	112	158	489	79	90	0.90
	100	102	202	488	69	91	0.91
35	0	117	85	476	1339		
	20	90	121	491	53	89	0.89
	30	92	145	473	65	90	0.90
	40	100	174	464	502	91	0.91
	100	108	216	493	95	91	0.91
40	0	135	87	474	2357		
	20	107	146	483	103	92	0.92
	30	106	156	493	104	93	0.93
	40	111	200	493	107	94	0.94
	100	99	166	480	105	94	0.94

De las tablas 6- 9, se puede observar que los valores de las pendientes de Tafel no tienen una relación directa con la concentración de inhibidor y la temperatura.

Algunos autores, han atribuido un peso importante a los valores de las pendientes (β_a y β_c), porque a través de ellas, se pudo obtener información relevante sobre las etapas del mecanismo de adsorción o desorción de las moléculas de inhibidor, sobre superficies de diferentes tipos aleaciones metálicas en medios corrosivos [41].

Tabla 7 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de TEAP, con aumento de concentración y temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{Tafel}\%$	θ
25	0	110	83	481	486		
	20	92	94	476	275	32	0.32
	30	92	93	482	226	35	0.35
	40	108	90	479	296	38	0.38
	50	110	93	481	273	44	0.44
	70	96	88	477	188	51	0.51
	100	98	91	481	234	53	0.53
30	0	136	86	480	977		
	20	92	85	473	423	44	0.44
	30	106	91	478	443	53	0.53
	40	99	84	469	336	59	0.59
	50	104	84	471	226	61	0.61
	70	103	89	474	263	66	0.66
	100	87	81	466	232	67	0.67
35	0	117	85	476	1339		
	20	109	90	475	645	43	0.43
	30	115	102	477	489	52	0.52
	40	103	92	464	583	61	0.61
	50	112	89	474	647	63	0.63
	70	108	90	473	553	68	0.68
	100	95	85	471	387	69	0.69
40	0	135	87	474	2357		
	20	101	85	464	1004	55	0.55
	30	106	86	466	748	63	0.63
	40	103	83	464	673	69	0.69
	50	93	82	468	416	79	0.79
	70	111	98	471	800	82	0.82
	100	103	88	474	291	85	0.85

Para el compuesto DCA (Tabla 6) se consideró que los valores de β_c son mayores en el sistema inhibido, esto se debió principalmente a la adsorción de las moléculas de DCA en la superficie del acero. Este fenómeno generado por las moléculas de inhibidor por su adsorción afecta la reacción de evolución del hidrógeno en la zona catódica. Algunos autores han reportado este comportamiento en el estudio de otros tipos de inhibidores en medios corrosivos [31]. En el estudio de la pendiente β_c existe una relación directa con la concentración de DCA y la temperatura, como se observa en la Tabla 6. Los valores de β_a con inhibidor son indicativos de cambios importantes que se presentan en la interface, principalmente porque se reduce la velocidad de transferencia de la corriente eléctrica en los sitios anódicos.

Tabla 8 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de TES, con aumento de concentración y temperatura.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$EI_{Tafel}\%$	θ
25	0	110	83	481	486		
	20	87	87	472	289	27	0.27
	30	91	86	471	291	27	0.27
	40	95	79	472	336	28	0.28
	50	90	84	476	392	30	0.30
	70	91	78	479	335	33	0.33
	100	104	84	485	327	39	0.39
	30	0	136	86	480	977	
20		97	83	464	586	30	0.30
30		115	99	465	485	33	0.33
40		96	90	471	457	38	0.38
50		99	96	473	291	40	0.40
70		104	79	477	506	41	0.41
100		114	85	481	478	49	0.49
35		0	117	85	476	1339	
	20	97	97	469	774	30	0.30
	30	89	63	466	704	33	0.33
	40	97	95	467	727	38	0.38
	50	116	90	471	1006	40	0.40
	70	101	86	473	533	44	0.44
	100	104	80	470	708	52	0.52
	40	0	135	87	474	2357	
20		111	83	464	1361	39	0.39

30	92	73	460	1060	44	0.44
40	85	88	462	1000	47	0.47
50	114	82	471	1109	49	0.49
70	87	75	461	1081	53	0.53
100	87	67	469	1034	62	0.62

Al analizar los valores de las pendientes de Tafel para el compuesto TEAP, TES y TEAS en las Tablas 7-9, de manera similar son apreciables ligeros cambios en sus valores en presencia de cada inhibidor, en comparación con el blanco. Debido a que la intensidad de corriente en las ramas disminuyó, se sugirió que también estos LI's tienen la propiedad de poder adsorberse en la superficie del acero API X52 y bloquear sitios activos. Este comportamiento de las pendientes sugiere que todos los compuestos pueden ser clasificados como inhibidores de tipo mixto. Sin embargo, para conocer su clasificación y desplazamiento preferencial de acción sobre la superficie de un IC's, es común hacer uso del E_{corr} , porque existe una relación entre E_{corr} y las pendientes de Tafel [33].

Tabla 9 Parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de TEAS, con aumento de concentración y temperatura

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$EITaf$ el%	θ
25	0	110	83	481	486		
	20	94	90	485	446	17	0.17
	30	93	90	475	429	17	0.17
	40	103	88	484	390	18	0.18
	100	98	87	481	421	20	0.20
30	0	136	86	480	977		
	20	106	94	471	650	24	0.24
	30	109	85	478	711	26	0.26
	40	108	83	479	676	28	0.28
	100	106	80	471	772	31	0.31
35	0	117	85	476	1339		
	20	95	82	470	537	37	0.37
	30	97	78	471	691	40	0.40
	40	93	83	467	626	42	0.42
	100	112	82	477	908	43	0.43
40	0	135	87	474	2357		
	20	104	90	478	1393	39	0.39

30	87	89	454	1186	44	0.44
40	89	81	461	1469	47	0.47
100	116	83	469	1264	52	0.52

Algunos autores han reportado que el mecanismo de acción de los IC's, puede ser clasificado en base al desplazamiento de E_{corr} ; en el intervalo de potencial aplicado en función del valor de E_{corr} sin inhibidor [34]. Un IC puede tener preferencia a una zona específica (anódico o catódico) y su clasificación puede ser de tipo mixto si $E_{corr} < \pm 85$ mV, si el desplazamiento de E_{corr} es superior a ± 85 mV es anódico o catódico [42].

Siguiendo los mismos criterios anteriormente mencionados, se realizó el análisis de los valores de E_{corr} de los inhibidores evaluados. En la Tabla 6 a 9 se reportan la tendencia de E_{corr} para los compuestos. Se observó que DCA tuvo un desplazamiento máximo de E_{corr} de 23 mV, TEAP de 14.1 mV, TES de 16 mV y TEAS de 19.6 mV. Esto indicó que los LI's evaluados presentaron las características de inhibidores de tipo mixto, con preferencia a hacia lado catódico para DCA, en cambio los compuestos TEAP, TES y TEAS su preferencia fue de tipo anódico como se muestra en la Figura 14.

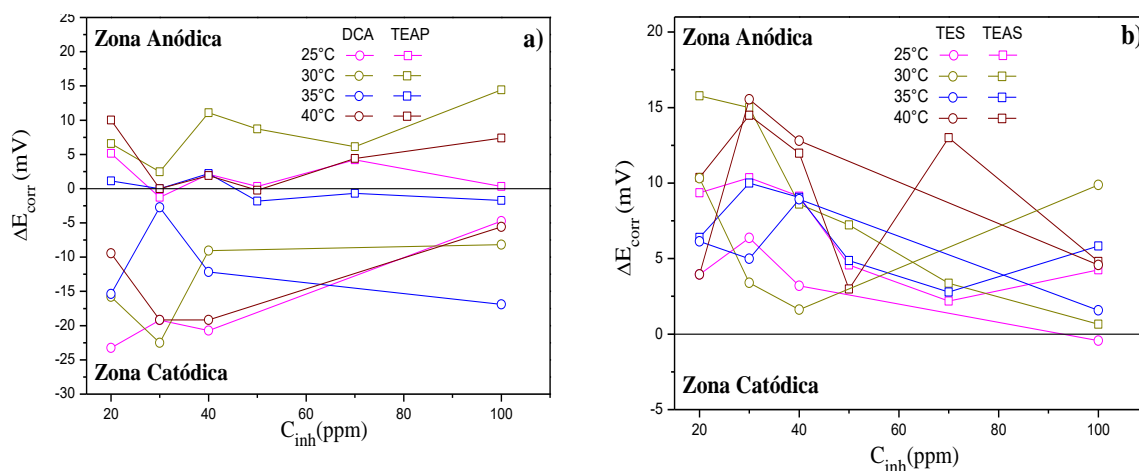


Figura 14 Efecto de la concentración de los IL's sobre ΔE_{corr} en el acero API X52 en solución HCl 1.0 M: a) DCA-TEAP y b) TES-TEA

Por consiguiente, estos compuestos inhibieron la corrosión por un simple bloqueo geométrico de los sitios activos en la zona anódica y catódicos, debido a su adsorción en la superficie del acero. El comportamiento de E_{corr} se muestra en la Figura 14, donde se observan sus respectivas preferencias como inhibidor en HCl 1.0 M. Debido a la relación que guardan las constantes de Tafel con i_{corr} , esta última se

calculó a partir de la ecuación Stern-Geary (ecuación 36) con los parámetros electroquímicos anteriormente mencionados [10].

$$i_{corr} = \frac{\beta_c \beta_a}{2.3 (\beta_c + \beta_a)} \frac{1}{R_p} \quad (36)$$

Para comprender la importancia de la protección de los IC's, y verificar si los compuestos evaluados cumplen con su función "proteger al metal", el valor de i_{corr} fue empleado para calcular la eficiencia de inhibición (EI_T , %) a partir de la ecuación (37).

$$EI_T \% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (37)$$

Donde el superíndice **0** e *i* indican la ausencia y presencia de IC, respectivamente. El análisis anteriormente discutido, adquiere mayor sentido cuando estos se relacionan con EI_T . Al realizar el análisis general de la EI_T reportada en las Tablas 6-9 se obtuvo una EI_T en el intervalo de 52 % a 94 % a las concentraciones y temperaturas analizados. En la Tabla 6 se reportan altos valores de EI_T para el compuesto DCA, hecho que soporta la adsorción de las moléculas de DCA en la superficie del acero incrementando el grado de superficie cubierta (θ) a través de un bloqueo geométrico [43].

La Tabla 7 contiene el concentrado de los resultados obtenidos para el compuesto TEAP. Este presentó una diferencia importante con respecto a la EI_T del líquido iónico DCA bajo las mismas condiciones de evaluación. El promedio de la EI_T obtenida para TEAP fue de 58 % y de 89.5 % para DCA. Es relevante observar que la EI_T de ambos compuestos fue directamente proporcional con la temperatura. Para el compuesto TEAP la máxima EI_T se obtuvo a la temperatura de 40 °C con un valor de 85 % a la concentración máxima de 100 ppm. El incremento de la EI_T con la temperatura, se produjo por la reducción de la barrera energética del proceso de adsorción del inhibidor a la superficie, que bajo las condiciones de experimentación también esta energizada, implicando que la velocidad de adsorción de las moléculas del inhibidor sea mayor que la desorción de estas.

Existe un efecto sobre la velocidad de desorción de las moléculas de agua de la superficie metálica; cuando estas moléculas abandonan la superficie, son sustituidas por moléculas de inhibidor en los nuevos sitios que anteriormente estaban ocupadas por moléculas de agua. Este fenómeno de sustitución de moléculas de inhibidor por moléculas de agua afecta la doble capa eléctrica de la superficie, el resultado final es que i_{corr} fue menor y la EI_T incrementó. Adicionalmente, se pudo observar que la EI_T del compuesto TEAP fue mayor en comparación con TES y TEAS mostrados en la Tabla 8 y 9. Este hecho fue atribuido a la estructura de la molécula de TEAP, que posee una cadena alquílica en el anión que facilita la formación de una película hidrófoba más compacta y eficiente, protegiendo la superficie metálica de los iones agresivos [44].

En comparación, la diferencia de la EI_T entre TES y TEAS puede deberse a la posición de los grupos $-NH_2$ y SO_3^- , en el anillo de aromático. Implicando que la posición de los grupos funcionales, si afectan la orientación de la molécula hacia la superficie del acero, por ello, también la formación de la película protectora [45]. Del análisis de las estructuras de los compuestos evaluados, se puede concluir que la estructura del anión está íntimamente ligada a la orientación de molécula a la superficie del acero, como se puede observar en la estructura química (Tabla 5), mientras que el catión fue el mismo para todos los compuestos.

En la Tabla 8 se muestra el comportamiento de la EI_T del compuesto TES y se observó que la mayor EI_T fue de 62 % a 40°C y 100 ppm, siendo a pesar de eso menor que DCA y TEAP a las mismas condiciones 94% (DCA) y 80% (TEAP). Este análisis nuevamente soporta la relación estrecha entre la EI_T y la estructura del anión, por ello, la posición de los grupos funcionales también influye en la existencia de efectos estéricos sobre el anillo de aromático. Como se ha podido observar la EI_T incrementó al disminuir i_{corr} , comparando los valores de i_{corr} , el mayor cambio se vio reflejado en el DCA cuando i_{corr} disminuyó de 2357 $\mu A/cm^2$ reportado en el blanco a 40°C a 103 $\mu A/cm^2$ (40°C), teniendo un desplazamiento de i_{corr} máximo de 2254 $\mu A/cm^2$ y por consiguiente una EI_T de 94% a esta temperatura. Los desplazamientos de i_{corr} para TEAP Y TES con respecto al blanco fueron de 2066 $\mu A/cm^2$ con 85% (40°C) y 1323 $\mu A/cm^2$ con 62% (40°C). Así como el compuesto TEAS tuvo la menor capacidad de protección con un desplazamiento de i_{corr} máximo de 1093 $\mu A/cm^2$ y una eficiencia de

52% (40°C). En la Figura 15 se resume el comportamiento de las EI_T de los compuestos estudiados, en función de su concentración a diferentes temperaturas (25 a 40°C). La primera observación clara es, que la adición de los compuestos en el medio de HCl 1.0 M disminuyó la velocidad de corrosión del acero, debido a su adsorción sobre los sitios activos, bloqueando las reacciones de oxido-reducción. Adicionalmente, hay una reacción directamente proporcional entre la EI_T y la concentración, hecho que fue atribuido a la adsorción de una mayor cantidad de moléculas de IC y por ende ocupar más sitios activo.

La siguiente observación es que la temperatura fue inversamente proporcional con la velocidad de corrosión, implicando que la EI_T incrementó en función de la temperatura. Este fenómeno indica que la barrera energética se reduce entre superficie-inhibidor, así como los fenómenos interfaciales y difusivos en la interface metal-electrolito es afectada, propiciando que las máximas EI_T fueron obtenidas a temperatura de 40°C como se observa en la Figura 15.

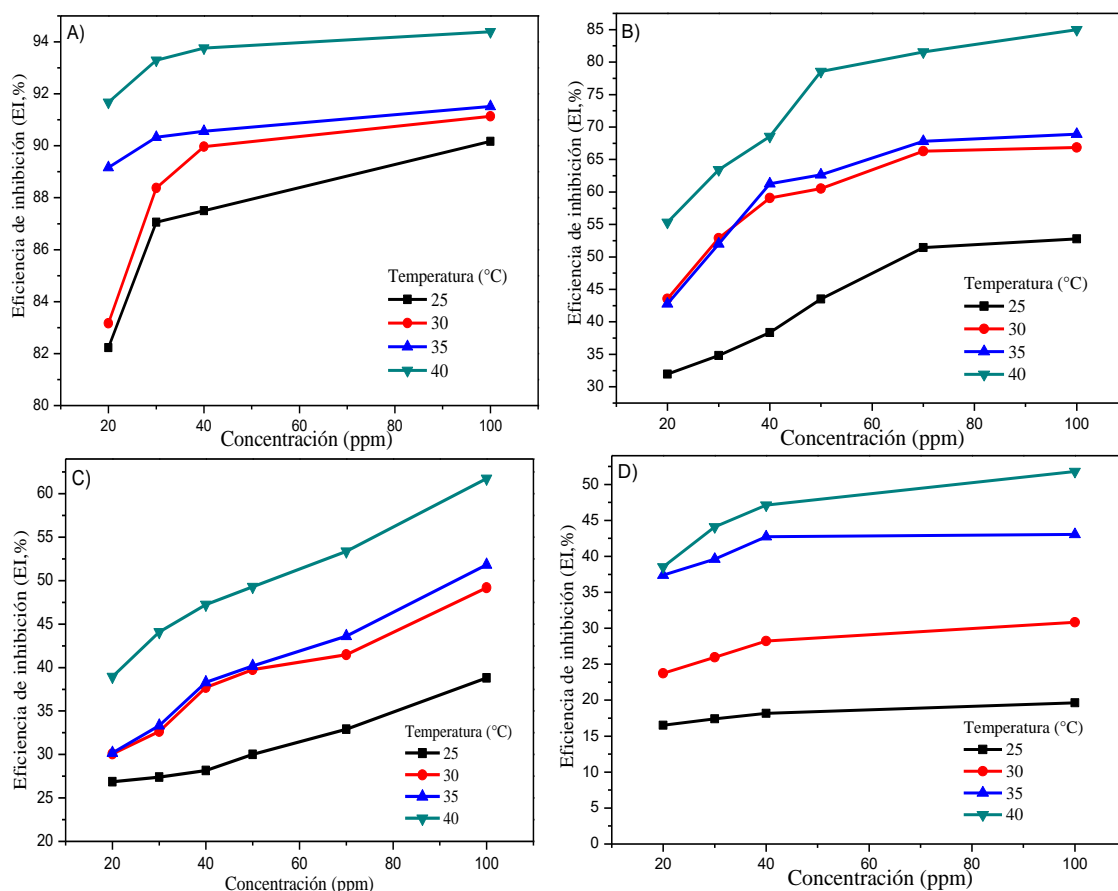


Figura 15 Eficiencias de inhibición obtenidas por polarización Tafel sobre Acero API X52 en HCl 1.0 M de A) DCA, B) TEAP, C) TEAS y D) TES a diferentes temperaturas.

3.2. Resistencia a la polarización (Rp)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización (R_p), que comúnmente es empleada en el estudio de IC para su aplicación. A partir de los resultados de R_p reportados en las Tablas 10-13 se calcularon las eficiencias de inhibición (EI_{Rp}) con la ecuación (38).

$$EI_{Rp}, \% = \frac{R_p^0 - R_p^i}{R_p^0} \times 100 \quad (38)$$

Donde R_p^0 y R_p^i son los valores en ausencia (0) y presencia de inhibidor (i). Las Tablas 10-13 muestran los resultados obtenidos de la EI_{Rp} para el compuesto DCA, TEAP, TES y TEAS. Primeramente, se observa que el valor de R_p con respecto al blanco aumentó en presencia de moléculas inhibidoras. Indicando que R_p es directamente proporcional con la concentración y EI_{Rp} , por ello, esta última tiende a incrementar. El comportamiento es más significativo para DCA, que tuvo mayor valor de R_p a temperaturas de 25°C, con un aumento promedio de R_p de 5019 Ωcm^2 y de EI_{Rp} 90.7 % en el rango de concentración de 20-100 ppm.

Tabla 10 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DCA a temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	Ecorr (mV)	RP (Ωcm^2)	EIRp %
25	0	481	495	
	20	504	5024	90
	30	467	4966	90
	40	502	5570	91
	100	476	6496	92
30	0	480	311	
	20	496	3164	90
	30	503	3846	92
	40	489	3829	92
	100	488	4490	93
35	0	476		
	20	491	2150	90

40	30	473	2917	93
	40	464	2992	93
	100	493	3381	94
	0	474	138	
	20	483	3315	93
	30	493	2526	95
	40	493	2986	95
	100	480	2890	95

De manera general los resultados de R_p y EI_{Rp} reportados en las Tablas 10-13, concluyeron que a medida que la concentración del inhibidor aumenta sucede lo mismo para R_p , esto se atribuye como primer paso a fenómenos fisicoquímico de adsorción de las moléculas de inhibidor en la superficie. Este hecho modifica la velocidad de transferencia de la carga eléctrica en la interface metal-electrolito, posiblemente por dos fenómenos que puede ser por un bloqueo geométrico o por la formación de enlaces de coordinación entre inhibidor-metal.

Tabla 11 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de TEAP a temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	R_p (Ωcm^2)	$EIRp$ %
25	0	481	495	
	20	476	716	31
	30	482	743	33
	40	479	832	40
	50	481	966	49
	70	477	990	50
	100	481	1045	53
	30	0	480	311
20		473	461	33
30		478	620	50
40		469	669	54
50		471	711	56
70		474	838	63
100		466	749	59

35	0	476	219	
	20	475	385	43
	30	477	501	56
	40	464	561	61
	50	474	592	63
	70	473	678	68
	100	471	642	68
40	0	474	138	
	20	464	273	50
	30	466	341	60
	40	464	379	64
	50	468	533	74
	70	471	738	81
	100	474	821	83

Tabla 12 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de TES a temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	E _{corr} (mV)	RP (Ωcm ²)	EIRp %
25	0	481	495	
	20	472	622	20
	30	471	637	22
	40	472	623	23
	50	476	650	24
	70	479	655	24
	100	485	794	28
30	0	480	311	
	20	464	415	25
	30	465	465	32
	40	471	437	33
	50	473	475	35
	70	477	454	36
	100	481	579	38
35	0	476	219	
	20	469	310	29

40	30	466	329	34
	40	467	346	37
	50	471	377	39
	70	473	367	40
	100	470	353	41
	0	474	138	
	20	464	202	32
	30	460	189	34
	40	462	213	38
	50	471	247	42
	70	461	225	43
	100	469	259	47

De las Tablas 10-13, se puede destacar que los compuestos TES y TEAS reportaron la menor EI_{Rp} (47% y 39%) a temperatura de 40 °C a 100 ppm, en comparación con DCA y TEAP. Debido a la anterior, se deduce que la adsorción de las moléculas de inhibidor (TES y TEAS) no modifican considerablemente la transferencia de carga eléctrica en la interface solución-superficie del metal; a diferencia de los compuestos con mayor EI_{Rp} como DCA y TEAP (95% y 83 % a 40°C y 100 ppm). La comparación se realizó a 100 ppm porque fue la concentración donde se obtuvo la mayor EI_{Rp} para cada compuesto reportado.

Tabla 13 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de TEAS a temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C para acero API X52 en HCl 1.0M obtenidos por Resistencia a la Polarización

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	R_p (Ωcm^2)	EI_{Rp} %
25	0	481	495	
	20	485	575	14
	30	475	577	14
	40	484	605	18
	100	481	600	17
30	0	480	311	
	20	471	341	9
	30	478	360	14
	40	479	385	19
	100	471	399	22

35	0	476	219	
	20	470	314	30
	30	471	323	33
	40	467	464	32
	100	477	287	33
40	0	474	138	
	20	478	204	33
	30	454	205	33
	40	461	209	34
	100	469	225	39

La Figura 16 muestra cambios de la pendiente de las líneas rectas obtenidas en ausencia y presencia de IC. En el estudio de los procesos de inhibición en medios corrosivos con la técnica de R_p , es común indicar que el valor de R_p es el inverso de la pendiente de la ecuación lineal, obtenida por medio del ajuste por mínimos cuadrados. Por consiguiente, la mayor pendiente que se observa en las gráficas describe el comportamiento del sistema sin inhibidor (Blanco). Además, como el valor de R_p solo es indicativo de la corriente por unidad de área, es frecuente indicar que también R_p es inversamente proporcional con la velocidad de corrosión.

Entonces se puede deducir que; los compuestos que presentaron una velocidad de corrosión menor reflejaron valores de R_p mayores, en comparación con el blanco, como se muestra en las Tablas 10-13. Este comportamiento resulta en una disminución de la pendiente para los sistemas con presencia de moléculas de inhibidor. Cada una de las gráficas obtenidas a partir de R_p se muestran en el anexo 1, donde se pueden observar el comportamiento para cada compuesto inhibidor.

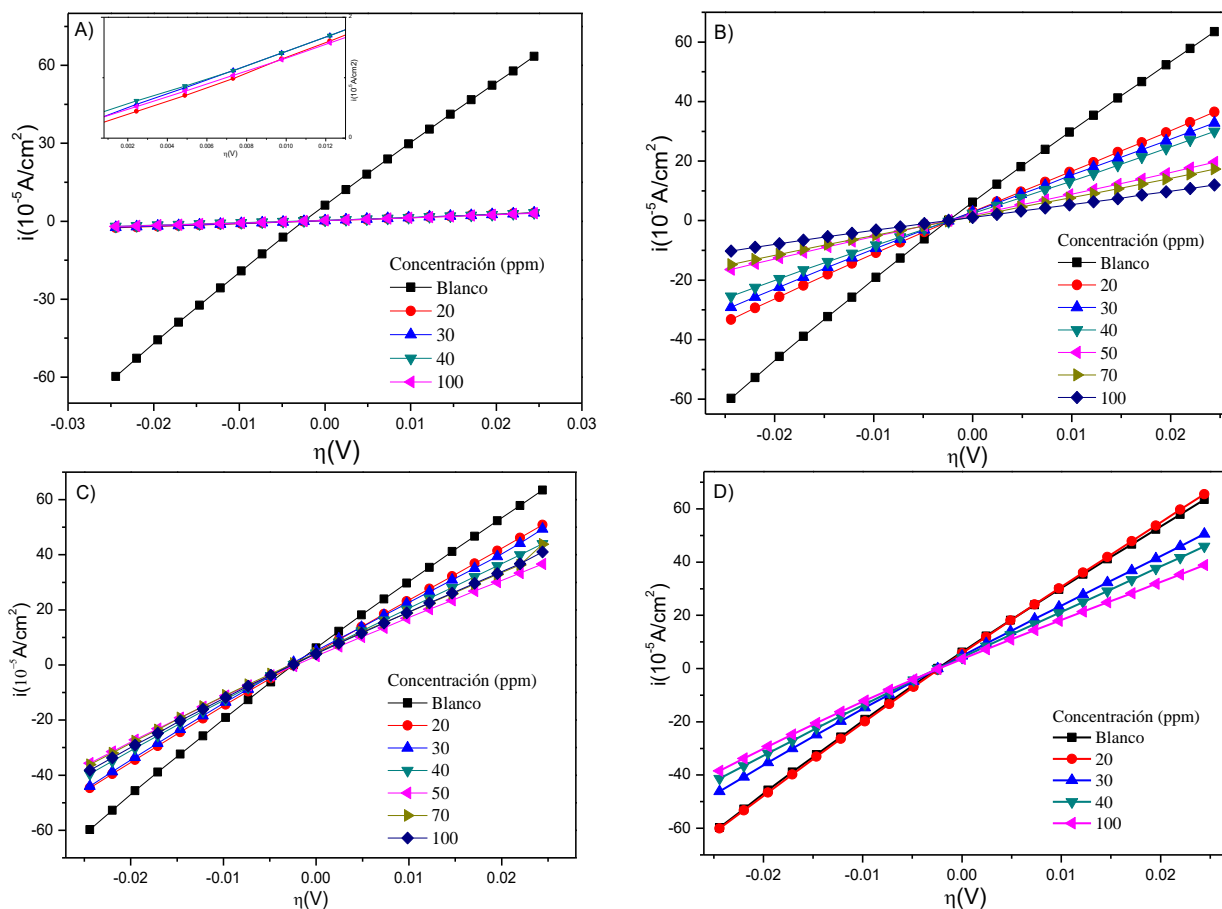


Figura 16 Gráficas de Resistencia a la polarización en acero API X52: A) DCA, B) TEAP, C) TES y D) TEAS a Temperatura de 40 °C

La mejor EI_{Rp} para los compuestos fue a 40°C y 100 ppm, esto se atribuyó a la existencia de una mayor cantidad de moléculas de inhibidor en el sistema. En la Figura 17 se presenta el comportamiento de EI_{Rp} con respecto a la variación de concentraciones (20-100ppm) y temperatura de 40°C. Los compuestos con mayor EI_{Rp} fueron el DCA debido a que presenta una un rango de EI_{Rp} de 90 a 95% y TEAP de 31 a 83%. Confirmando que las cadenas alquílicas que poseen ambos compuestos en sus estructuras favorecen el proceso de inhibición durante la corrosión del acero API X52.

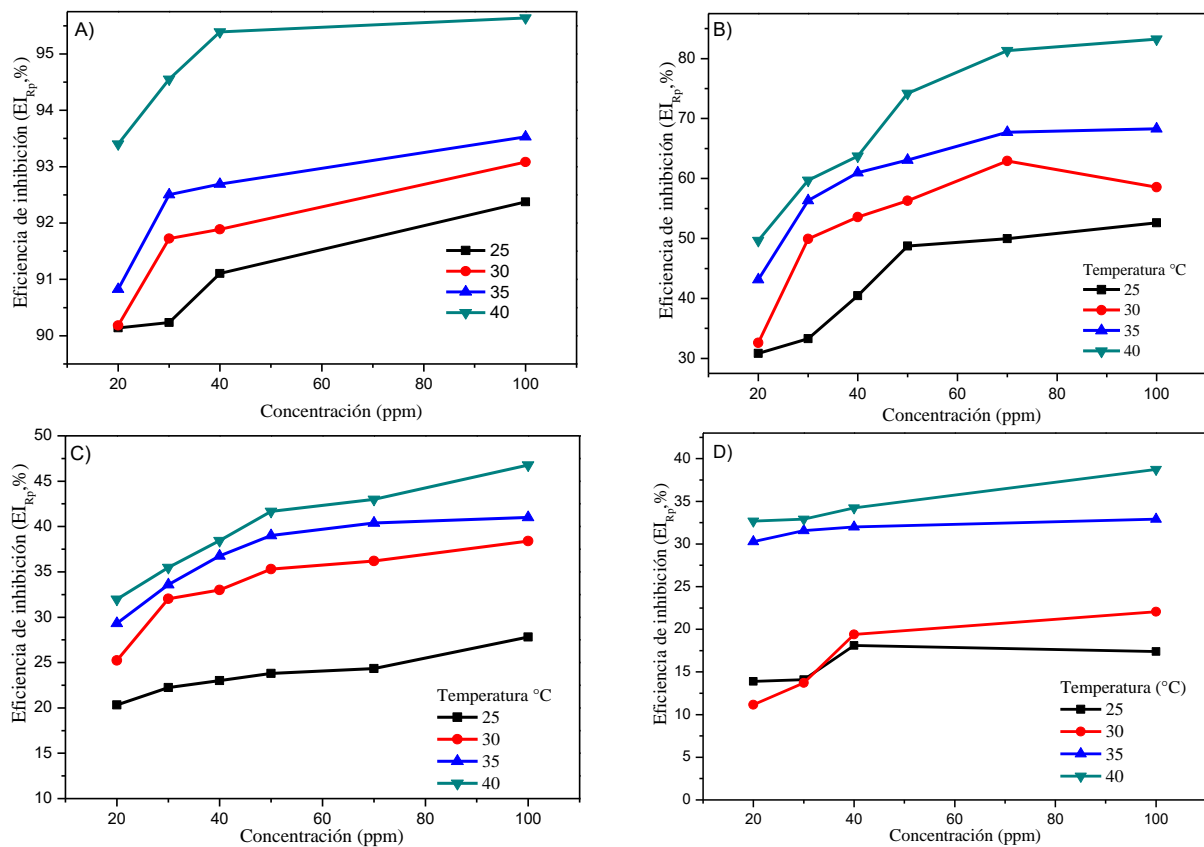


Figura 17 Eficiencias de inhibición por Resistencia a la Polarización para: A) DCA, B) TEAP, C) TES y D) TEAS a temperatura de 20, 30, 35 y 40 °C y variación de concentraciones.

3.3. Isotermas de Adsorción

Las eficiencias de inhibición de DCA, TEAP, TES y TEAS dependerá de la ocupación de los sitios activos en la superficie del metal, la estructura de cada compuesto, densidad de carga y la interacción que posee cada inhibidor con la superficie del metal. Las isotermas de adsorción proporcionan información básica sobre la interacción del inhibidor con la superficie del metal. A partir de esta información, la adsorción del compuesto se puede describir mediante dos tipos principales de interacción: proceso de fisisorción y quimisorción.

Con el fin de obtener información respecto al tipo de adsorción para cada compuesto estudiado en el rango de temperatura de 25- 40 °C; se calculó el grado de superficie cubierta (θ) con los datos obtenidos de EI_T reportados en las Tablas 6-9. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isotermas de adsorción como Langmuir y Freundlich (Tabla 14).

Tabla 14 Valores de Isotermas de Adsorción que presentaron el mejor ajuste para compuestos DCA, TEAP, TES y TEAS

Compuestos	Temperatura (°C)	Coefficiente de correlación	K_{ads} (mol^{-1})	Isotermas
DCA	25	0.9999	196078	Langmuir
	30	0.9998	120482	
	35	1.0000	250000	
	40	1.0000	833333	
TEAP	25	0.9927	5157	Langmuir
	30	0.9970	13263	
	35	0.9948	14620	
	40	0.9968	15129	
TES	25	0.8772	2160	Freundlich
	30	0.9724	1513	
	35	0.9854	1392	
	40	0.9875	1243	
TEAS	25	0.9236	4330	

30	0.9357	2693	Freundlich
35	0.9467	1750	
40	0.9052	1570	

Es importante mencionar, que las isothermas de adsorción se ven influenciadas por la estructura química del inhibidor, el tipo de medio ácido (HCl 1.0 M) y las características superficiales del acero API X52. Los compuestos evaluados DCA y TEAP tuvieron un mejor ajuste con el modelo de Langmuir, mientras que TES y TEAS con Freundlich. Los modelos de las isothermas de adsorción están representados por la ecuación (39) y (40)

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}} \quad (39)$$

$$\ln \theta = n \ln C + \ln K_{ads} \quad (40)$$

A partir de las intercepciones de las líneas rectas C_{LI}/θ vs C_{LI} , se calcularon los valores de K_{ads} para Langmuir y $\ln \theta$ vs $\ln C$ para Freundlich. Donde C es la concentración de cada inhibidor, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción y θ es el grado de superficie cubierta. La Tabla 14 muestra los datos de m (pendiente) y b (intersección) que se derivan a partir de la regresión lineal con las ecuaciones (39) y (40).

En la Figura 18 se observa el comportamiento del ajuste de los datos experimentales de los compuestos DCA y TEAP, confirmándose un buen ajuste debido al valor del coeficiente de correlación que es cercano a la unidad. Además, los valores de K_{ads} fueron calculados y son mostrados en la Tabla 14.

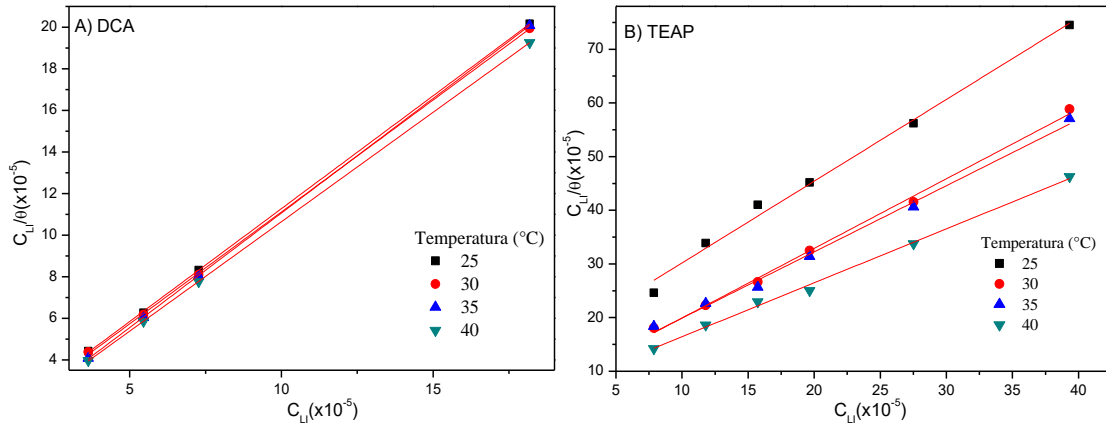


Figura 18 Isothermas de adsorción Langmuir para DCA y TEAP

La Figura 19 muestra el comportamiento de las isothermas de adsorción con el modelo de Freundlich para TES y TEAS, de igual manera se tuvo un buen ajuste como lo confirma el coeficiente de correlación reporta en la Tabla 14.

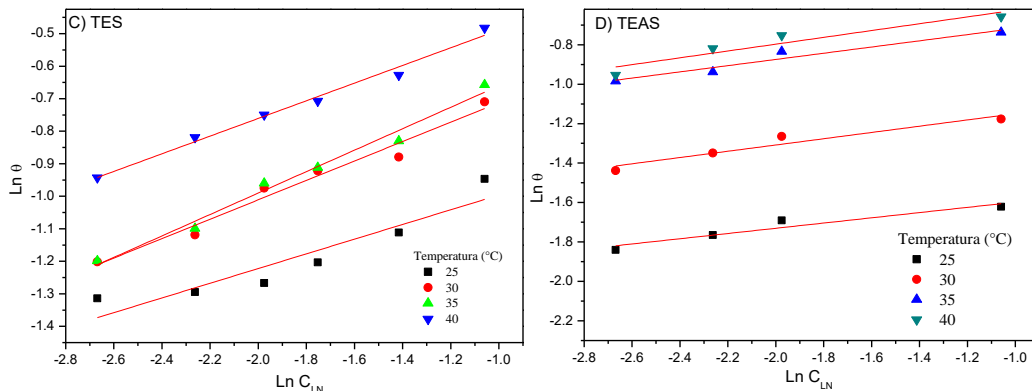


Figura 19 Isothermas de adsorción Freundlich para TES y TEAS

La diferencia entre ambos modelos es que Langmuir cita la formación de una monocapa y Freundlich describe la adsorción no ideal y reversible, además, no está restringida a la formación necesariamente de una monocapa. Por ello, Freundlich es frecuentemente citado para procesos de adsorción de multicapas, con una distribución no uniforme de adsorción de moléculas y su afinidad sobre la superficie heterogénea[46]. Para conocer el proceso de adsorción de las moléculas de LI's, se calculó la energía libre de adsorción de Gibbs ($\Delta^{\circ}G_{ads}$) a partir de la ecuación (41).

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta^{\circ}G_{ads}}{RT}\right) \quad (41)$$

Donde K_{ads} es la constante de adsorción de equilibrio, R es la constante de gas universal, T es la temperatura absoluta y 55.5 es la concentración molar de agua en la solución expresada en m/L . Los valores derivados de $\Delta^{\circ}G_{ads}$ se presentan de la Tabla 15.

Tabla 15 Parámetros de Isotermas y Energía libre de adsorción

Temperatura (°C)	$\Delta^{\circ}G_{ads}$ (kJ mol ⁻¹)			
	DCA	TEAP	TES	TEAS
25	-40	-31	-29	-31
30	-40	-34	-29	-30
35	-48	-35	-29	-29
40	-46	-36	-29	-30

La Tabla 15 destaca que todos los datos obtenidos para K_{ads} , indican una adsorción espontánea y la fuerte interacción entre las moléculas inhibitoras y la superficie del acero API X52 [47]. Por otro lado, $\Delta^{\circ}G_{ads}$ es un parámetro que ayuda a conocer el tipo de adsorción. De acuerdo con la literatura, valores de -20 kJ/mol se atribuyen a la interacción electrostática entre las cargas de las moléculas y el metal (Fisorción); para valores mayores de -40 kJ/mol, implican la transferencia de carga de moléculas con la superficie del metal para formar un tipo de enlace coordinado (quimisorción). Los $\Delta^{\circ}G_{ads}$ que se obtuvieron para el DCA fueron de -40 a -48 kJ/mol, determinando que el compuesto se adsorbe en la superficie del acero API X52 mediante un proceso de quimisorción, uniéndose a la superficie por medio de enlaces covalentes.

Las $\Delta^{\circ}G_{ads}$ para el TEAP fueron de -31 a -36 kJ/mol, estos valores se encuentran dentro de un intervalo que podría interpretarse como quimisorción o fisorción, siendo para el compuesto TEAP más influenciado hacia un proceso químico, contrario a los compuestos TES y TEAS que presentaron $\Delta^{\circ}G_{ads}$ de -29 a -31 kJ/mol, respectivamente. Se deduce que los compuestos TES y TEAS están más influenciados hacia un proceso físico, es decir, el proceso de adsorción se produce principalmente por la atracción de las fuerzas de Van der Waals hacia la superficie del acero API X52[47].

Los valores obtenidos de $\Delta^\circ G_{ads}$ para cada compuesto mostrados en la Tabla 15 reflejan una dependencia con respecto a la temperatura. En los valores de $\Delta^\circ G_{ads}$ donde se observó un aumento en su valor absoluto de $\Delta^\circ G_{ads}$ con la temperatura, se atribuyen a una mayor contribución del proceso de fisisorción con el mecanismo de inhibición[48].

La energía de activación (E_a) es un parámetro importante para el proceso de adsorción de un inhibidor. La E_a se define como la energía que debe ser superada por una molécula de inhibidor para para que sus grupos funcionales interactúen sobre la superficie del acero. La E_a fue calculada partir de la ecuación 42 cuyo valor es obtenido de una regresión lineal.

$$\ln i_{corr} = -\frac{E_a}{RT} + A \quad (42)$$

Donde E_a es la energía de activación aparente, R es la constante general de los gases y A es el factor pre-exponencial de Arrhenius. Los valores obtenidos de E_a en ausencia y presencia de moléculas inhibitoras se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16 Energías de activación de acero API X52 a diferentes temperaturas en soluciones de HCl 1.0M con y sin compuestos inhibidores.

	Temperatura (°C)	1/T (°K ⁻¹)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_a (kJ/mol)
<i>Blanco</i>	25	3.35	486	69
	30	3.30	977	
	35	3.25	1339	
	40	3.19	2357	
<i>DCA</i>	25	3.35	45	46
	30	3.30	69	
	35	3.25	95	
	40	3.19	105	
<i>TEAP</i>	25	3.35	234	38
	30	3.30	232	
	35	3.25	387	
	40	3.19	291	
<i>TES</i>	25	3.35	327	43

TEAS	30	3.30	478	
	35	3.25	708	
	40	3.19	1034	
	25	3.35	421	42
	30	3.30	772	
	35	3.25	908	
	40	3.19	1264	

Se ha reportado que la magnitud de la E_a puede dar una idea del tipo de adsorción que pueden tener los inhibidores en diferentes medios corrosivos [26, 49]. El valor de la E_a para el sistema sin inhibidor es similar al reportado por otros autores a las mismas condiciones [50]. Las E_a son reportadas en la Tabla 16 y muestran una tendencia a ser menores en comparación con el blanco, esto puede atribuirse a que las moléculas necesitan una menor energía durante su proceso de adsorción en la superficie del acero API X52.

Los parámetros termodinámicos como entalpía de adsorción (ΔH_{ads}°) y entropía de adsorción (ΔS_{ads}°) son necesarios para concluir si un proceso es espontáneo o no. El parámetro termodinámico ΔH_{ads}° , se calculó a partir de la ecuación integrada de Van't Hoff (Ecuación 43).

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + Constante \quad (43)$$

Para calcular ΔH_{ads}° las concentraciones se determinaron a partir del despeje de los modelos de las isothermas de adsorción Langmuir y Freundlich, con diferentes grados de θ (0.90, 0.50, 0.40 y 0.20), con la finalidad de minimizar errores durante el cálculo, como se muestra en la Tabla 16.

La Figura 20 muestra la relación entre $\ln K_{ads}$ versus $1/T$ donde las pendientes de las líneas representan el valor ΔH_{ads}° multiplicado por R.

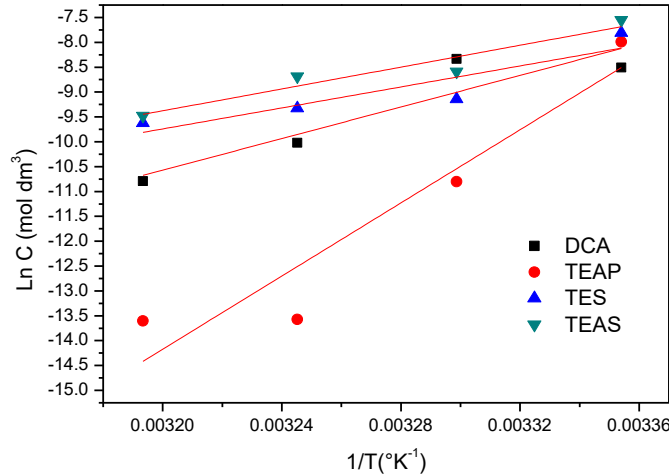


Figura 20 Gráfico de Van't Hoff para acero API X52 en HCl 1.0M

Los valores positivos reportados en la Tabla 17 para ΔH_{ads}° indicaron que la adsorción de los inhibidores a la superficie del acero API X52 es endotérmica, lo que sugiere, que la disolución del acero API X52 es lenta en presencia de los compuestos evaluados. El parámetro termodinámico ΔS_{ads}° fue calculado a partir de la ecuación 44.

$$\Delta^{\circ}G_{ads} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (44)$$

Los valores positivos de ΔS_{ads}° reflejan la afinidad de la superficie del metal con las especies adsorbidas. También se interpretó como un aumento en el desorden del sistema provocado por las moléculas de agua, que puede ser desorbidas o desplazadas de la superficie del metal por una molécula inhibidora [51].

Tabla 17 Parámetros termodinámicos de adsorción.

Compuesto	Temperatura (°C)	Concentración (mmol)	$\Delta^{\circ}H$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta^{\circ}S$ (J mol ⁻¹ °K ⁻¹)
DCA		$\theta=0.90$	132	
	25	0.2015		578
	30	0.2405		566
	35	0.0444		584
	40	0.0205		568
TEAP		$\theta=0.50$	91	
	25	0.4064		411
	30	0.1073		414

<i>TES</i>	35	0.0892	409
	40	0.0664	405
	$\theta=0.40$		86
	25	0.5242	387
	30	0.1858	379
	35	0.1693	374
<i>TEAS</i>	40	0.0763	368
	$\theta=0.20$		306
	25	0.3377	1129
	30	0.0203	1108
	35	0.0013	1088
	40	0.0012	1071

3.4. Caracterización por técnicas de análisis superficial MEB

Las muestras de acero API X52 fueron atacadas en HCl 1.0M a temperatura de 40 °C en presencia y ausencia de inhibidor durante 4 h. Para estudiar la superficie del acero API X52 protegida se adicionó al medio 100ppm de IC porque a esta se obtuvieron la mejor EI_T . En la Figura 21 se muestran las superficies obtenidas al final del ataque químico. En la Figura 21 (a) se aprecia un desgaste de la superficie con pérdida de masa, producida por la reacción de oxidación en los sitios activos.

Adicionalmente, se tiene una superficie altamente rugosa producida por la disolución del hierro al pasar de Fe^0 a Fe^{2+} . En comparación con la Figura 21 (b), (c) y (e) donde se observó una protección debido a la adsorción de moléculas de inhibidor DCA, TEAP y TEAS respectivamente, por consiguiente, al adsorberse estas moléculas sobre la superficie la relación $(1 - \theta)$ es más pequeña, por la protección sobre sitios activos. También se puede observar, que las superficies son más homogéneas (menos rugosas), apreciándose las limitaciones de los tamaños de grano.

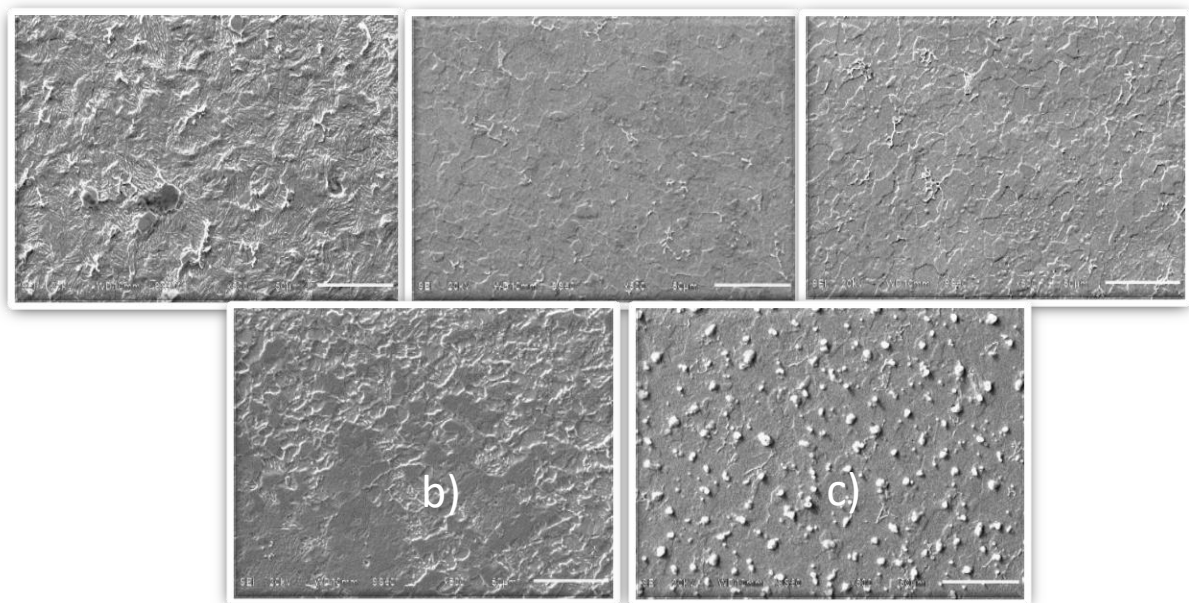


Figura 21 Superficies expuestas de acero API X52 en ausencia (a) (Blanco HCl 1.0 M) y presencia de líquidos inhibidores: B) DCA, C) TEAP, D) TES y E) TEAS

Finalmente, la Figura 21 (d) que fue protegida con el compuesto TES y presenta inicios de una corrosión significativa, principalmente en los límites de grano más pequeños, es por ello, que se consideran más susceptibles a la reacción de oxidación. Del análisis por MEB se evidencia que los compuestos analizados presentan un efecto de inhibición al acero API X52 en HCl 1.0 M. Por lo tanto, las moléculas bloquean la libre adsorción de iones agresivos (Cl^- , OH^- , H_3O^+) promotores de la corrosión, así como el desplazamiento de moléculas de agua como se propuso en el estudio con isotermas de adsorción.

3.5 Mecanismos de inhibición

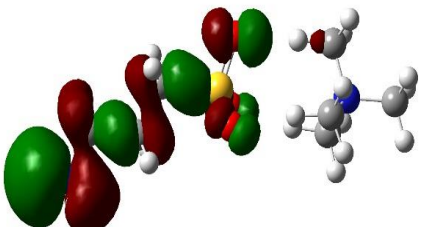
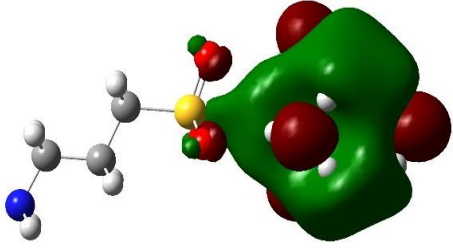
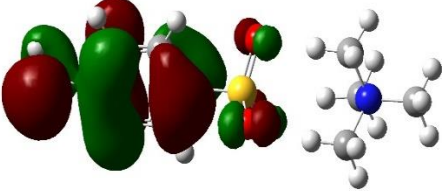
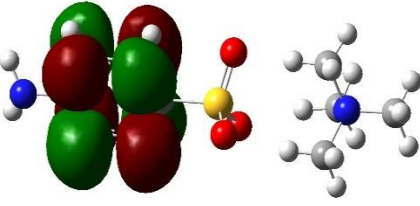
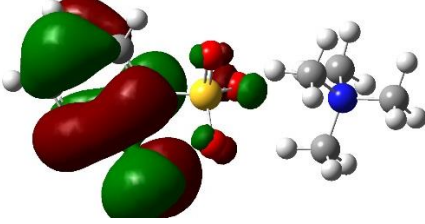
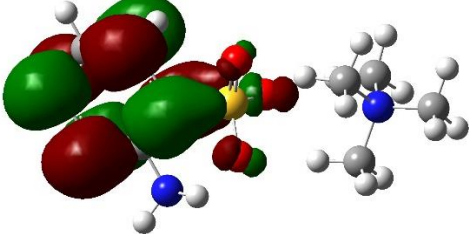
Los compuestos estudiados (DCA, TEAP, TES y TEAS) fueron seleccionados de acuerdo con su estructura, debido a que contienen un par de electrones en los átomos N, O y los electrones π en el anillo aromático [52].

Los LI's poseen en la estructura un catión de amonio cuaternario que de manera general presenta una adsorción electrostática entre el átomo de nitrógeno con carga positiva (+N) y la superficie metálica con carga negativa (zona catódica), evitando así que iones (H^+ , H_3O^+ , etc.) se acerquen a la superficie [53].

El amonio cuaternario presenta propiedades particulares como los electrones en sus átomos y el tamaño molecular, asegurando una mayor cobertura, formando complejos con iones de hierro y sobre la superficie metálica. Estos complejos pueden ocupar una gran superficie que maximiza la protección de los metales, provocando un efecto de bloqueo geométrico y por consecuencia, incrementa la eficiencia de inhibición [53].

De acuerdo a la literatura la capacidad de donación de electrones de la molécula orgánica a menudo se evalúa mediante el parámetro químico cuántico E_{HOMO} . Por el contrario, E_{LUMO} describe la capacidad de aceptación de electrones [54]. La Tabla 18 muestra los orbitales moleculares HOMO y LUMO. Sugiriendo que el HOMO para el compuesto TEAP se encuentra en el anión, indicando que esta zona es más factible ceder carga de su densidad electrónica, mientras que el LUMO está localizado en el catión que es la más propensa a aceptar electrones. Sin embargo, para el compuesto TES y TEAS tiene la propiedad que sus orbitales HOMO y LUMO están localizados sobre anión, por ello, la presencia de los átomos de oxígeno, azufre y el anillo aromático restringen la orientación a la superficie primordialmente. Siendo el catión entonces el que juega el papel como la parte hidrofílica. El comportamiento del HOMO y LUMO es importante porque de manera teórica, permite conocer la parte hidrofílica y nucleofílica, para poder deducir el posible mecanismo de inhibición.

Tabla 18 Orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de TEAP, TES y TEAS, y orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). Todo obtenido en la geometría optimizada.

LI's	HOMO	LUMO
TEAP		
TES		
TEAS		

Los resultados de $\Delta^{\circ}G_{ads}$ indicaron que los compuestos pueden adsorberse tanto por fisorción como quimisorción. La Figura 22 representa el mecanismo de inhibición general de las moléculas estudiadas. Primeramente, el proceso de inhibición sobre la superficie metálica no es perfecto porque se tuvieron sitios activos, que no fueron ocupados por los LI's y el proceso de corrosión se presentó.

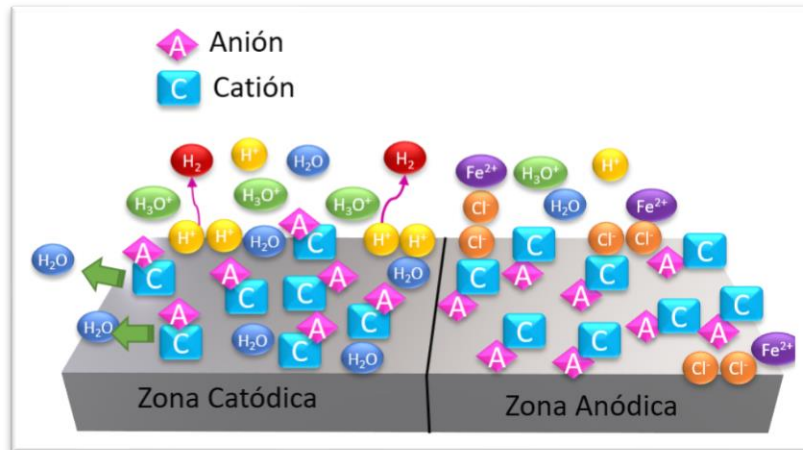


Figura 22 Mecanismo de inhibición

La posición del grupo NH_2 localizado en el anillo aromático de TES y TEAS tiene un efecto significativo durante el proceso de adsorción, pero también el anillo y el grupo SO_4 contribuyen en las propiedades de adsorción. De manera general estos compuestos involucran el intercambio de electrones entre el átomo de nitrógeno (N) y el hierro (Fe), a través de las interacciones π electrón entre el anillo aromático de la molécula y la superficie de metálica [52, 53]. Para DCA la parte crucial fue la localización del grupo sulfato que posee la parte nucleofílica que promueven las interacciones entre las zonas anódicas y catódicas de las superficies.

Para el compuesto TEAP la cadena alifática localizada en el anión tuvo un efecto positivo, debido a su orientación hacia el medio acuoso. El anión de la molécula cargado positivamente se adsorbió en la zona anódica mediante un proceso de fisorción, mientras que la cadena alquílica queda en rotación libre y el grupo pendiente NH_2 compite por la adsorción con los iones de sulfato, a través de fuerzas de Van der Waals, facilitando aún más la estabilidad de la película en la superficie [28]. Mientras que el amonio cuaternario (catión) por su tamaño puede desplazar las moléculas de agua de la superficie y a su vez aceptar electrones complementando una mayor cobertura θ .

CONCLUSIONES

- ❑ Los resultados electroquímicos indicaron que la eficiencia de inhibición de los nuevos LI's se ve influenciada por el aumento de la concentración y la temperatura. Donde el compuesto más eficiente fue DCA con 94%, mientras que el resto TEAP, TES y TEAS tuvieron una EI del 85%, 62% y 52%, respectivamente.
- ❑ En general, la adición de los LI's en el HCl 1.0 M provocaron una reducción en la corrosión del acero API X52. Evidenciando sus propiedades inhibitorias debido al bloqueo geométrico por el proceso de fisorción de las moléculas de los inhibidores en la superficie del metal.
- ❑ El aumento de la temperatura favoreció considerable la eficiencia de inhibición de los LI's, esto se atribuye a la estabilidad térmica del grupo funcional sulfanilato que poseen los compuestos en sus estructuras.
- ❑ El proceso de adsorción de los LI's implica, que los aniones de los compuestos se adsorben físicamente por fuerzas de Van der Waals, formando una película protectora, bloqueando la interacción de Cl^- con la superficie metálica. Mientras que los cationes se adsorben por enlaces químicos y físicos evitando la evolución de hidrógeno y formación de productos de corrosión.

REFERENCIAS

- [1] P.D. Pierre R. Roberge, P. Eng., Corrosion Engineering : Principles and Practice, 2018.
- [2] Z. Ahmad, Chapter 6 - Corrosion control by inhibition, in: Z. Ahmad (Ed.) Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006, pp. 352-381.
- [3] P. George F. Hays, Now is the time, World Corrosion Organization, 2.
- [4] K.J. Bennett L.H., Parker R.L, Passaglia E., Reimann C., Ruf A.W.f, and Yakowitz H., Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States, Washintong, DC, 1978.
- [5] F.I. Khan, P.R. Amyotte, I2SI: A comprehensive quantitative tool for inherent safety and cost evaluation, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 18 (2005) 310-326.
- [6] A. Tzani, M. Elmaloglou, C. Kyriazis, D. Aravopoulou, I. Kleidas, A. Papadopoulos, E. Ioannou, A. Kyritsis, E. Voutsas, A. Detsi, Synthesis and structure-properties relationship studies of biodegradable hydroxylammonium-based protic ionic liquids, Journal of Molecular Liquids, 224 (2016) 366-376.
- [7] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview, Journal of Molecular Liquids, 233 (2017) 403-414.
- [8] J.A. González, Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1984.
- [9] E.E Stansbury, R.A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International Published, 2000.
- [10] B.N. Popov, Chapter 1 - Evaluation of Corrosion, in: Corrosion Engineering, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 1-28.
- [11] E. Shekari, F. Khan, S. Ahmed, Economic risk analysis of pitting corrosion in process facilities, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 157 (2017) 51-62.
- [12] T.J. Centner, Oversight of shale gas production in the United States and the disclosure of toxic substances, Resources Policy, 38 (2013) 233-240.

- [13] H. Chen, K.E. Carter, Water usage for natural gas production through hydraulic fracturing in the United States from 2008 to 2014, *Journal of Environmental Management*, 170 (2016) 152-159.
- [14] B.R. Hansen, S.R. Davies, Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water, *Chemical Engineering Research and Design*, 72 (1994) 176-188.
- [15] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole, *Corrosion Science*, 76 (2013) 206-218.
- [16] H.B. Bradley, F.W. Gipson, E. Society of Petroleum, *Petroleum engineering handbook*, (1987) 15-23.
- [17] J.L. Wate T. Bakker, *Fireside Corrosion under Iron Sulfide and Chloride Rich Deposits*, NACE international, (2004) 1-16.
- [18] M.A. Kermani M.B., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production, *Corrosion*, 59 (2018) 658-683.
- [19] T.N. Llanos B., Selective study of organic compounds as corrosion inhibitors of copper, aluminium and steel saline water (artificial sea water), *Facultad de Química e Ingeniería Química*, 5 (2014) 64-74.
- [20] Corrosion Inhibitors, in: *Uhlig's Corrosion Handbook*, pp. 1021-1032.
- [21] R. Martinez Palou, O. Olivares-Xometl, Likhanova N., *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, Intechopen, (2013) 431-465.
- [22] A.Y. G. Bereket, Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected quaternary ammonium compounds, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49 (2013) 210-220.
- [23] A.A. Olajire, Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors - A review, *Journal of Molecular Liquids*, 248 (2017) 775-808.
- [24] M. Hasib-ur-Rahman, M. Siaj, F. Larachi, Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49 (2010) 313-322.
- [25] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 81-100.

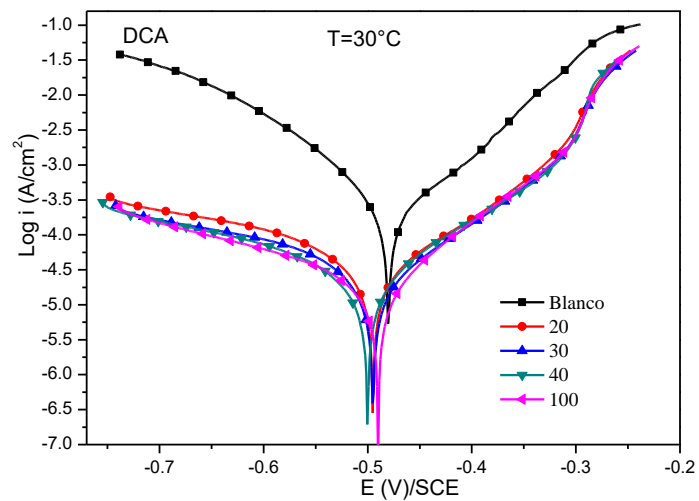
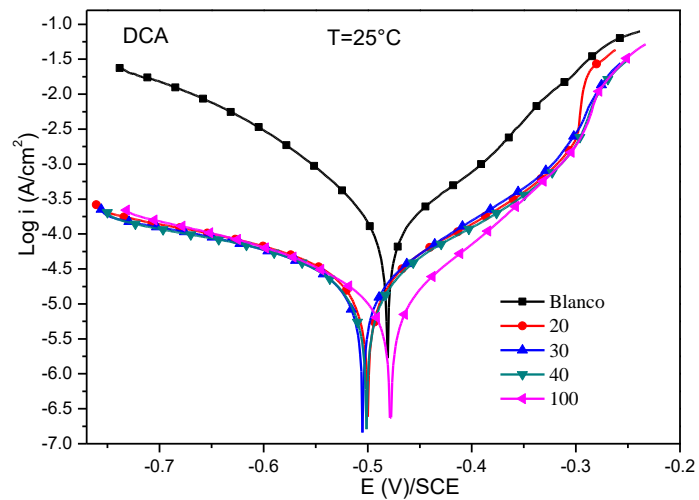
- [26] S.M. Tawfik, A.A. Abd-Elaal, I. Aiad, Three gemini cationic surfactants as biodegradable corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution, *Research on Chemical Intermediates*, 42 (2016) 1101-1123.
- [27] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, E. M. Arce-Estrada, I. V. Lijanovna, L. Lartundo-Rojas, M.C.M.-. Herrera., Inhibition effects of quaternary ammonium-based ionic in steel in acid solution: electrochemical and Surface analyses, *International Journal Electrochemical Science*, 11 (2016) 7785–7800.
- [28] N.V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, H. Hernández-Cocoletzi, I.V. Lijanovna, J. Arriola-Morales, J.E. Castellanos-Aguila, Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*, 279 (2019) 267-278.
- [29] G. Yue, X. Lu, Y. Zhu, X. Zhang, S. Zhang, Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminium coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid, *Chemical Engineering Journal*, 147 (2009) 79-86.
- [30] M.S. Morad, A.A. Hermas, A.Y. Obaid, A.H. Qusti, Evaluation of some bipyridinium dihalides as inhibitors for low carbon steel corrosion in sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 1301-1311.
- [31] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1881-1887.
- [32] 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, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2088-2097.
- [33] S. Cao, D. Liu, P. Zhang, L. Yang, P. Yang, H. Lu, J. Gui, Green Brønsted acid ionic liquids as novel corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, *Scientific Reports*, 7 (2017) 8773.
- [34] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, L. Yin, J. He, J. Wu, Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, 80 (2014) 383-392.
- [35] A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam, J. Akbari, Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies, *Royal Society of Chemical Advances*, (2015) 11697-11713.
- [36] A. Rafat, M. Atilhan, R. Kahraman, Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ Saturated Amine and Imidazolium-, Ammonium-, and Phosphonium-Based Ionic Liquid Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 446-454.

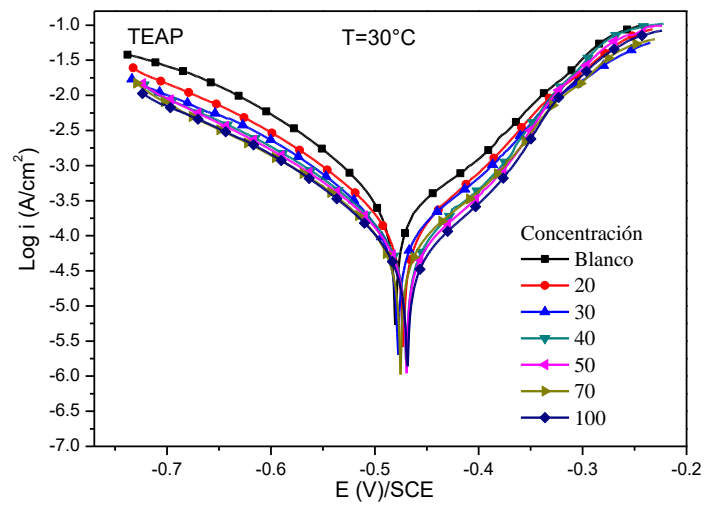
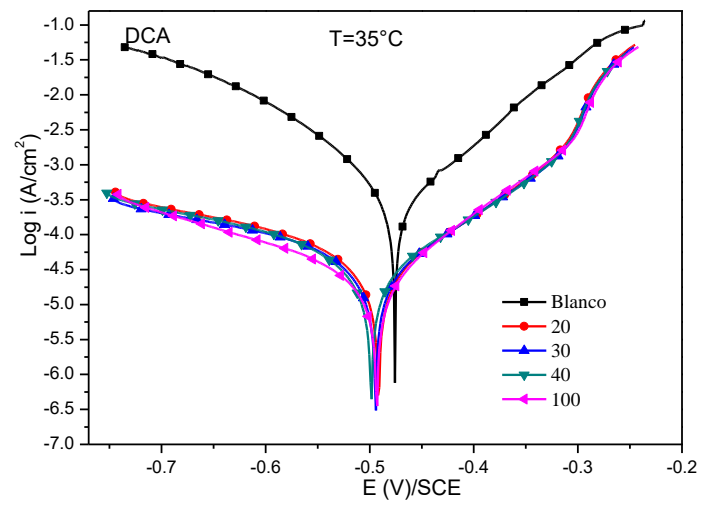
- [37] E. Kowsari, S.Y. Arman, M.H. Shahini, H. Zandi, A. Ehsani, R. Naderi, A. PourghasemiHanza, M. Mehdipour, In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion Science*, 112 (2016) 73-85.
- [38] A.-. (2017), *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, in, ASTM International, West Conshohocken, 2017.
- [39] A.-. (2001), *Standard Practice for Preparation, Standardization, and Storage of Standard and Reagent Solutions for Chemical Analysis*, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1997.
- [40] W. Plieth, 6 - Charge Transfer, in: W. Plieth (Ed.) *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 169-193.
- [41] B.S.C. Stephen D. Cramer, Jr., *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, 2003.
- [42] S. Yesudass, Lukman O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M.M. Kabanda, I.B. Obot, Eno E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64 (2016) 252-268.
- [43] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, Electrochemical investigation of Substituted Pyranopyrazoles Adsorption on Mild Steel in Acid Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 8194-8210.
- [44] F.A. Azeez, O.A. Al-Rashed, A.A. Nazeer, Controlling of mild-steel corrosion in acidic solution using environmentally friendly ionic liquid inhibitors: Effect of alkyl chain, *Journal of Molecular Liquids*, 265 (2018) 654-663.
- [45] H. Bhandari, V. Choudhary, S.K. Dhawan, Influence of self-doped poly(aniline-co-4-amino-3-hydroxy-naphthalene-1-sulfonic acid) on corrosion inhibition behaviour of iron in acidic medium, *Synthetic Metals*, 161 (2011) 753-762.
- [46] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2-10.
- [47] A.M. Badawi, M.A. Hegazy, A.A. El-Sawy, H.M. Ahmed, W.M. Kamel, Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB), *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 458-465.
- [48] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3042-3051.

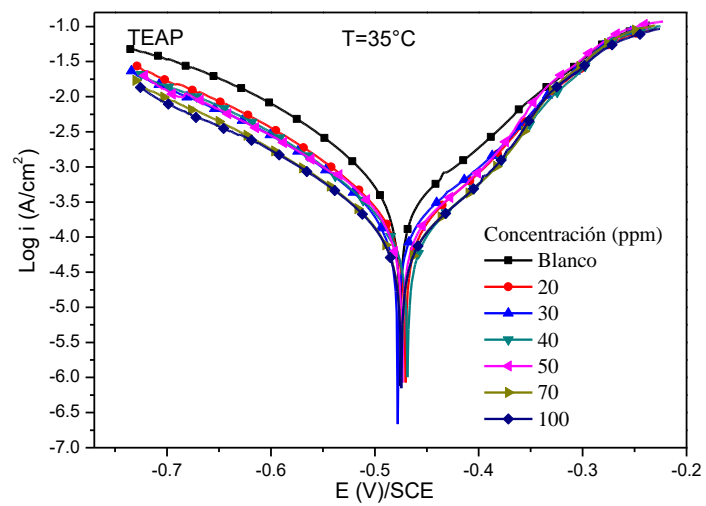
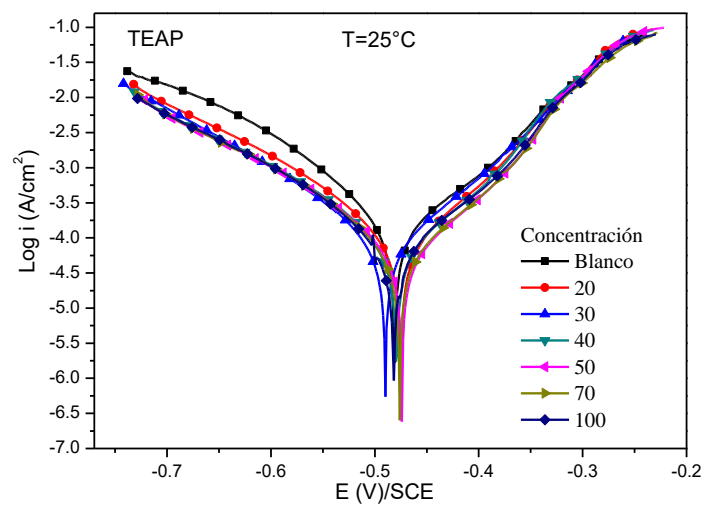
- [49] P. Saha, S. Chowdhury, *Insight Into Adsorption Thermodynamics*, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [50] J. Saranya, P. Sounthari, K. Parameswari, S. Chitra, Acenaphtho[1,2-b]quinoxaline and acenaphtho[1,2-b]pyrazine as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium, *Measurement*, 77 (2016) 175-186.
- [51] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, M. Gong, L. Yin, Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, 95 (2015) 168-179.
- [52] K.F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2715-2723.
- [53] A.M. Al-Sabagh, H.M. Abd-El-Bary, R.A. El-Ghazawy, M.R. Mishrif, B.M. Hussein, Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl, *Egyptian Journal of Petroleum*, 20 (2011) 33-45.
- [54] L. Guo, S. Kaya, I.B. Obot, X. Zheng, Y. Qiang, Toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined DFT and molecular dynamics investigation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 506 (2017) 478-485.

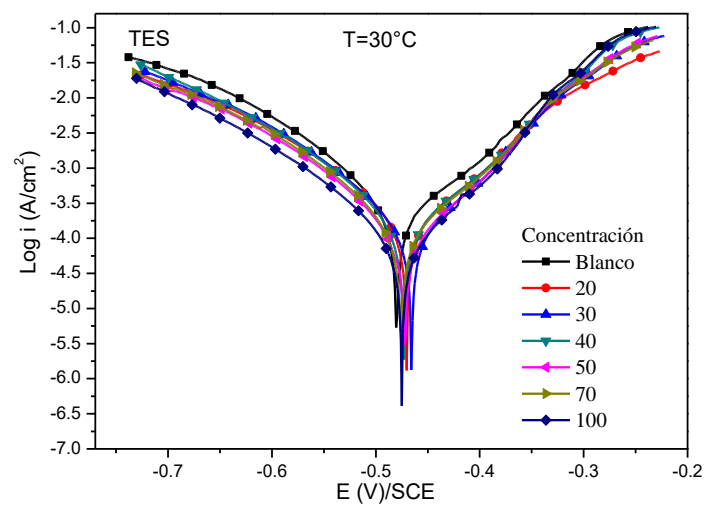
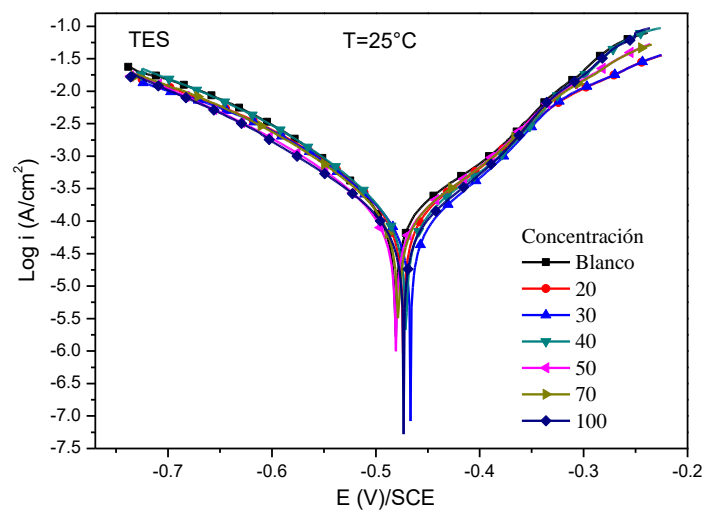
ANEXOS 1

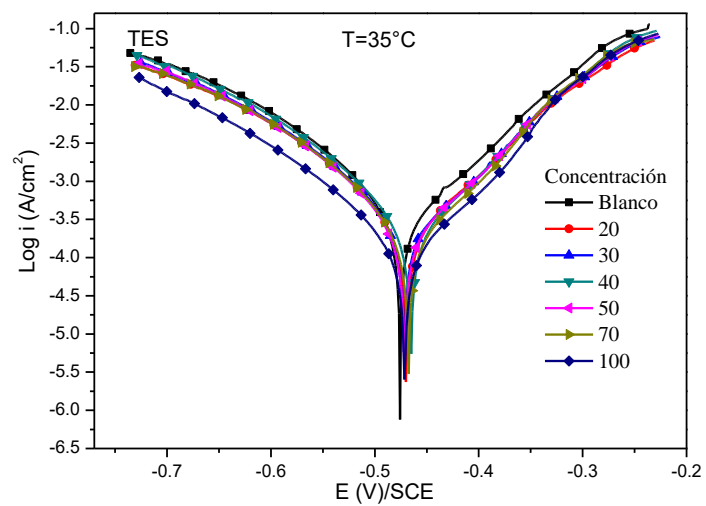
A. Curvas de Tafel











B. Resistencia a la polarización

