



**BUAP**

# **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

Facultad de Ingeniería Química

Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado

*“Efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción y desorción de inhibidores de corrosión del acero grado API X60 en medio ácido”*

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

M.I.Q. Giselle Guadalupe Gómez Sánchez

### **Director de tesis:**

Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

### **Asesora de tesis:**

Dra. Paulina Arellanes Lozada

**Heroica Puebla de Zaragoza, Pue.**

**Marzo 2024**





**BUAP**

Oficio: FIQ/SIEP/020/2024

Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza  
Director General de Bibliotecas  
Presenta

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título  
**EFEECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL PROCESO DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE  
INHIBIDORES DE CORROSIÓN DEL ACERO GRADO API X60 EN MEDIO ÁCIDO**

ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por lo tanto, se autoriza la impresión de tesis del alumno:

Nombre del alumno	Matrícula	Facultad	Posgrado	Programa Educativo
Giselle Guadalupe Gómez Sánchez	220570128	Ingeniería Química	Ingeniería Química	Doctorado en Ingeniería Química

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.

Atentamente  
"Pensar bien, para vivir mejor"  
H. Puebla de Z. a 13 de marzo de 2024

Dra. Esmeralda Vidal Robles  
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrados



Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl  
Director de Tesis

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C. P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO  
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante:	Giselle Guadalupe Gómez Sánchez
Matrícula:	220570128
Nombre del director:	Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl
Nombre del codirector:	Dra. Paulina Arellanes Lozada

Título de la Tesis:

*"Efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción y desorción de inhibidores de corrosión del acero grado API X60 en medio ácido"*

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. Efraín Rubio Rosas

Firma: 

Secretario(a): Dra. Edith Corona Jiménez

Firma: 

Vocal (1): Dra. Janette Arriola Morales

Firma: 

Vocal (2): Dra. Natalya Victorovna Likhanova

Firma: 

Vocal (3): Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

Firma: 

Suplente: Dra. Paulina Arellanes Lozada

Firma: 

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de doctorado que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, hora y lugar que se indican a continuación.**

Fecha: Viernes 22 de marzo de 2024

Hora: 10:00 horas

Lugar: Edificio FIQ 7 Salón 301



Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado.- FIQ.- BUAP

*En memoria de mi  
Caballero de fina estampa*

*A mis Padres*

Soy la suma de muchas personas que han influido de muchas maneras en maravillarme con el conocimiento y poner esta vocación al servicio de mi prójimo. El tener la oportunidad de llegar hasta aquí ya es un sueño cumplido para mí; por esta razón, quiero dedicar este humilde trabajo:

A Dios, por darme fuerza, mente y espíritu para dar cada paso en estos años de vida.

A mi Madre, Edelmira Sánchez, una gran señora en toda la extensión de la palabra, por su paciencia y sabios consejos. Una mujer poderosa que ha sido un ejemplo de superación y resiliencia.

A mi Padre, Atenodoro Gómez, el mejor coach que pude tener, porque aún en su partida, me dotó de una fuerza que no sabía que tenía. Un hombre digno de admirar y que tuve el honor de amar, que siempre creyó en mis sueños.

A mi Esposo, Víctor Díaz, por su amor y ser un baluarte en momentos tan difíciles.

A mi hermana Nadia, por ser un ejemplo de fortaleza y apoyo incondicional.

A mi hermano Sergio, por su ejemplo de constante superación y darme el impulso para seguir adelante.

A mi hermano Miguel, por enseñarme el valor de la determinación y estar para mí en todo momento.

A mi hermano Paúl, por su ejemplo de disciplina y vocación, demostrándome su cariño constante.

A mis sobrinos, Andita y Gustavito, por todas sus manifestaciones de amor. Son una inspiración para mí.

Al bello recuerdo de mis Abuelas y Abuelos que, con sabiduría de oro, lograron convertir su adversidad en un mundo de posibilidades.

## **AGRADECIMIENTOS**

Son muchas las personas que han contribuido en el inicio, proceso y conclusión de este proyecto. Quiero agradecer:

Al Consejo *Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología, CONAHCYT*, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado.

A mi querida casa de estudios, *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, especialmente a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado y a la Facultad de Ingeniería Química, por todo el apoyo otorgado durante mis estudios de Posgrado.

A mis *directores de tesis*, personas que fueron claves en este proyecto doctoral y producción científica, que fomentaron mi superación constante en muchos aspectos y me llevaron al siguiente nivel profesional. Mi especial agradecimiento a mi director: *Dr. Octavio Olivares Xometl*, por su valiosa dirección, por compartirme su experticia y conferirme su confianza para la realización de este proyecto, en circunstancias tan difíciles para mí. Asimismo, a mi co-directora: *Dra. Paulina Arellanes Lozada*, por su experiencia y conocimientos, acompañamiento, apoyo, disposición y excelente guía de principio a fin.

A *Dra. Natalya Victorovna Likhanova*, por su valiosa colaboración y sinergia hacia este proyecto, especialmente durante los procesos de publicación.

A los miembros del Sínodo, *Dr. Efraín Rubio Rosas*, *Dra. Edith Corona Jiménez* y *Dra. Janette Arriola Morales*, por todas sus observaciones, sugerencias y comentarios en pro de la mejora del presente trabajo, así como sus exigencias que me hicieron crecer profesionalmente.

Al *Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, CIITEC – IPN*, especialmente a *Dra. Irina Victorovna Lijanova*, *Dr. David Jaramillo Villegas* y *Dr. Sebastián Díaz de la Torre* y a mis compañeros del *Laboratorio de Síntesis Orgánica*, por todas las facilidades otorgadas para la realización de las actividades durante mi estancia, en tiempos tan complicados de pandemia.

Sin cada uno de ustedes no hubiera sido posible. Gracias totales.

# Contenido

Figuras .....	iv
Tablas.....	vi
Resumen.....	vii
Abstract.....	viii
Introducción .....	1
Objetivos.....	3
Hipótesis .....	3
Capítulo I Generalidades .....	4
1.1 Corrosión ácida del hierro.....	5
1.2 Inhibidores de Corrosión .....	7
1.3 Adsorción de Inhibidores de Corrosión.....	8
Capítulo II Estado del Arte .....	11
2.1 Inhibidores de corrosión poliméricos .....	12
2.2 Inhibidores de corrosión a partir de Líquidos Iónicos y Poli (Líquidos Iónicos) .....	14
Capítulo III Sección Experimental .....	23
3.1 Preparación de testigos metálicos .....	24
3.2 Preparación de las soluciones corrosivas en ausencia y presencia de los ICs. ....	25
3.3 Pruebas gravimétricas.....	26
3.4 Pruebas electroquímicas .....	27
3.5 Análisis superficial.....	28
Capítulo IV Resultados y Discusión.....	30
4.1 Pérdida de masa a diferentes temperaturas .....	57
4.2 Comportamiento electroquímico.....	31
4.2.1. Resistencia a la Polarización Lineal y Polarización Potenciodinámica .....	31
4.2.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	43
4.3 Comportamiento de las eficiencias de inhibición por técnicas electroquímicas.....	57
4.4 Isotermas de adsorción y parámetros termodinámicos .....	62
4.5 Efecto de la Temperatura.....	65
4.6 Análisis superficial .....	69
4.6.1 SEM - EDS .....	69
4.6.2 XPS.....	74
4.7 Mecanismos de corrosión e inhibición .....	78
Conclusiones .....	82
Referencias.....	84
Anexos .....	93

## *Figuras*

<b>Figura 1.</b> Componentes del proceso electroquímico de corrosión [1].....	5
<b>Figura 2.</b> Mecanismo electroquímico de corrosión del Fe en presencia de solución acuosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	6
<b>Figura 3.</b> Clasificación de Inhibidores de Corrosión.....	8
<b>Figura 4.</b> Proceso de adsorción física y química [27]. ....	9
<b>Figura 5.</b> Proceso de adsorción por contacto de los iones presentes en solución acuosa [23]. ....	10
<b>Figura 6.</b> Estructura química básica de un PLI. ....	16
<b>Figura 7.</b> Esquema general de acción de un IC en la superficie metálica expuesta a medio ácido [18]. ....	18
<b>Figura 8.</b> Técnicas experimentales para la evaluación de los PLIs como ICs. ....	24
<b>Figura 9.</b> Electrodo de trabajo: a) muestra de acero API X60, b) tubo de teflón y c) probeta de acero API X60. ....	24
<b>Figura 10.</b> Representación esquemática de los componentes utilizados durante las pruebas electroquímicas. ....	28
<b>Figura 11.</b> Comportamiento E <sub>OCP</sub> en función del tiempo del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en ausencia y presencia de PLIs a 298 K. ....	31
<b>Figura 12.</b> Comportamiento de LPR del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K. ....	32
<b>Figura 13.</b> Comportamiento de PDP del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K. ....	34
<b>Figura 14.</b> Gráficos de OCP en función del tiempo de inmersión del acero API 5L X60 en 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en ausencia y presencia de PLIs como ICs a temperaturas de: a) 308, b) 318 y c) 328 K.....	37
<b>Figura 15.</b> Comportamiento electroquímico del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M y R188 como IC a diferentes temperaturas: a) LPR - 308 K, b) LPR - 318 K, c) LPR - 328 K, d) PDP - 308 K, e) PDP - 318 K y f) PDP - 328 K.....	38
<b>Figura 16.</b> Comportamiento electroquímico del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M y APVIM – 2 como IC a diferentes temperaturas: a) LPR - 308 K, b) LPR - 318 K, c) LPR - 328 K, d) PDP - 308 K, e) PDP - 318 K y f) PDP - 328 K.....	39
<b>Figura 17.</b> Comportamiento electroquímico del acero API X60 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M y APVIM – 4 como IC a diferentes temperaturas: a) LPR - 308 K, b) LPR - 318 K, c) LPR - 328 K, d) PDP - 308 K, e) PDP - 318 K, y f) PDP - 328 K. ....	40
<b>Figura 18.</b> Desplazamiento de E <sub>corr</sub> del acero API X60 en presencia de los PLIs a diferentes temperaturas... ..	41
<b>Figura 19.</b> Espectros de Nyquist del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K. ....	43
<b>Figura 20.</b> Espectros de Bode del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K. ....	44
<b>Figura 21.</b> Circuito Eléctrico Equivalente que ajustó los datos experimentales del acero API X60 en medio ácido y con PLIs.....	46
<b>Figura 22.</b> Espectros de Nyquist de los PLIs como ICs para el acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 308 y 318 K. ....	50
<b>Figura 23.</b> Espectros de Bode de los PLIs como ICs para el acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 308 y 318 K. ...	51
<b>Figura 24.</b> Espectros de Nyquist y Bode de los PLIs como ICs para el acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 328 K ..... ..	52
<b>Figura 25.</b> Eficiencias de Inhibición obtenidas del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en ausencia y presencia de los ICs a 298 K a partir de las técnicas de: (a, d) LPR, (b, e) PDP y (c, f) EIS. ....	58
<b>Figura 26.</b> Eficiencias de Inhibición obtenidas del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en ausencia y presencia de los PLIs a 308 y 318 K a partir de las técnicas de: (a, d) LPR, (b, e) PDP y (c, f) EIS. ....	60
<b>Figura 27.</b> Eficiencias de Inhibición obtenidas del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en ausencia y presencia de los PLIs a 328 K a partir de las técnicas de: (a) LPR, (b) PDP y (c) EIS.....	61

<b>Figura 28.</b> Isotermas de adsorción de Langmuir del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en presencia de los PLIs a 298, 308 y 318 K. ....	63
<b>Figura 29.</b> Isotermas de adsorción de Freundlich del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en presencia de los PLIs a 328 K. ....	63
<b>Figura 30.</b> Curvas de Van't Hoff del acero API X60 expuesto en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – ICs. ....	66
<b>Figura 31.</b> Ecuación de Arrhenius para el acero API X60 expuesto en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – ICs. ....	67
<b>Figura 32.</b> Micrografías SEM del acero API X60 después de 4 h de inmersión en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 298 K: a) sin inhibidor b)175ppm R188, c) 175ppm APVIM – 2 y d) 175ppm APVIM – 4. ....	69
<b>Figura 33.</b> Espectros EDS del acero API X60 después de 4 h de inmersión en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 298 K: a) sin inhibidor, b)175ppm R188, c) 175ppm APVIM – 2 y d) 175ppm APVIM – 4. ....	70
<b>Figura 34.</b> Micrografías SEM del acero API X60 después de 4 h de inmersión a 308 K: a) sin inhibidor, b)175 ppm R-188, c)175 ppm APVIM – 2 y d) 175 ppm APVIM – 4. ....	71
<b>Figura 35.</b> Espectros EDS del acero API X60 después de 4 h de inmersión en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 308 K: a) sin inhibidor, b)175ppm R188, c) 175ppm APVIM – 2 y d) 175ppm APVIM – 4. ....	72
<b>Figura 36.</b> Espectros XPS O 1s de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.....	74
<b>Figura 37.</b> Espectros XPS Fe 2p de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.....	75
<b>Figura 38.</b> Espectros XPS N 1s de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.....	76
<b>Figura 39.</b> Espectros XPS C 1s de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.....	77
<b>Figura 40.</b> Interacción del medio ácido con PLI y la superficie del acero. ....	80
<b>Figura 41.</b> Mecanismo general de inhibición de los PLIs sobre el acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	80
<b>Figura 42.</b> Conformación lineal (color azul) y entrecruzada (color verde) del PLI R188. ....	81

---

## Tablas

<b>Tabla 1.</b> Algunos inhibidores de corrosión poliméricos para acero en medios ácidos.....	14
<b>Tabla 2.</b> Modelos de isotermas de adsorción empleadas para ICs. ....	17
<b>Tabla 3.</b> LIs y PLIs derivados de imidazol evaluados como ICs para acero al carbono en medio ácido a diferentes temperaturas. ....	20
<b>Tabla 4.</b> Composición química del Acero API X60. ....	24
<b>Tabla 5.</b> Estructuras químicas de los PLIs propuestos como ICs para el acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	25
<b>Tabla 6.</b> Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M – R188 y APVIMs a 298 K. ....	35
<b>Tabla 7.</b> Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M - CAPVIMs a 298K. ..	36
<b>Tabla 8.</b> Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M – R188 y APVIMS a 308, 318 y 328 K. ....	42
<b>Tabla 9.</b> Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M - PLIs a 298 K. ....	48
<b>Tabla 10.</b> Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M - PLIs a 308 y 318 K.....	55
<b>Tabla 11.</b> Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M - PLIs a 328 K. ....	56
<b>Tabla 12.</b> Resultados de la Técnica de WL de las muestras de acero API X60 con y sin IC. ....	57
<b>Tabla 13.</b> Parámetros termodinámicos de los ICs a las diferentes temperaturas. ....	64
<b>Tabla 14.</b> Parámetros cinéticos del proceso de corrosión del acero API X60 en ausencia y presencia de los PLIs. ....	68

---

## *Resumen*

En el presente trabajo se abordó la evaluación de seis poli(líquidos iónicos) (PLIs) con heteroátomos (acrilamida y/o acrilatos) y anillos heterocíclicos (imidazolato, imidazolio, pirrolidona y/o caprolactama) para inhibir la corrosión ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) del acero API X60, en función de la concentración de inhibidor y temperatura del entorno corrosivo, mediante técnicas electroquímicas de LPR, PDP y EIS, soportado con análisis superficial de SEM – EDS y XPS. De acuerdo con los resultados electroquímicos, los desplazamientos de potencial indicaron que los PLIs se comportaron como inhibidores de corrosión tipo mixto, es decir, ralentizaron las reacciones de disolución y evolución de hidrógeno. El acero API X60 en presencia de los PLIs presentó valores más bajos de densidad de corriente y una mayor resistencia a la polarización y a la transferencia de carga aun con el incremento de la temperatura de 298 a 328 K; donde los mejores resultados fueron observados a 175 ppm y 298 K con eficiencias de 77 a 82% debido a la presencia y una mayor contribución de los bloques poliméricos de acrilamida, imidazolato, imidazolio y pirrolidona de los PLIs R188 y APVIMs. Sin embargo, los PLIs con bloques de vinilcaprolactama (CAPVIMs) fueron menos eficientes, obteniendo resultados de 55 – 66% a 100 ppm y a la misma temperatura. De acuerdo, con los resultados de los PLIs R188 y APVIMs de 308 a 328 K, se observó que el efecto de la temperatura propició sus procesos de desorción de la superficie metálica, obteniendo un decaimiento significativo en la protección del acero API X60, donde el PLI R18 fue el inhibidor más estable con una disminución de la eficiencia de inhibición cerca del 20% a 328 K. El proceso de adsorción de todos los ICs de 298 a 318 K obedecieron a la isoterma de Langmuir; mientras que a 328 correspondió a la isoterma de Freundlich. Los parámetros termodinámicos de  $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$  y  $\Delta S_{ads}$  soportan el proceso de adsorción espontáneo de los PLIs, tanto por fisisorción como quimisorción, cuya protección sobre la superficie del acero API X60 quedó exhibida en los análisis de SEM – EDS. La presencia de los enlaces característicos de los bloques poliméricos de los PLIs como  $N-H$ ,  $C=N$  y  $C=O$  en las muestras metálicas fue soportado por los espectros XPS.

**Palabras Claves:** *Acero API; Inhibición de la corrosión; Entorno ácido; Poli(líquidos iónicos); Heterociclos de nitrógeno; Adsorción.*

---

## *Abstract*

In the present work, six poly(ionic liquids) (PLIs) with heteroatoms (acrylamide and/or acrylates) and heterocyclic rings (imidazolate, imidazolium, pyrrolidone and/or caprolactam) were evaluated to inhibit the acid corrosion ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) of API X60 steel, as a function of inhibitor concentration and temperature of the corrosive environment, by means of LPR, PDP and EIS electrochemical techniques, supported with SEM – EDS and XPS surface analysis. According to the electrochemical results, the potential shifts indicated that PLIs behaved as mixed type corrosion inhibitors, in other words, they slowed down the dissolution reaction and hydrogen evolution. API X60 steel in the presence of PLIs presented lower current density values and higher resistance to polarization and charge transfer even with increasing temperature from 298 to 328 K; where the best results were observed at 175 ppm and 298 K with efficiencies of 77 to 82% due to the presence and higher contribution of acrylamide, imidazolate, imidazolium and pyrrolidone polymeric blocks of PLIs R188 and APVIMs. However, PLIs with vinylcaprolactam blocks (CAPVIMs) were less efficient, obtaining results of 55 - 66% at 100 ppm and at the same temperature. According to the results of PLIs R188 and APVIMs from 308 to 328 K, it was observed that the effect of temperature favored their desorption processes from the metal surface, obtaining a significant decay in the protection of API X60 steel, where PLI R18 was the most stable inhibitor with a decrease in the inhibition efficiency of about 20% at 328 K. The adsorption process of all the ICs from 298 to 318 K obeyed the Langmuir isotherm; while at 328 it corresponded to the Freundlich isotherm. The thermodynamic parameters of  $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$  and  $\Delta S_{ads}$  support the spontaneous adsorption process of PLIs, both by physisorption and chemisorption, whose protection on the surface of API X60 steel was exhibited in SEM – EDS analyses. The presence of the characteristic bonds of the PLIs polymeric blocks such as *N-H*, *C=N* and *C=O* in the metallic samples was supported by the XPS spectra.

**Key words:** *API Steel; Corrosion inhibition; Acidic environment; Poly(ionic liquids); Nitrogen heterocycles; Adsorption.*

---

## *Introducción*

En México, la industria del petróleo es una de las principales actividades económicas de mayor relevancia, debido a que satisface los requerimientos energéticos y de petroquímica básica que contribuyen al desarrollo industrial. En los últimos años, la recuperación de crudo ha sido una de las estrategias que han optado como en otros países productores de petróleo, con el objetivo de reactivar campos maduros. A pesar de que esta práctica ha traído beneficios económicos adicionales, también ha provocado la formación de entornos acuosos altamente corrosivos, afectando las diferentes etapas de producción, iniciando desde su transporte por sistema de ductos. La corrosión es un factor de preocupación que impacta la economía de manera importante, agotando los recursos y causando fallas costosas e inoportunas en los equipos y componentes que forman parte de las plantas industriales [1]. De acuerdo a estudios por organismos internacionales, el control de esta problemática conlleva costos anuales aproximados de 3 a 4 % del PIB mundial [2]. Específicamente para México, se tendría un costo total aproximado de 285 billones de dólares anuales, de los cuales 37 billones de dólares corresponden únicamente al rubro de producción y manufactura, incluyendo exploración, producción, refinación de petróleo y petroquímica [3]. No obstante, estos costos y riesgos ambientales podrían aumentar de no tomarse medidas en los próximos años, debido a que las fuentes de hidrocarburos se localizan cada vez más profundos con mayores concentraciones de compuestos ácidos [4].

El acero al carbono es el material comúnmente utilizado en este sector industrial debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Especialmente, el acero API 5L X60 es un tipo de acero estandarizado por la American Petroleum Institute para su uso en los sistemas de oleoductos [5]; siendo su forma más común de corrosión mediante el contacto con un ambiente acuoso, considerándose la corrosión ácida como una de las de mayor preocupación [6]. Debido a esta necesidad, se ha implementado el uso de sustancias inhibidoras de corrosión como una estrategia de alto valor para reducir los estragos de entornos corrosivos ácidos como HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [7].

Particularmente, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un compuesto químico altamente corrosivo; sin embargo, es extensamente utilizado en diversas operaciones industriales, tales como procesos de decapado, limpieza y eliminación de óxido y escamas, entre otros. Asimismo, el proceso de corrosión puede verse intensificado por las fluctuaciones de otras variables como pH, temperatura, presión, etc., lo que plantea un reto adicional en el desarrollo e implementación de nuevos compuestos inhibidores que sean efectivos aún bajo dichas condiciones. Por todo lo anterior, resulta necesario utilizar métodos que controlen esos efectos. Uno de los más utilizados son los inhibidores de la corrosión (ICs),

definidos como sustancias químicas adicionados a un entorno acuoso para retardar la velocidad de corrosión de aceros [8], siendo un método aceptable y económico por ser eficiente a bajas concentraciones (como ppm) [9]. En los últimos años, se ha tenido un creciente interés por ICs que contengan iones [2], donde el uso de Poli(líquidos iónicos) son una opción destacable no sólo por su naturaleza polimérica sino también por su conductividad iónica [10], lo que le aporta una alta estabilidad térmica y al esfuerzo cortante, además de una alta resistividad frente a entornos ácidos fuertes [11].

Por este motivo, el enfoque del presente proyecto tuvo como objetivo evaluar seis PLIs como ICs para el acero API X60 en solución de  $H_2SO_4$  1 M a diferentes temperaturas y concentraciones de inhibidor. Este trabajo requirió la evaluación del comportamiento inhibidor de los PLIs mediante análisis electroquímicos de LPR, PDP y EIS, con la finalidad de observar el comportamiento eléctrico (densidad de corriente, potencial, resistencias, etc.) entre el seno de la solución y la superficie del acero a una temperatura dada para determinar su eficiencia de inhibición. Asimismo, se obtuvieron micrografías por la técnica de SEM – EDS con el propósito de observar la morfología e identificar los elementos químicos presentes en la superficie metálica en ausencia y presencia de PLIs. Adicionalmente, bajo la técnica de XPS se obtuvo la composición elemental superficial y se asociaron las especies químicas presentes después de la exposición del acero con PLIs. Con base en los resultados obtenidos, se sustentó el mecanismo de inhibición propuesto para la corrosión del acero API X60 en  $H_2SO_4$ .

## *Objetivos*

### *Objetivo General*

Analizar el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción y desorción de PLIs como ICs del acero API X60 en medio ácido, mediante la aplicación de técnicas electroquímicas y de análisis superficial, con el fin de proponer su mecanismo de inhibición a la corrosión.

### *Objetivos Específicos*

- 1) Evaluar la adsorción y desorción de los PLIs como ICs del acero API X60 en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes temperaturas y concentraciones, a partir de análisis electroquímicos.
- 2) Analizar el comportamiento de la interfase metal – solución del acero API X60 expuesto a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en presencia y ausencia de los ICs a diferentes temperaturas y concentraciones.
- 3) Conocer la composición química, las especies químicas presentes y la morfología de la superficie del acero API X60 expuesto a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en presencia y ausencia de los ICs, a partir de técnicas de análisis superficial.
- 4) Proponer el mecanismo de inhibición de la corrosión del acero API X60 expuesto a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en presencia de los PLIs.

## *Hipótesis*

La hipótesis que se estableció para el presente trabajo fue la siguiente:

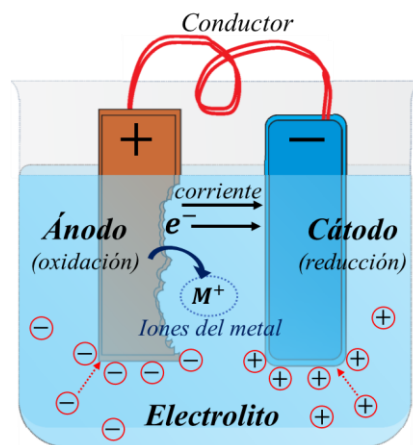
*“Compuestos del tipo poli (líquidos iónicos) evaluados como inhibidores de corrosión, presentan un efecto anticorrosivo a diferentes temperaturas en acero API X60 expuesto al medio corrosivo de ácido sulfúrico”.*

*Capítulo I Generalidades*

### 1.1 Corrosión ácida del hierro

La corrosión es comúnmente relacionada al deterioro espontáneo de metales y aleaciones, a causa de la interacción con su entorno. Durante el proceso de corrosión, los metales tienden a convertirse en compuestos termodinámicamente más estables (como óxidos, hidróxidos o sales), a partir de reacciones químicas que impliquen la transferencia de electrones [12].

La corrosión se define como una reacción electroquímica de oxidación destructiva de materiales de naturaleza metálica, por efecto de diferentes condiciones al que es expuesto [13]. Para que un proceso electroquímico típico de corrosión se lleve a cabo, es imprescindible la presencia de varios elementos como: ánodo, cátodo, electrolito y conductor [6], como se muestra en la [Figura 1](#).



**Figura 1.** Componentes del proceso electroquímico de corrosión [1].

En el ánodo, un ion metálico sale de la superficie metálica y emigra hacia la solución, deja electrones en la superficie del metal y provoca que se oxide, esto genera que el metal se disuelva como consecuencia de las reacciones de oxidación. Posteriormente, la solución, un electrolito iónicamente conductor, transporta los iones metálicos desde el ánodo al cátodo. Particularmente para el hierro, este proceso se expresa mediante la siguiente reacción anódica ([Reacción 1](#)):



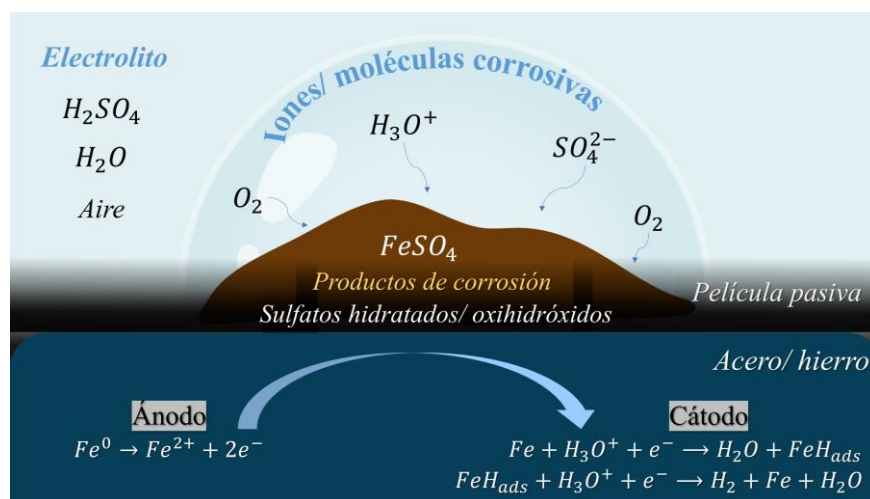
La reacción R1 denota que el estado de oxidación del hierro cambia por la pérdida de electrones que, a su vez, implica la pérdida de masa del sustrato metálico. Por otro lado, en la zona catódica ocurren las reacciones de reducción, donde se consumen los electrones generados en la zona anódica, propiciando la evolución de hidrógeno ([Reacción 2](#)). Un electrolito puede contener otras especies que podrían sufrir una reducción, por ejemplo oxígeno disuelto ([Reacción 3](#)) [14].



De este modo, se forma un contacto eléctrico entre ánodo y cátodo, y la presencia del mismo electrolito cierra el circuito mediante un flujo de iones. Así, se generan productos de corrosión distribuidos heterogéneamente sobre la superficie metálica que, al no presentar algún carácter protector, favorecen la continua corrosión metálica [15].

La corrosión acuosa es generada por iones que se encuentran disueltos en solución, provenientes de un entorno corrosivo ácido, dulce, amargo o salino [16]. Particularmente, la corrosión ácida se presenta con mayor frecuencia en la industria del petróleo, propiciada por ácidos como ácido clorhídrico y sulfúrico, que por su naturaleza agresiva promueven el ataque de los materiales metálicos de tanques de almacenamiento y sistemas de tuberías [17].

Específicamente, la naturaleza agresiva del  $H_2SO_4$  ataca a los materiales metálicos de tanques y tuberías, por lo que el diseño de éstos depende del rango de concentración utilizado del  $H_2SO_4$ . El acero se corroe rápidamente a bajas concentraciones de  $H_2SO_4$ , pero se pasiva al formar una capa protectora de productos de corrosión a altas concentraciones [18]. En la [Figura 2](#) se muestra el mecanismo electroquímico de la corrosión húmeda del acero en presencia de  $H_2SO_4$ ; en la zona anódica, se disuelve el acero generando iones ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) por ataque de iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) presentes en el entorno corrosivo, lo que origina que el hierro pierda su estado inicial ( $Fe^0$ ) y propicie la pérdida de masa del sistema metálico, dando lugar a productos de corrosión. Mientras que, en la zona catódica, se presenta la evolución de hidrógeno ( $H_2$ ).



**Figura 2.** Mecanismo electroquímico de corrosión del Fe en presencia de solución acuosa de  $H_2SO_4$ .  
Fuente: Elaboración propia.

Por acción de los iones corrosivos del  $H_2SO_4$ , se forman productos de corrosión sobre la superficie metálica, como sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) principalmente; sin embargo, es susceptible el ataque por moléculas de agua, produciendo sulfatos hidratados como rozenita ( $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ) y/u oxihidróxidos de hierro, como goetita ( $\alpha - FeOOH$ ), akagenita ( $\beta - FeOOH$ ) y/o lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ) [19].

## 1.2 Inhibidores de Corrosión

La corrosión del acero consiste en un fenómeno espontáneo e irreversible, por lo cual la velocidad a la que suceden sus reacciones óxido – reducción requiere de un control exhaustivo y constante. Para su mitigación existen diversos métodos como la selección de materiales, recubrimientos, protección catódica o el uso de inhibidores. Es bien sabido que estos últimos son una opción viable, por lo cual han sido ampliamente utilizados en el sector petrolero. En general, cualquier proceso que retarde este fenómeno puede considerarse inhibición de la corrosión. Por definición, un Inhibidor de Corrosión (IC) es un compuesto químico obtenido a partir de sustancias químicas orgánicas e/o inorgánicas, que se adiciona al entorno corrosivo para retardar el daño y la disolución anódica del sistema metálico afectado, con frecuencia utilizándose concentraciones pequeñas como partes por millón (ppm) [20,21].

La interacción de un IC con una superficie metálica implica el transporte del IC al sitio activo, seguido de su interacción con este sitio [8]. Generalmente, los ICs pueden actuar de dos maneras: la primera, modificando el medio al que se expone el sustrato metálico, convirtiéndolo en un entorno menos corrosivo; la segunda, actuando directamente con el metal, basado en la competición contra moléculas de agua e iones corrosivos por los sitios activos disponibles de la superficie metálica [22]. Desde el punto de vista de su mecanismo, los ICs pueden clasificarse en anódicos, catódicos y mixtos (Figura 3). Los inhibidores anódicos (pasivantes o pasivadores) son aquellos que aumentan la polarización del ánodo formando una capa pasiva, es decir, una delgada capa de productos de corrosión cuando un metal entra en contacto con el oxígeno, dependiendo en gran parte de la naturaleza del inhibidor. Por otro lado, los inhibidores catódicos también aumentan la polarización, dificultando la descarga de iones  $H^+$  del medio ácido o alcalino, según sea el caso; también reaccionando con el  $O_2$  disuelto, impidiendo la formación de productos de corrosión con el metal; o bien, ralentizando las reacciones catódicas por depósitos de productos insolubles. Esta tendencia se puede observar con el cambio del potencial de corrosión de la muestra metálica cuando se adiciona el inhibidor al entorno corrosivo, lo que proporciona información valiosa sobre qué proceso puede retrasar. Los desplazamientos de potencial de corrosión en dirección positiva indican principalmente el retardo de la disolución del metal (proceso anódico); mientras que desplazamientos en sentido negativo sugieren el retardo de la evolución de hidrógeno (proceso catódico) principalmente. Por lo general, se espera la inhibición de ambos procesos, lo que implica un comportamiento tipo mixto [23].

En general, los ICs pueden controlar la corrosión por: 1) adsorción, cuando el inhibidor forma una película delgada protectora sobre la superficie metálica bajo interacciones físicas y/o químicas; 2) capa superficial, donde se forma una película de óxido con efecto protector; 3) pasivación, cuando

el inhibidor interacciona con moléculas y/o iones corrosivos de medios acuosos, formando precipitados protectores [16].



**Figura 3.** Clasificación de Inhibidores de Corrosión  
Fuente: Elaboración propia.

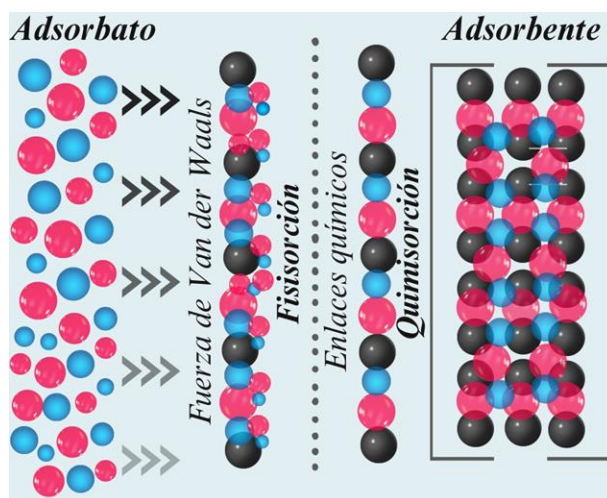
### 1.3 Adsorción de Inhibidores de Corrosión

Como bien se sabe, el esquema de acción de los ICs es basado en la adsorción, proceso donde se espera que tanto sus adsorbatos (iones y moléculas) como las del entorno corrosivo, sean retenidos en los sitios electroquímicamente activos del adsorbente (superficie del acero), mediante interacciones físicas y/o químicas, creando una interfase metal – inhibidor – solución donde también se presentan numerosas interacciones entre ellos. La película de IC formada en la superficie metálica retarda la velocidad de las reacciones anódicas y/o catódicas del acero, a través del bloqueo de la mayor fracción de sitios disponibles para el entorno corrosivo. Por lo que la eficiencia inhibidora suele ser proporcional a la fracción cubierta de la superficie metálica por IC adsorbido [24].

En contraste, este proceso puede ser reversible con la perturbación del equilibrio de adsorción, a partir de interacciones tipo atractiva o repulsiva entre las mismas moléculas de IC y/o con las otras moléculas presentes en el seno de la solución. Como efecto, propician que se sobresature el área cercana a la interfase metal – solución, promoviendo la desorción de aquellas especies químicas adsorbidas y dando lugar a la aceleración del proceso de corrosión [1].

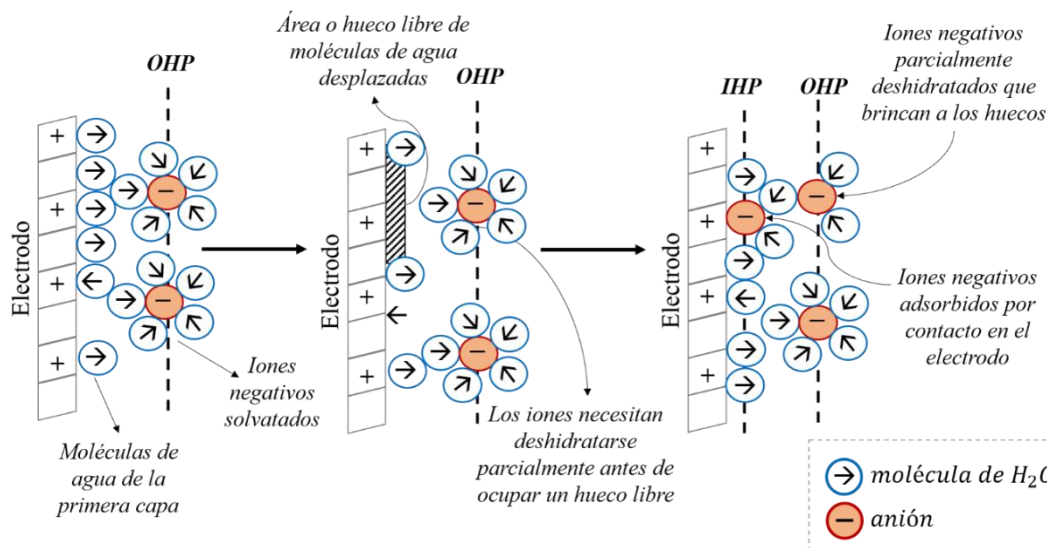
Los procesos de adsorción pueden ser físicos (fisisorción) y/o químicos (quimisorción), como se muestra en la [Figura 4](#). La fisisorción es originada por fuerzas intermoleculares entre los adsorbatos y el adsorbente, donde las fuerzas electrostáticas o fuerzas de van der Waals gobiernan la adhesión de las cargas iónicas en la interfase metal – solución. Este tipo de fuerzas existen entre dos moléculas cualesquiera, por lo que la adsorción física puede producirse en cualquier superficie sólida; sin embargo, la fuerza de unión es débil, propiciando que el proceso de adsorción sea reversible y suceda con mayor velocidad [24].

Por otro lado, la quimisorción implica la transferencia, el intercambio o la compartición de electrones entre IC y acero, facilitando la formación de enlaces químicos de tipo coordinación; este comportamiento es típico en metales de transición al tener orbitales atómicos vacantes. Esta transferencia de electrones desde las especies adsorbidas implica la presencia de electrones relativamente poco ligados, como los que pueden encontrarse en aniones o moléculas orgánicas neutras que contienen electrones de par solitario o asociados a enlaces múltiples como enlaces triples o anillos aromáticos. La densidad electrónica aportada por el grupo funcional de un IC aumenta su efectividad, contribuyendo en el aumento de la fuerza del enlace coordinado por una transferencia de electrones más fácil, lo que se traduce en una mayor adsorción en la superficie metálica. La adsorción química se caracteriza por presentar una mayor energía en comparación con la fisisorción; suele ser más estable a temperaturas más altas, mientras tanto la adsorción física es más estable sólo a temperaturas relativamente bajas [25].



**Figura 4.** Proceso de adsorción física y química [26].

Debido a que la adsorción puede deberse a fuerzas electrostáticas entre cargas iónicas o dipolos de la especie adsorbida y la carga eléctrica del metal en la interfase metal – solución, resulta indispensable comprender los procesos que ocurren en un metal cuando es expuesto a una solución electrolítica. Cuando el electrodo es sumergido en un electrolito, surge una diferencia de potencial en la interfase entre el electrodo y la solución electrolítica circundante debido a la separación de carga. Donde, si los electrones abandonan el electrodo y reducen los cationes en la solución, el electrodo adquiere una carga positiva, la solución pierde electroneutralidad y los aniones se acercarían al electrodo cargado positivamente; si, por el contrario, el potencial del electrodo se vuelve negativo, se favorece la adsorción de cationes. Esta diferencia de cargas dan como resultado un par de láminas positiva y negativa, conocida como doble capa eléctrica, como se muestra en la [Figura 5](#) [22].



**Figura 5.** Proceso de adsorción por contacto de los iones presentes en solución acuosa [22].

La adsorción de ICs a menudo implica el desplazamiento de moléculas de agua adsorbidas de la superficie. Sin embargo, las moléculas de agua circundante a la superficie del electrodo juegan un rol importante, ya que permiten que un anión o un catión solvatado se acerque a la superficie del electrodo. En la [Figura 5](#), el lugar geométrico del centro de las moléculas de la primera fila en la superficie del electrodo define el plano interno de Helmholtz (IHP, por sus siglas en inglés) a una distancia de 3. Del mismo modo, el lugar geométrico del centro de las moléculas de agua adyacentes a la primera fila es el plano exterior de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés), con una separación de 5 a 6 de la superficie del electrodo. La solvatación de cationes y aniones por moléculas de agua es posible por la naturaleza dipolar del agua, por las cargas parciales negativas y positivas del oxígeno e hidrógeno, respectivamente. En contraste, si el electrodo estuviera cargado negativamente, es importante tener en cuenta que los cationes solvatados se encuentran en OHP, a diferencia de la situación en la que los aniones se adsorben en la superficie positiva del electrodo. En términos de fuerzas de interacción, las interacciones catión – agua son más fuertes que las interacciones electrodo– agua cargada negativamente. En cuanto al mecanismo, las moléculas de agua unidas al catión no se intercambian con moléculas de agua adsorbidas en la superficie del electrodo [22].

*Capítulo II Estado del Arte*

La corrosión de los sistemas metálicos expuestos a entornos ácidos es una problemática común en la industria del petróleo, por lo que se buscan ICs eficientes que retarden la velocidad de corrosión del acero, a partir de una selección adecuada dependiendo de la naturaleza de sus grupos sustituyentes y la presencia de diferentes heteroátomos, así como sus características estructurales. Con frecuencia, se han utilizado ICs orgánicos, que contienen átomos de N, O y/o S, por presentar altos valores de Eficiencia de Inhibición (*EI*), atribuido a la electronegatividad y polarizabilidad que poseen sus grupos funcionales, además de la densidad electrónica de su átomo donador. La adsorción de estos ICs da la posibilidad de formar una película superficial que actúe como barrera física para restringir la difusión de iones o moléculas del entorno corrosivo hacia la superficie del acero, retrasando así su velocidad de corrosión. Este efecto puede ser contribuido si el IC posee moléculas grandes que ocupen una mayor área superficial y pongan “resistencia” a las reacciones óxido – reducción del acero. Sin embargo, este proceso puede verse afectado por las interacciones laterales del IC repulsivas o atractivas, ya que conducen a una débil o alta cobertura superficial. Por ejemplo, IC con cadenas de alquilo largas aumentan la fuerza de atracción de Van der Waals entre moléculas adyacentes, o bien la presencia de especies aniónicas y catiónicas aportan un efecto sinérgico entre sí durante el proceso de adsorción [23, 27]. Asimismo, la efectividad de la inhibición de la corrosión del acero también se ve afectada por diversas condiciones del sistema, como temperatura, pH, concentración, velocidad de flujo, naturaleza de la superficie metálica, mecanismo del entorno corrosivo, entre otros.

### *2.1 Inhibidores de corrosión poliméricos*

En los últimos años, los inhibidores orgánicos han sido objeto de modificaciones para mejorar su capacidad de inhibición. Por lo cual se ha encontrado que inhibidores poliméricos ofrecen una excelente cobertura y protección de la superficie, debido a que pueden cubrir una mayor área de la superficie y formar complejos metálicos a través de sus grupos funcionales [28]. Los ICs poliméricos comúnmente utilizados son derivados de poliaminas, polivinilamidas, poliaspartatos, poliaminoácidos, polímeros conductores, policarboxilatos y polisulfuros, entre otros. Para asegurar su efecto de inhibición en una aplicación específica, generalmente, están sujetos a cambios como dopaje, copolimerización y combinación con otras sustancias que ejerzan un efecto sinérgico [29].

Para la corrosión ácida se han encontrado diversos estudios de ICs con monómeros de diferentes grupos funcionales. Autores como *Umoren y col. (2008)* [30] realizaron diferentes investigaciones con homopolímeros polivinilpirrolidona (PVP) y poli(acrilamida) (PAA) en ácido sulfúrico a temperaturas de 303 a 333 K. Los resultados demuestran que los polímeros obtuvieron mayores eficiencias a temperaturas bajas, a través de un mecanismo de adsorción con predominancia física. La adsorción de estos polímeros fue posible por la presencia de sus heteroátomos de O y N como

principales centros de adsorción. En solución ácida, tanto PVP como PAA pueden protonarse a través del grupo carbonilo para formar un policación de los materiales poliméricos. La adsorción de PVP y PAA a través del átomo de oxígeno conduce a una mayor cobertura de la superficie metálica y, por lo tanto, a una mayor *EI*.

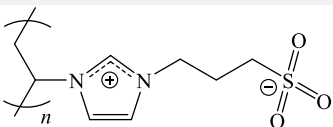
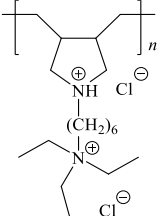
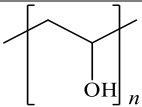
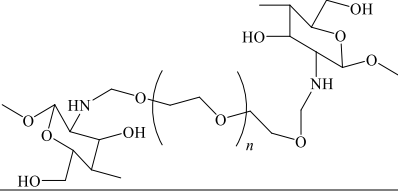
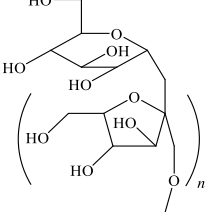
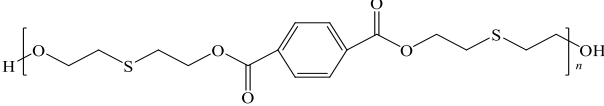
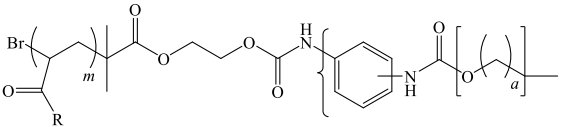
También se ha encontrado que polímeros con grupos hidroxilo y carboxilo han demostrado comportamientos como ICs, tal y como lo demuestran *Khairou y col. (2003)* [31] en sus estudios del poliácido acrílico de sodio y poliácido acrílico. Reportan que la adición de los polímeros interviene en el retardo del proceso de disolución anódica, atribuido a la adsorción en los sitios activos de la superficie metálica, además de presentar propiedades hidrofílicas.

Los ICs son esenciales en la industria del petróleo y gas, por lo que se requiere que no sólo inhiban la corrosión, sino que también ayuden a solucionar problemas de compatibilidad con el sistema al cual son incorporados, como lo demuestra el estudio realizado por *Sheng y col. (2017)*. Los autores realizaron el diseño de moléculas de polímeros individuales como inhibidores de corrosión basados en copolímeros de vinilcaprolactama (VCap) y ácido acrílico. Sus resultados demostraron que el polímero modificado con aminopropilimidazol fue el más eficiente, debido a la acción multifuncional del anillo imidazol, sugiriendo su contribución en la inhibición de la corrosión [32].

Algunos ejemplos de ICs poliméricos y su comportamiento con la temperatura son mostrados en la [Tabla 1](#). Se ha realizado la evaluación de diferentes tipos de polímeros como IC a diferentes temperaturas como: Poli(Líquidos Iónicos) [33,34], polímero sintético [35], biomacromolécula [36], carbohidratos [37,38], oligómero de PET reciclado [39] y copolímero tribloque [40,41]. El efecto de la temperatura sobre los ICs poliméricos ha sido analizado por diversos autores como *Alaoui y col. (2016)* [35], quienes sugieren que el comportamiento de la *EI* con respecto a la temperatura del medio, se asocia al cambio en el tipo de adsorción que presenta el polímero, de modo que el incremento de la *EI* está relacionado con un proceso de quimisorción favorecido con el aumento de temperatura. En contraste, *Gowraraju y col. (2017)* [37], *Charitha y col. (2017)* [38] y *Yasir y col. (2017)* [39] observaron que el incremento de la temperatura provoca el decremento de la *EI*, pudiendo ser ocasionado por la rápida adsorción – desorción, descomposición y/o reordenamiento de moléculas inhibitoras, regido por un proceso de fisorción predominante. Una variable implícita en el efecto de la temperatura en los procesos de inhibición de la corrosión es la energía de activación ( $E_a$ ); *Chauhan y col. (2018)* [36], *Yasir y col. (2017)* [39] y *Kumar y col. (2016)* [40,41] señalan que un valor alto de  $E_a$  en presencia de IC sugiere la formación de una barrera física, atribuida a la interacción entre las moléculas inhibitoras y los sitios activos de la superficie metálica, promovida por la adsorción de heteroátomos, anillos cíclicos y grupos funcionales. Esto incrementa el espesor de la

doble capa eléctrica por la formación de la película inhibidora y disminuye la velocidad de corrosión del acero.

**Tabla 1.** Algunos inhibidores de corrosión poliméricos para acero en medios ácidos.

Polímeros	Metal/Medio	$C_{INH}$ (ppm): $T$ (K)/ EI (%)	Ref.
	Acero al carbono/ HCl 0.5 M	500 ppm: 298 K / 97% 333 K / 77%	[33]
	Acero API X60 /HCl 15%	1000 ppm: 298 K / 79% 363 K / 72%	[34]
	Acero al carbono/ HCl 1 M	200 ppm: 298 K / 93% 328 K / 80%	[35]
	Acero al carbono/ H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S 1 M	250 ppm: 308 K / 90% 338 K / 59%	[36]
	Acero al carbono/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	1000 ppm: 303 K / 77% 333 K / 59%	[37]
	Aleación Aluminio 6061/ HCl 0.025 M	1000 ppm: 303 K / 94% 323 K / 78%	[38]
	Acero al carbono/ HCl 0.1 M	50 ppm: 298 K / 95% 328 K / 86%	[39]
	Acero al carbono/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	1200 ppm: 298 K / 98% 328 K / 60%	[40]
		1600 ppm: 298 K / 98% 328 K / 69%	[41]

## 2.2 Inhibidores de corrosión a partir de Líquidos Iónicos y Poli (Líquidos Iónicos)

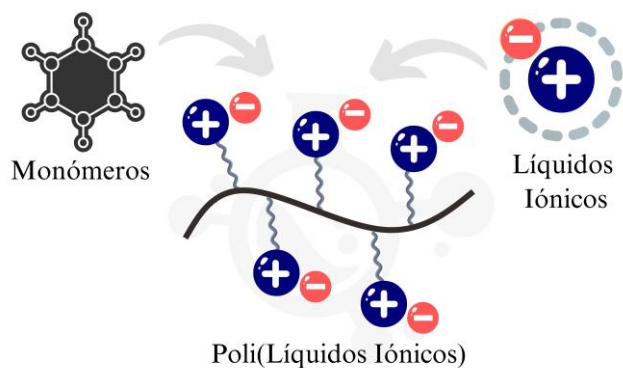
El uso de Líquidos Iónicos (LIs) y Poli(Líquidos Iónicos) (PLIs) para aplicaciones específicas ha aumentado significativamente en los campos de investigación de química y/o ingeniería química. La mayoría de las investigaciones de LIs estaban asociadas originalmente a sus aplicaciones en la química verde como sustitutos de los solventes orgánicos volátiles [42]. Sin embargo, en los últimos años, se han encontrado que los LIs y PLIs tienen diversas aplicaciones en diferentes campos

tecnológicos como catálisis, química orgánica y de polímeros, electroquímica, química analítica, energía, nanotecnología y biotecnología, electrónica, materiales, ciencia de superficies o en aplicaciones energéticas y ambientales, entre otros [10,43,44]. En particular, los PLIs destacan como polielectrolitos innovadores, expandiendo el diseño tradicional de electrolitos poliméricos con el desarrollo de nuevos tipos de iones provenientes de LIs, donde la selectividad de los segmentos de polímero enriquecen sus propiedades y aplicaciones [45], incrementando así el interés para campos de materiales funcionales [46].

Los LIs se definen como sustancias que se componen básicamente de un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, con puntos de fusión inferior a 373 K. La selección adecuada de cationes y aniones de LIs representa la mayor ventaja para su diseño, permitiendo modificar sus propiedades según sea la necesidad [47]. El interés de los LIs se deriva de sus características, como buena estabilidad química y electroquímica, no inflamabilidad, presión de vapor despreciable, alta conductividad iónica, alta capacidad calorífica y, generalmente, baja toxicidad [48].

Generalmente, el catión de LIs es una estructura orgánica de baja simetría, donde el centro catiónico con frecuencia implica átomos de N, S y P con carga positiva. Frecuentemente, sus cationes se basan en iones como amonio cuaternario, sulfonio, fosfonio, imidazolio, piridinio, picolinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio o pirazolio, entre otros, unidos a un anión cuya influencia es primordial en las propiedades de un LI, siendo seleccionado entre una amplia gama de especies inorgánicas y orgánicas por presentar propiedades hidrófobas o hidrofílicas, al igual que una alta electronegatividad. Los aniones inorgánicos más utilizados son haluros ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) aniones de ácidos minerales (alquilsulfatos, alquilsulfatos), inorgánicos poliatómicos ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ), etc. [42].

Los LIs también pueden formar estructuras más complejas, tal es el caso de los líquidos iónicos poliméricos/polimerizados o bien PLIs. Los polímeros son macromoléculas que consisten en la repetición de pequeñas unidades llamadas monómeros que se encuentran químicamente unidos entre sí. Por su parte, los PLIs (Figura 6) son un grupo de polielectrolitos que, generalmente, se encuentran en estado sólido y presentan al menos un bloque con monómeros de LI, cuyos centros catiónicos o aniónicos están limitados a las unidades que se repiten en la cadena del polímero [10,46].



**Figura 6.** Estructura química básica de un PLI.  
Fuente: Elaboración propia.

Una de las principales aplicaciones de PLIs es como electrolitos conductores de iones. Su conductividad iónica depende de la naturaleza química de la estructura polimérica y la naturaleza del contraión; donde cuanto más deslocalizada esté la carga del ion, existirá mayor movilidad y, al mismo tiempo, mayor conductividad. Se destaca que los cationes de imidazolio muestran las conductividades iónicas más altas en comparación con los de pirrolinio, pirrolidonio, tetraalquilamonio y piperidinio. Asimismo, aniones como haluros, tetrafluoroborato, sulfonatos o hexafluorofosfato presentan conductividades iónicas superiores. Se sabe poco sobre la estabilidad química o electroquímica de los PLIs; sin embargo, se espera que la tendencia observada en el comportamiento de estabilidad de los LIs se traduzcan en sus derivados poliméricos [49,50].

Los PLIs presentan algunas ventajas frente a LIs convencionales, tales como: su cualidad de ser estables en ambientes acuosos; el desplazamiento de moléculas de agua de la superficie metálica mediante su cadena polimérica; además, presentan estabilidad mecánica y autoensamblaje. Asimismo, la presencia de múltiples centros de adsorción favorece la formación de complejos con el metal, lo que da la posibilidad de retardar su proceso de desorción [51]. Estas propiedades lo han posicionado como potenciales ICs; no obstante, son pocas las investigaciones que se han realizado acerca de su cualidad inhibidora de corrosión del acero al carbono, especialmente, frente a entornos corrosivos ácidos.

Con frecuencia, el grado de interacción de las moléculas de ICs con la superficie del metal puede estudiarse bajo isotermas de adsorción, definidos como modelos teóricos–matemáticos expresados en términos de concentración molar del IC ( $C_{inh}$ ) y la fracción cubierta o cobertura de la superficie metálica por acción del IC ( $\theta$ ). En la [Tabla 2](#) se presentan algunos modelos matemáticos de isotermas de adsorción [17,52], utilizados para el análisis de la aproximación de los datos experimentales de la evaluación de ICs, cuya información es de utilidad para la descripción adecuada del proceso de adsorción de LIs o PLIs en superficies metálicas como acero.

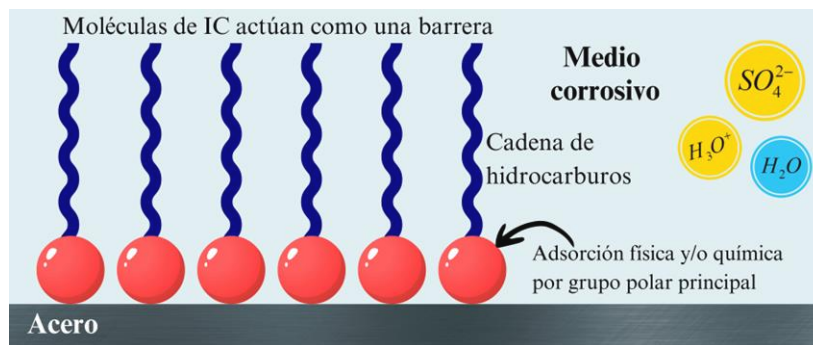
**Tabla 2.** Modelos de isotermas de adsorción empleadas para ICs.

Isoterma	Modelo no lineal	Modelo linealizado	Gráfica (y vs x)
Langmuir	$K_{ads} C_{inh} = \frac{\theta}{\theta - 1}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}}$	$\frac{C_{inh}}{\theta}$ vs $C_{inh}$
Temkin	$K_{ads} C_{inh} = e^{f\theta}$	$f\theta = \ln C_{inh} + \ln K_{ads}$ $f = -2a$	$\theta$ vs $\ln C_{inh}$
Frumkin	$K_{ads} C_{inh} = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{f\theta}$	$f\theta = \ln \left[ \frac{\theta}{(1-\theta) C_{inh}} \right] + \ln K_{ads}$	$\theta$ vs $\ln \left[ \frac{\theta}{(1-\theta) C_{inh}} \right]$
Freundlich	$K_{ads} C_{inh} = \theta$	$\ln \theta = \ln C_{inh} + \ln K_{ads}$	$\ln \theta$ vs $\ln C_{inh}$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_{inh}} = K_{ads} (1-\theta)^n$	$\ln \left( \frac{\theta}{C_{inh}} \right) = \ln K_{ads} + n \ln (1-\theta)$	$\ln \left( \frac{\theta}{C_{inh}} \right)$ vs $\ln (1-\theta)$

$K_{ads}$  = constante de adsorción;  $n$  = número de moléculas de agua desplazadas por inhibidor;  $f$  = parámetros de interacción del inhibidor (0 = sin interacción; + = atracción; - = repulsión).

Los modelos de isotermas de adsorción pueden ser de monocapa o multicapa, dependiendo de las interacciones entre el adsorbato y adsorbente. El proceso de adsorción de ICs en el acero, generalmente, obedece a la isoterma de Langmuir, un modelo basado en la formación de una monocapa de IC sobre la superficie metálica; mientras que otros procesos de adsorción pueden estar asociados a la formación de multicapas que obedecen a isotermas, por ejemplo, Temkin o Freundlich. La mayoría de los procesos de adsorción de ICs involucran fisiorción y, en otros casos, también incluyen quimisorción o la combinación de éstos [53].

Específicamente, los ICs basados en LIs con heteroátomos de nitrógeno han mostrado una interacción específica entre los grupos funcionales y la superficie del metal, atribuido a la presencia de enlaces carbono – nitrógeno y a la electronegatividad que éste último presenta. Las cadenas alquílicas presentes en la estructura química de un LI es la parte hidrófoba de la molécula de un IC, que aporta una barrera que impide la difusión de moléculas e iones del medio corrosivo hacia la superficie metálica, tal y como se muestra en la [Figura 7](#) [54].



**Figura 7.** Esquema general de acción de un IC en la superficie metálica expuesta a medio ácido [17].

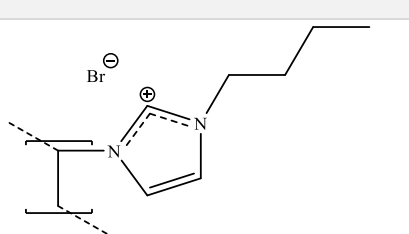
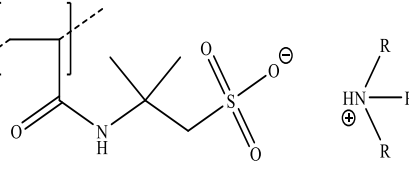
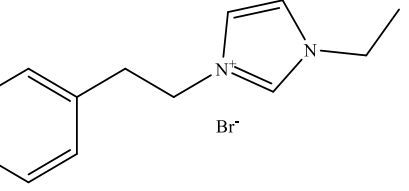
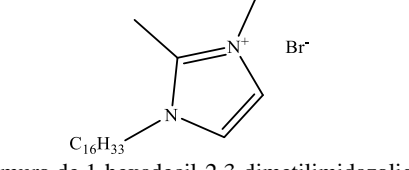
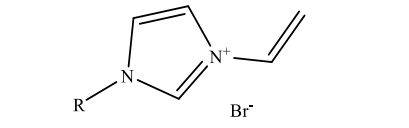
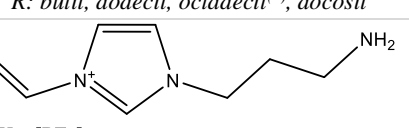
Se ha demostrado que LIs que contienen iones haluros (Cl, Br, I) inhiben la corrosión ácida del acero a partir del campo electrostático establecido por su carga negativa en el sitio de adsorción dependiendo de su tamaño iónico. Estos aniones mejoran la adsorción de los cationes inhibidores, mediante la formación de puentes intermedios entre la superficie metálica cargada positivamente y el extremo positivo de la molécula inhibidora. El efecto sinérgico de los haluros a los cationes inhibidores es el resultado de una mayor cobertura de la superficie metálica que surge de la interacción del par catión – anión, iniciada por la adsorción específica de los iones de haluro en el acero [55].

La [Tabla 3](#) muestra un resumen de investigaciones previas de LIs y PLIs derivados de imidazol evaluados a diferentes temperaturas. Generalmente, los LIs de imidazol y sus derivados son ICs para diferentes medios corrosivos [56], funcionando eficientemente del 80 al 90% a temperatura ambiente ( $\approx 273$  K), llevado a cabo bajo procesos de fisisorción y, en algunos casos, quimisorción o combinación de éstas. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la eficiencia suele disminuir con el incremento de la temperatura del sistema. Este comportamiento demuestra que el proceso de desorción del LI o PLI en la superficie del acero es más predominante con el efecto de la temperatura [57]. Generalmente, los LIs y PLIs muestran un comportamiento de inhibición tipo mixto, lo que significa que intervienen de manera simultánea tanto en el retardo de las reacciones anódicas como catódicas; aunque, en algunos casos pueden presentar preferencias catódica o anódica.

El comportamiento inhibitor de poli (bromuro de 3-butil-1-vinylimidazol) fue estudiado por *Kamali y col. (2020)* [2]. Sus estudios demuestran que la adsorción de las moléculas de PLI generó la corrección estructural de la doble capa en la interfase del metal – solución, inhibiendo la corrosión por HCl mediante el bloqueo de sitios anódicos, bajo un proceso espontáneo de adsorción física por fuerzas electrostáticas entre el PLI y la superficie metálica, atribuido a la capacidad de donar electrones del PLI. Los autores sugieren que éste se adsorbe principalmente en la zona catódica, modificando el mecanismo de evolución de hidrógeno. Esta preferencia de adsorción en zonas catódicas también fue observada por *El Tamany y col. (2018)* y *Atta y col. (2015)* [11,58] a partir del

estudio de los PLIs poli-2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico derivados de trietanolamina, trietilamina, trimetilamina y dietil etanolamina. Los compuestos formaron películas delgadas sobre la superficie metálica, bloqueando principalmente los sitios catódicos de la superficie del acero, por adsorción de los grupos oxígeno, nitrógeno, azufre y carbonilo presentes en los PLIs.

**Tabla 3.** LIs y PLIs derivados de imidazol evaluados como ICs para acero al carbono en medio ácido a diferentes temperaturas.

ICs	Medio ácido	Téc. (1)	Variables			Comportamiento	Ref.
			$C_{INH}$	$T$ (K)	EI (%)		
 <p>Poli (bromuro de 3-butil-1-vinilimidazolio)</p>	HCl	EIS, PDP, DFT, SEM	1.70 mM	298	97	IC mixto (catódico) $\Delta G^{\circ}_{ads} = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$ Adsorción: Física	[2]
 <p>Poli (2-acrilamida-2-metilpropano sulfónico de alquilamina)</p>	HCl	EIS, PDP, HER, SEM	5.50 mM	298	80 – 91	IC mixto $\Delta G^{\circ}_{ads} = -35 \text{ y } -55 \text{ kJ mol}^{-1}$ Adsorción: Física y Química	[11,58]
 <p>Bromuro de 1-etil-3-fenilimidazolio</p>	HCl	WL, LPR, PDP, SEM	5.0 mM	298	80	IC mixto (anódico) $\Delta G^{\circ}_{ads} \approx -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ Adsorción: Física y Química	[59]
			1.0 mM		328 338		
 <p>Bromuro de 1-hexadecil-2,3-dimetilimidazolio</p>	HCl	WL, PDP, EIS, SEM	250 ppm	298	95	IC mixto (anódico) $\Delta G^{\circ}_{ads} \approx -18 \text{ kJ mol}^{-1}$ Adsorción: Física	[60]
				318	76		
 <p>Bromuro de 3-alquil-1-vinilimidazolio R: butil, dodecil, octadecil<sup>(*)</sup>, docosil</p>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	WL, PDP, AFM, SEM, EDS	100 ppm	298 313 <sup>(*)</sup>	81 – 94 95 <sup>(*)</sup>	IC mixto $\Delta G^{\circ}_{ads, 298 \text{ K}} \approx -30 \text{ a } -41 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta G^{\circ}_{ads, 313 \text{ K}} \approx -31 \text{ a } -43 \text{ kJ mol}^{-1}$ Adsorción: Física y Química	[61]
 <p>X<sub>1</sub>: [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> X<sub>2</sub>: [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Tetrafluoroborato y Hexafluorofosfato de 1-vinil-3-aminopropilimidazolio</p>	HCl	WL, EIS, PDP	0.8 mM	298 318	80 – 82 70 – 87	IC mixto (catódico) $\Delta G^{\circ}_{ads} \approx -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ Adsorción: Física y Química	[62]

(1) EIS: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, PDP: Polarización Potenciodinámica, WL: Pérdida de masa, LPR: Resistencia a la polarización, DFT: Teoría de Densidad Funcional, SEM: Microscopía Electrónica de Barrido, EDS: Espectroscopia de Energía Dispersa de rayos X, XPS: Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X, AFM: Microscopía de Fuerza Atómica, HER: Medición de la evolución de hidrógeno.

Los LIs derivados de imidazol han demostrado ser ICs eficientes para acero en medio ácido. Sin embargo, su comportamiento puede alterarse por efecto de la temperatura y por el medio ácido al que es expuesto, esto queda demostrado por *Corrales y col. (2019)* [63]. Los autores indican que la adición del tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio al medio de  $H_2SO_4$ , inhibió las reacciones óxido – reducción responsables de la degradación del acero. Los autores observaron las eficiencias más altas a las temperaturas de 318, 323 y 328 K. En este caso, el decremento de la capacitancia de la doble capa exhibe su adsorción en la superficie del acero y sugiere que su comportamiento inhibitorio fue estable a las diferentes temperaturas; sin embargo, en entornos de HCl sucede el efecto contrario.

Asimismo, se ha encontrado que la eficiencia de un IC es una función de su concentración; como demuestran los estudios realizados por *Shukla y col. (2011)* [64] y *Gobara y col. (2020)* [24]. Los resultados de *Shukla y col.* acerca de LIs basados en nitrato y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, reportan que la eficiencia de inhibición aumenta y la velocidad de corrosión del acero disminuye con el incremento en la concentración de los LIs, atribuido a que la adsorción se mejora mediante la presencia de átomos de nitrógeno con un par solitario de electrones en las moléculas de LI, influyendo en la adsorción electrostática en la superficie de acero dulce y formando una película inhibitoria en la superficie del metal que disminuye su disolución. De igual manera, *Gobara y col.* refuerzan esta idea a partir de la evaluación electroquímica del poliacrilato de 1-butil-3-metilimidazolio, donde expone que la presencia del PLI incrementa la impedancia de transferencia de carga, sugiriendo que el proceso de corrosión del acero al carbono es controlado por la concentración del PLI y, por lo tanto, contribuye a la inhibición de la corrosión.

Es bien sabido que la presencia de cadenas alquílicas en el catión imidazolio tiene un efecto en la eficiencia de inhibición; tal y como lo demostraron *Guzmán – Lucero y col. (2011)* [61] y *Arellanes y col. (2014)* [65] en sus estudios de PLIs con diferentes cadenas alquílicas en la posición N3 del anillo. *Guzmán-Lucero y col.* indican que las cadenas alquílicas tienen un rol importante en la energía de unión entre el IC y la superficie del metal, convirtiendo al LI en compuestos anfífilos que actúan como surfactantes cargados. Además, bajo el efecto de la temperatura, las moléculas de LIs con cadenas alifáticas largas se vuelven ordenadas en la solución y cerca de la superficie metálica, como resultado de una adsorción más uniforme promovida principalmente por un proceso de quimisorción y, como consecuencia, se presenta un incremento de la *EI*. Por su parte, *Arellanes y col.* sugieren que, los compuestos de altos pesos moleculares y cadenas laterales largas se adsorben con mayor facilidad en la superficie metálica, indicando que los grupos laterales de alquilo de cada unidad repetitiva de los PLIs evaluados, crean interacciones hidrofóbicas entre ellos, disminuyendo la interacción de la superficie con moléculas de agua. De esta manera, la presencia de un grupo lateral de cadenas

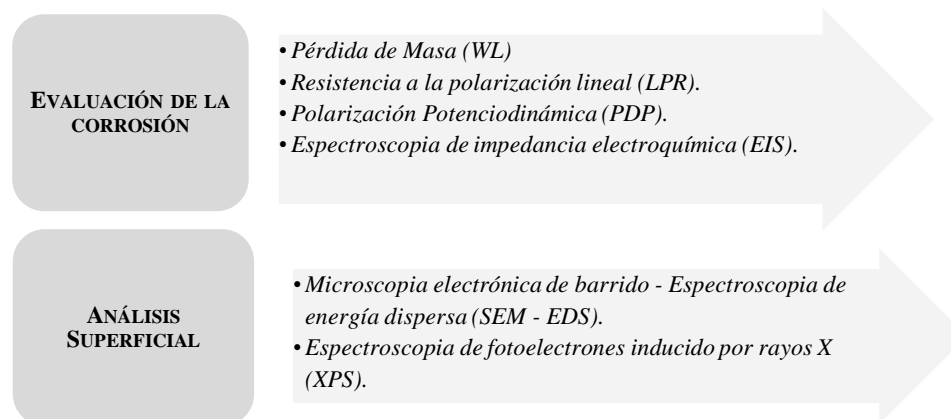
alifáticas más largas en la cadena principal puede producir interacciones hidrófobas más fuertes y, al mismo tiempo, reducen la cantidad de iones agresivos que afectan la superficie metálica.

Cabe destacar que la intervención del anión del LI es de gran relevancia en la inhibición a la corrosión, como lo reportan *Guo y col. (2017)* [62] en el estudio de los LIs tetrafluoroborato y hexafluorofosfato de 1-vinil-3-aminopropilimidazolio. Los autores encontraron que la eficiencia del primer LI disminuyó con el incremento de temperatura atribuido a la desorción de las moléculas de la superficie del metal y, en consecuencia, acelerando el proceso de corrosión de la superficie del acero. Mientras tanto el segundo presentó una tendencia opuesta, debido a la fuerte competencia de las propiedades hidrofóbicas principalmente del anión que pudo fortalecer su comportamiento de inhibición.

En resumen, los inhibidores poliméricos son opciones efectivas en la protección contra la corrosión en la industria del petróleo y gas. Los PLIs al presentar propiedades como estabilidad química y conductividad iónica se utilizan como electrolitos conductores de iones y pueden ser inhibidores de corrosión del acero al carbono. Específicamente, los PLIs que están conformados por especies de LIs de imidazolio han demostrado retardar eficientemente el proceso de corrosión del acero expuesto en medio ácido, por la presencia de heteroátomos de nitrógeno, oxígeno, dobles y triples enlaces y anillos aromáticos en su estructura química. Asimismo, los iones haluros son contraiones que pueden mejorar la adsorción de los cationes imidazolio en la superficie metálica, lo que favorece la interacción y formación de una película protectora a través de adsorción física y/o química, impidiendo la difusión de moléculas e iones corrosivos. La capacidad de adsorción de los PLIs en la superficie metálica los convierte en una opción prometedora para combatir la corrosión en diferentes condiciones, aunque su efectividad puede ser afectada con la temperatura del medio, ya que las reacciones óxido – reducción del proceso de corrosión del acero ocurren a mayor velocidad ante un incremento de la temperatura del sistema ácido, lo que promueve que el proceso de desorción del IC sea más rápido y se propicie un mayor daño superficial, donde las propiedades iónicas y poliméricas del PLI pueden intervenir en que este efecto se retarde.

*Capítulo III Sección Experimental*

En este capítulo se expone la metodología y las variables experimentales para evaluar PLIs como ICs del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M. En el siguiente esquema (Figura 8) se resumen las técnicas de evaluación de la corrosión y de análisis superficial para la evaluación de ICs.



**Figura 8.** Técnicas experimentales para la evaluación de los PLIs como ICs.

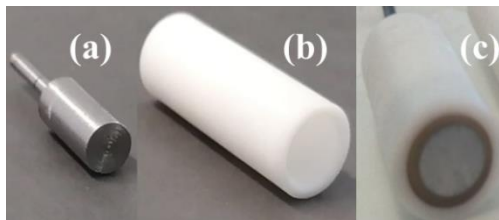
### 3.1 Preparación de testigos metálicos

Para realizar la evaluación de los PLIs como ICs en medio ácido, se prepararon previamente electrodos de trabajo (WE) utilizando muestras de acero API X60, un material ampliamente utilizado en la industria petrolera y susceptible a la corrosión ácida. La composición química del acero API X60 [9] se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Composición química del Acero API X60.

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Cu	Ni	Al	P	S	Ti	Nb	Fe
0.14	1.04	0.25	0.07	0.08	0.03	0.03	0.05	0.026	0.014	0.011	0.015	0.001	Balance

Para las pruebas electroquímicas, se utilizaron ET (electrodo de trabajo) con muestras de acero cilíndricas de 0.6 cm de diámetro y 2.5 cm de largo; luego, fueron encapsuladas en tubos de teflón y curadas con resina epóxica, dejando un área expuesta de  $0.2894 \text{ cm}^2$  (Figura 9). Para asegurar una superficie expuesta uniforme y libre de impurezas, la muestra se desbastó con lijas de carburo de silicio grado 600 a 2000 y se limpió con etanol y acetona, secando con aire a temperatura ambiente [66].



**Figura 9.** Electrodo de trabajo: a) muestra de acero API X60, b) tubo de teflón y c) probeta de acero API X60. Fotografía: Giselle Gómez – Sánchez.

### 3.2 Preparación de las soluciones corrosivas en ausencia y presencia de los ICs.

Para la preparación del medio corrosivo, se utilizó agua destilada y  $H_2SO_4$  grado reactivo al 98% de pureza para obtener una solución acuosa de  $H_2SO_4$  1 M. Se evaluaron seis PLIs como posibles ICs para acero API X60 en ácido sulfúrico, cuyas estructuras químicas se muestran en la [Tabla 5](#). Se prepararon soluciones madre de 1000 ppm de cada PLI; luego, se adicionaron al medio corrosivo en cantidades correspondientes para obtener concentraciones de inhibidor ( $C_{INH}$ ) de 25 a 100 ppm, obteniendo un volumen total de 100 mL de  $H_2SO_4$  – IC. Dependiendo de los resultados, también se utilizaron soluciones con  $C_{INH}$  de 125 – 200 ppm.

**Tabla 5.** Estructuras químicas de los PLIs propuestos como ICs para el acero API X60 en  $H_2SO_4$ .

Abreviatura	Estructura polimérica de PLI	PM $g\ mol^{-1}$
R188		704 418
	<p>Poli (co-imidazolato de 1-vinil-3-butylimidazolio-co-metilendi-acrilamida-co-imidazolato de 1-vinil-3-butylimidazolio).</p>	
APVIM – 2		615 315
APVIM – 4		718 520
	<p><b>R<sub>2</sub>:</b> Etil (<math>CH_3 - CH_2-</math>) para APVIM – 2;  <b>R<sub>4</sub>:</b> Butil (<math>CH_3 - CH_2- CH_2- CH_2-</math>) para APVIM – 4.  <math>n=35, k=35, m=30</math></p> <p>Poli (acrilamida-co-N-vinilpirrolidona-co-bromuro de 1-vinil-3- alquilimidazolio).</p>	

Tabla 5. Estructuras químicas de los PLIs propuestos como ICs para el acero API X60 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (continuación).

Abreviatura	Estructura polimérica de PLI	PM g mol <sup>-1</sup>	
CAPVIM-1	<p>Y: Metil (CH<sub>3</sub>-) para CAPVIM-3 n= 90, k= 5, m=5</p> <p>Poli (N-vinilcaprolactama-co-bromuro 1-vinil-3-etilimidazolio-co-sustituyente X)</p>	13 989	
CAPVIM-2		<p>X<sub>1</sub>: acrilamida</p> <p>X<sub>2</sub>: acrilato de sodio</p>	14 104
CAPVIM-3		<p>X<sub>3</sub>: 2-hidroxietil metacrilato</p>	14 204

### 3.3 Pruebas gravimétricas

Las muestras de acero API X60 en forma cúbica se expusieron durante un tiempo de inmersión de 4 horas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, en ausencia y presencia de diferentes C<sub>INH</sub> (100, 125, 150 y 175 ppm) y a diferentes temperaturas (T: 298, 308, 318 y 328 K). Después del tiempo transcurrido, se retiraron los cubos de acero de las soluciones para remover los productos de corrosión con HCl grado reactivo durante 30 segundos de exposición; después, se lavaron las muestras metálicas cuidadosamente con agua destilada, alcohol isopropílico y acetona; seguidamente, fueron secadas en estufa y pesadas en una balanza analítica modelo Mettler Toledo PB – 303 – S. Las mediciones se realizaron por triplicado y se evaluó el valor promedio de la pérdida de masa de cada muestra metálica [66]. Las velocidades de corrosión (V<sub>corr</sub>, mmaño<sup>-1</sup>) fueron calculadas a partir de la Ecuación (1) [67]:

$$V_{corr} \text{ (mmaño}^{-1}\text{)} = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta W}{A \times t \times D} \quad (1)$$

donde, ΔW es el cambio de masa en g, A es el área en cm<sup>2</sup>, t es el tiempo en horas y D es la densidad del material con valor de 7.86 gcm<sup>-3</sup>. La eficiencia de inhibición (EI, %) obtenida por la técnica de Pérdida de Masa (WL, por sus siglas en inglés) fue determinada mediante la V<sub>corr</sub>, tal y como indica la Ecuación (2) [68]. Los superíndices IC y 0 de la ecuación representan la presencia y ausencia de los ICs en el sistema, respectivamente.

$$EI_{WL} \text{ (\%)} = 100 \times \left( \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{IC}}{V_{corr}^0} \right) \quad (2)$$

### 3.4 Pruebas electroquímicas

Para evaluar los PLIs como ICs del acero API X60 en medio ácido, se consideraron los análisis electroquímicos de Resistencia a la Polarización Lineal (*LPR*, por sus siglas en inglés), Polarización Potenciodinámica (*PDP*, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés), con la finalidad de observar el comportamiento eléctrico (densidad de corriente, potencial, resistencias, etc.) de la superficie del acero expuesto a la solución corrosiva en ausencia y presencia de IC.

Los análisis se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N, controlado por el software de investigación electroquímica NOVA 2.1.6. Los experimentos de LPR se realizaron a una velocidad de barrido de 0.1666 mV/s, en un intervalo de  $\pm 25$  mV con respecto al potencial de circuito abierto ( $E_{OCP}$ ); mientras que, para las pruebas de PDP, se utilizó un barrido de más amplio de  $\pm 250$  mV a la misma velocidad. El  $E_{OCP}$  fue obtenido después de la inmersión del ET en las soluciones electrolíticas por un tiempo de 20 minutos. Las pruebas de EIS se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencia de 100 mHz a 100 kHz, con una amplitud de onda sinusoidal de 5 mV después de estabilizarse  $E_{OCP}$ . Para asegurar la reproducibilidad, los experimentos fueron realizados por triplicado [69–71].

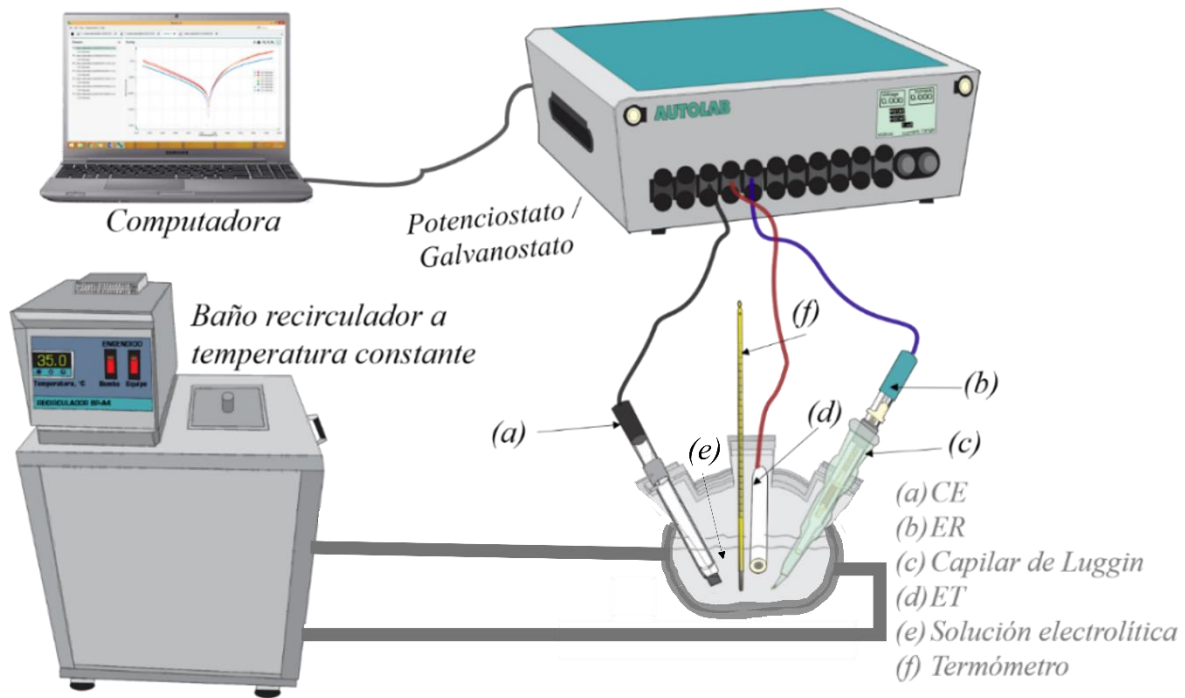
Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda convencional de vidrio con una configuración de tres electrodos (Figura 10): contraelectrodo (CE) de platino de alta pureza, electrodo de referencia (RE) de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) acoplado a un capilar de Luggin y WE de acero API X60. Con la finalidad de minimizar el efecto de caída óhmica de corriente, se aseguró que la distancia entre los electrodos fuera mínima. El volumen de solución electrolítica para cada análisis fue de 100 mL a las diferentes concentraciones de IC, manteniendo los experimentos a una temperatura constante (298, 308, 318 y 328 K). Antes de cada prueba, se requirió el acondicionamiento de la muestra metálica mediante un desbaste de la superficie, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

Con los resultados obtenidos, se calcularon las *EI* por las técnicas de LPR, PDP y EIS mediante las Ecuaciones 3 y 4 [22,72]:

$$EI_{LPR,EIS}(\%) = 100 \times \left( \frac{R_p^{IC} - R_p^0}{R_p^{IC}} \right) \quad (3)$$

$$EI_{PDP}(\%) = 100 \times \left( \frac{j_{corr}^0 - j_{corr}^{IC}}{j_{corr}^0} \right) \quad (4)$$

donde,  $R_p$  es la resistencia a la polarización ( $\Omega\text{cm}^2$ ),  $j_{corr}$  es la densidad de corriente ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), en presencia y ausencia de los ICs.



**Figura 10.** Representación esquemática de los componentes utilizados durante las pruebas electroquímicas.

### 3.5 Análisis superficial

En los análisis superficiales se utilizaron muestras de acero API X60 cilíndricas de 0.6 cm de diámetro y 1.0 cm de alto. La superficie base fue desbastada bajo el mismo procedimiento descrito anteriormente y, adicionalmente, pulida con alúmina de 0.5 hasta obtener un acabado espejo. Las muestras de acero se limpiaron con etanol y acetona y se secaron con aire a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se sometieron a inmersión al medio corrosivo en presencia y ausencia de los ICs durante 4 h a la temperatura y  $C_{INH}$  de la  $EI_{max}$  [66,67].

Para soportar las  $EI$  obtenidas, fue indispensable realizar análisis superficiales por Microscopía Electrónica de Barrido ( $SEM$ , por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X ( $EDS$ , por sus siglas en inglés), con el propósito de observar la morfología de la superficie e identificar los elementos químicos presentes en la superficie metálica en la ausencia y presencia de los PLIs. Las micrografías  $SEM$  fueron obtenidas en un microscopio de barrido electrónico modelo JEOL – JSM – 6610LV con un potencial de aceleración de 15 kV. El análisis  $EDS$  acoplado al  $SEM$  se utilizó para determinar los elementos presentes en la película formada en la superficie del acero API X60 en ausencia y presencia de los PLIs.

También se utilizó la Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS*, por sus siglas en inglés), para conocer la composición elemental superficial y las especies químicas presentes después de la exposición del acero con los ICs. Los análisis *XPS* se realizaron en un espectrómetro monocromático de fuente de rayos X con ánodo de aluminio y un analizador de energía de paso de 20 eV. Los espectros fueron obtenidos en referencia al carbono adventicio (284.8 eV), ajustando los picos mediante el software Thermo Advantage v. 5.9.9.1.5.

*Capítulo IV Resultados y Discusión*

4.1 Comportamiento electroquímico

4.1.1. Resistencia a la Polarización Lineal y Polarización Potenciodinámica

La Figura 11 muestra los valores de potencial de circuito abierto ( $E_{OCP}$ ) del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M a 298 K en ausencia y presencia de las diferentes concentraciones de PLI. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de IC, los valores de  $E_{OCP}$  se desplazan ligeramente hacia valores más positivos en contraste con el valor del Blanco, lo que se asocia al comportamiento de los PLIs como ICs y la formación de una película inhibidora sobre la superficie del metal. Los PLIs mostraron  $E_{OCP}$  en diferentes intervalos, de -462 a -445 mV para R188, de -458 a -450 mV para APVIMs. De igual manera, el grupo de PLIs CAPVIMs mostraron desplazamientos similares de -465 a -457 mV.

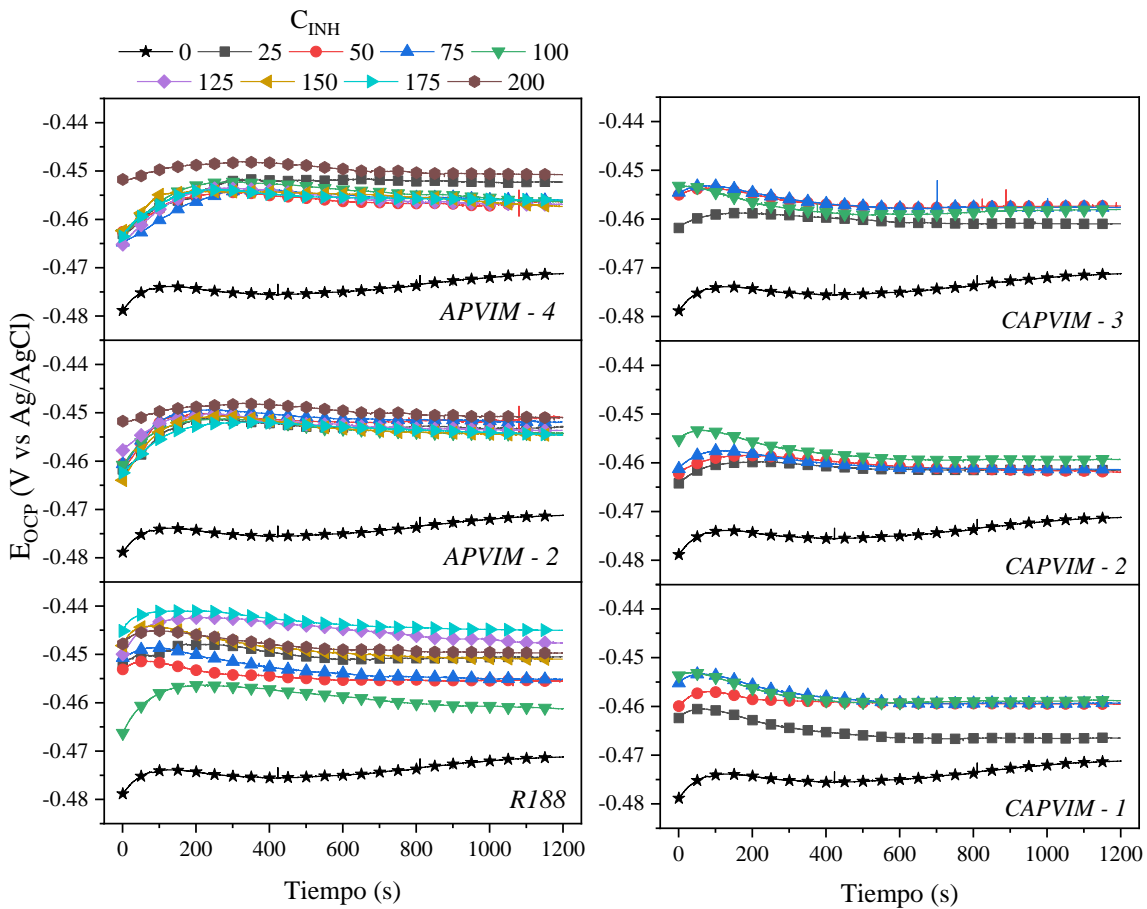
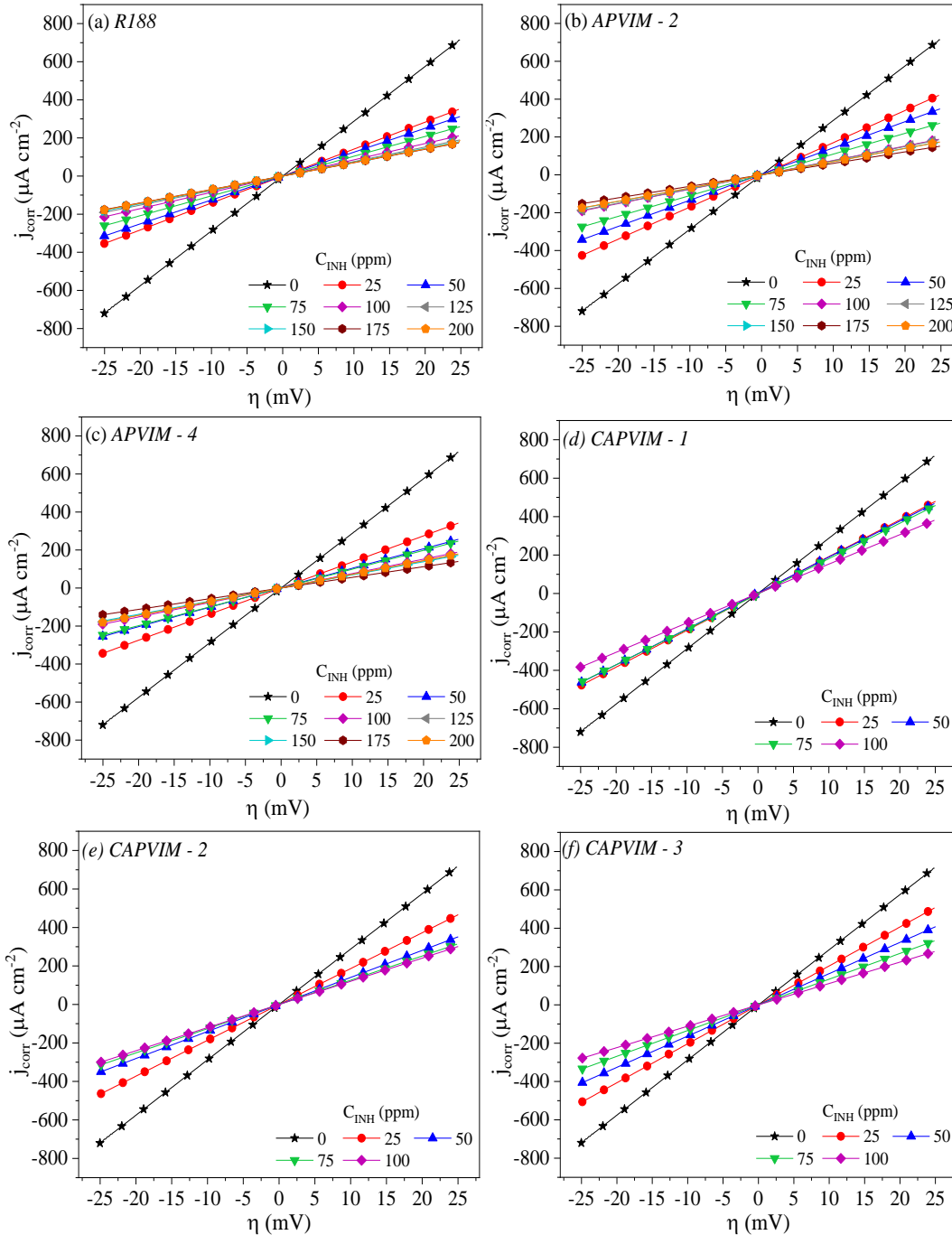


Figura 11. Comportamiento  $E_{OCP}$  en función del tiempo del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M en ausencia y presencia de PLIs a 298 K.

Las Figuras 12 y 13 muestran las curvas de LPR y PDP de los ICs a 298 K, donde se observa el comportamiento de densidad de corriente eléctrica ( $j_{corr}$ ,  $\mu Acm^{-2}$ ), sobrepotencial ( $\eta$ , mV) y potencial ( $E$ , mV) del acero en función de la concentración de los PLIs ( $C_{INH}$ , ppm).



**Figura 12.** Comportamiento de LPR del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K.

Del comportamiento de LPR de los ICs a 298 K, [Figura 12](#), se distingue que conforme incrementa la  $C_{INH}$ , disminuyen las pendientes de la respuesta ( $j_{corr}$ ) vs ( $\eta$ ), implicando el aumento de  $R_p$  al ser inversamente proporcional; en consecuencia,  $j_{corr}$  desciende debido al proceso de adsorción de moléculas de PLIs sobre la superficie del acero [55].

De igual manera, la [Figura 13](#) muestra la relación inversamente proporcional entre el  $\log(j_{corr})$  y  $C_{INH}$  a 298 K, donde la disminución de  $\log(j_{corr})$  del acero implica que los PLIs actúan como ICs [73], con un mayor descenso de  $\log(j_{corr})$  a 175 ppm de APVIMs y R188, al igual que 100 ppm de CAPVIMs. Particularmente, en la evaluación de los PLIs R188 y APVIMs dentro del intervalo de  $C_{INH}$  de 100 a 200 ppm, se observaron pequeñas variaciones de  $j_{corr}$  entre sí; indicando que a concentraciones superiores de 100 ppm el efecto de inhibición no presentó un cambio significativo, considerándose que se mantuvo constante a partir de 175 ppm en el caso de APVIMs y 100 ppm para R188. La presencia de los PLIs en el medio generó desplazamientos anódicos de  $E_{OCP}$  con el incremento de  $C_{INH}$ , demostrando que a mayores concentraciones modifica el potencial de la superficie del acero. Según lo reportado por *Abdel Hameed y col. (2015)* y *Yang y col. (2016)* y [74,75], el desplazamiento anódico del potencial puede atribuirse a la adsorción fuerte y espontánea del IC, sugiriendo su influencia en la inhibición de las reacciones de oxidación. El comportamiento de las ramas catódicas y anódicas de las curvas PDP en presencia de los PLIs con respecto al Blanco, exhibieron que la adición de los PLIs en  $H_2SO_4$  1 M a 298 K tiene un efecto de protección de la superficie metálica del acero API X60 que, de acuerdo con *Zhang y col. (2018)* y *El Sayed y col. (2018)* [58,76], esta disminución del proceso de corrosión del acero involucra el retardo de las reacciones de disolución del hierro y evolución de hidrógeno.

Los gráficos de la [Figura 13](#) presentan ramas anódicas que no cumplen con la linealidad requerida para determinar la pendiente anódica ( $\beta_a$ ), asociado a la reorientación de los heteroátomos del catión de la especie de líquido iónico presentes en la estructura polimérica y/o a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero como sulfatos y oxihidróxidos de hierro [19,77].

Por otro lado, las ramas catódicas exhiben un comportamiento lineal típico de Tafel, indicando que el proceso de evolución de hidrógeno es controlado por activación, a través de especies catiónicas (alquilimidazolio) o grupos funcionales amidas (pirrolidona y/o acrilamida) que se adsorben en los sitios catódicos del acero inhibiendo dicha reacción. Mientras que la adsorción en sitios anódicos pudo ocurrir a partir de las especies aniónicas (imidazolato y/o bromuro) o grupos funcionales carbonilos (C=O) presentes en los PLIs evaluados que retardan la disolución del acero [78].

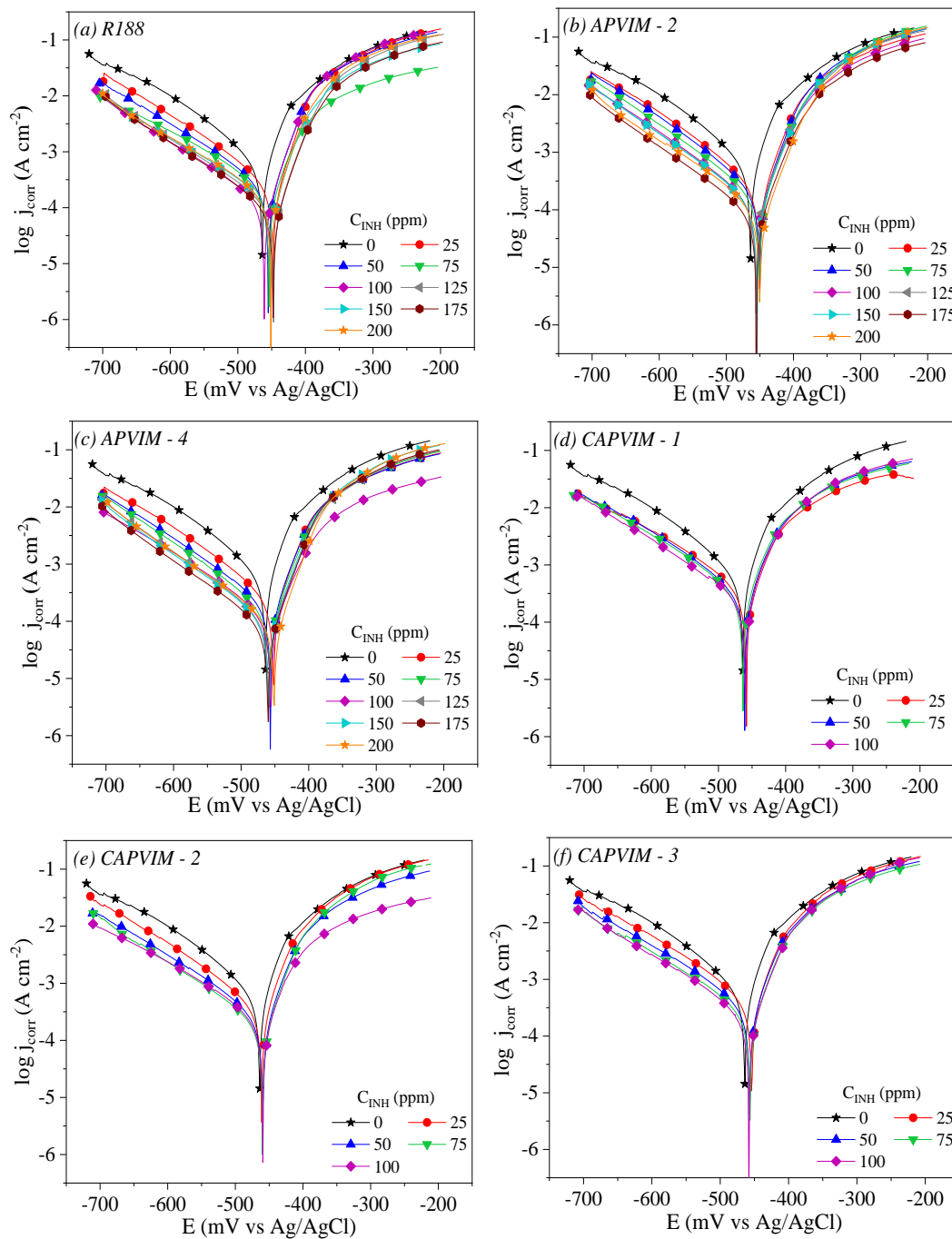


Figura 13. Comportamiento de PDP del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K.

Las Tablas 6 y 7 muestran los parámetros electroquímicos del acero API X60 expuesto en  $H_2SO_4$  1M y PLIs a 298 K por las técnicas de LPR y PDP. Los parámetros de LPR se determinaron con el valor recíproco de las pendientes de ( $j_{corr}$ ) vs ( $\eta$ ); mientras que los de PDP fueron obtenidos por la extrapolación lineal de las ramas catódicas con  $E_{OCP}$ .

**Tabla 6.** Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M – R188 y APVIMs a 298 K.

CI	$C_{INH}$ ppm /mM	$R_p$ $\Omega cm^2$	$-\beta_c$ $mV dec^{-1}$	$-E_{corr}$ $mV$ Ag/AgCl	$j_{corr}$ $\mu A cm^{-2}$	$v_{corr}$ $mm año^{-1}$	$IE_{LPR}$ %	$IE_{PDP}$ %
Blanco	0 / 0	$35 \pm 2$	$130 \pm 3$	$470 \pm 4$	$548 \pm 24$	$6.36 \pm 2.84$	-	-
R188	$25 / 3.5 \times 10^{-5}$	$71 \pm 1$	$124 \pm 3$	$449 \pm 2$	$241 \pm 22$	$2.80 \pm 0.25$	$51 \pm 1$	$56 \pm 4$
	$50 / 7.1 \times 10^{-5}$	$80 \pm 4$	$127 \pm 1$	$455 \pm 1$	$234 \pm 17$	$2.72 \pm 0.20$	$56 \pm 2$	$57 \pm 3$
	$75 / 1.1 \times 10^{-4}$	$96 \pm 3$	$142 \pm 3$	$454 \pm 1$	$207 \pm 4$	$2.40 \pm 0.05$	$64 \pm 1$	$62 \pm 1$
	$100 / 1.4 \times 10^{-4}$	$117 \pm 2$	$141 \pm 1$	$462 \pm 1$	$124 \pm 6$	$1.44 \pm 0.07$	$70 \pm 1$	$77 \pm 1$
	$125 / 1.8 \times 10^{-4}$	$131 \pm 1$	$133 \pm 2$	$446 \pm 1$	$126 \pm 11$	$1.46 \pm 0.13$	$73 \pm 1$	$77 \pm 2$
	$150 / 2.1 \times 10^{-4}$	$137 \pm 8$	$136 \pm 4$	$451 \pm 1$	$151 \pm 10$	$1.75 \pm 0.12$	$75 \pm 1$	$72 \pm 2$
	$175 / 2.5 \times 10^{-4}$	$142 \pm 5$	$135 \pm 2$	$445 \pm 1$	$125 \pm 16$	$1.45 \pm 0.19$	$76 \pm 1$	$77 \pm 3$
	$200 / 2.8 \times 10^{-4}$	$141 \pm 4$	$141 \pm 1$	$451 \pm 1$	$152 \pm 3$	$1.77 \pm 0.03$	$75 \pm 1$	$72 \pm 1$
APVIM – 2	$25 / 4.1 \times 10^{-5}$	$59 \pm 2$	$130 \pm 2$	$450 \pm 1$	$301 \pm 21$	$3.50 \pm 0.24$	$41 \pm 2$	$46 \pm 4$
	$50 / 8.1 \times 10^{-5}$	$72 \pm 1$	$126 \pm 3$	$450 \pm 1$	$268 \pm 20$	$3.12 \pm 0.23$	$52 \pm 1$	$51 \pm 4$
	$75 / 1.2 \times 10^{-4}$	$91 \pm 5$	$124 \pm 1$	$450 \pm 1$	$193 \pm 9$	$2.24 \pm 0.10$	$62 \pm 2$	$65 \pm 2$
	$100 / 1.6 \times 10^{-4}$	$132 \pm 6$	$125 \pm 1$	$454 \pm 1$	$142 \pm 10$	$1.65 \pm 0.11$	$74 \pm 1$	$74 \pm 2$
	$125 / 2.0 \times 10^{-4}$	$134 \pm 10$	$119 \pm 2$	$454 \pm 2$	$138 \pm 15$	$1.60 \pm 0.17$	$74 \pm 2$	$75 \pm 3$
	$150 / 2.4 \times 10^{-4}$	$143 \pm 1$	$118 \pm 1$	$455 \pm 2$	$121 \pm 5$	$1.41 \pm 0.06$	$76 \pm 1$	$78 \pm 1$
	$175 / 2.8 \times 10^{-4}$	$165 \pm 12$	$121 \pm 2$	$455 \pm 1$	$90 \pm 9$	$1.05 \pm 0.11$	$79 \pm 1$	$84 \pm 2$
	$200 / 3.3 \times 10^{-4}$	$144 \pm 18$	$120 \pm 2$	$450 \pm 1$	$116 \pm 13$	$1.34 \pm 0.15$	$76 \pm 3$	$79 \pm 2$
APVIM – 4	$25 / 3.5 \times 10^{-5}$	$73 \pm 1$	$121 \pm 5$	$453 \pm 1$	$212 \pm 24$	$2.47 \pm 0.28$	$52 \pm 1$	$61 \pm 4$
	$50 / 7.0 \times 10^{-5}$	$98 \pm 6$	$126 \pm 2$	$456 \pm 1$	$190 \pm 14$	$2.21 \pm 0.16$	$64 \pm 2$	$65 \pm 2$
	$75 / 1.0 \times 10^{-4}$	$101 \pm 3$	$128 \pm 6$	$456 \pm 2$	$183 \pm 25$	$2.13 \pm 0.29$	$66 \pm 1$	$67 \pm 5$
	$100 / 1.4 \times 10^{-4}$	$132 \pm 3$	$137 \pm 1$	$455 \pm 1$	$138 \pm 8$	$1.61 \pm 0.10$	$74 \pm 1$	$75 \pm 1$
	$125 / 1.7 \times 10^{-4}$	$140 \pm 3$	$121 \pm 1$	$456 \pm 2$	$116 \pm 5$	$1.34 \pm 0.06$	$75 \pm 1$	$79 \pm 1$
	$150 / 2.1 \times 10^{-4}$	$145 \pm 1$	$123 \pm 1$	$458 \pm 1$	$105 \pm 3$	$1.22 \pm 0.04$	$76 \pm 1$	$81 \pm 1$
	$175 / 2.4 \times 10^{-4}$	$178 \pm 10$	$118 \pm 2$	$458 \pm 2$	$82 \pm 7$	$0.95 \pm 0.09$	$80 \pm 1$	$85 \pm 1$
	$200 / 2.8 \times 10^{-4}$	$139 \pm 16$	$115 \pm 9$	$451 \pm 1$	$98 \pm 9$	$1.14 \pm 0.10$	$75 \pm 2$	$82 \pm 2$

Se observa que el acero obtuvo mayores valores de  $R_p$  y menores de  $j_{corr}$  en presencia de los PLIs, esto sugiere el bloqueo de los sitios activos del acero API X60 a través de una película de moléculas adsorbidas de PLI, lo que limita la interacción de la superficie metálica con los iones corrosivos hidronio ( $H_3O^+$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y/o moléculas de agua ( $H_2O$ ), contribuyendo en la disminución de la velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ ) del acero [2].

**Tabla 7.** Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M - CAPVIMs a 298K.

ICs	$C_{INH}$ ppm /mM	$R_p$ $\Omega cm^2$	$-\beta_c$ $mV dec^{-1}$	$-E_{corr}$ mV Ag/AgCl	$j_{corr}$ $\mu A cm^{-2}$	$v_{corr}$ $mm año^{-1}$	$E_{LPR}$	$E_{PDP}$
								%
CAPVIM – 1	25 / $1.80 \times 10^{-3}$	$52 \pm 1$	$136 \pm 9$	$465 \pm 2$	$282 \pm 08$	$3.27 \pm 0.1$	$33 \pm 1$	$49 \pm 2$
	50 / $3.60 \times 10^{-3}$	$54 \pm 1$	$122 \pm 2$	$459 \pm 2$	$277 \pm 14$	$3.22 \pm 0.16$	$33 \pm 1$	$49 \pm 3$
	75 / $5.40 \times 10^{-3}$	$54 \pm 2$	$116 \pm 3$	$457 \pm 2$	$274 \pm 43$	$3.18 \pm 0.50$	$33 \pm 2$	$50 \pm 8$
	100 / $7.10 \times 10^{-3}$	$65 \pm 5$	$121 \pm 6$	$458 \pm 2$	$234 \pm 12$	$2.72 \pm 0.14$	$46 \pm 3$	$57 \pm 2$
CAPVIM – 2	25 / $1.80 \times 10^{-3}$	$54 \pm 2$	$110 \pm 5$	$461 \pm 1$	$243 \pm 13$	$2.83 \pm 0.15$	$35 \pm 2$	$56 \pm 2$
	50 / $3.50 \times 10^{-3}$	$71 \pm 4$	$130 \pm 4$	$461 \pm 2$	$216 \pm 7$	$2.51 \pm 0.08$	$52 \pm 2$	$60 \pm 1$
	75 / $5.30 \times 10^{-3}$	$80 \pm 0$	$133 \pm 5$	$460 \pm 1$	$204 \pm 18$	$2.38 \pm 0.21$	$56 \pm 0$	$63 \pm 3$
	100 / $7.10 \times 10^{-3}$	$83 \pm 7$	$118 \pm 5$	$459 \pm 1$	$173 \pm 10$	$2.01 \pm 0.11$	$56 \pm 3$	$68 \pm 2$
CAPVIM – 3	25 / $1.80 \times 10^{-3}$	$49 \pm 1$	$120 \pm 3$	$456 \pm 2$	$317 \pm 10$	$3.68 \pm 0.11$	$29 \pm 1$	$42 \pm 2$
	50 / $3.50 \times 10^{-3}$	$61 \pm 2$	$143 \pm 5$	$460 \pm 2$	$236 \pm 31$	$2.74 \pm 0.36$	$43 \pm 2$	$57 \pm 6$
	75 / $5.30 \times 10^{-3}$	$75 \pm 2$	$113 \pm 4$	$457 \pm 1$	$218 \pm 11$	$2.53 \pm 0.13$	$53 \pm 1$	$60 \pm 2$
	100 / $7.00 \times 10^{-3}$	$90 \pm 7$	$118 \pm 2$	$457 \pm 2$	$176 \pm 2$	$2.04 \pm 0.03$	$61 \pm 2$	$68 \pm 0$

La adición de los PLIs al medio de  $H_2SO_4$  1 M no sólo modificó la respuesta de densidad de corriente del acero, sino que además produjo el desplazamiento del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del acero API X60. Este efecto viene definido por la Ecuación (5) [17], donde se considera el  $E_{corr}$ , en presencia y ausencia de los ICs.

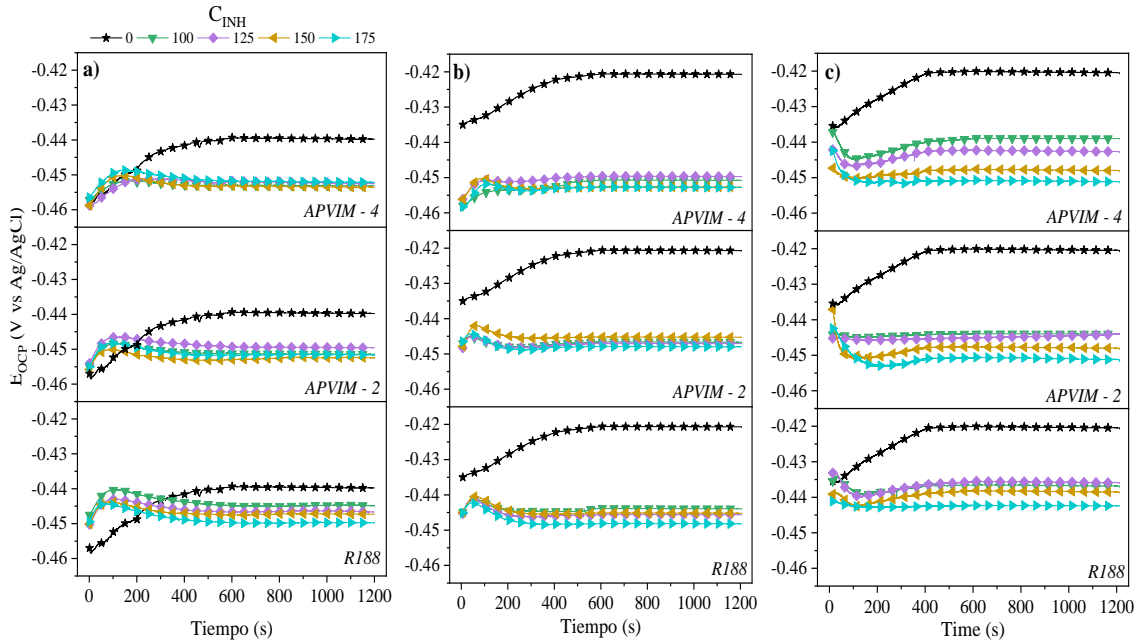
$$\Delta E_{corr} = E_{corr}^{inh} - E_{corr}^0 \quad (5)$$

A partir de la Ecuación 5, los  $\Delta E_{corr}$  obtenidos de los sistemas evaluados fueron: R188 de 8 a 25 mV, APVIM – 2 de 15 a 20 mV, APVIM – 4 de 11 a 18 mV, CAPVIM – 1 de 5 a 12 mV, CAPVIM – 2 de 8 a 10 mV y CAPVIM – 3 de 9 a 13 mV. De acuerdo con la literatura, estos valores de  $\Delta E_{corr}$  corresponden a un IC tipo mixto, al no presentar desplazamientos de  $\pm 85$  mV [79]. El comportamiento de IC mixto indica que los PLIs pueden retardar tanto las reacciones catódicas y anódicas por bloqueo de sitios activos de la superficie metálica [80]; no obstante, mostraron una preferencia anódica al obtener  $\Delta E_{corr}$  hacia valores más positivos.

Asimismo, en las Tablas 6 y 7 se visualizan que los valores de las pendientes catódica ( $-\beta_c$ ) no son una función de la  $C_{INH}$ , al no presentar un comportamiento bien definido con respecto al Blanco. Esto sugiere que la presencia de moléculas de PLI en el medio corrosivo no sólo retarda la disolución anódica del acero API X60, sino también retarda la generación de hidrógeno en las zonas catódicas [17].

- *Comportamiento de la Polarización a otras temperaturas*

Con base en los resultados anteriores, se optó por la evaluación de los PLIs R188 y APVIMs a  $C_{INH}$  de 100 a 175 ppm y temperaturas de 308, 318 y 328 K, mediante las mismas técnicas electroquímicas. En la [Figura 14](#) se muestra el comportamiento de OCP en función del tiempo de inmersión de la muestra metálica en  $H_2SO_4$  1 M en ausencia y presencia de PLIs a las diferentes temperaturas. Se observa que los valores de  $E_{OCP}$  cambiaron cuando WE entró en contacto con el medio ácido – PLI, cuya estabilidad de  $E_{OCP}$  se observó a partir de los 600 segundos.



**Figura 14.** Gráficos de OCP en función del tiempo de inmersión del acero API 5L X60 en 1 M  $H_2SO_4$  en ausencia y presencia de PLIs como ICs a temperaturas de: a) 308, b) 318 y c) 328 K.

En presencia de los PLIs, se observaron cambios de  $E_{OCP}$  hacia valores más negativos con respecto al Blanco. De manera general, a 308 K se presentaron desplazamientos de  $E_{OCP}$  en intervalos de -439 a -453 mV, mientras que a 318 y 328 K de -420 a -452 y -420 a -451 mV, respectivamente. Este comportamiento puede asociarse al efecto inhibitor de los PLIs a partir de la formación de una película sobre la superficie metálica. Por su parte, la disminución de  $E_{OCP}$  del Blanco con el cambio de T, puede traducirse en una mayor degradación del metal.

Los comportamientos de LPR y PDP a dichas temperaturas se muestran en las [Figuras 15 a 17](#). Las pendientes de  $\eta$  vs  $j_{corr}$  de 308, 318 y 328 K se modificaron en presencia de R188 y APVIMs tal y como se obtuvo a 298 K, presentando la menor pendiente a 175 ppm. En caso de los resultados obtenidos de PDP, la adición de los ICs mostró nuevamente el descenso de  $\log j_{corr}$  y cambios de  $E_{corr}$ , éste último hacia valores más negativos correspondientes a la zona catódica.

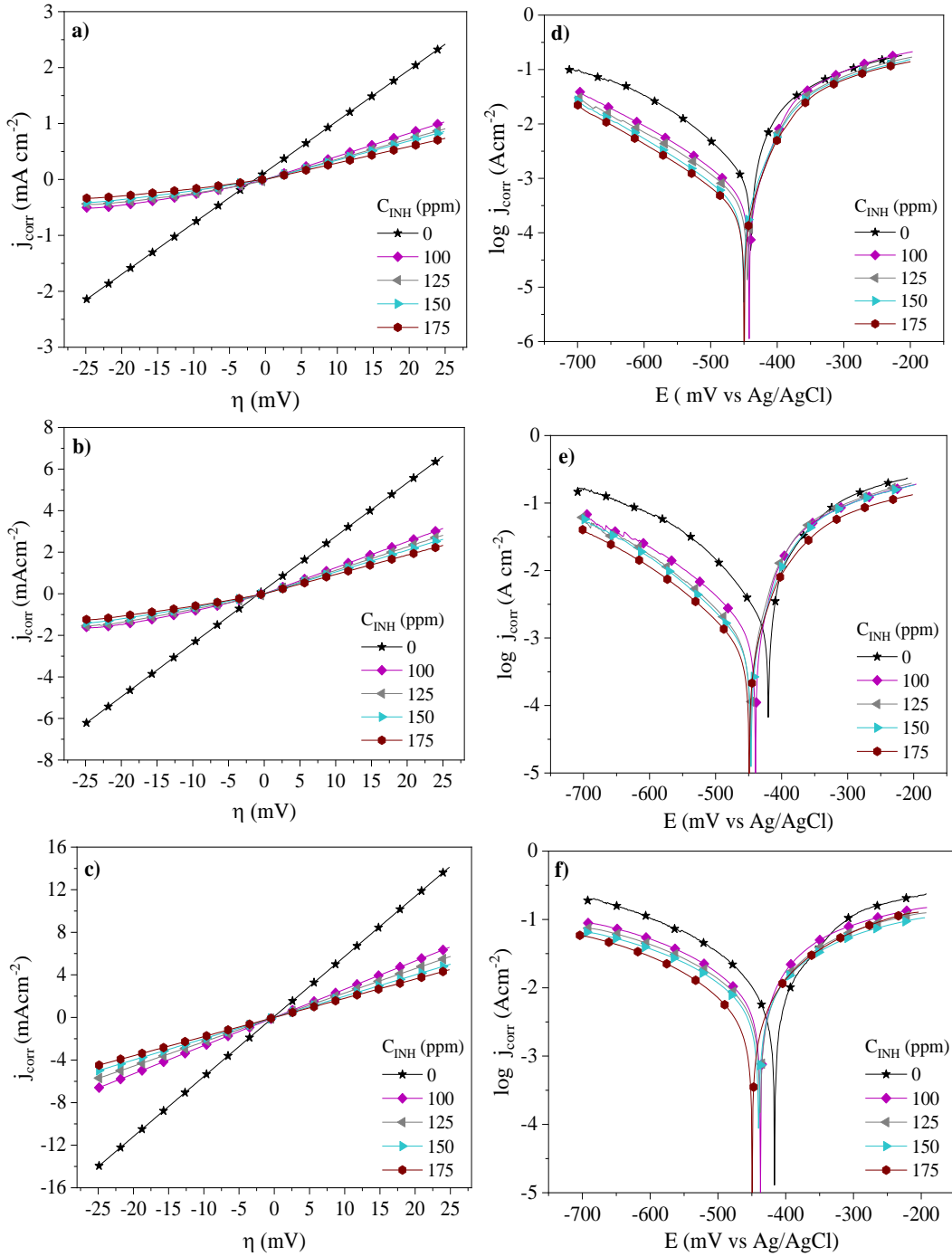
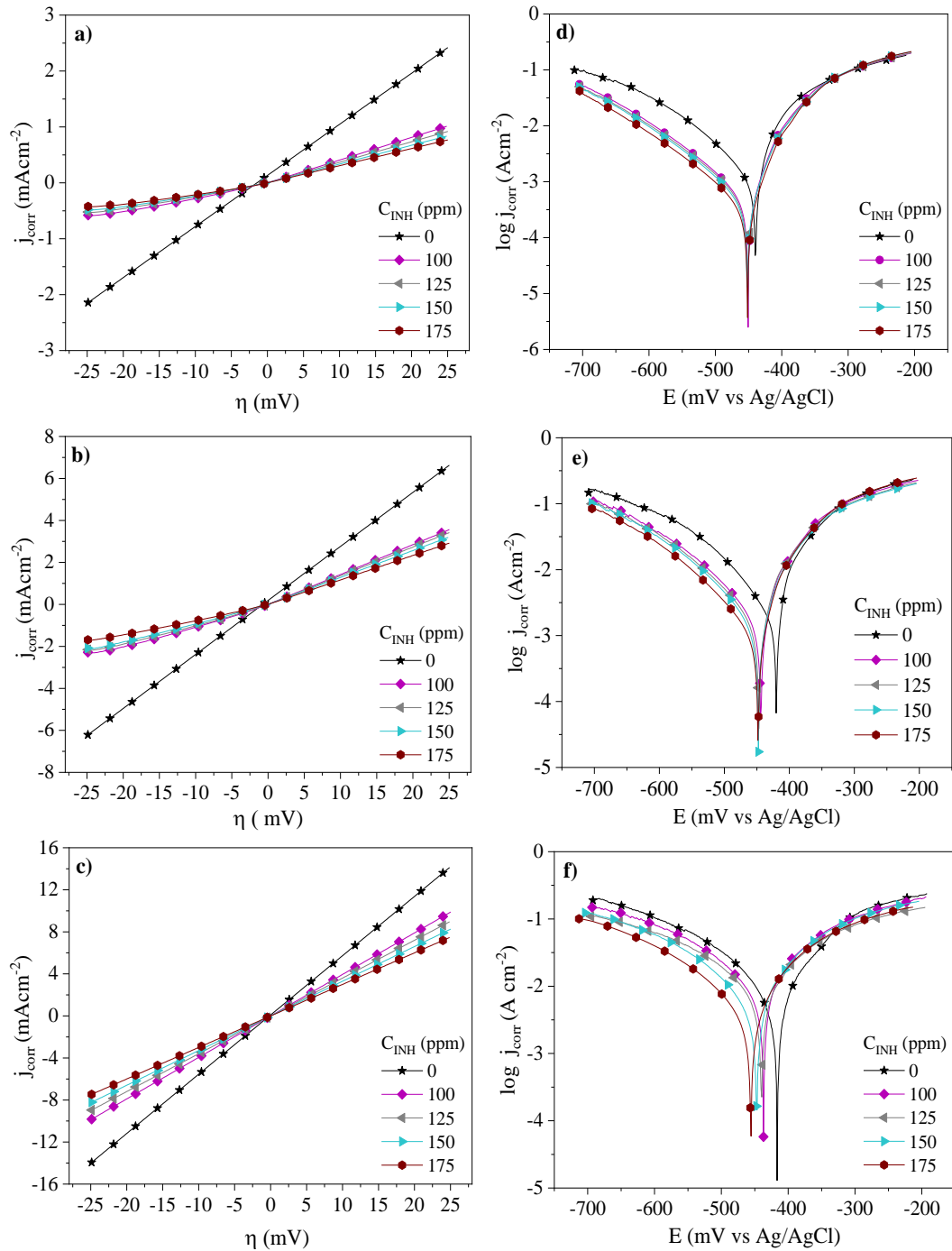
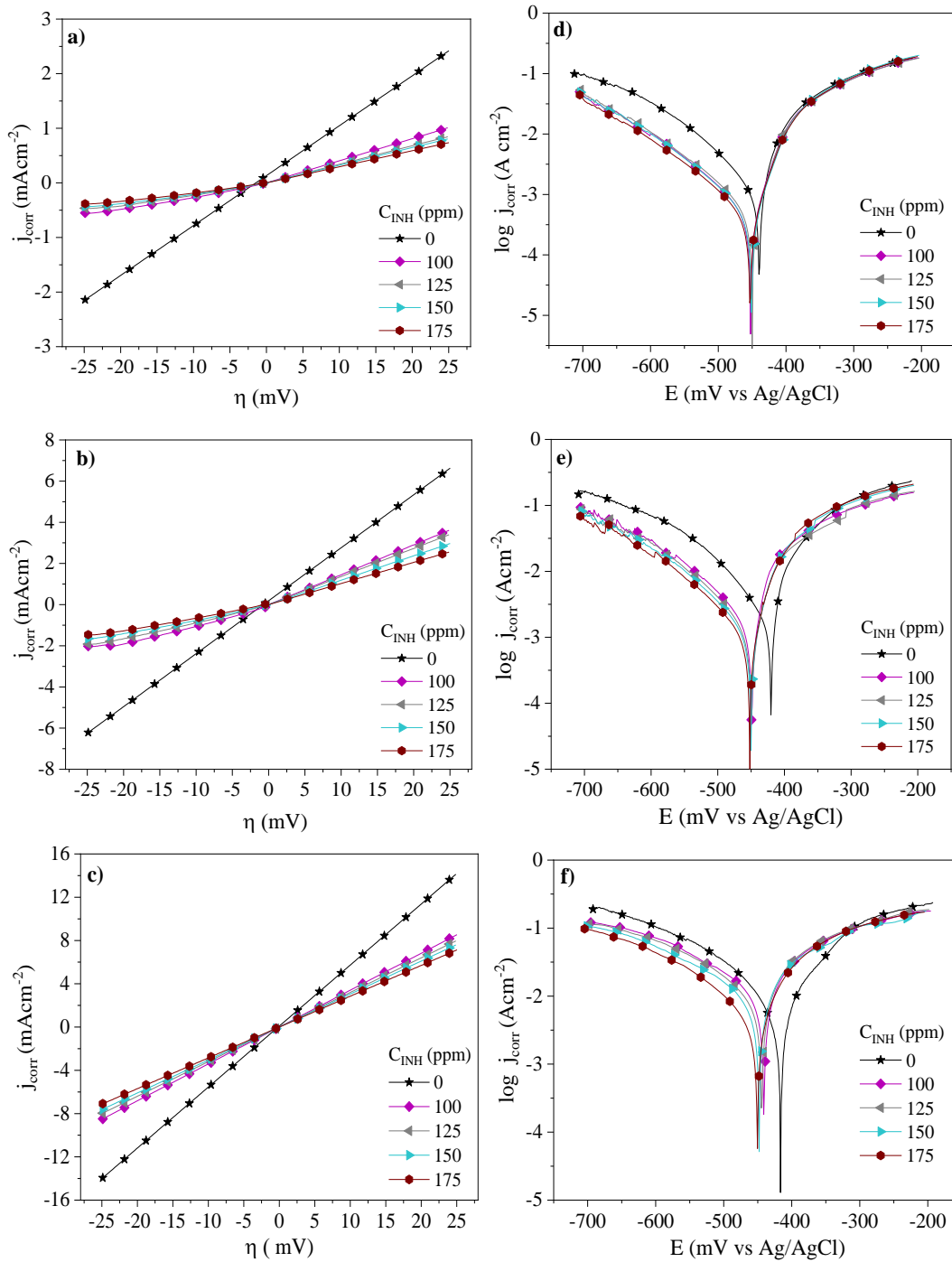


Figura 15. Comportamiento electroquímico del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M y R188 como IC a diferentes temperaturas: a) LPR - 308 K, b) LPR - 318 K, c) LPR - 328 K, d) PDP - 308 K, e) PDP - 318 K y f) PDP - 328 K.

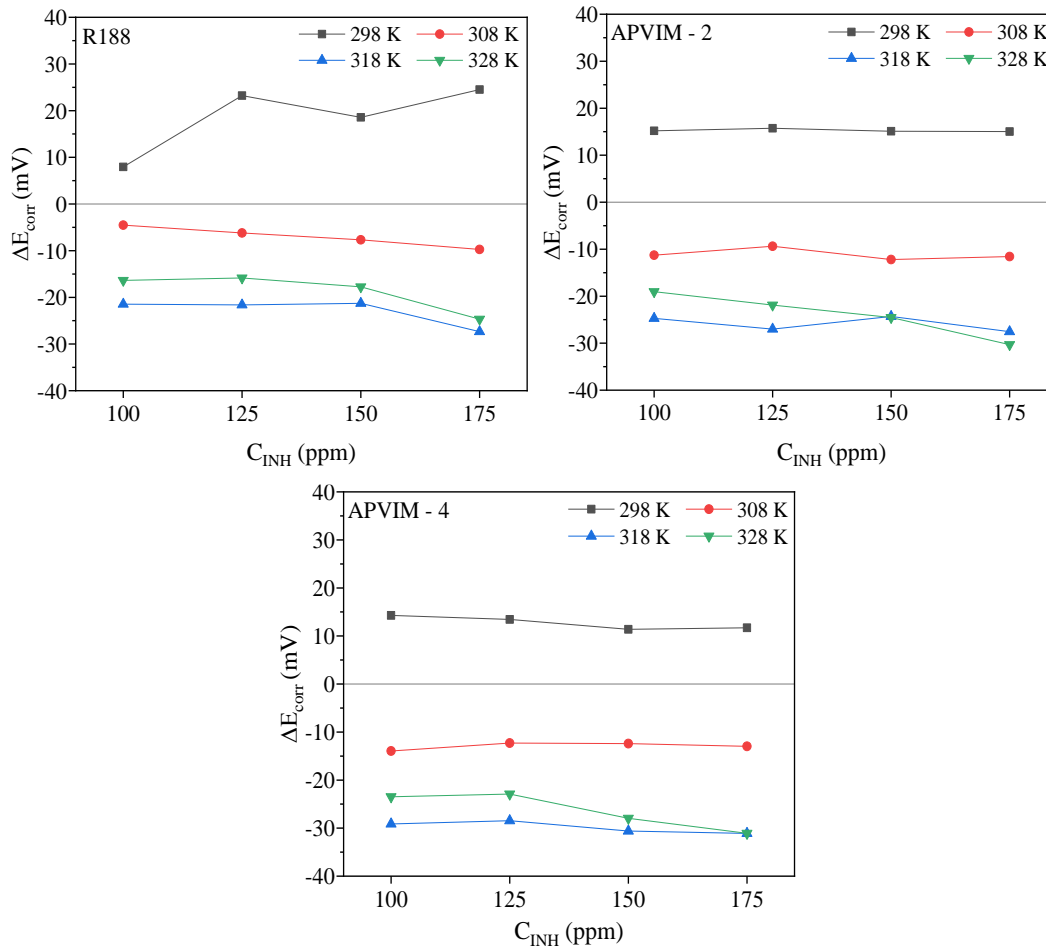


**Figura 16.** Comportamiento electroquímico del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M y APVIM – 2 como IC a diferentes temperaturas: a) LPR - 308 K, b) LPR - 318 K, c) LPR - 328 K, d) PDP - 308 K, e) PDP - 318 K y f) PDP - 328 K.



**Figura 17.** Comportamiento electroquímico del acero API X60  $H_2SO_4$  1 M y APVIM-4 como IC a diferentes temperaturas: a) LPR - 308 K, b) LPR - 318 K, c) LPR - 328 K, d) PDP - 308 K, e) PDP - 318 K, y f) PDP - 328 K.

En la [Figura 18](#) se visualiza el comportamiento obtenido de  $\Delta E_{corr}$  conforme al aumento de T. Se observa que a 298 K se obtuvieron  $\Delta E_{corr}$  con preferencia anódica, mientras que a 308, 318 y 328 K se obtuvieron desplazamientos con tendencia catódica en intervalos de -5 a -14 mV, -21 a -31 mV y -16 a -31 mV, respectivamente. Los valores de  $\Delta E_{corr}$  indica que prevalece el comportamiento de los PLIs como ICs tipo mixto a 308, 318 y 328 K [79], donde su preferencia catódica nos sugiere una mayor participación por la parte catiónica [ $Im^+$ ] de las moléculas de los PLIs.



**Figura 18.** Desplazamiento de  $E_{corr}$  del acero API X60 en presencia de los PLIs a diferentes temperaturas.

En la [Tabla 8](#) se muestran los parámetros electroquímicos del acero API X60 en ausencia y presencia de PLIs a 308, 315 y 325 K. Se obtuvo el incremento de  $R_p$  con respecto al Blanco de 42 – 155  $\Omega\text{cm}^2$  a 308 K, de 13 – 43  $\Omega\text{cm}^2$  a 318 K y de 2 – 6  $\Omega\text{cm}^2$  a 328 K; mientras tanto  $j_{corr}$  disminuyó, de 1068 – 319,1843 – 721 y 5814 – 2659  $\mu\text{Acm}^{-2}$ , en ese mismo orden de temperatura. Este comportamiento es atribuido a la adsorción de los ICs, a través del bloqueo de sitios activos [81]. Los datos obtenidos a dichas temperaturas son consistentes y menores que a 298 K, debido que el aumento de T acelera el proceso de corrosión de la superficie metálica [82].

Tabla 8. Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API X60 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M – R188 y APVIMS a 308, 318 y 328 K.

<i>T</i> <i>K</i>	<i>ICs</i>	<i>C<sub>INH</sub></i> <i>ppm/mM</i>	<i>R<sub>p</sub></i> <i>Ω cm<sup>2</sup></i>	<i>-β<sub>c</sub></i> <i>mV dec<sup>-1</sup></i>	<i>-E<sub>corr</sub></i> <i>mV</i> <i>Ag/AgCl</i>	<i>j<sub>corr</sub></i> <i>μA cm<sup>-2</sup></i>	<i>v<sub>corr</sub></i> <i>mm año<sup>-1</sup></i>	<i>EI<sub>LPR</sub></i> <i>%</i>	<i>EI<sub>PDP</sub></i> <i>%</i>	
308	Blanco	0 / 0	12.2 ± 0.4	123 ± 2	439 ± 2	1276 ± 26	12.41 ± 1.12	-	-	
	R – 188	100 / 1.40 × 10 <sup>-4</sup>	31.0 ± 1.2	128 ± 07	444 ± 3	425 ± 19	4.94 ± 0.22	61 ± 1	67 ± 2	
		125 / 1.80 × 10 <sup>-4</sup>	35.0 ± 0.8	127 ± 04	446 ± 3	383 ± 16	4.45 ± 0.19	65 ± 1	70 ± 1	
		150 / 2.10 × 10 <sup>-4</sup>	38.0 ± 1.5	128 ± 08	447 ± 3	349 ± 19	4.05 ± 0.22	68 ± 1	73 ± 2	
		175 / 2.50 × 10 <sup>-4</sup>	45.1 ± 1.5	133 ± 02	449 ± 1	319 ± 17	3.70 ± 0.20	73 ± 1	75 ± 1	
	APVIM – 2	100 / 1.60 × 10 <sup>-4</sup>	30.0 ± 0.9	113 ± 02	451 ± 0	516 ± 19	6.00 ± 0.22	58 ± 1	60 ± 2	
		125 / 2.00 × 10 <sup>-4</sup>	33.3 ± 0.7	108 ± 01	449 ± 2	466 ± 19	5.41 ± 0.22	61 ± 1	63 ± 2	
		150 / 2.40 × 10 <sup>-4</sup>	36.4 ± 0.9	113 ± 0	452 ± 2	409 ± 13	4.75 ± 0.15	63 ± 1	68 ± 1	
		175 / 2.80 × 10 <sup>-4</sup>	40.0 ± 0.5	115 ± 03	451 ± 1	386 ± 08	4.48 ± 0.10	70 ± 0	70 ± 1	
	APVIM – 4	100 / 1.40 × 10 <sup>-4</sup>	30.8 ± 0.5	111 ± 02	453 ± 1	469 ± 15	5.45 ± 0.17	59 ± 1	63 ± 1	
		125 / 1.70 × 10 <sup>-4</sup>	36.4 ± 0.6	113 ± 01	452 ± 1	456 ± 24	5.30 ± 0.27	63 ± 1	64 ± 2	
		150 / 2.10 × 10 <sup>-4</sup>	38.8 ± 1.0	115 ± 04	452 ± 1	433 ± 10	5.03 ± 0.12	66 ± 1	66 ± 1	
		175 / 2.40 × 10 <sup>-4</sup>	42.9 ± 1.6	111 ± 03	452 ± 1	373 ± 13	4.34 ± 0.15	72 ± 1	71 ± 1	
	318	Blanco	0 / 0	3.8 ± 0.1	110 ± 2	420 ± 01	2282 ± 23	21.41 ± 0.72	-	-
		R – 188	100 / 1.40 × 10 <sup>-4</sup>	10.0 ± 0.6	115 ± 06	442 ± 03	990 ± 26	11.50 ± 0.65	64 ± 2	57 ± 1
			125 / 1.80 × 10 <sup>-4</sup>	11.0 ± 0.7	109 ± 08	442 ± 05	861 ± 19	10.01 ± 0.22	65 ± 2	62 ± 1
150 / 2.10 × 10 <sup>-4</sup>			12.0 ± 0.6	112 ± 06	442 ± 04	854 ± 19	9.92 ± 0.57	67 ± 2	63 ± 1	
175 / 2.50 × 10 <sup>-4</sup>			13.5 ± 0.8	122 ± 06	448 ± 01	721 ± 23	8.38 ± 0.27	70 ± 2	68 ± 1	
APVIM – 2		100 / 1.60 × 10 <sup>-4</sup>	8.2 ± 0.3	99 ± 05	445 ± 01	1226 ± 24	14.24 ± 0.40	51 ± 2	46 ± 1	
		125 / 2.00 × 10 <sup>-4</sup>	8.6 ± 0.7	104 ± 04	447 ± 01	1161 ± 20	13.49 ± 0.23	54 ± 4	49 ± 1	
		150 / 2.40 × 10 <sup>-4</sup>	9.2 ± 0.3	95 ± 04	445 ± 03	1072 ± 22	12.45 ± 1.07	58 ± 1	53 ± 1	
		175 / 2.80 × 10 <sup>-4</sup>	10.5 ± 0.5	101 ± 04	448 ± 0	925 ± 23	10.75 ± 0.27	63 ± 2	59 ± 1	
APVIM – 4		100 / 1.40 × 10 <sup>-4</sup>	8.3 ± 0.2	100 ± 01	450 ± 01	1155 ± 14	13.42 ± 0.51	52 ± 1	49 ± 1	
		125 / 1.70 × 10 <sup>-4</sup>	9.1 ± 0.3	105 ± 11	449 ± 02	1077 ± 22	12.51 ± 0.61	56 ± 2	53 ± 1	
		150 / 2.10 × 10 <sup>-4</sup>	10.0 ± 0.3	107 ± 06	451 ± 01	1004 ± 21	11.66 ± 0.24	62 ± 1	56 ± 1	
		175 / 2.40 × 10 <sup>-4</sup>	12.0 ± 0.5	99 ± 04	452 ± 01	877 ± 17	10.19 ± 0.43	67 ± 1	62 ± 1	
328		Blanco	0 / 0	2.0 ± 0.1	139 ± 3	420 ± 03	6467 ± 29	67.54 ± 0.34	-	-
		R – 188	100 / 1.40 × 10 <sup>-4</sup>	3.8 ± 0.4	129 ± 10	437 ± 02	3356 ± 30	38.99 ± 0.35	47 ± 5	48 ± 1
			125 / 1.80 × 10 <sup>-4</sup>	4.4 ± 0.3	133 ± 06	436 ± 02	3147 ± 55	36.56 ± 0.64	54 ± 3	51 ± 1
	150 / 2.10 × 10 <sup>-4</sup>		5.0 ± 0.2	132 ± 09	438 ± 01	2837 ± 23	32.96 ± 0.26	60 ± 1	56 ± 1	
	175 / 2.50 × 10 <sup>-4</sup>		5.6 ± 0.3	136 ± 07	445 ± 04	2659 ± 166	30.89 ± 1.93	64 ± 2	59 ± 1	
	APVIM – 2	100 / 1.60 × 10 <sup>-4</sup>	2.5 ± 0.2	99 ± 08	444 ± 03	4922 ± 91	57.18 ± 1.06	21 ± 1	24 ± 1	
		125 / 2.00 × 10 <sup>-4</sup>	2.8 ± 0.3	98 ± 03	443 ± 01	4788 ± 153	55.63 ± 1.78	28 ± 3	26 ± 1	
		150 / 2.40 × 10 <sup>-4</sup>	3.0 ± 0.1	118 ± 09	448 ± 0	4547 ± 120	52.82 ± 1.39	42 ± 1	30 ± 1	
		175 / 2.80 × 10 <sup>-4</sup>	3.3 ± 0.4	130 ± 04	451 ± 04	4173 ± 203	48.48 ± 2.35	50 ± 1	35 ± 1	
	APVIM – 4	100 / 1.40 × 10 <sup>-4</sup>	2.9 ± 0.1	119 ± 04	439 ± 02	5113 ± 104	59.4 ± 1.21	31 ± 4	21 ± 1	
		125 / 1.70 × 10 <sup>-4</sup>	3.1 ± 0.1	122 ± 10	442 ± 02	4752 ± 48	55.2 ± 0.56	41 ± 5	27 ± 1	
		150 / 2.10 × 10 <sup>-4</sup>	3.3 ± 0.1	127 ± 03	445 ± 03	4299 ± 115	49.95 ± 1.33	49 ± 0	34 ± 1	
		175 / 2.40 × 10 <sup>-4</sup>	3.5 ± 0.1	143 ± 03	451 ± 05	3876 ± 302	45.03 ± 3.51	55 ± 4	40 ± 1	

## 4.1.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las Figuras 19 y 20 muestran los diagramas de Nyquist y Bode del acero API X60 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M en presencia y ausencia de PLIs a 298 K por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

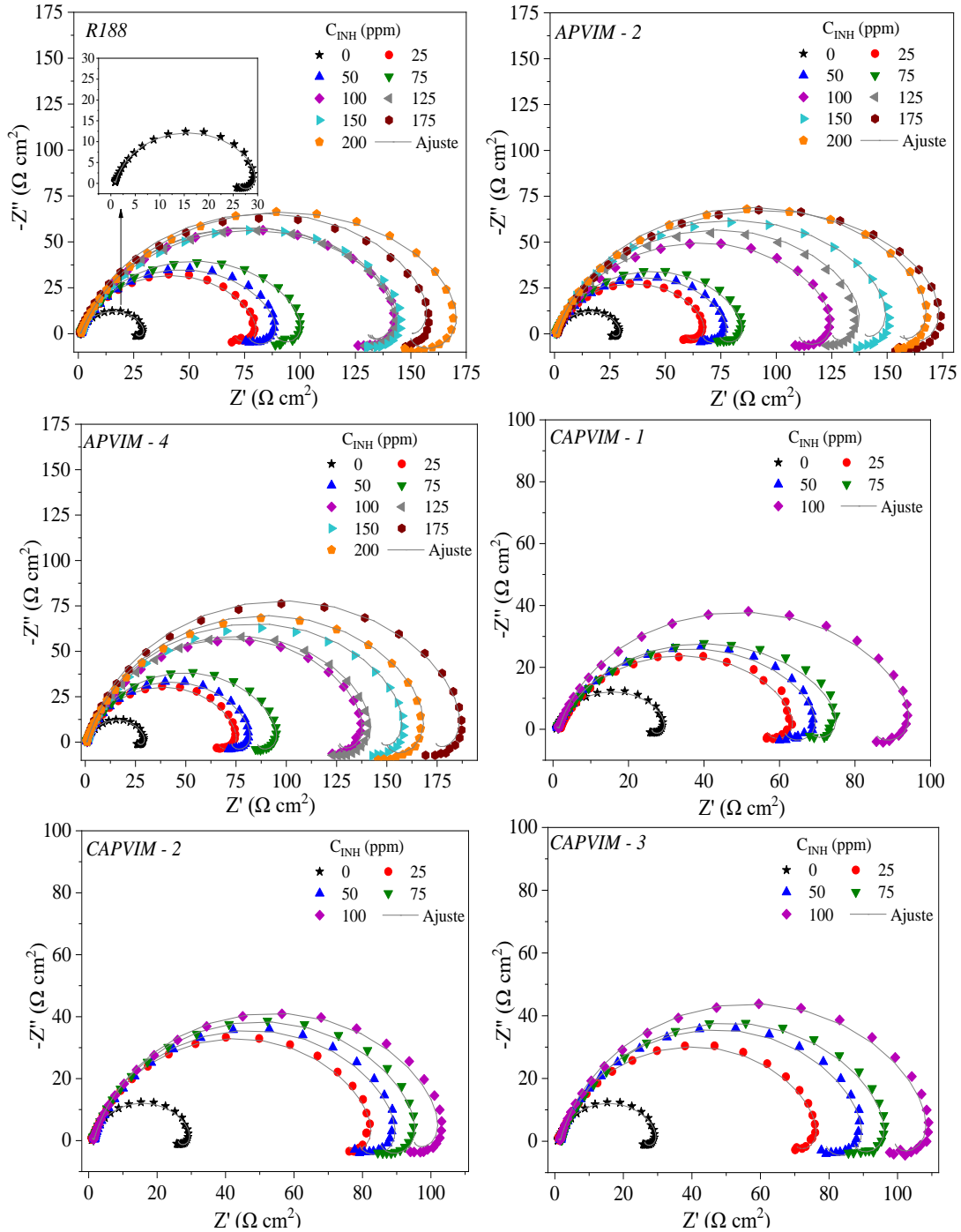


Figura 19. Espectros de Nyquist del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K.

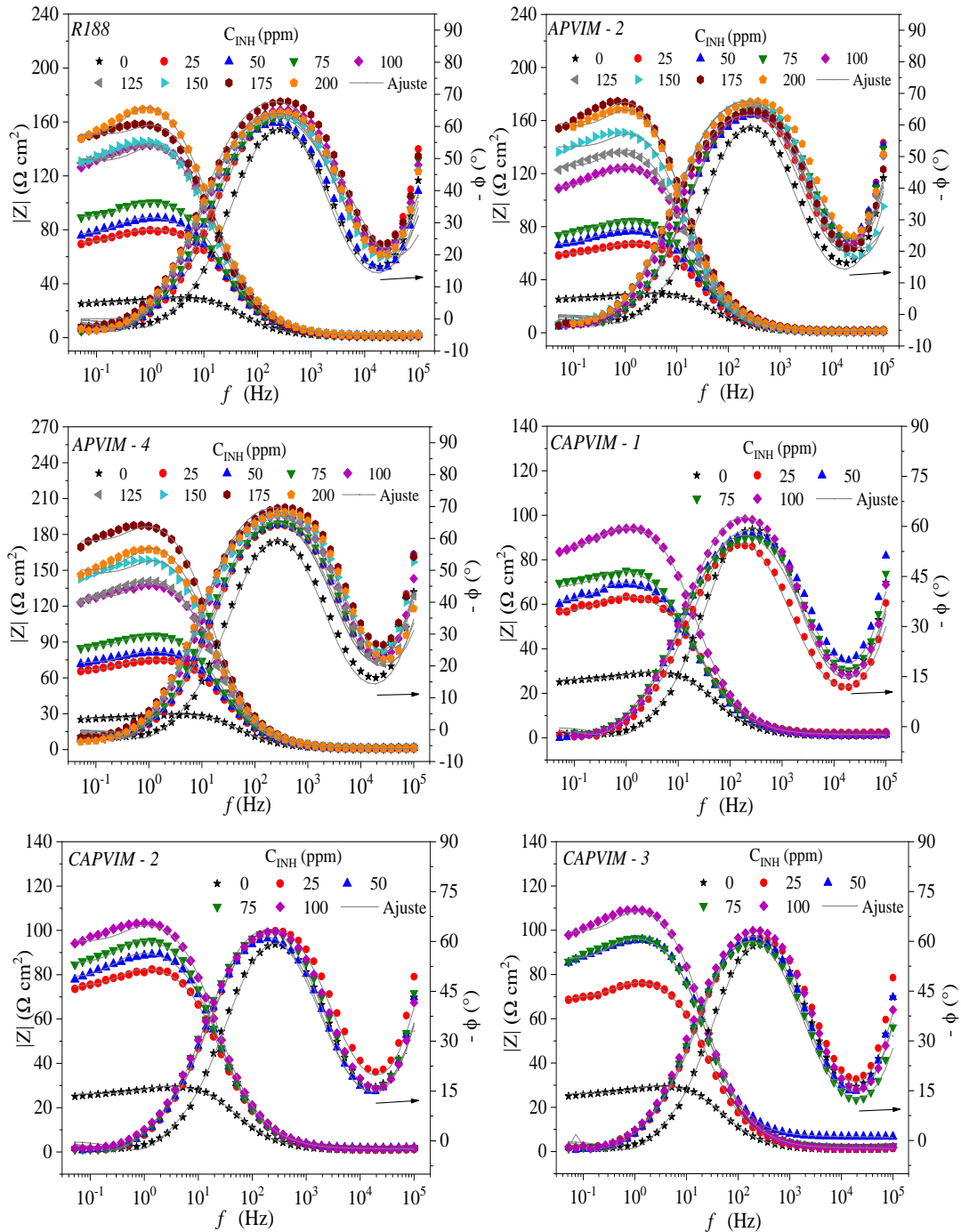


Figura 20. Espectros de Bode del acero API X60 en presencia de R188, APVIMs y CAPVIMs a 298 K.

Los espectros de Nyquist (Figura 19) presentan los resultados de impedancia ( $Z=Z'+jZ''$ ), tanto la parte real  $Z'$  como imaginaria  $-Z''$ . Por otro lado, los espectros de Bode (Figura 20) presentan un doble eje conformado por el módulo de impedancia  $|Z|$  en el eje vertical primario y el ángulo de fase  $\phi$  en el eje vertical secundario, ambas variables en función de la frecuencia  $f$ .

Los gráficos Nyquist obtenidos muestran semicírculos deprecidos con un comportamiento capacitivo, cuyo centro se sitúa en el eje real de impedancia. En todos los sistemas se distingue un bucle capacitivo sobresaliente a altas frecuencias, indicando que la corrosión del acero es controlada por un proceso de transferencia de carga; adicionalmente, se presenta un pequeño bucle inductivo [83], atribuido a la naturaleza heterogénea de la superficie y a la adsorción o desorción de las especies del sistema  $H_2SO_4 - PLI$  sobre la superficie del acero [84].

La adición de los ICs en el medio ácido modificó la impedancia del acero por el incremento de  $Z'$  a bajas frecuencias, representado gráficamente por el incremento del diámetro de los semicírculos con el aumento de  $C_{INH}$ . Esto sugiere que la cantidad de moléculas de PLIs presente en la solución electrolítica es directamente proporcional a la impedancia de la muestra de acero. Dicho efecto también se asocia a una mayor resistencia de transferencia de carga en la interfase metal – solución, por la adsorción de las moléculas de los ICs, que bloquean los sitios activos en la superficie metálica y reducen el transporte de los iones hidronio y sulfato en la interfaz metálica [78,83].

Un elemento de fase constante (CPE) se emplea para representar las capacitancias no ideales de los espectros de EIS como los semicírculos deprecidos observados en la [Figura 19](#). La impedancia de un CPE se puede calcular con dos parámetros, el factor proporcional  $Y_0$  y el exponente  $n$ . Éste último es asociado a las irregularidades de la superficie debido a la rugosidad, la adsorción de inhibidores o la formación de capas porosas. La impedancia de un CPE es definida por la [Ecuación \(6\)](#).

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (6)$$

donde  $j$  es un número imaginario  $(-1)^{1/2}$  y  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular del valor máximo de la impedancia real;  $n$  representa la desviación del comportamiento de una capacitancia ideal, cuyo intervalo es  $-1 \leq n \leq 1$ , donde los valores -1, 0 y 1 describen el CPE como un inductor, resistor y capacitor, respetivamente [7,77]. La pseudocapacitancia derivada de un CPE puede determinarse mediante la [Ecuación \(7\)](#).

$$CPE = (Y_0 R^{1-n})^{1/n} \quad (7)$$

En la mayoría de los casos resulta complejo distinguir y separar los procesos implícitos en los espectros EIS; los procesos de relajación suelen estar presentes en un proceso de impedancia a una determinada frecuencia y temperatura, pudiendo ser tratados como una reacción química controlada por difusión [85]. En un sistema electroquímico, la constante característica de dicho proceso en el dominio del tiempo se denomina tiempo de relajación ( $\tau$ ), definido como el tiempo necesario para que la distribución de carga retorne al estado de equilibrio; esta variable se utiliza comúnmente para distinguir los efectos de polarización que normalmente se superponen en el dominio de la frecuencia,

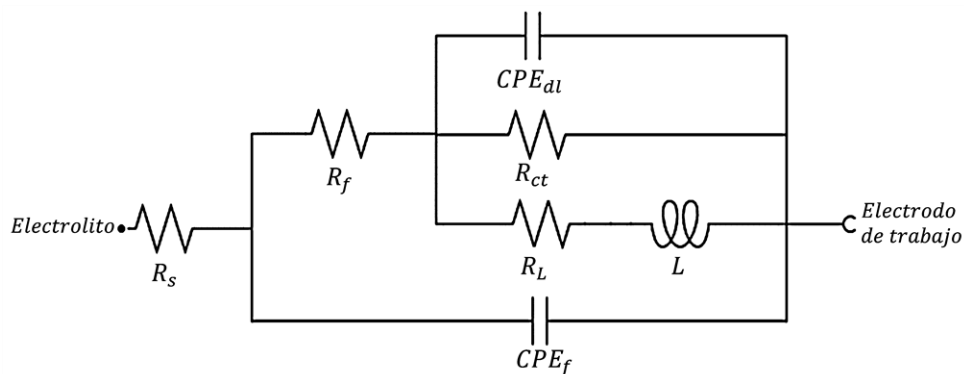
que pueden atribuirse a procesos físicos subyacentes [86]. El  $\tau$  puede ser determinado por la [Ecuación \(8\)](#) [87,88].

$$\tau_{dl} = C_{dl} R_{ct} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (8)$$

Los espectros de Bode muestran el desplazamiento hacia valores mayores de  $|Z|$  en presencia de los PLIs con respecto al Blanco ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M), fenómeno relacionado a un incremento de la resistencia a la solución [89]. Lo anterior sugiere que los ICs evaluados retardan la cinética de las reacciones oxido-reducción del proceso de corrosión del acero en medio ácido [90].

Los sistemas estudiados presentaron el siguiente comportamiento con respecto a la  $f$  de  $10^{-1}$  a  $10^5$  Hz ([Figura 20](#)). A frecuencias bajas ( $10^{-1}$  a  $10^1$  Hz), se observó que  $|Z|$  presentó un incremento aproximado de 5 a  $20 \Omega \text{ cm}^2$  con valores de  $\phi$  cercanos a  $0^\circ$ , este hecho es asociado con los procesos de transferencia de carga, transferencia de masa u otros procesos de relajación llevados a cabo en la interfaz película – electrolito. En la región de frecuencias medias ( $10^1$  a  $10^3$  Hz), se presentó un decaimiento lineal de  $|Z|$  con respecto a  $f$ , así como la formación de una fase con los valores máximos de  $\phi$  (60 a  $70^\circ$ ), confirmando que la película formada sobre la superficie tiene naturaleza capacitiva y se relaciona con la capacitancia iónica de la doble capa eléctrica. Por último, en la región de alta frecuencia ( $10^3$  a  $10^5$  Hz), se observaron valores constantes de  $|Z|$ , relacionados con la resistencia de la solución; asimismo, se presentó la formación de otra fase, cuyo inicio se encuentran valores de  $\phi$  cercanos a  $20^\circ$ . Las fases presentes en el diagrama de Bode pueden sugerir la formación de una película protectora sobre la superficie del acero [89,91,92].

La [Figura 21](#) muestra el circuito eléctrico equivalente (EEC, por sus siglas en inglés) propuesto para ajustar los datos experimentales del acero API X60 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M en presencia y ausencia de los ICs [89,93]. En las [Figuras 19](#) y [20](#) se observa que este EEC ajustó los espectros obtenidos.



**Figura 21.** Circuito Eléctrico Equivalente que ajustó los datos experimentales del acero API X60 en medio ácido y con PLIs.

Del ECC se distinguen varios elementos resistivos y pseudocapacitivos que se describen a continuación.

- $R_s$  es la resistencia de la solución, cuyo valor resulta de la intersección del bucle capacitivo con el eje real de impedancia a altas frecuencias en los espectros de Nyquist. Este elemento describe la resistencia que presenta ET frente a la solución electrolítica.
- $R_{ct}$  y  $C_{dl}$  son los elementos de resistencia a la transferencia de carga y capacitivo, respectivamente; en conjunto representan el proceso de transferencia de carga asociado a la doble capa eléctrica en la interfaz metal–solución.
- $R_L$  y  $L$  son la resistencia inductiva e inductancia, respectivamente. Estos componentes implican los procesos de relajación de especies intermediarias en la reacción de oxidación, dando lugar a especies adsorbidas provenientes del medio ácido como  $H_3O^+$  y  $SO_4^{2-}$ .
- $R_f$  y  $C_f$  representan la resistencia y la capacitancia de la película formada en la superficie.

Los parámetros electroquímicos obtenidos con los EEC se muestran en la [Tabla 9](#). En general, se observa que los valores de  $R_{ct}$  incrementan con el aumento de  $C_{INH}$  en el medio ácido, indicando que las moléculas de los PLIs se adsorben sobre la superficie del acero, aportando un efecto resistivo que disminuyó la transferencia de carga en la interfase metal–solución. Mientras que los valores  $C_{dl}$  disminuyen con la  $C_{INH}$ , atribuido al descenso de la constante dieléctrica local de la solución y/o al incremento del espesor de la doble capa eléctrica, debido al desplazamiento de moléculas polares de agua e iones corrosivos adsorbidos en la superficie metálica por moléculas de IC [94].

Los valores de  $n$  relacionados con la doble capa eléctrica fueron de 0.79 a 0.86. Con la adición del IC, se presentó una ligera disminución, lo que confirma una superficie con menor heterogeneidad y un menor daño superficial en presencia de PLIs. Las resistencias  $R_s$  y  $R_f$  no mostraron un efecto significativo en presencia de ICs; mientras que, los valores de  $R_L$  y  $L$ , incrementaron con respecto al Blanco, atribuido a la oposición del cambio de corriente eléctrica sobre la superficie del acero, indicando un mayor retardo del proceso de corrosión en la superficie metálica [95]. El  $R_{pEIS}$  es la resistencia a la polarización que presenta el sistema durante los análisis EIS, calculada a partir de la suma de los elementos resistivos del ECC ([Figura 21](#)).

De acuerdo con la [Tabla 9](#), se observa que  $R_{pEIS}$  incrementa con la concentración de los ICs, demostrando el efecto de inhibición a la corrosión de los PLIs, impidiendo el proceso de transferencia de carga. Las  $EI_{EIS}$  de los PLIs reportadas son consistentes con las técnicas de LPR y PDP, siendo discutidas en la siguiente sección.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M - PLIs a 298 K.

ICs	C <sub>INH</sub> ppm / mM	χ <sup>2</sup>	R <sub>s</sub>	R <sub>f</sub>	C <sub>f</sub>	R <sub>ct</sub>	Y <sub>0</sub>	n	C <sub>dl</sub>	τ <sub>dl</sub>	R <sub>L</sub>	L	Rp <sub>EIS</sub>	EI <sub>EIS</sub>
			Ω cm <sup>2</sup>	Ω cm <sup>2</sup>	μF cm <sup>-2</sup>	Ω cm <sup>2</sup>	μS s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup>		μF cm <sup>-2</sup>	(ms)	Ω cm <sup>2</sup>	H cm <sup>2</sup>	Ω cm <sup>2</sup>	%
R188	0 / 0	0.096	1.57 ± 0.03	2.47 ± 0.04	0.169 ± 0.035	33 ± 3	281 ± 30	0.87	138 ± 10	4.55 ± 0.52	185 ± 20	31 ± 4	32 ± 3	-
	25 / 3.5 × 10 <sup>-5</sup>	0.054	1.27 ± 0.03	2.24 ± 0.01	0.305 ± 0.004	80 ± 3	234 ± 8	0.83	106 ± 5	8.48 ± 0.51	440 ± 24	232 ± 7	71 ± 3	55 ± 2
	50 / 7.1 × 10 <sup>-5</sup>	0.078	1.18 ± 0.21	2.34 ± 0.06	0.274 ± 0.01	93 ± 2	225 ± 14	0.83	102 ± 7	9.49 ± 0.68	540 ± 110	281 ± 3	83 ± 4	61 ± 2
	75 / 1.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.070	1.18 ± 0.16	2.28 ± 0.16	0.296 ± 0.037	106 ± 2	223 ± 12	0.83	102 ± 1	10.82 ± 0.22	650 ± 74	318 ± 0	94 ± 2	66 ± 1
	100 / 1.4 × 10 <sup>-4</sup>	0.071	1.38 ± 0.04	2.49 ± 0.02	0.246 ± 0.002	150 ± 1	192 ± 11	0.82	90 ± 3	13.5 ± 0.46	867 ± 43	318 ± 0	132 ± 2	76 ± 0
	125 / 1.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.081	1.3 ± 0.09	2.52 ± 0.12	0.242 ± 0.008	154 ± 2	196 ± 4	0.82	93 ± 2	14.32 ± 0.36	895 ± 96	318 ± 0	135 ± 3	76 ± 1
	150 / 2.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.102	1.38 ± 0.01	2.69 ± 0.04	0.222 ± 0.004	159 ± 3	209 ± 11	0.81	96 ± 7	15.26 ± 1.15	852 ± 24	318 ± 0	138 ± 3	77 ± 0
	175 / 2.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.132	1.46 ± 0.08	2.33 ± 0.14	0.252 ± 0.027	166 ± 2	187 ± 3	0.84	97 ± 0	16.10 ± 0.19	1396 ± 112	318 ± 0	152 ± 3	79 ± 0
200 / 2.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.103	2.06 ± 0.01	3.37 ± 0.03	0.146 ± 0.005	186 ± 7	186 ± 1	0.82	88 ± 1	16.37 ± 0.64	968 ± 123	318 ± 0	161 ± 8	80 ± 1	
APVIM - 2	25 / 4.1 × 10 <sup>-5</sup>	0.072	1.43 ± 0.02	2.3 ± 0.01	0.286 ± 0.011	66 ± 3	258 ± 9	0.85	122 ± 3	8.05 ± 0.41	310 ± 59	144 ± 35	58 ± 4	44 ± 4
	50 / 8.1 × 10 <sup>-5</sup>	0.084	1.42 ± 0	2.26 ± 0.01	0.278 ± 0.001	77 ± 2	247 ± 7	0.83	112 ± 2	8.62 ± 0.27	365 ± 21	224 ± 22	68 ± 2	53 ± 1
	75 / 1.2 × 10 <sup>-4</sup>	0.111	1.31 ± 0.04	2.18 ± 0	0.28 ± 0.001	86 ± 2	231 ± 13	0.84	109 ± 4	9.37 ± 0.41	433 ± 46	260 ± 25	75 ± 2	57 ± 1
	100 / 1.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.074	1.42 ± 0.16	2.48 ± 0.27	0.254 ± 0.02	127 ± 3	210 ± 15	0.83	104 ± 8	13.21 ± 1.06	780 ± 143	318 ± 0	113 ± 1	72 ± 0
	125 / 2.0 × 10 <sup>-4</sup>	0.117	1.33 ± 0.01	2.29 ± 0.03	0.268 ± 0.001	144 ± 1	213 ± 6	0.84	108 ± 6	15.55 ± 0.87	884 ± 2	318 ± 0	127 ± 1	75 ± 0
	150 / 2.4 × 10 <sup>-4</sup>	0.109	2.78 ± 0.58	3.72 ± 0.58	0.228 ± 0.015	159 ± 0	193 ± 5	0.84	102 ± 5	16.22 ± 0.79	1175 ± 82	318 ± 0	147 ± 0	78 ± 0
	175 / 2.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.098	1.34 ± 0.04	2.68 ± 0.02	0.223 ± 0.003	190 ± 0	187 ± 1	0.81	85 ± 2	16.15 ± 0.38	939 ± 14	318 ± 0	162 ± 0	80 ± 0
	200 / 3.3 × 10 <sup>-4</sup>	0.121	1.49 ± 0.03	2.36 ± 0.05	0.253 ± 0.032	176 ± 3	183 ± 8	0.84	93 ± 5	16.37 ± 0.92	1231 ± 12	318 ± 0	158 ± 3	80 ± 0
APVIM - 4	25 / 3.5 × 10 <sup>-5</sup>	0.027	1.56 ± 0.19	2.42 ± 0.19	0.269 ± 0.037	74 ± 3	239 ± 10	0.84	113 ± 4	8.36 ± 0.45	401 ± 47	207 ± 36	66 ± 3	52 ± 2
	50 / 7.0 × 10 <sup>-5</sup>	0.070	1.5 ± 0.07	2.39 ± 0.09	0.269 ± 0.008	82 ± 2	228 ± 11	0.84	109 ± 4	8.94 ± 0.39	454 ± 62	266 ± 63	74 ± 3	56 ± 2
	75 / 1.0 × 10 <sup>-4</sup>	0.064	1.46 ± 0.05	2.38 ± 0.05	0.269 ± 0.007	94 ± 4	226 ± 10	0.84	107 ± 4	10.05 ± 0.56	547 ± 56	318 ± 0	84 ± 4	62 ± 2
	100 / 1.4 × 10 <sup>-4</sup>	0.082	1.46 ± 0.02	2.5 ± 0.08	0.235 ± 0.016	141 ± 5	191 ± 24	0.83	92 ± 4	12.97 ± 0.72	875 ± 108	318 ± 0	125 ± 6	74 ± 1
	125 / 1.7 × 10 <sup>-4</sup>	0.132	1.63 ± 0.82	2.58 ± 0.83	0.173 ± 0.114	149 ± 1	200 ± 9	0.84	102 ± 4	15.19 ± 0.60	837 ± 71	318 ± 0	131 ± 3	76 ± 1
	150 / 2.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.110	1.54 ± 0.15	2.47 ± 0.14	0.242 ± 0.017	171 ± 8	176 ± 7	0.84	90 ± 4	15.39 ± 0.99	1083 ± 160	318 ± 0	151 ± 9	79 ± 1
	175 / 2.4 × 10 <sup>-4</sup>	0.115	1.99 ± 0.92	3.03 ± 0.58	0.174 ± 0.076	196 ± 1	162 ± 20	0.83	81 ± 2	15.87 ± 0.40	1228 ± 14	318 ± 0	174 ± 2	82 ± 0
	200 / 2.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.150	2.08 ± 0.58	2.87 ± 0.57	0.121 ± 0.032	169 ± 10	186 ± 12	0.84	95 ± 5	16.05 ± 1.27	879 ± 38	318 ± 0	147 ± 8	78 ± 1

**Tabla 9.** Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M - PLIs a 298 K (continuación).

$ICs$	$C_{INH}$ ppm / mM	$\chi^2$	$R_s$ $\Omega cm^2$	$R_f$ $\Omega cm^2$	$C_f$ $\mu F cm^{-2}$	$R_{ct}$ $\Omega cm^2$	$Y_0$ $\mu S s^n cm^{-2}$	$n$	$C_{dl}$ $\mu F cm^{-2}$	$\tau_{dl}$	$R_L$ $\Omega cm^2$	$L$ $H cm^2$	$R_{pEIS}$ $\Omega cm^2$	$EI_{EIS}$ %
CAPVIM – 1	25 / $1.8 \times 10^{-3}$	0.052	$0.87 \pm 0.32$	$2.89 \pm 0.32$	$0.232 \pm 0.029$	$66 \pm 2$	$295 \pm 21$	0.82	$125 \pm 3$	$8.25 \pm 0.32$	$393 \pm 27$	$230 \pm 24$	$61 \pm 2$	$47 \pm 2$
	50 / $3.6 \times 10^{-3}$	0.029	$1.71 \pm 0.32$	$3.30 \pm 1.03$	$0.219 \pm 0.055$	$68 \pm 6$	$357 \pm 21$	0.80	$141 \pm 3$	$9.58 \pm 0.87$	$355 \pm 15$	$190 \pm 11$	$62 \pm 3$	$49 \pm 3$
	75 / $5.4 \times 10^{-3}$	0.067	$1.31 \pm 0.02$	$2.57 \pm 0.07$	$0.248 \pm 0.009$	$79 \pm 2$	$361 \pm 24$	0.79	$141 \pm 3$	$11.13 \pm 0.37$	$540 \pm 80$	$216 \pm 54$	$73 \pm 3$	$56 \pm 2$
	100 / $7.1 \times 10^{-3}$	0.064	$1.11 \pm 0.01$	$2.57 \pm 0.01$	$0.252 \pm 0.002$	$97 \pm 0$	$219 \pm 6$	0.84	$106 \pm 4$	$10.28 \pm 0.38$	$633 \pm 18$	$318 \pm 0$	$88 \pm 0$	$63 \pm 0$
CAPVIM – 2	25 / $1.8 \times 10^{-3}$	0.022	$1.07 \pm 0.19$	$2.37 \pm 0.21$	$0.291 \pm 0.021$	$86 \pm 1$	$235 \pm 4$	0.83	$107 \pm 0$	$9.20 \pm 0.10$	$584 \pm 16$	$226 \pm 5$	$78 \pm 1$	$59 \pm 0$
	50 / $3.5 \times 10^{-3}$	0.023	$1.22 \pm 0$	$2.85 \pm 0.04$	$0.248 \pm 0.002$	$90 \pm 2$	$224 \pm 5$	0.84	$106 \pm 3$	$9.54 \pm 0.34$	$483 \pm 31$	$263 \pm 22$	$80 \pm 2$	$60 \pm 1$
	75 / $5.3 \times 10^{-3}$	0.047	$1.13 \pm 0.06$	$2.59 \pm 0.05$	$0.256 \pm 0.008$	$99 \pm 1$	$218 \pm 4$	0.84	$105 \pm 4$	$10.39 \pm 0.41$	$596 \pm 21$	$318 \pm 0$	$89 \pm 1$	$64 \pm 0$
	100 / $7.1 \times 10^{-3}$	0.078	$0.99 \pm 0.05$	$2.36 \pm 0.13$	$0.263 \pm 0.006$	$106 \pm 0$	$207 \pm 5$	0.84	$98 \pm 1$	$10.38 \pm 0.10$	$847 \pm 20$	$318 \pm 0$	$97 \pm 0$	$67 \pm 0$
CAPVIM – 3	25 / $1.8 \times 10^{-3}$	0.044	$1.39 \pm 0.16$	$2.68 \pm 0.01$	$0.246 \pm 0.01$	$76 \pm 3$	$262 \pm 15$	0.83	$115 \pm 4$	$8.74 \pm 0.46$	$526 \pm 45$	$219 \pm 21$	$68 \pm 3$	$53 \pm 2$
	50 / $3.5 \times 10^{-3}$	0.005	$1.8 \pm 0.06$	$2.73 \pm 0.12$	$0.104 \pm 0.043$	$94 \pm 0$	$243 \pm 7$	0.82	$106 \pm 2$	$9.96 \pm 0.18$	$565 \pm 37$	$299 \pm 25$	$83 \pm 1$	$61 \pm 0$
	75 / $5.3 \times 10^{-3}$	0.014	$3.18 \pm 0$	$5.66 \pm 0.74$	$0.078 \pm 0.002$	$99 \pm 0$	$227 \pm 13$	0.83	$102 \pm 5$	$10.09 \pm 0.49$	$627 \pm 13$	$318 \pm 0$	$88 \pm 0$	$64 \pm 0$
	100 / $7.0 \times 10^{-3}$	0.028	$3.18 \pm 0$	$4.41 \pm 0.35$	$0.094 \pm 0.008$	$112 \pm 1$	$192 \pm 1$	0.84	$94 \pm 0$	$10.52 \pm 0.09$	$756 \pm 13$	$318 \pm 0$	$100 \pm 1$	$68 \pm 0$

• *Comportamiento de Impedancia Electroquímica a otras temperaturas*

Los espectros EIS del acero API X60 en ausencia y presencia de R188 y APVIMs a 308, 318 y 328 K se muestran en las Figuras 22 – 24. El comportamiento de impedancia de  $Z'$  y  $Z''$  (Figuras 22 y 24) muestra un bucle deprimido controlado por un proceso de transferencia de carga y un bucle inductivo al igual que a 298 K.

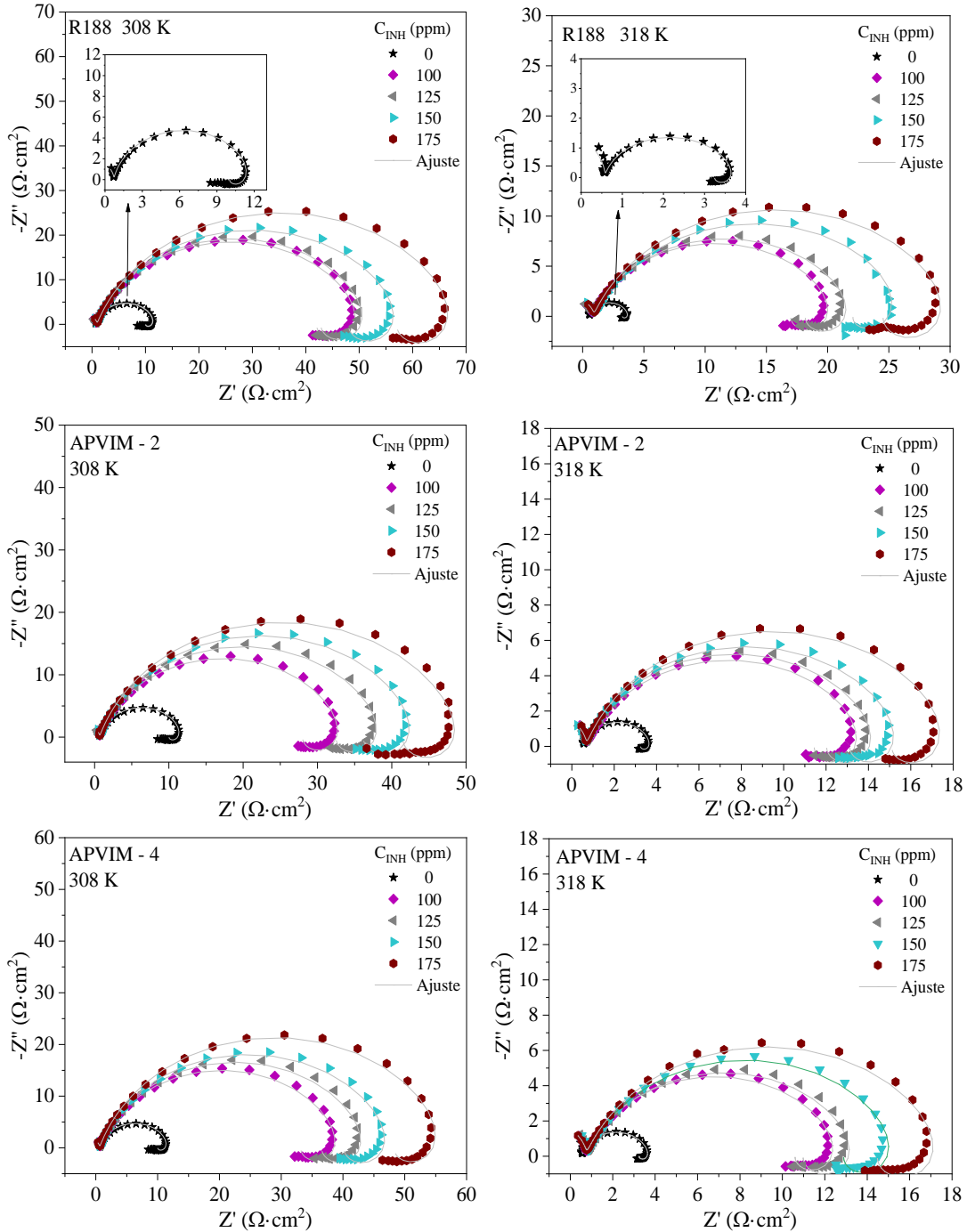


Figura 22. Espectros de Nyquist de los PLIs como ICs para el acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M a 308 y 318 K.

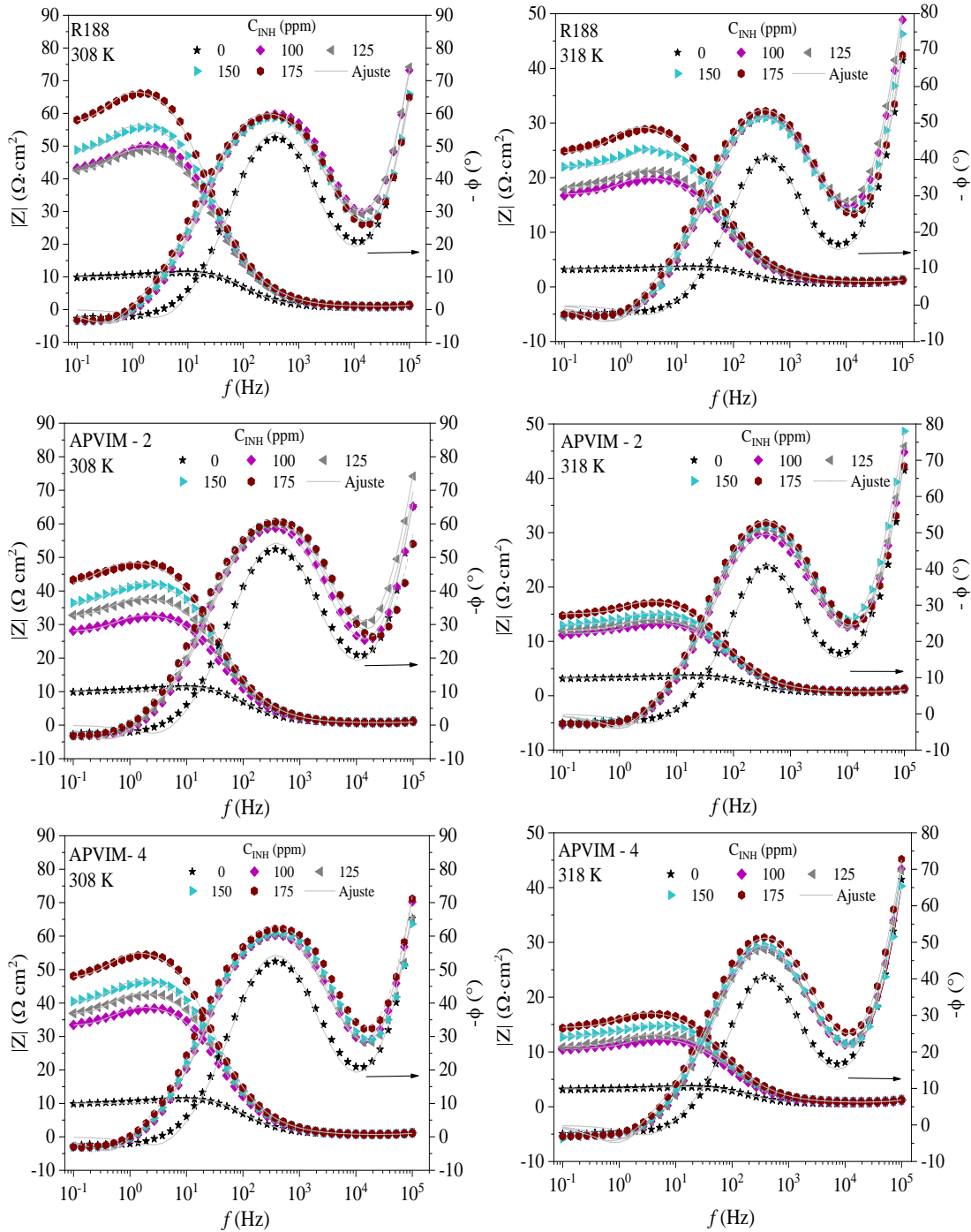


Figura 23. Espectros de Bode de los PLIs como ICs para el acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M a 308 y 318 K.

Con el cambio de  $T$ , se observa que el diámetro de los semicírculos con R188 y APVIMs a 175 ppm presentó una disminución significativa de  $Z'$  de 175 (298 K) a 50, 17 y 4  $\Omega\text{cm}^2$  a 308, 318 y 328 K, respectivamente; relacionado al menor efecto resistivo que presenta la superficie a temperaturas más altas. Por otro lado, en los espectros de Bode ( $|Z|$ ,  $\phi$ ) vs  $f$  (Figura 23 y 24) se visualiza una CPE a  $f$  intermedias y la formación de otra a  $f$  altas, tal como sucedió a 298 K.

De acuerdo con  $C_{INH}$ , se encontró que los valores de  $|Z|$  y  $\phi$  en presencia de los ICs fueron mayores que en presencia del Blanco. Por el contrario, con el incremento de T y en presencia de ICs, la primera CPE descendió sus valores de  $\phi$  de  $70^\circ$  (298 K) a  $60^\circ$ ,  $50^\circ$  y  $30^\circ$  a temperaturas de 308, 318 y 328 K, en ese orden.

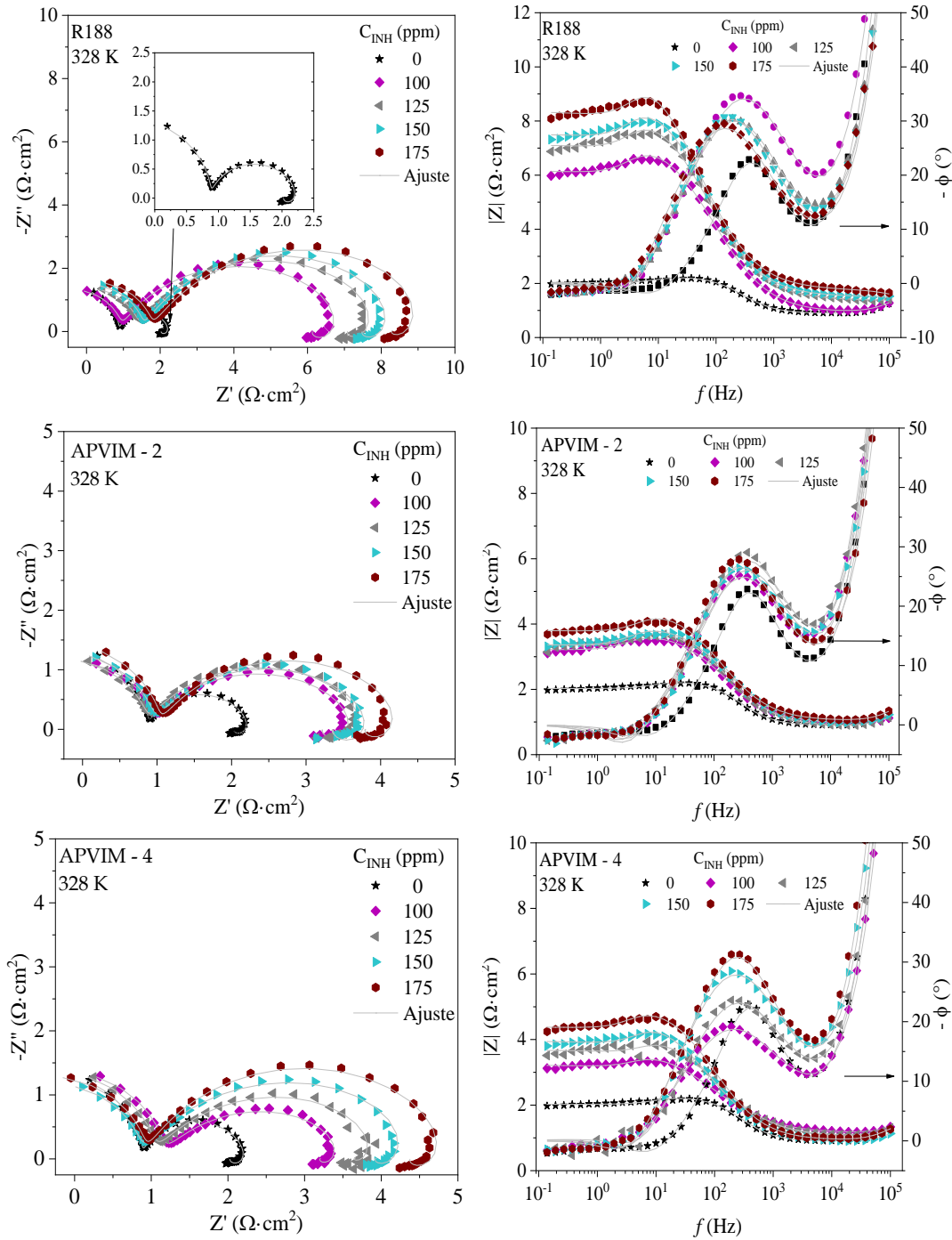


Figura 24. Espectros de Nyquist y Bode de los PLIs como ICs para el acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M a 328 K

Los valores máximos de  $\phi$  obtenidos a 308 y 318 K se aproximaron a  $90^\circ$ . Esto indica que la CPE es relacionada con la formación de la doble capa eléctrica como resultado de una película protectora de PLI en la interfaz superficie – solución [81,96], lo que sugiere su comportamiento inhibitor prevalece aun con el aumento de  $T$ . Mientras tanto, el valor del ángulo de fase descendió considerablemente a 328 K, indicando que el proceso de desorción de los PLIs se incrementó.

Los espectros de impedancia del acero API X60 obtenidos a 308, 318 y 328 K (Figuras 22 – 24) también ajustaron al modelo de EEC utilizado previamente (Figura 21). El resultado del ajuste de los datos experimentales de EIS se muestran en la Tabla 10 y 11. Las respuestas de los elementos eléctricos del EEC en función de  $C_{INH}$  exhibieron el mismo comportamiento mostrado a 298 K. La presencia de los R188 y APVIMs a las temperaturas de 308, 318 y 328 K mostraron mayores valores de  $R_p$  con respecto al Blanco, en un intervalo de  $17 - 63 \Omega \text{cm}^2$ , de  $10 - 29 \Omega \text{cm}^2$  y de  $4 - 10 \Omega \text{cm}^2$  respectivamente, demostrando su comportamiento de ICs.

Por otro lado, la tendencia observada en función de  $T$  fue la siguiente.  $R_s$  no mostró ningún cambio significativo, lo que reveló que los sistemas corrosivos sufrieron una caída óhmica mínima. Por su parte, la disminución de  $R_{ct}$  y  $R_{pEIS}$  aunado al incremento de  $C_{dl}$  indica una débil fracción cubierta por los ICs, debido al proceso de desorción predominante de sus moléculas por efecto del incremento de  $T$ , dejando expuesta la superficie al ataque del medio ácido.

Los elementos de inductancia  $R_L$  y  $L$  disminuyeron con el aumento de la  $T$ , lo que sugiere la desorción de especies adsorbidas sobre la superficie, originadas principalmente del proceso de relajación de intermediarios involucrados en reacciones de oxidación [90]. El aumento de  $R_f$  y la ligera disminución de  $C_f$ , indica la posible formación de una película de productos de corrosión y/o especies adsorbidas de IC, que pudieron removerse de la superficie metálica con mayor facilidad por efecto del cambio de temperatura.

El comportamiento encontrado de  $\tau_{dl}$  fue mayor en presencia de los PLIs con el incremento de  $C_{INH}$  (Tablas 10 y 11), lo que indica un mayor número de moléculas adsorbidas en la superficie metálica, ralentizando el proceso de carga y descarga eléctrica y, en efecto, la velocidad de corrosión [87,97]. La tendencia de  $\tau$  fue disminuir con el incremento de  $T$  aún en presencia de PLIs. La frecuencia de la respuesta del sistema se acelera por efecto de  $T$ , por lo que  $\tau$  resulta ser un tiempo corto para que las moléculas puedan orientarse adecuadamente durante el campo eléctrico aplicado; a medida que aumenta  $T$  el movimiento térmico molecular se incrementa y  $\tau$  continúa disminuyendo, afectando negativamente la migración de las especies inhibitoras de PLIs [98].

En resumen, a las temperaturas de 308, 318 y 328 K se observó la disminución de los valores de elementos resistivos presentes del EEC en comparación con 298 K, asociado a la desorción de las especies de PLIs que forman la película inhibidora de la superficie, como resultado del aumento del proceso de transferencia de carga asociado a la cinética de las reacciones oxido – reducción que ocurren en la interfaz metal – solución cuando se eleva T, causando una mayor  $v_{corr}$  que a 298 K.

**Tabla 10.** Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M - PLIs a 308 y 318 K.

<i>T</i> <i>K</i>	<i>IC</i>	<i>C<sub>INH</sub></i> <i>ppm</i>	$\chi^2$	<i>R<sub>s</sub></i> $\Omega\text{ cm}^2$	<i>R<sub>f</sub></i> $\Omega\text{ cm}^2$	<i>C<sub>f</sub></i> $\mu\text{F cm}^{-2}$	<i>R<sub>ct</sub></i> $\Omega\text{ cm}^2$	<i>Y<sub>0</sub></i> $\mu\text{S s}^n\text{ cm}^{-2}$	<i>n</i>	<i>C<sub>dl</sub></i> $\mu\text{F cm}^{-2}$	$\tau_{dl}$ <i>ms</i>	<i>R<sub>L</sub></i> $\Omega\text{ cm}^2$	<i>L</i> <i>H cm}^2</i>	<i>R<sub>pEIS</sub></i> $\Omega\text{ cm}^2$	<i>IE<sub>EIS</sub></i> %
308	Blanco	0	0.087	3.18 ± 0	3.90 ± 0	0.112 ± 0.001	12 ± 1	363 ± 7	0.88	177 ± 4	2.09 ± 0.05	55 ± 3	2 ± 1	16.8 ± 0.4	–
	R188	100	0.018	3.18 ± 0	3.92 ± 0	0.126 ± 0.001	50 ± 0	346 ± 12	0.81	131 ± 4	6.60 ± 0.17	210 ± 4	79 ± 2	47.8 ± 0.3	64.8 ± 0.2
		125	0.016	3.18 ± 0	3.99 ± 0.1	0.130 ± 0.002	52 ± 0	376 ± 15	0.80	138 ± 4	7.12 ± 0.17	213 ± 3	85 ± 3	48.7 ± 0.1	65.5 ± 0.1
		150	0.020	3.18 ± 0	4.13 ± 0.1	0.116 ± 0.002	56 ± 2	364 ± 27	0.80	133 ± 5	7.51 ± 0.03	231 ± 14	95 ± 9	52.6 ± 1.7	68.0 ± 1.0
		175	0.021	3.18 ± 0	4.14 ± 0.1	0.115 ± 0.000	69 ± 0	340 ± 8	0.80	129 ± 2	8.94 ± 0.12	292 ± 8	140 ± 2	63.3 ± 0.4	73.5 ± 0.2
	APVIM – 2	100	0.087	3.18 ± 0	3.90 ± 0	0.108 ± 0.002	36 ± 2	404 ± 8	0.81	151 ± 8	5.35 ± 0.04	152 ± 8	45 ± 1	35.8 ± 1.0	53.1 ± 1.9
		125	0.025	3.18 ± 0	3.81 ± 0	0.123 ± 0.001	39 ± 0	385 ± 10	0.81	146 ± 3	5.64 ± 0.13	171 ± 7	59 ± 3	38.4 ± 0.5	56.2 ± 0.5
		150	0.031	3.18 ± 0	3.95 ± 0.1	0.117 ± 0.004	42 ± 2	370 ± 20	0.81	142 ± 8	5.96 ± 0.01	186 ± 6	63 ± 6	41.5 ± 1.5	59.4 ± 1.6
		175	0.100	3.18 ± 0	3.84 ± 0	0.083 ± 0.003	47 ± 2	377 ± 29	0.81	148 ± 9	6.99 ± 0.25	211 ± 21	112 ± 3	45.6 ± 1.9	63.1 ± 1.5
	APVIM – 4	100	0.035	3.18 ± 0	3.81 ± 0	0.116 ± 0.001	40 ± 1	359 ± 2	0.86	142 ± 5	5.67 ± 0.25	179 ± 5	61 ± 1	39.6 ± 0.4	57.6 ± 0.4
		125	0.055	3.18 ± 0	3.85 ± 0	0.114 ± 0.006	43 ± 1	345 ± 8	0.84	136 ± 1	5.89 ± 0.10	191 ± 5	69 ± 3	41.9 ± 1.2	59.9 ± 1.1
		150	0.060	3.18 ± 0	3.82 ± 0	0.103 ± 0.002	46 ± 2	347 ± 12	0.81	138 ± 4	6.36 ± 0.21	209 ± 10	77 ± 2	44.8 ± 1.7	62.5 ± 1.5
		175	0.027	3.18 ± 0	3.81 ± 0	0.113 ± 0.001	55 ± 2	336 ± 13	0.81	135 ± 4	7.39 ± 0.13	273 ± 12	87 ± 6	52.6 ± 2.0	68.0 ± 1.2
	318	Blanco	0	0.044	3.18 ± 0	3.84 ± 0.1	0.106 ± 0.005	3 ± 0	696 ± 14	0.90	350 ± 7	1.13 ± 0.01	16 ± 1	1 ± 0	9.7 ± 0.1
R188		100	0.020	2.42 ± 0.1	3.18 ± 0.1	0.218 ± 0.007	21 ± 0	540 ± 15	0.79	165 ± 5	3.39 ± 0.05	82 ± 1	17 ± 2	22.0 ± 0.1	55.8 ± 0.3
		125	0.018	2.41 ± 0	3.17 ± 0	0.231 ± 0.007	22 ± 0	559 ± 8	0.78	167 ± 3	3.65 ± 0.03	85 ± 1	16 ± 0	23 ± 0.2	57.6 ± 0
		150	0.029	2.63 ± 0	3.55 ± 0	0.194 ± 0.003	25 ± 2	535 ± 8	0.78	161 ± 8	4.05 ± 0.09	99 ± 8	14 ± 3	26.3 ± 1.5	62.9 ± 2.1
		175	0.021	2.68 ± 0.1	3.61 ± 0.1	0.157 ± 0.005	29 ± 2	514 ± 29	0.78	156 ± 5	4.49 ± 0.11	107 ± 7	25 ± 3	29.0 ± 1.4	66.4 ± 1.6
APVIM – 2		100	0.035	3.18 ± 0	3.87 ± 0	0.128 ± 0.001	14 ± 0	639 ± 6	0.80	202 ± 11	2.78 ± 0.08	56 ± 4	9 ± 2	18.1 ± 0.4	46.2 ± 1.1
		125	0.026	3.18 ± 0	3.87 ± 0	0.125 ± 0.004	14 ± 0	592 ± 28	0.81	198 ± 8	2.81 ± 0.10	59 ± 1	9 ± 0	18.5 ± 0.1	47.3 ± 0.3
		150	0.042	3.18 ± 0	3.81 ± 0	0.138 ± 0.002	16 ± 0	706 ± 11	0.79	216 ± 3	3.50 ± 0.05	59 ± 2	3 ± 0	19.7 ± 0.1	50.6 ± 0.2
		175	0.039	3.18 ± 0	3.82 ± 0.1	0.118 ± 0.003	19 ± 1	584 ± 8	0.81	185 ± 5	3.45 ± 0.09	90 ± 10	12 ± 1	22.5 ± 0.9	56.6 ± 1.7
APVIM – 4		100	0.027	3.18 ± 0	3.91 ± 0	0.122 ± 0.00	13 ± 0	641 ± 13	0.81	206 ± 4	2.58 ± 0.03	51 ± 0	7 ± 0	17.1 ± 0.2	43.2 ± 0.8
		125	0.030	3.18 ± 0	3.95 ± 0.1	0.128 ± 0.003	13 ± 0	611 ± 11	0.81	189 ± 2	2.46 ± 0.04	53 ± 7	8 ± 0	18.0 ± 0.3	46.1 ± 0.9
		150	0.048	3.18 ± 0	3.95 ± 0.1	0.116 ± 0.002	15 ± 1	612 ± 33	0.81	197 ± 4	2.95 ± 0.18	56 ± 4	5 ± 0	19.0 ± 0.7	48.9 ± 1.8
		175	0.059	2.82 ± 0.3	3.55 ± 0.4	0.161 ± 0.040	21 ± 1	501 ± 10	0.80	162 ± 13	3.34 ± 0.18	116 ± 14	16 ± 5	23.9 ± 1.1	59.2 ± 1.8

**Tabla 11.** Parámetros electroquímicos de EIS del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1.0 M - PLIs a 328 K.

$T$ K	IC	$C_{INH}$ ppm	$\chi^2$	$R_s$ $\Omega cm^2$	$R_f$ $\Omega cm^2$	$C_f$ $\mu F cm^{-2}$	$R_{ct}$ $\Omega cm^2$	$Y_0$ $\mu S s^n cm^{-2}$	$n$	$C_{dl}$ $\mu F cm^{-2}$	$\tau_{dl}$ ms	$R_L$ $\Omega cm^2$	$L$ $H cm^2$	$R_{pEIS}$ $\Omega cm^2$	$IE_{EIS}$ %
328	Blanco	0	0.016	$2.0 \pm 0.1$	$2.9 \pm 0.1$	$0.300 \pm 0.035$	$1.3 \pm 0.1$	$961 \pm 99$	0.91	$500 \pm 18$	$0.66 \pm 0.02$	$6.2 \pm 0.4$	$0.14 \pm 0.01$	$4.0 \pm 0.1$	-
	R188	100	0.022	$1.7 \pm 0.0$	$2.8 \pm 0.3$	$0.435 \pm 0.067$	$6.2 \pm 0.5$	$2029 \pm 125$	0.72	$342 \pm 21$	$2.11 \pm 0.04$	$25.0 \pm 2.4$	$1.25 \pm 0.19$	$7.7 \pm 0.1$	$47.8 \pm 0.9$
		125	0.029	$1.4 \pm 0.1$	$2.7 \pm 0.1$	$0.454 \pm 0.022$	$7.0 \pm 0.2$	$2280 \pm 116$	0.70	$349 \pm 9$	$2.45 \pm 0.10$	$27.4 \pm 1.3$	$1.19 \pm 0.27$	$8.3 \pm 0.2$	$51.5 \pm 1.3$
		150	0.019	$1.4 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$0.406 \pm 0.025$	$7.2 \pm 0.2$	$1976 \pm 36$	0.72	$357 \pm 5$	$2.59 \pm 0.12$	$28.4 \pm 1.6$	$1.68 \pm 0.08$	$8.9 \pm 0.1$	$54.5 \pm 0.5$
		175	0.031	$1.4 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.1$	$0.477 \pm 0.046$	$8.8 \pm 0.4$	$2283 \pm 170$	0.70	$384 \pm 31$	$3.38 \pm 0.10$	$32.7 \pm 2.7$	$1.92 \pm 0.39$	$9.9 \pm 0.2$	$59.3 \pm 1.0$
	APVIM - 2	100	0.064	$1.4 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.2$	$0.513 \pm 0.080$	$3.0 \pm 0.2$	$3220 \pm 730$	0.71	$426 \pm 12$	$1.29 \pm 0.08$	$10.6 \pm 0.7$	$0.42 \pm 0.18$	$4.7 \pm 0.2$	$14.2 \pm 4.0$
		125	0.050	$1.5 \pm 0.0$	$2.4 \pm 0.0$	$0.504 \pm 0.010$	$3.2 \pm 0.1$	$2163 \pm 68$	0.75	$373 \pm 15$	$1.19 \pm 0.09$	$12.5 \pm 0.9$	$0.50 \pm 0.06$	$4.9 \pm 0.1$	$17.8 \pm 1.4$
		150	0.037	$1.7 \pm 0.1$	$2.6 \pm 0.0$	$0.411 \pm 0.011$	$3.0 \pm 0.1$	$2040 \pm 189$	0.76	$381 \pm 24$	$1.14 \pm 0.04$	$11.0 \pm 0.4$	$0.46 \pm 0.10$	$5.0 \pm 0.1$	$19.2 \pm 1.0$
		175	0.025	$2.1 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.1$	$0.292 \pm 0.034$	$3.4 \pm 0.1$	$2306 \pm 69$	0.74	$385 \pm 16$	$1.32 \pm 0.08$	$12.3 \pm 0.9$	$0.45 \pm 0.07$	$5.7 \pm 0.1$	$28.9 \pm 1.6$
	APVIM - 4	100	0.032	$1.5 \pm 0.0$	$2.4 \pm 0.0$	$0.492 \pm 0.009$	$3.8 \pm 0.2$	$3969 \pm 483$	0.69	$554 \pm 37$	$1.38 \pm 0.08$	$12.7 \pm 1.1$	$0.52 \pm 0.15$	$5.3 \pm 0.2$	$23.3 \pm 2.3$
		125	0.035	$1.8 \pm 0.1$	$2.8 \pm 0.1$	$0.366 \pm 0.023$	$3.3 \pm 0.0$	$4566 \pm 425$	0.67	$526 \pm 40$	$1.72 \pm 0.11$	$14.3 \pm 0.8$	$0.48 \pm 0.13$	$5.5 \pm 0.1$	$26.4 \pm 1.2$
		150	0.011	$1.7 \pm 0.0$	$3.1 \pm 0.1$	$0.286 \pm 0.011$	$3.1 \pm 0.1$	$2772 \pm 191$	0.73	$450 \pm 15$	$2.08 \pm 0.10$	$14.9 \pm 0.6$	$0.85 \pm 0.25$	$5.7 \pm 0.1$	$29.0 \pm 1.2$
		175	0.031	$1.6 \pm 0.0$	$2.5 \pm 0.1$	$0.533 \pm 0.017$	$4.2 \pm 0.1$	$2848 \pm 511$	0.72	$455 \pm 16$	$1.89 \pm 0.12$	$17.3 \pm 1.9$	$0.74 \pm 0.16$	$5.9 \pm 0.2$	$31.2 \pm 2.2$

#### 4.2 Pérdida de masa a diferentes temperaturas

Las pruebas de pérdida de masa son un método comúnmente utilizado para evaluar el desempeño de ICs y tienen una alta credibilidad para estudiar la inhibición de la corrosión de un material metálico en función de un tiempo determinado [99]. En la [Tabla 12](#) se observa la respuesta de  $V_{corr}$  con respecto a diferentes  $C_{INH}$  y temperaturas después de 4 h de inmersión del acero API X60, en ausencia y presencia de los PLIs R188 y APVIMs, quienes mostraron los mejores resultados en las pruebas electroquímicas a 298 K.

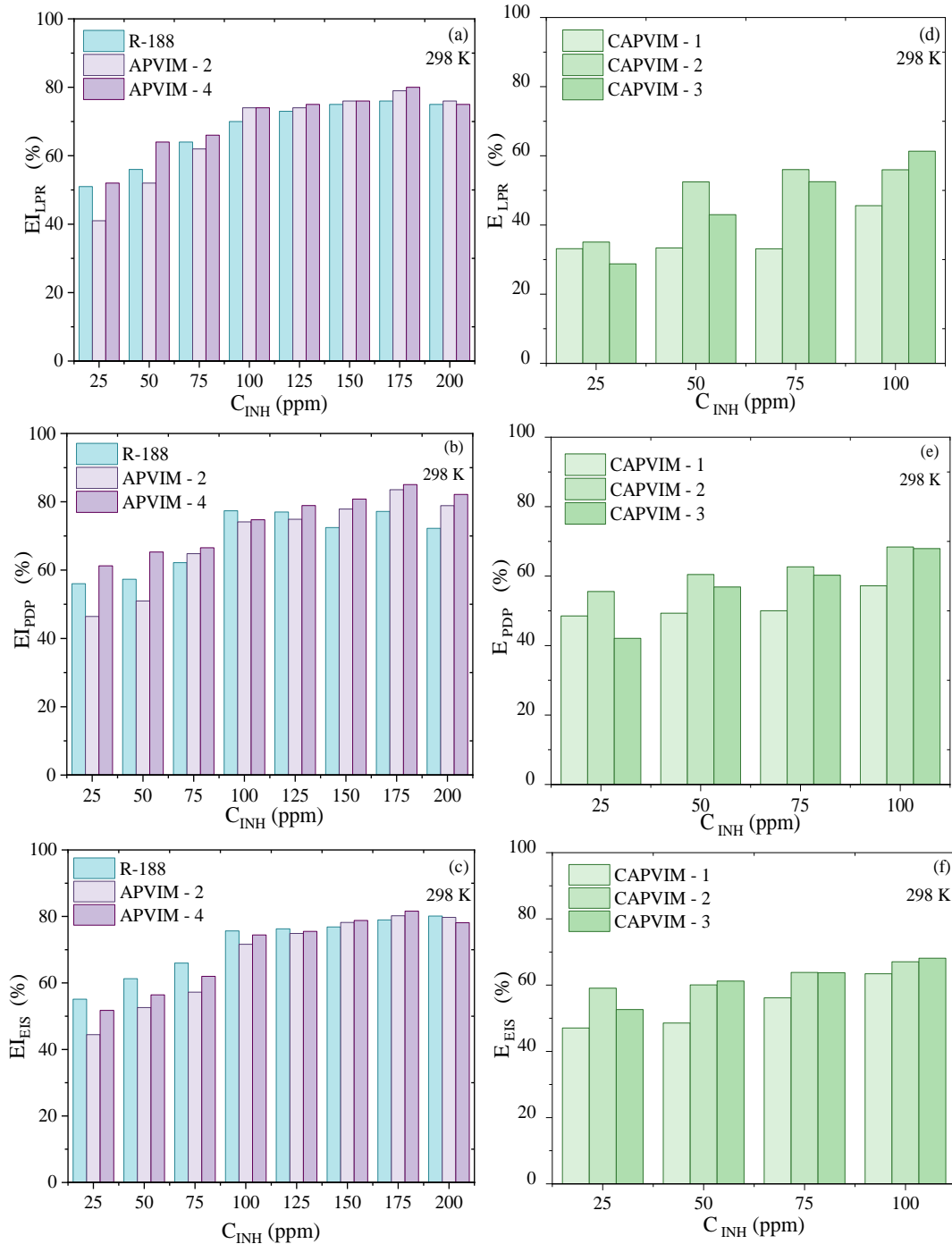
**Tabla 12.** Resultados de la Técnica de WL de las muestras de acero API X60 con y sin IC.

IC	$C_{INH}$ (ppm)	$V_{corr}$ (mm año <sup>-1</sup> )				$EI_{WL}$ (%)			
		298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Blank	0	14.08 ± 2.53	37.85 ± 3.20	103.51 ± 3.57	165.77 ± 5.24	–	–	–	–
R188	100	4.55 ± 0.20	11.66 ± 0.42	32.80 ± 3.05	79.71 ± 3.76	67.9 ± 5.9	69.2 ± 2.8	68.3 ± 3.1	51.9 ± 2.7
	125	4.50 ± 0.19	10.97 ± 0.55	29.71 ± 1.24	72.49 ± 4.75	68.2 ± 5.9	71.0 ± 2.9	71.3 ± 1.6	56.3 ± 3.2
	150	4.44 ± 0.26	9.87 ± 0.42	27.88 ± 0.80	59.83 ± 2.98	68.7 ± 5.9	73.9 ± 2.5	73.1 ± 1.2	63.9 ± 2.1
	175	3.31 ± 0.09	8.25 ± 0.67	26.67 ± 1.15	52.26 ± 1.54	76.6 ± 4.3	77.3 ± 2.6	74.2 ± 1.4	68.5 ± 1.4
APVIM – 2	100	4.24 ± 0.21	18.35 ± 0.72	77.50 ± 3.36	128.25 ± 5.07	70.1 ± 5.6	51.5 ± 4.5	25.1 ± 4.1	22.6 ± 3.9
	125	3.77 ± 0.12	17.80 ± 1.15	64.42 ± 3.03	118.69 ± 4.80	73.4 ± 4.9	53.0 ± 5.0	37.8 ± 3.6	28.4 ± 3.7
	150	3.56 ± 0.26	16.16 ± 0.76	60.90 ± 3.10	110.55 ± 5.13	74.9 ± 4.9	60.2 ± 3.9	41.2 ± 3.6	33.3 ± 3.7
	175	3.24 ± 0.18	14.46 ± 0.66	56.79 ± 4.65	103.65 ± 1.04	77.1 ± 4.3	61.8 ± 3.7	45.1 ± 4.9	37.5 ± 2.1
APVIM – 4	100	5.22 ± 0.19	13.28 ± 0.46	43.39 ± 1.65	122.25 ± 5.57	63.1 ± 6.8	64.9 ± 3.2	58.1 ± 2.2	26.3 ± 4.1
	125	2.97 ± 0.15	13.01 ± 0.45	39.17 ± 1.34	110.75 ± 2.98	79.1 ± 3.9	65.6 ± 3.1	62.2 ± 1.8	33.2 ± 2.8
	150	2.65 ± 0.22	12.79 ± 0.55	36.31 ± 1.39	91.80 ± 2.60	79.8 ± 4.0	66.2 ± 3.1	64.9 ± 1.8	44.6 ± 2.4
	175	2.53 ± 0.11	12.33 ± 0.62	32.55 ± 2.35	83.60 ± 4.72	81.1 ± 3.5	67.4 ± 3.0	68.6 ± 2.5	49.4 ± 3.3

De los resultados reportados en [Tabla 12](#) se distinguen dos comportamientos. Primero, cuando se incrementa  $T$  de 298 a 328 K, en efecto incrementa  $V_{corr}$  incluso en presencia de IC, atribuido a fenómenos de desorción y al tamaño y/u orientación de las moléculas inhibidoras. Segundo, la  $EI_{WL}$  fue dependiente de la concentración del PLI evaluado, siendo la  $EI_{máx}$  a 175 ppm en todos los casos, debido a la mayor presencia de moléculas, que forman una película protectora que reduce la difusión del medio ácido hacia la superficie metálica [100–102]. En presencia de R188 se obtuvo el mejor desempeño en función de la temperatura, obteniendo el menor descenso de  $EI_{WL}$  de 76 a 68%.

### 4.3 Comportamiento de las eficiencias de inhibición por técnicas electroquímicas

La **Figura 25** muestra las  $EI$  obtenidas a partir de las técnicas de LRP, PDP y EIS del acero API X60 expuesto en  $H_2SO_4$  1 M y en función de la  $C_{INH}$  de los PLIs evaluados a 298 K.



**Figura 25.** Eficiencias de Inhibición obtenidas del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M en ausencia y presencia de los ICs a 298 K a partir de las técnicas de: (a, d) LRP, (b, e) PDP y (c, f) EIS.

De acuerdo con la [Figura 25](#), en general, las  $EI_{m\acute{a}x}$  fueron en presencia de 175 ppm de R188 (77%), APVIM – 2 (81%) y APVIM – 4 (82%), así como 100 ppm de CAPVIM – 1 (55%), CAPVIM – 2 (64%) y CAPVIM – 3 (66%). Los tres primeros PLIs, se evaluaron en un intervalo de mayor concentración, obteniéndose un aumento en sus  $EI$  del 5 a 8% de 100 a 200 ppm. Sin embargo, la superficie del acero API X60 en presencia de R188 se saturó a partir de 100 ppm, es decir, la superficie no adsorbió un mayor número de moléculas de PLI, por lo que, al aumentar su concentración, la eficiencia no cambió significativamente. Caso similar sucedió para APVIM – 2 y APVIM – 4 a la concentración de 175 ppm. Por lo anterior, el comportamiento de inhibición a la corrosión de los PLIs presentó el siguiente orden:

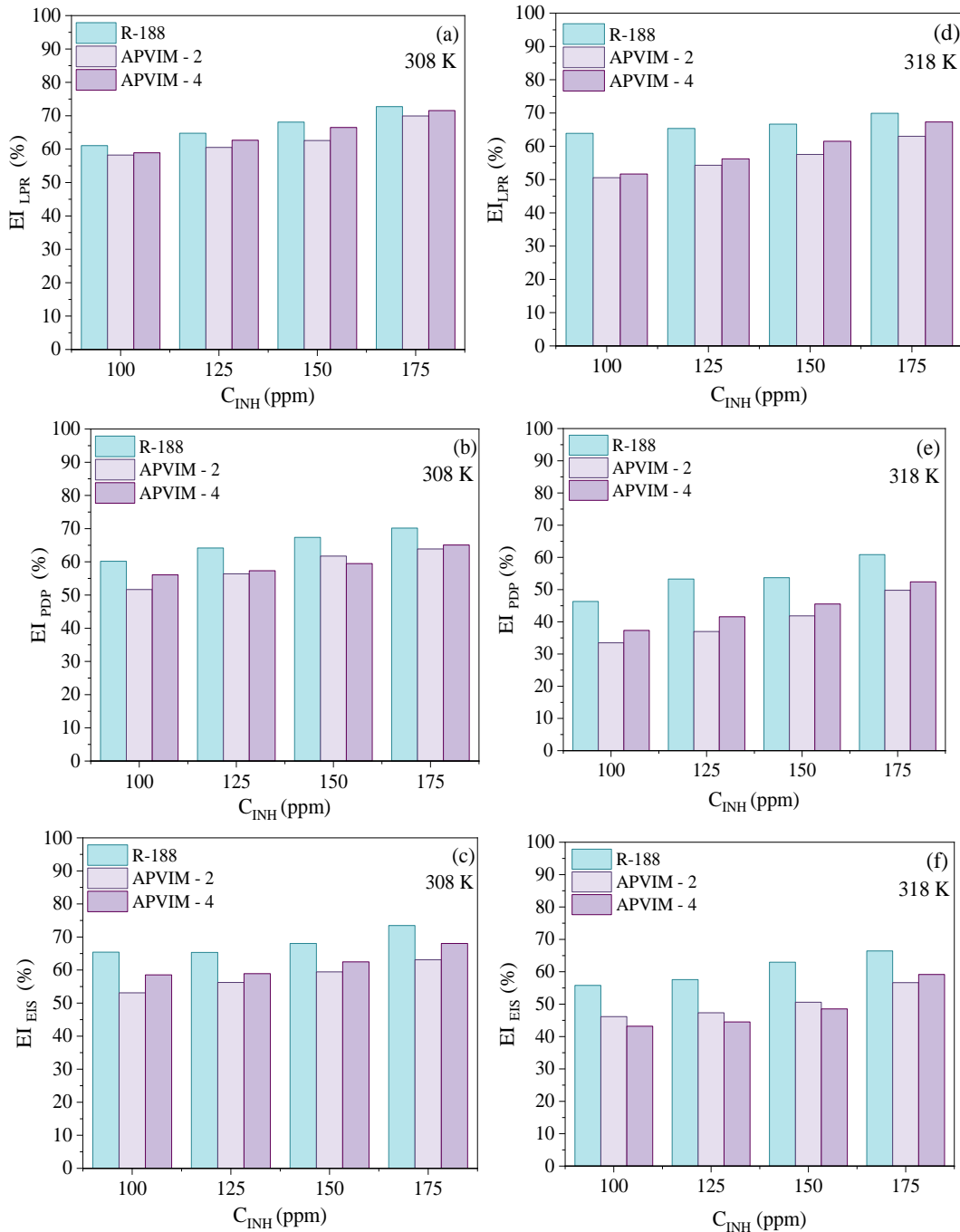
$$APVIM - 4 > APVIM - 2 > R188 > CAPVIM - 3 \approx CAPVIM - 2 > CAPVIM - 1$$

Este comportamiento de  $EI$  puede ser atribuido a la presencia de los diferentes grupos funcionales de cada PLI. La efectividad sobresaliente de APVIM – 4 se puede relacionar con la cantidad de unidades monoméricas de bromuro de 1-vinil-3-butimidazolio, además de poseer monómeros con otros grupos funcionales como vinilpirrolidona y acrilamida, que aportan una mayor densidad electrónica por poseer heteroátomos de N y O, que favorece su adsorción hacia la superficie del acero a través de fuerzas de atracción [103]. La diferencia de  $EI$  entre APVIM – 2 y el APVIM – 4 se atribuye a la longitud del radical alquil posicionado en N3 del anillo imidazolio del bloque “ $m$ ”; el aumento de la cadena alquílica de etil a butil, aunado a las unidades repetitivas pudo influir en la  $EI$ , incrementa el efecto del ataque electrofílico en la región de la cadena alquílica, contribuyendo a la atracción del PLI hacia la zona rica en electrones (superficie del acero) [104]. A partir de los resultados electroquímicos, se infiere que las eficiencias de R188 fueron afectadas por la poca contribución del bloque diacrilamida, donde su preferencia anódica de  $\Delta E_{corr}$  indica que la adsorción de este PLI fue promovida principalmente por los grupos carbonilos e imidazolatos, que pudieron dificultar la orientación y adsorción del anillo imidazolio, ocasionando una protección parcial de la superficie metálica.

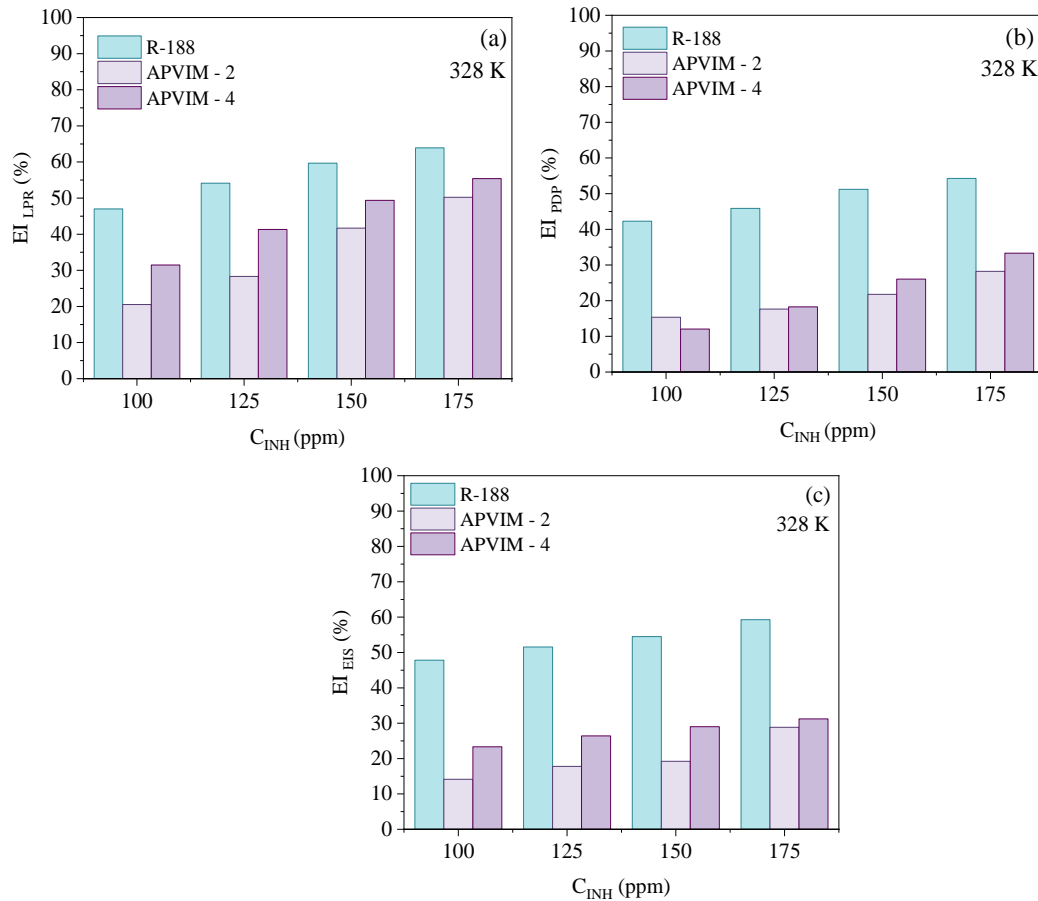
En el caso de CAPVIM – 1, la concentración tuvo una influencia mínima ( $\leq 13\%$ ) en su proceso de inhibición, sugiriendo que las  $EI$  obtenidas pudieron ser consecuencia de la débil contribución del grupo amida ( $-CONH$ ,  $-CONH_2$ ) presente en sus bloques de poli(vinilcaprolactama) y poli(acrilamida), provocando que el IC se adsorbiera parcialmente en la superficie del acero, dejando  $\sim 45\%$  de fracciones desprotegidas. Se puede sugerir que sus  $EI$  se deben a la influencia de las especies de LI bromuro 1-vinil3-etilimidazolio, principalmente. Por otro lado, las  $EI$  de CAPVIM – 2 y CAPVIM – 3 se pueden atribuir al grupo carboxilo ( $-COOH$ ) e hidroxilo ( $-OH$ ) respectivamente, adicional a la presencia del anión bromuro ( $Br^-$ ) y catión imidazolio ( $Im^+$ ). En particular, CAPVIM – 2 presentó mayores  $EI$  a bajas concentraciones en comparación con CAPVIM – 1 y CAPVIM – 3, lo que sugiere la contribución adicional de los iones carboxilato ( $COO^-$ ) y sodio ( $Na^+$ ) en el proceso de adsorción del

IC en el acero. No obstante, la desorción de las moléculas de CAPVIM – 2 y CAPVIM – 3 propició ~32% de fracciones no protegidas de la superficie metálica.

Las *EI* obtenidas por técnicas electroquímicas a las temperaturas de 308, 318 y 328 K se muestran en las Figuras 26 y 27. Los resultados exhiben el efecto inhibitor de los PLIs, con las mejores *EI* a 175 ppm bajo la tendencia de: *R188* > *APVIM - 4* > *APVIM - 2*.



**Figura 26.** Eficiencias de Inhibición obtenidas del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M en ausencia y presencia de los PLIs a 308 y 318 K a partir de las técnicas de: (a, d) LPR, (b, e) PDP y (c, f) EIS.



**Figura 27.** Eficiencias de Inhibición obtenidas del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M en ausencia y presencia de los PLIs a 328 K a partir de las técnicas de: (a) LPR, (b) PDP y (c) EIS.

El PLI R188 presentó las máximas  $EI_{prom}$  de 62 – 72%, 55 – 66% y 46 – 59% a 308, 318 y 328 K, respectivamente; seguido de la familia APVIMs con  $EI_{prom}$  de 54 – 68%, 43 – 60% y 17 – 40%, en ese mismo orden. La preferencia catódica de  $\Delta E_{corr}$  demuestran la influencia de la parte catiónica de la molécula de los PLIs en su proceso de inhibición, a través de la adsorción de los iones alquilvinilimidazolio, principalmente. La disminución de las  $EI$  con el aumento de la  $T$  implica una mayor energía cinética de las reacciones oxido-reducción y, como consecuencia, el aumento de  $v_{corr}$  del acero al promover principalmente la disolución anódica, lo que interfiere en la protección eficiente de la superficie a dichas temperaturas, provocando su desorción y una menor fracción protegida de la superficie metálica [82,105]. Las  $EI$  de APVIMs disminuyeron ~43% en comparación con las  $EI$  obtenidas a 298 K, asociado a la pobre contribución de los bloques no iónicos (acrilamida y vinilpirrolidona) en su proceso de adsorción. Mientras tanto, las  $EI$  de R188 descendieron ~17%, lo que significa que este PLI se mantuvo más estable ante los cambios de  $T$ , atribuido a la presencia de los monómeros de imidazolato de butilvinilimidazolio que, en conjunto con su estructura polimérica, abarcaron mayor área superficial y bloquearon el ataque de iones corrosivos.

#### 4.4 Isotermas de adsorción y parámetros termodinámicos

El efecto de inhibición de los PLIs es atribuido al fenómeno de adsorción. Estos ICs poseen la capacidad de adsorberse sobre una superficie metálica para formar una película protectora mediante la sustitución de moléculas de agua por moléculas de IC (Reacción 4),



Los subíndices *sol* y *ads* en Reacción 4 significan ‘en solución’ y ‘adsorbidos en la superficie’, respectivamente; el coeficiente *x* expresa el número de moléculas de agua reemplazadas por moléculas de IC [7]. Un método empírico para estudiar el posible mecanismo de acción de un IC es través del uso de isotermas de adsorción, basadas en la concentración molar de IC,  $C_{inh}$ , y la fracción de la superficie del acero que fue protegida,  $\theta$ , por acción inhibidora de los PLIs. La variable  $\theta$  es definida por la Ecuación (12) y fue calculada a partir de las *EI* de las técnicas de LPR, PDP y EIS.

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (12)$$

Las Figuras 28 y 29 muestran que el proceso de adsorción de los PLIs R188, APVIMs y CAPVIMs en la superficie del acero a 298, 308 y 318 K obedeció a la isoterma de Langmuir con coeficientes de correlación ( $R^2$ ) cercanos a la unidad (0.933 a 0.999). Este modelo se relaciona con una adsorción ideal a partir de la formación de una monocapa en un número finito de sitios de adsorción, idénticos y equivalentes, considerando que no hay interacción lateral entre las moléculas adsorbidas [106]. Por otro lado, el proceso de adsorción de los ICs R188 y APVIMs a 328 K obedeció a la isoterma de Freundlich ( $R^2$  de 0.99 a 1.0), cuyo modelo describe una adsorción no ideal, reversible y heterogénea [52]. Las *EI* a esta *T* decaen considerablemente con respecto a las *T* anteriores, lo que sugiere que el proceso de desorción de los ICs fue favorecido, con una superficie del acero más desprotegida y heterogénea por el ataque del medio corrosivo. Los resultados de los demás modelos de isotermas de adsorción analizados se localizan en la Sección de Anexos del presente trabajo.

Se sabe que la constante de equilibrio de adsorción ( $K_{ads}$ ) representa la fuerza de adsorción o desorción entre el adsorbato (PLIs) y la especie adsorbente (acero API X60), mostrando la relación de equilibrio entre la concentración de IC en la superficie y en el seno de la solución [107]. A partir de la regresión lineal de las gráficas de las Figuras 28 y 29, se estimaron las  $K_{ads}$  mediante el inverso de la ordenada al origen.

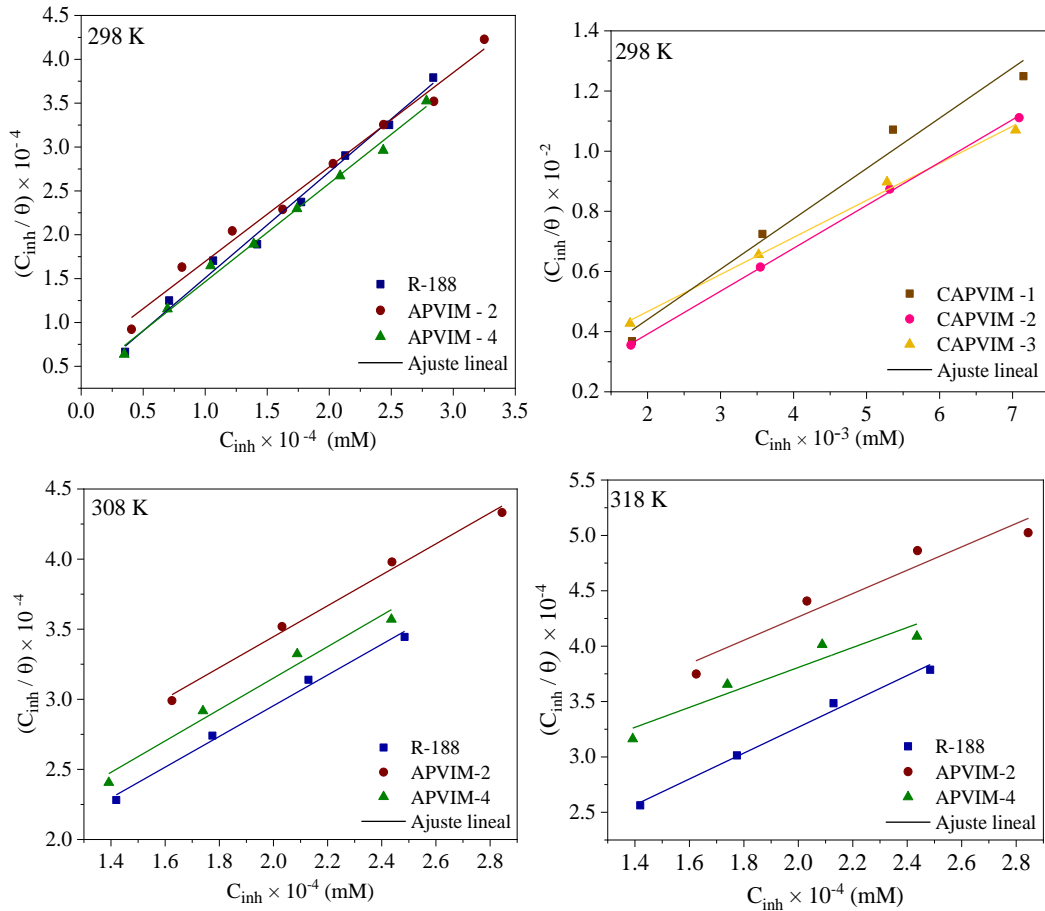


Figura 28. Isotermas de adsorción de Langmuir del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M en presencia de los PLIs a 298, 308 y 318 K.

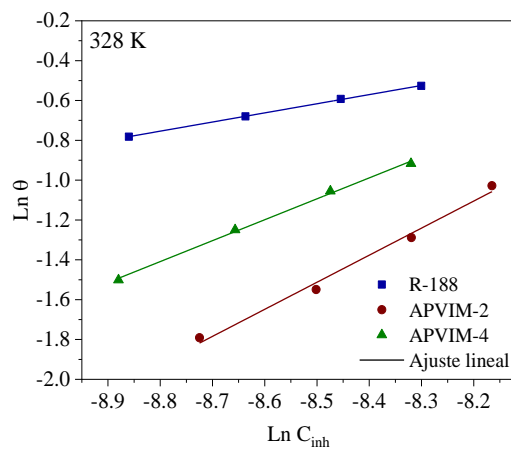


Figura 29. Isotermas de adsorción de Freundlich del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M en presencia de los PLIs a 328 K.

En la [Tabla 13](#) se muestran los valores de  $K_{ads}$  de los PLIs sobre la superficie del acero a 298, 308, 318 y 328 K, obteniéndose valores en un intervalo de  $4.54 \times 10^2$  a  $3.33 \times 10^4$  L mol<sup>-1</sup>, donde los ICs R188 y APVIMs presentaron los valores más altos.

**Tabla 13.** Parámetros termodinámicos de los ICs a las diferentes temperaturas.

IC	T K	R <sup>2</sup>	Pendiente	K <sub>ads</sub> L mol <sup>-1</sup>	-ΔG° <sub>ads</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔH° <sub>ads</sub> kJ/mol	ΔS° <sub>ads</sub> J/molK
R188	298	0.993	1.207	3.33×10 <sup>4</sup>	35.77	- 46.41	- 36.52
	308	0.992	1.095	1.31×10 <sup>4</sup>	34.58		
	318	0.994	1.163	1.07×10 <sup>4</sup>	35.17		
	328	1.000	0.459	5.33×10 <sup>3</sup>	31.23		
APVIM – 2	298	0.988	1.077	1.62×10 <sup>4</sup>	33.98	- 52.18	- 60.99
	308	0.992	1.104	8.07×10 <sup>3</sup>	33.34		
	318	0.950	1.038	4.64×10 <sup>3</sup>	32.95		
	328	0.990	1.358	2.29×10 <sup>3</sup>	26.69		
APVIM – 4	298	0.993	1.120	2.90×10 <sup>4</sup>	35.43	- 66.09	- 103.24
	308	0.977	1.120	1.10×10 <sup>4</sup>	34.13		
	318	0.933	0.888	4.99×10 <sup>3</sup>	33.15		
	328	0.998	1.050	2.53×10 <sup>3</sup>	29.38		
CAPVIM – 1	298	0.980	1.422	5.56×10 <sup>2</sup>	25.62	-	-
CAPVIM – 2	298	0.999	1.283	9.36×10 <sup>2</sup>	26.91	-	-
CAPVIM – 3	298	0.995	1.232	4.54×10 <sup>2</sup>	25.12	-	-

La literatura indica que valores altos de  $K_{ads}$  denotan una mayor eficiencia de adsorción de los ICs y sugieren que se favoreció la adsorción a través de una película estable en la superficie del acero [77,108], especialmente a la temperatura de 298 K y en presencia de los PLIs R188 y APVIMs. Sin embargo, el aumento de  $T$  propició la disminución de  $K_{ads}$ , indicando que la interacción de los PLIs y la superficie del acero se debilitó y, en consecuencia, las especies adsorbidas se removieron a mayores temperaturas [109].

A partir de  $K_{ads}$ , se obtuvo el cambio de la energía de Gibbs estándar de adsorción ( $\Delta G^\circ_{ads}$ ), definida por la [Ecuación \(13\)](#) [110],

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (13)$$

donde  $R$  es la constante de los gases ideales de  $8.314 \times 10^{-3}$  kJmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>,  $T$  es la temperatura absoluta del medio en K y el término 55.5 representa la concentración del agua en unidades de mol L<sup>-1</sup>.

Los valores negativos de  $\Delta G^\circ_{ads}$  (ver [Tabla 14](#)) expresan que la adsorción de los PLIs fue termodinámicamente espontánea, es decir, este proceso pudo lograrse sin agregar energía procedente de una fuente externa [2]. De acuerdo con lo reportado en literatura, los valores de  $\Delta G^\circ_{ads}$  se asocian al tipo de adsorción presentado en un sistema metal-líquido, reconociendo tres casos principales [25,94,111]. Cuando  $\Delta G^\circ_{ads} > -20$  kJmol<sup>-1</sup>, el fenómeno representa a la adsorción física o fisorción,

indicando una interacción electrostática entre la carga de las moléculas presentes en el IC y la carga de la superficie del metal. Por otro lado, cuando  $\Delta G^{\circ}_{ads} < -40 \text{ kJmol}^{-1}$ , el comportamiento denota que las moléculas del IC y la superficie metálica comparten o transfieren su carga de tal manera que se forma un enlace metálico coordinado, por lo que hace referencia a una adsorción química o quimisorción. Cuando  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  tiene valores entre  $-20 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $-40 \text{ kJmol}^{-1}$ , se considera que el IC se comporta bajo un proceso combinado de fisorción y quimisorción.

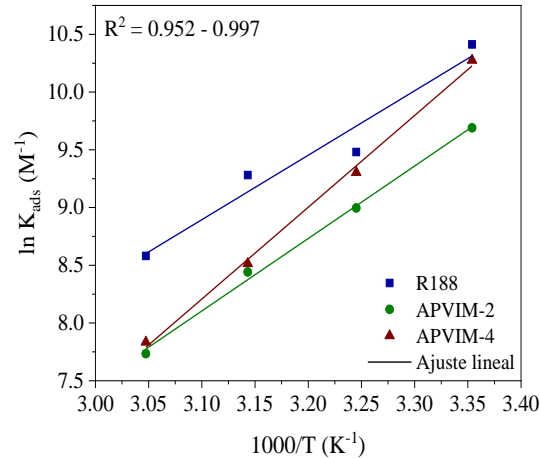
Los valores obtenidos de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  de los PLIs evaluados a 298, 308, 318 y 328 K fueron de  $-25$  a  $-35 \text{ kJmol}^{-1}$ . De acuerdo con los casos anteriores, la  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  de los PLIs R188 y APVIMs sugiere un proceso de adsorción física y química, iniciado bajo fuerzas electrostáticas entre la superficie del acero con los heteroátomos de N presentes en los monómeros de los PLIs como vinilpirrolidona, acrilamida, cationes vinilimidazolio [ $Im^+$ ], aniones imidazolatos [ $Im^-$ ] bromuros [ $Br^-$ ], principalmente. En este proceso no se descarta la posible formación de complejos coordinados entre los sustituyentes de PLI mencionados y el orbital  $d$  vacante del hierro de la superficie metálica [93,112]. En el caso de los ICs CAPVIMs, por sus  $EI$  obtenidas se considera que el proceso predominante fue la adsorción física, donde el anillo [ $Im^+$ ] fue adsorbido en la superficie del acero bajo fuerzas electrostáticas, principalmente [93].

El decremento de los valores absolutos de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  (de  $35$  a  $25 \text{ kJmol}^{-1}$ ) ante el incremento de  $T$  del sistema demuestra que el proceso de desorción de las especies adsorbidas de PLIs fue más favorable, complicando su proceso de inhibición y promoviendo la migración de los iones [ $H_3O^+$ ] y [ $SO_4^{2-}$ ] que propiciaron la disolución anódica y el ataque de la superficie metálica. Lo anterior también sugiere que el proceso de quimisorción asociado tuvo una menor contribución en el mecanismo de adsorción de R188 y APVIMs a 308, 318 y 328 K sobre el acero API X60, siendo el proceso de fisorción más favorecido [25,113].

#### 4.5 Efecto de la Temperatura

Como bien se sabe la temperatura es una variable que posee una relación directa en la corrosión de un metal y, por lo tanto, ocasiona cambios en su proceso de inhibición [114]. Para comprender el comportamiento inhibitorio de los PLIs con respecto a  $T$ , se calculó la entalpia estándar de adsorción ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) a partir del modelo de Van't Hoff definido en la Ecuación (14) [51,115]. El cálculo de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  proviene de la pendiente de la regresión lineal  $\ln K_{ads}$  vs  $1/T$ , mientras que la entropía estándar de adsorción ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) se determinó mediante la ordenada al origen de dicha regresión. Estos valores se obtuvieron de la Figura 30 y se reportaron en la Tabla 14.

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \quad (14)$$



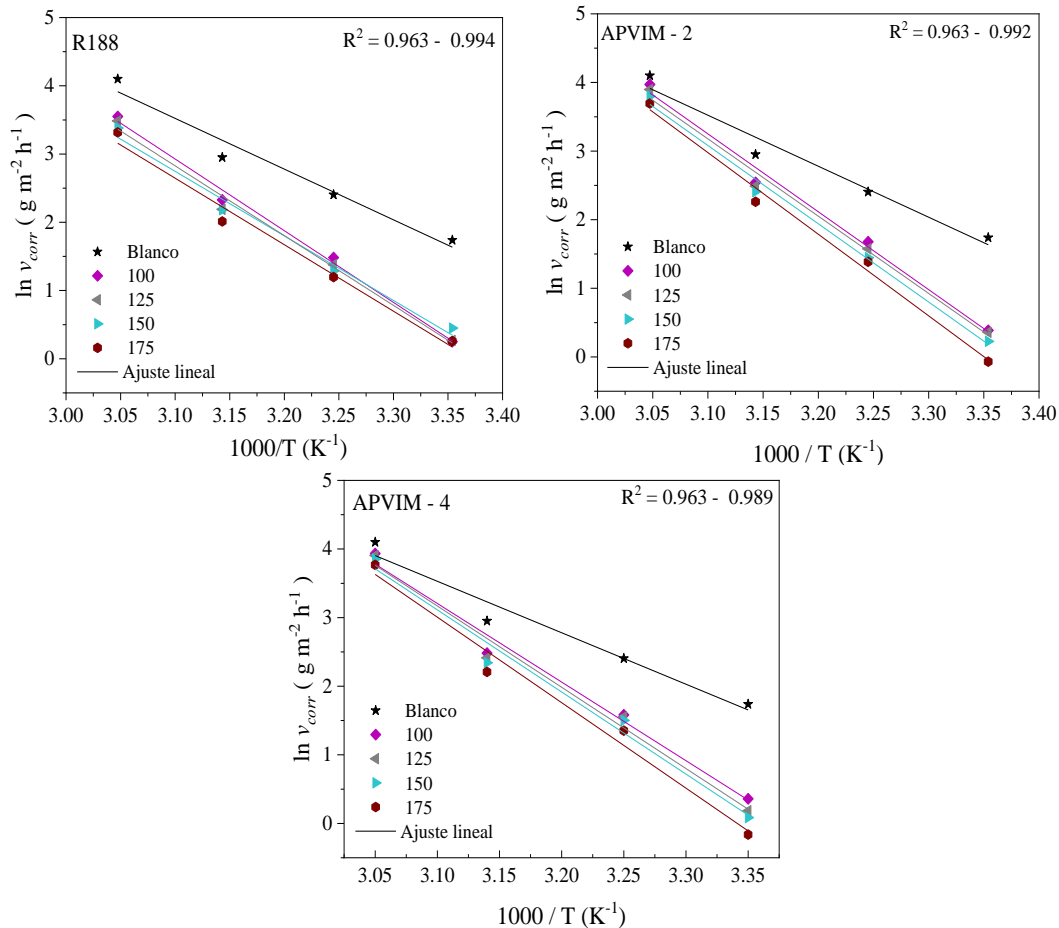
**Figura 30.** Curvas de Van't Hoff del acero API X60 expuesto en  $H_2SO_4 - ICs$ .

Los valores negativos  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  para el sistema  $H_2SO_4 - IC$  indican que el proceso de adsorción de R188 y APVIMs fue de naturaleza exotérmica, característico de un proceso de adsorción física [116]. Asimismo, los valores negativos de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  denotan también que la espontaneidad del proceso de adsorción está limitada por la temperatura y que, de acuerdo con los datos de *EI* obtenidas, se favoreció la protección de la superficie a la temperatura de 298 K. Por otro lado, el valor negativo de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  indica que las moléculas inhibitoras presentes en la solución electrolítica ácido-inhibidor son adsorbidas de manera ordenada en la superficie [117].

El efecto de la temperatura en la inhibición de la corrosión del acero en presencia y ausencia de los PLIs también puede estudiarse desde el punto de vista cinético bajo la Ecuación de Arrhenius. En este modelo matemático queda implícita la energía de activación,  $E_a$ , definida como un parámetro que indica la energía necesaria para llevarse a cabo una reacción química, en función de su velocidad de corrosión [118]. El modelo de regresión lineal de la ecuación de Arrhenius queda descrito por la Ecuación (15),

$$\ln v_{corr} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (15)$$

donde  $v_{corr}$  representa la velocidad de corrosión en  $g\ m^{-2}\ h^{-1}$  calculada a partir de los valores obtenidos de  $j_{corr}$  mediante normas ASTM [66,119];  $E_a$  es la energía de activación en  $kJ\ mol^{-1}$ , A es el factor preexponencial de Arrhenius, R es la constante de los gases ideales en  $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$  y T es la temperatura en K.



**Figura 31.** Ecuación de Arrhenius para el acero API X60 expuesto en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ICs.

El comportamiento del proceso de inhibición de los PLIs bajo la ecuación de Arrhenius se visualiza en la [Figura 31](#). La  $E_a$  y el factor preexponencial ( $A$ ) fueron obtenidos a partir de las pendientes  $-E_a/R$  y la ordenada al origen  $\ln A$ , respectivamente. Los valores de  $E_a$  y  $A$  se reportaron en la [Tabla 15](#), observándose que para la  $E_a$  aumentaron de 61.69 a 102.77 kJmol<sup>-1</sup> en presencia de los PLIs con respecto al medio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> únicamente. De acuerdo con la literatura, mayores valores de la  $E_a$  en solución inhibida, generalmente, son consistentes con un proceso de fisiorción; mientras que, valores menores o sin cambios de la  $E_a$ , sugieren transferencia de carga desde el inhibidor a la superficie metálica para formar enlaces covalentes coordinados [120].

Las  $E_a$  obtenidas sugieren que los PLIs adsorbidos en una fracción  $\theta$  de la superficie metálica crearon una barrera física a la transferencia de carga y masa [51], propiciándose que la  $E_a$  de la disolución del metal aumente mediante la formación de una barrera de mayor energía por parte de las moléculas inhibitoras adsorbidas de R188 y APVIMs, enfatizado por el carácter electrostático de adsorción de los ICs en la superficie de acero [25,121]. Por otro lado,  $A$  es asociado a la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de IC y el medio ácido, el aumento de sus valores en presencia de los PLIs se debe al incremento de la energía cinética del sistema por efecto de la temperatura.

**Tabla 14.** Parámetros cinéticos del proceso de corrosión del acero API X60 en ausencia y presencia de los PLLs.

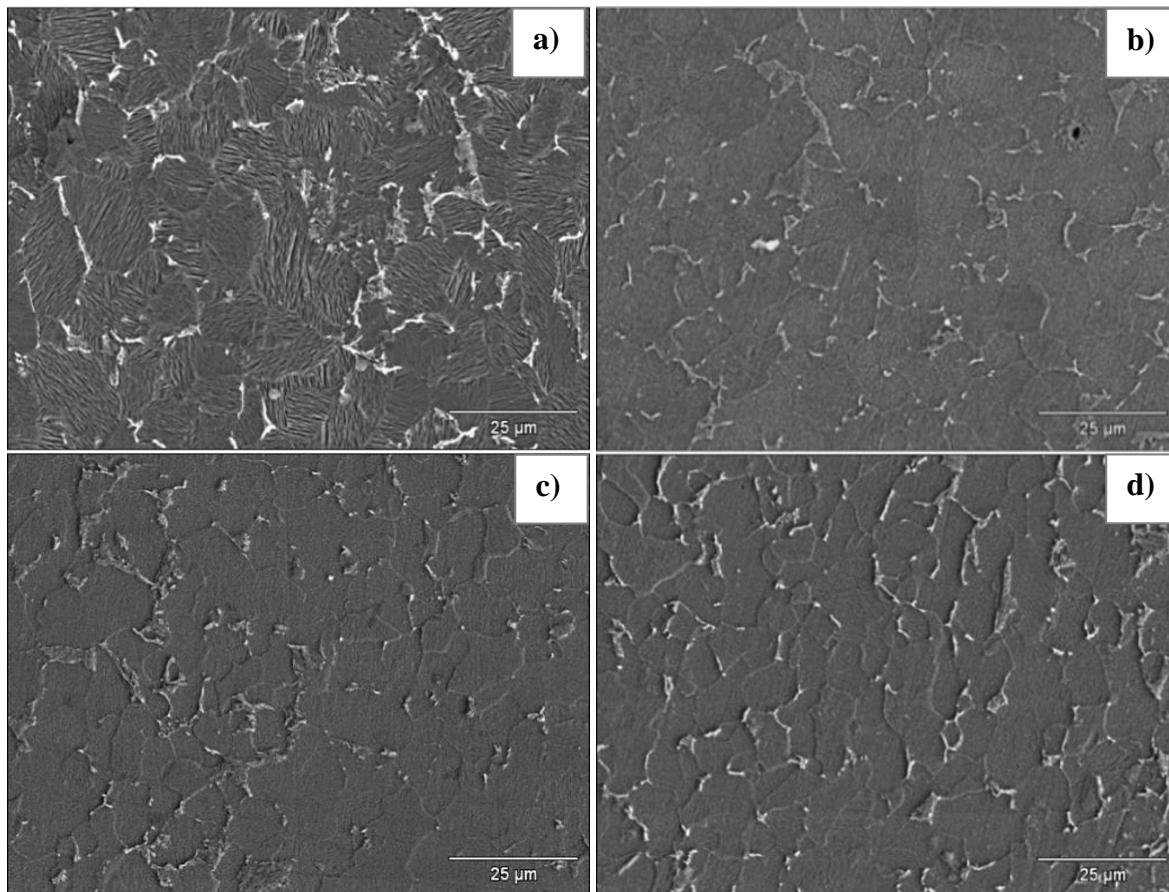
$C_{INH}$ ppm	R188		APVIM – 2		APVIM – 4	
	$E_a$ kJ mol <sup>-1</sup>	A g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	$E_a$ kJ mol <sup>-1</sup>	A g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	$E_a$ kJ mol <sup>-1</sup>	A g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
0	61.79	3.43×10 <sup>11</sup>	61.79	3.43×10 <sup>11</sup>	61.79	3.43×10 <sup>11</sup>
100	87.32	2.58×10 <sup>15</sup>	94.37	4.93×10 <sup>16</sup>	94.38	4.69×10 <sup>16</sup>
125	84.97	9.71×10 <sup>14</sup>	93.63	3.49×10 <sup>16</sup>	97.66	1.53×10 <sup>17</sup>
150	78.62	8.40×10 <sup>13</sup>	94.82	4.93×10 <sup>16</sup>	98.69	2.14×10 <sup>17</sup>
175	81.00	1.85×10 <sup>14</sup>	98.89	2.02×10 <sup>17</sup>	102.77	8.77×10 <sup>17</sup>

Es importante mencionar que, aunque se presentó un comportamiento donde se disminuyó la  $v_{corr}$  en presencia de R188 y APVIMs a partir de una fracción protegida de la superficie a una temperatura dada, ese proceso de adsorción fue debilitado conforme el aumento de  $T$  por efecto del incremento de la energía cinética de las moléculas del sistema corrosivo, trayendo consigo la desorción del IC y, en efecto, dejando más fracciones desprotegidas de la superficie, tal y como lo demostró el decaimiento de las  $EI$  de R188 y APVIMs de 298 a 328 K a una  $C_{INH}$  constante.

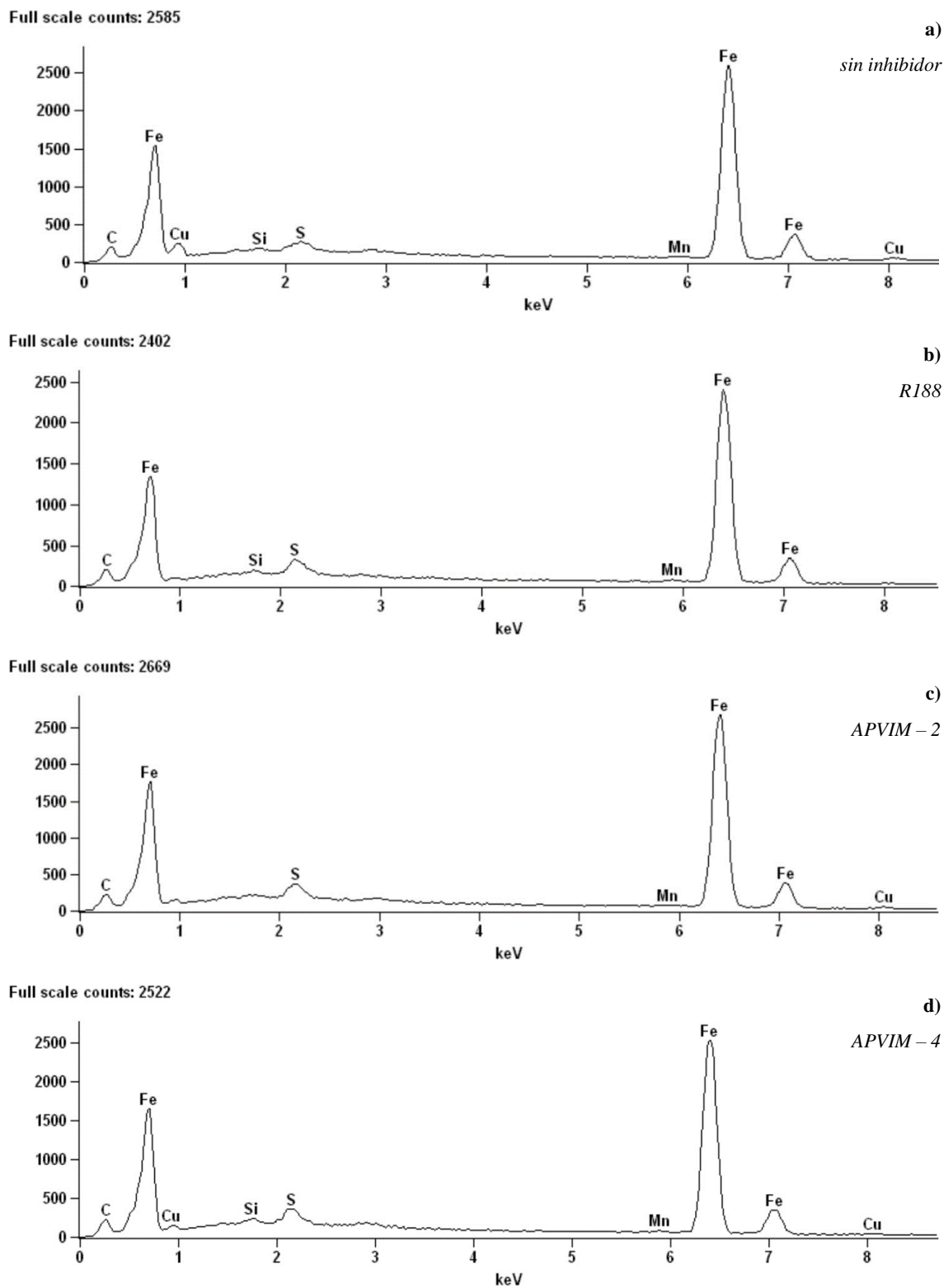
#### 4.6 Análisis superficial

##### 4.6.1 SEM – EDS

La morfología superficial del acero API X60 fue examinada a través de las técnicas SEM - EDS. Las Figuras 32 y 33 muestran las micrografías y los espectros obtenidos de las muestras de acero sometidas a inmersión en ausencia y presencia de los ICs después de 4 h. La Figura 32 (a) presenta la morfología de la superficie del acero en  $H_2SO_4$  1 M a 298 K, donde se observa la microestructura del acero API X60 y una morfología irregular atribuida al daño superficial severo de la muestra de acero por el ataque de iones corrosivos. De igual manera, se observan productos de corrosión depositados en los límites de grano, formados por la presencia de iones  $H_3O^+$  y  $SO_4^{2-}$  del medio ácido. Mientras tanto, en presencia de los ICs (Figuras 32 b – d) se obtuvo una morfología superficial con mayor homogeneidad, donde el daño estructural es notablemente menor, asimismo, una menor formación de productos de corrosión.



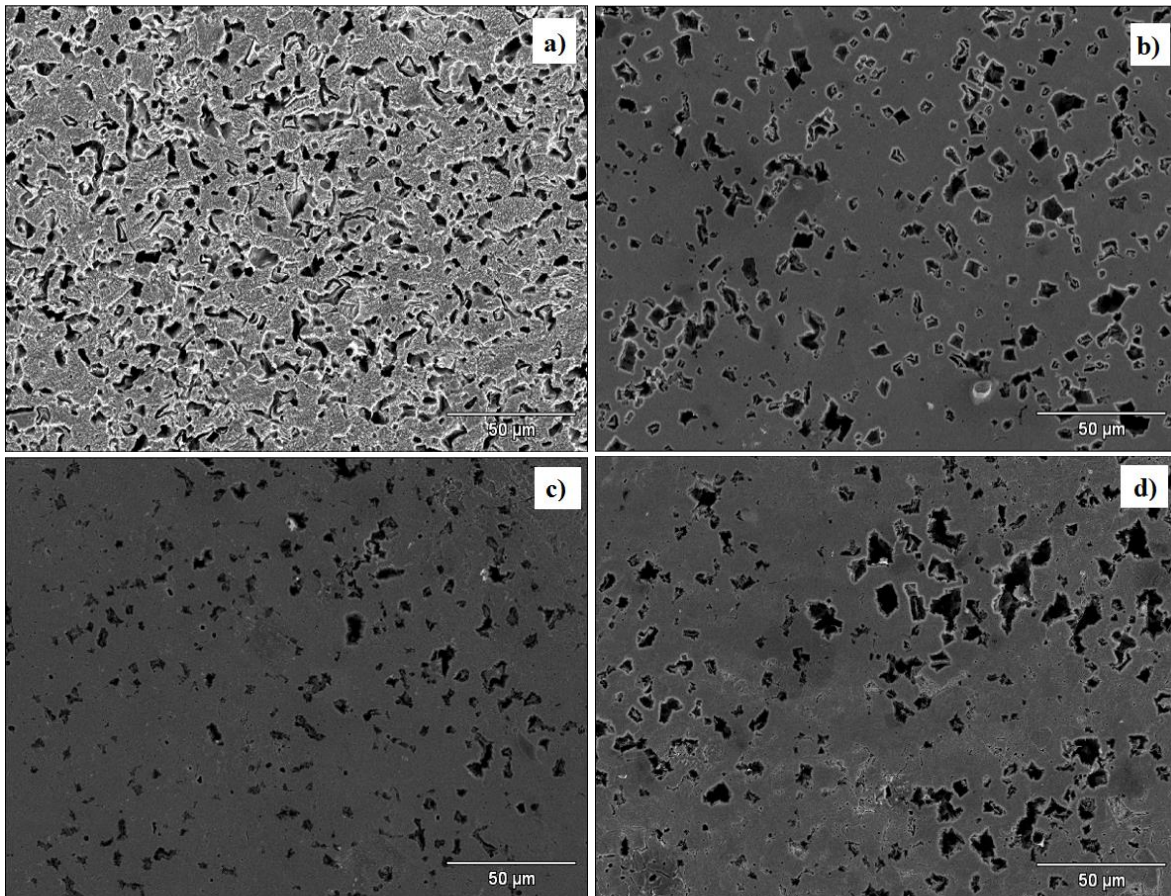
**Figura 32.** Micrografías SEM del acero API X60 después de 4 h de inmersión en  $H_2SO_4$  1 M a 298 K: a) sin inhibidor b) 175ppm R188, c) 175ppm APVIM – 2 y d) 175ppm APVIM – 4.



**Figura 33.** Espectros EDS del acero APIX60 después de 4 h de inmersión en  $H_2SO_4$  1 M a 298 K: a) sin inhibidor, b) 175ppm R188, c) 175ppm APVIM - 2 y d) 175ppm APVIM - 4.

Las micrografías SEM evidencian el efecto de inhibición de los compuestos R188, APVIM – 2 y APVIM-4, a través de la formación de una película protectora sobre la superficie del acero API X60, limitando la transferencia de especies activas hacia la superficie metálica y, con ello, reduciendo la velocidad de corrosión de la muestra de acero. Asimismo, los espectros EDS obtenidos (Figura 33) muestran la composición química cualitativa presente en la superficie del acero; se observa que existen ligeras diferencias entre sí, que pudo deberse al proceso de limpieza posterior del ataque de las muestras metálicas, donde se pudieron remover productos de corrosión formados en la superficie.

Las Figuras 34 y 35 muestran el análisis de la superficie de la muestra de acero después de su exposición a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M en ausencia y presencia de ICs a 308 K durante 4 h mediante SEM – EDS. La Figura 34(a) muestra la micrografía en blanco con evidentes daños superficiales y morfología heterogénea causados por los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , característicos del medio corrosivo y por el efecto de la temperatura.



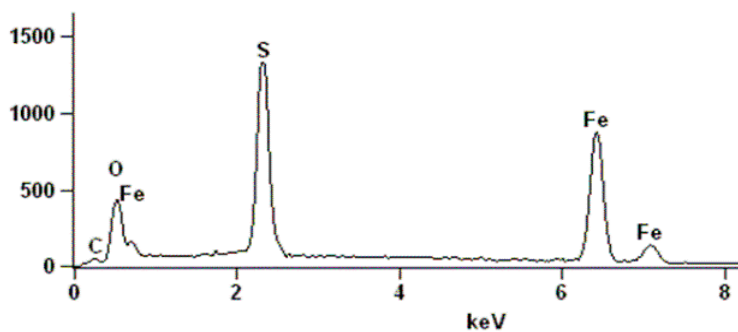
**Figura 34.** Micrografías SEM del acero API X60 después de 4 h de inmersión a 308 K: a) sin inhibidor, b) 175 ppm R-188, c) 175 ppm APVIM – 2 y d) 175 ppm APVIM – 4.

En presencia de PLIs a 175 ppm [Figura 34(b – d)], se observa una morfología menos dañada y más homogénea; incluso se pueden observar algunas fracciones superficiales protegidas del ataque

corrosivo, lo que revela una mayor resistencia a la corrosión, originada por la adsorción de una película protectora de  $\text{Cl}^-$ ; sin embargo, al igual que en la [Figura 34\(a\)](#), también hay algunas secciones que presentan corrosión localizada promovida por el ataque del medio corrosivo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Por su lado, los espectros EDS obtenidos en la [Figura 35](#), muestran la composición química semicuantitativa presente en la superficie del acero API X60 en ausencia y presencia de los PLIs a 308 K. En el Blanco se observa la intensidad de la señal de S, principalmente, lo que puede sugerir un mayor ataque del entorno corrosivo a la superficie metálica, infiriéndose la formación de productos de corrosión (sulfatos). Mientras que, en presencia de R188 y APVIMs, se disminuyó tanto la señal de S como de O, lo que sugiere una menor presencia de estos productos en las muestras metálicas y, por ende, una menor disolución del acero.

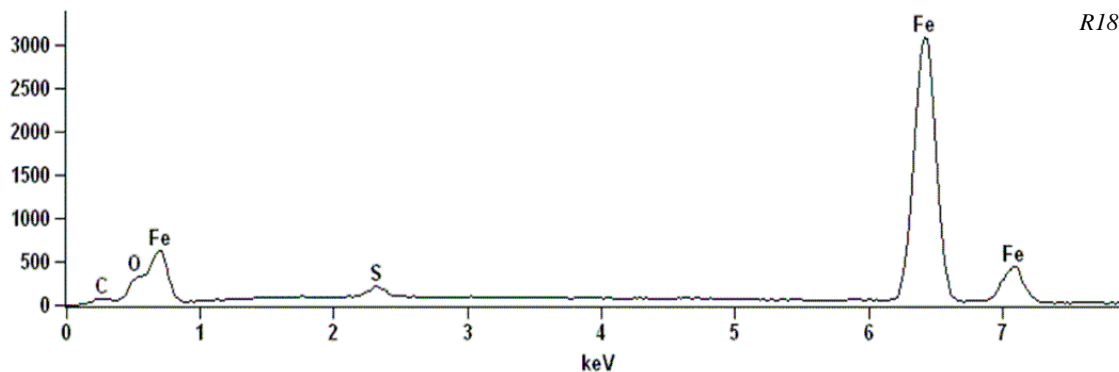
Full scale counts: 1325



a)

*sin inhibidor*

Full scale counts: 3075

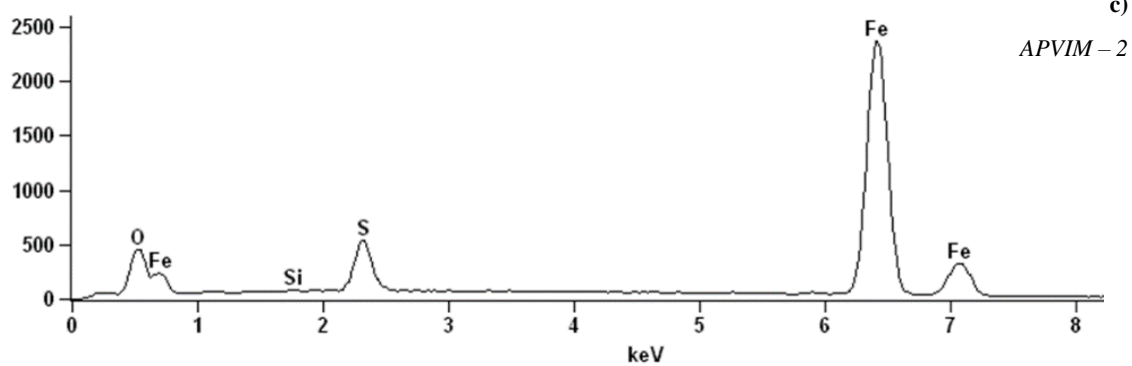


b)

*R188*

**Figura 35.** Espectros EDS del acero API X60 después de 4 h de inmersión en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 308 K: a) sin inhibidor, b) 175 ppm R188, c) 175 ppm APVIM – 2 y d) 175 ppm APVIM – 4.

Full scale counts: 2360



Full scale counts: 2880

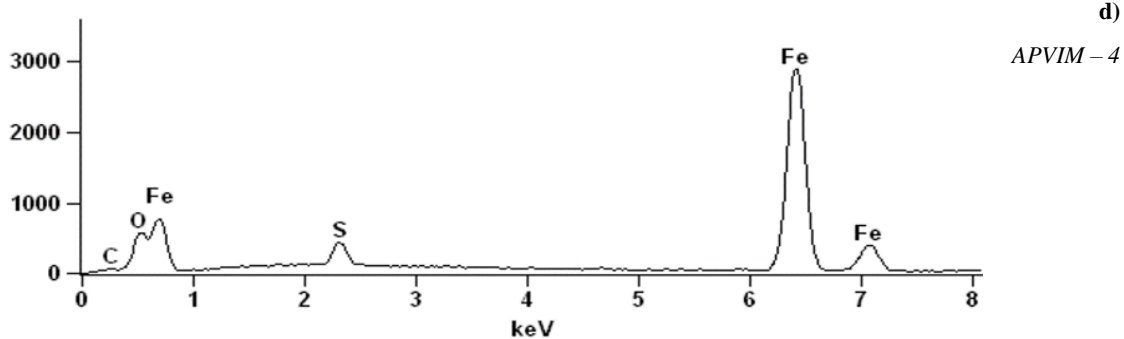
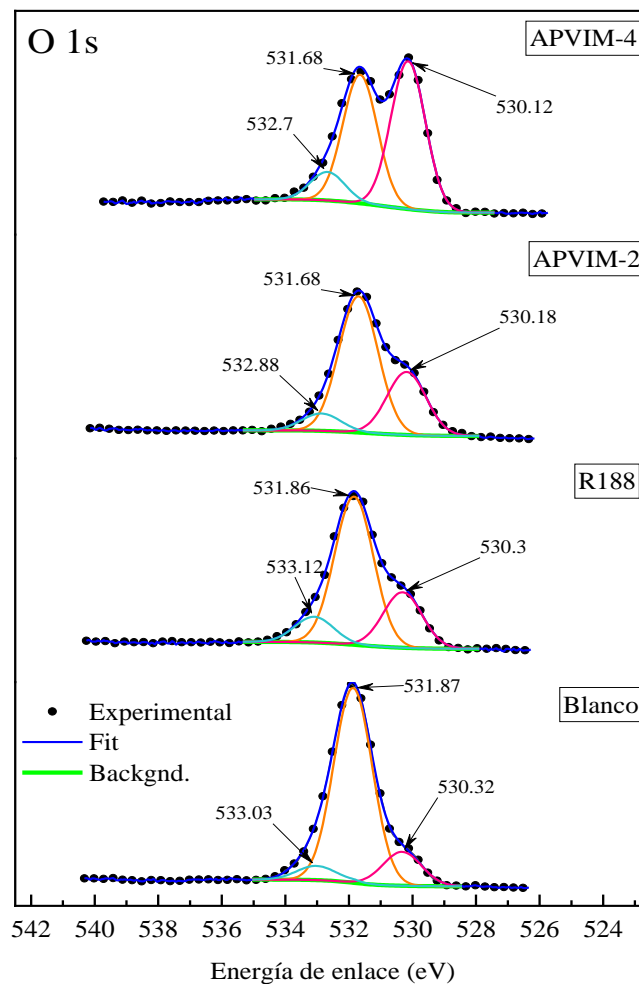


Figura 35. Espectros EDS del acero APIX60 después de 4 h de inmersión en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a 308 K: a) sin inhibidor, b) 175ppm R188, c) 175ppm APVIM - 2 y d) 175ppm APVIM - 4 (continuación).

## 4.6.2 XPS

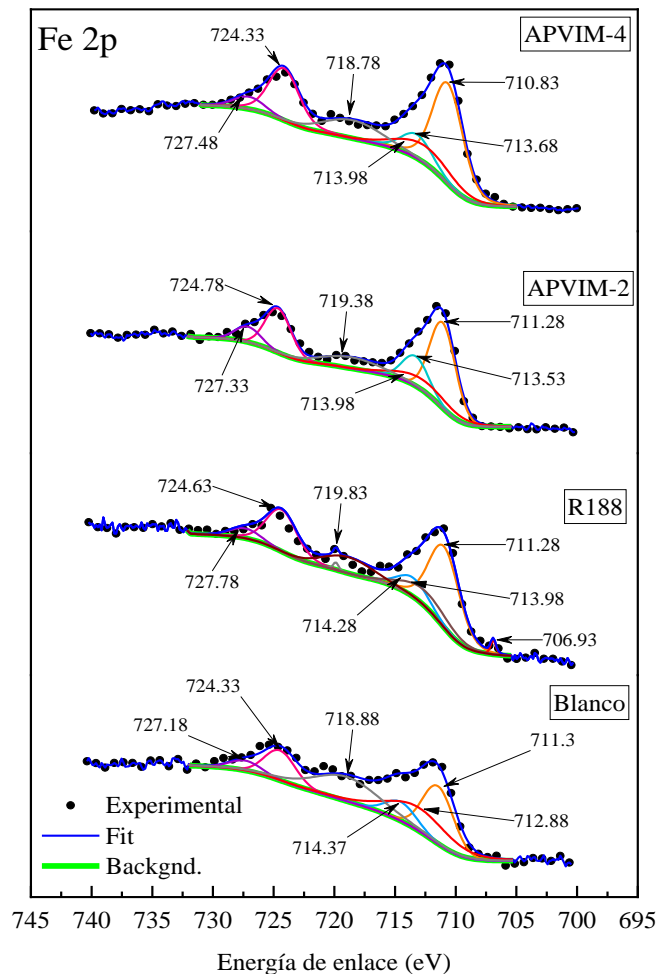
Los espectros obtenidos por XPS muestran la composición química y el porcentaje atómico de la superficie de acero API 5L X60 expuesta a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M en ausencia y presencia de 175 ppm de PLIs a 298 K y 4 h de inmersión. Se detectaron los elementos Fe y O, que indican la formación de productos de corrosión como óxidos de hierro y oxihidróxidos; las señales de S sugieren la formación de sulfatos de hierro. Las señales de N y C confirman la adsorción de los ICs. El porcentaje atómico de O también se atribuye a los grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) presentes en las moléculas de PLI. Los espectros elementales de alta resolución de O 1s, Fe 2p, N 1s y C 1s se muestran en las Figuras 36 – 39.



**Figura 36.** Espectros XPS O 1s de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.

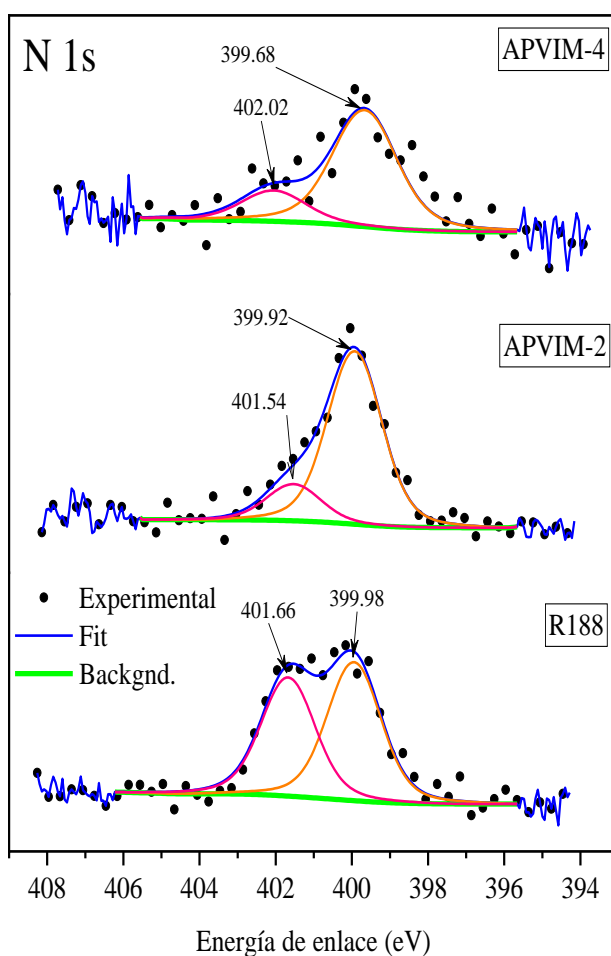
En el espectro de O 1s (Figura 36), se observan los siguientes picos característicos: 530.2, 531.8 y 532.9 eV. Estos picos están relacionados con los óxidos, los óxidos de hierro hidratados y los sulfatos de hierro, respectivamente; estos productos de corrosión depositados en la superficie del metal se produjeron debido a su interacción con los iones  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  [122–125]. La señal a 532.9 eV también sugiere la presencia de enlaces  $\text{C}=\text{O}$  [74].

En la [Figura 37](#) se muestran los picos localizados de Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub>. Las señales de Fe 2p<sub>3/2</sub> fueron las siguientes: el pico a 711.2 eV caracteriza al Fe<sup>2+</sup> (por ejemplo, FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O); las señales de 713.5 y 714.2 eV corresponden al pico satélite de los compuestos férricos Fe<sup>3+</sup> (por ejemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeOOH) [122–124]. Las señales de Fe 2p<sub>1/2</sub>, que son dobletes de Fe 2p<sub>3/2</sub>, se localizaron a 719.2, 724.5 y 727.4 eV. Las energías de enlace de ~714 y ~727 y el pico satélite de Fe<sup>3+</sup> a ~719 eV confirman la presencia de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [126,127]. Por el contrario, las energías de ~710 y ~724 confirman la oxidación de la muestra de acero, promoviendo la disolución del Fe. En cuanto a la película de productos de corrosión depositada en la superficie del metal, se debió al ataque de iones de sulfato, moléculas de agua y oxígeno debido a un efecto de post-inmersión, lo que fue confirmado por los espectros de O 1s y Fe 2p [73].



**Figura 37.** Espectros XPS Fe 2p de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.

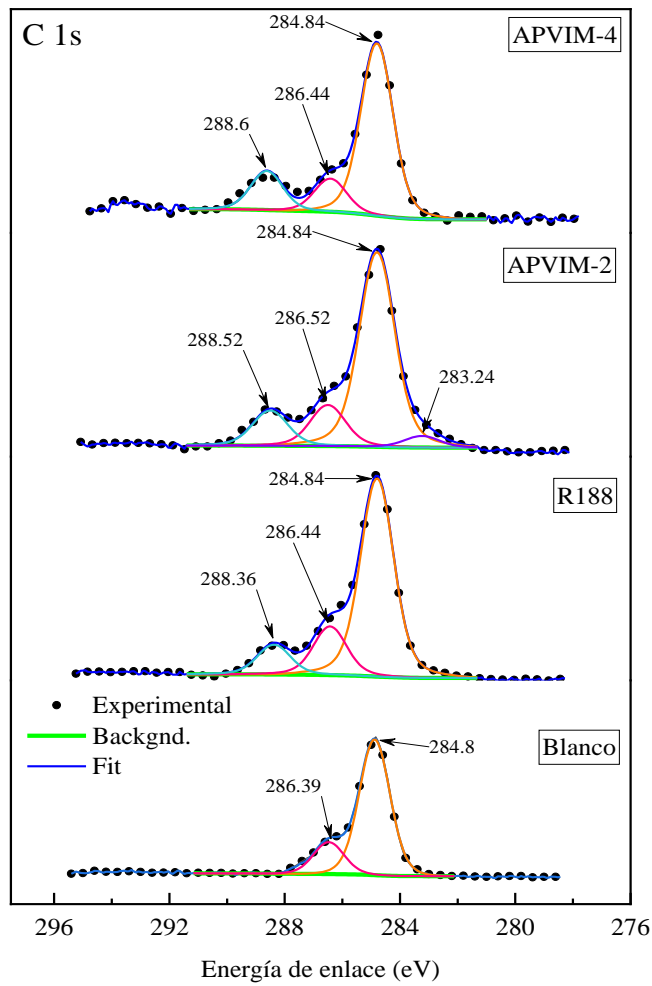
El espectro N 1s de la muestra evaluada en presencia de PLIs (Figura 38) revela la presencia de la especie  $>C=NH^+$  en 401.6 – 402.0 eV. Estos picos se atribuyen a la presencia del anillo de imidazolio de los PLIs [74,124,128]. El enlace N–H y/o N–Fe detectado a 399.9 eV [118,125,129–132] está asociado a la presencia del grupo amida de los monómeros en los tres PLIs y/o al enlace de coordinación N–Fe, respectivamente.



**Figura 38.** Espectros XPS N 1s de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.

En la Figura 39 se observan las señales de C 1s características de la muestra. El pico a 284.8 eV está relacionado con el carbono adventicio [133] y es característico de los enlaces C–C/C–H/C=C [122], mientras que la señal a 286.4 eV está asociada a los enlaces C–O/C–N/C=N [99,123,124,129]. Los enlaces C=O se detectaron con la señal a 288.5 eV [99,134]. Los enlaces C anteriores están relacionados con la parte monomérica y el esqueleto polimérico de los PLIs. Basándose en las señales localizadas en los espectros de N 1s y C 1s, se puede afirmar que la presencia de átomos de C y N en la superficie del metal está relacionada con los enlaces presentes en el anillo de imidazolio, el grupo

amida y/o el imidazolato de los ICs R188, APVIM-2 y APVIM-4, donde se sugiere que su proceso de adsorción se produjo principalmente a partir de los heteroátomos de N.

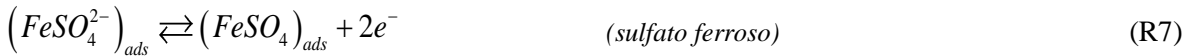


**Figura 39.** Espectros XPS C 1s de alta resolución del acero API X60 en presencia de ICs a 298 K y 4h de inmersión.

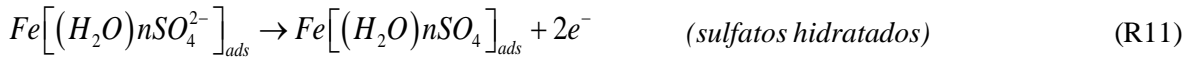
#### 4.7 Mecanismos de corrosión e inhibición

El mecanismo de inhibición de los PLIs evaluados en la superficie del acero API X60 se basa en el fenómeno de adsorción y se ve afectado por la carga en la superficie metálica, la estructura química y distribución de la carga del IC, así como el tipo de interacción metal – IC [135].

El mecanismo de corrosión del acero API X60 inicia con la disolución anódica del hierro (R5), cuando la superficie metálica es atacada por iones y/o moléculas del entorno corrosivo de  $H_2SO_4$ , originando iones  $Fe^{2+}$ . El ion  $SO_4^{2-}$  cargado negativamente se adsorbió fácilmente en los sitios anódicos de la superficie metálica cargada positivamente [136], favoreciendo la formación de productos de corrosión de sulfatos de hierro (R6 – R8).



También se promovió la formación de sulfatos de hierro hidratados como rozenita y melanterita (R9 – R11) [72]; de igual manera, se pudieron generar oxihidróxidos de hierro (R12 – R14) como akagenita, lepidocrocita y/o goethita. No se descarta la posible formación de otros compuestos férricos como magnetita y/o hematita derivado del ataque por  $O_2$  (R15 – R16) [19].



La propiedad anticorrosiva de los PLIs es el resultado del efecto ejercido por el catión y el anión sobre el proceso general de corrosión. No obstante, los  $\Delta E_{corr}$  con preferencia anódica obtenidos a 298 K, indican que la superficie del metal pudo ser inhibida a través de un intermediario cargado negativamente, como imidazolatos  $[Im^-]$  (R17) o aniones bromuro  $[Br^-]$  y  $SO_4^{2-}$  presentes en la solución ácida – IC [107], para ocupar los sitios activos de la superficie metálica y retardar sus reacciones óxido – reducción. Esto último sugiere que el inhibidor puede ser adsorbido físicamente por atracción

coulómbica entre las moléculas de PLI y la superficie del acero [137]. Se infiere que el anión  $[Im^-]$ , como la mayoría de los aniones orgánicos, ocupa un mayor espacio geométrico en comparación con el ion  $[Br^-]$ , lo que favorece una mayor protección superficial, especialmente a sus sitios anódicos.



En cambio, los iones de hidronio ( $H_3O^+$ ), formados durante R18 y R19, son atraídos hacia la zona catódica [138], donde ocurre su reducción y la formación de hidrógeno molecular (R20 y R21); los electrones liberados se utilizan en las reacciones anódicas [47]:



Dado que los PLIs poseen  $[Im^+]$ , se adsorben en los sitios catódicos mediante la unidad de alquilimidazolio donde, además de poseer electrones  $\pi$  en su anillo aromático de imidazolio, presentan mayor tamaño y densidad electrónica con respecto a los iones  $H_3O^+$ , así promoviendo una competencia entre ellos. La adsorción de los ICs en los sitios catódicos se favorece por fuerzas de Van der Waals, lo que permite formar una barrera que impida el ataque de los iones corrosivos [139]. La fisisorción es el principal proceso de adsorción que ocurre (R22); sin embargo, según los resultados obtenidos de  $\Delta G^\circ_{ads}$ , también se puede presentar quimisorción con la posible formación de enlaces químicos hierro – PLI (R23).



La Figura 40 ilustra que las moléculas de PLI [●] funcionan como una barrera física y película protectora, que limita la difusión de moléculas de agua e iones agresivos [●] a través de la interfase metal – solución [140–142], protegiendo la superficie metálica a partir de la formación de una película de PLI. Comparando los resultados obtenidos en las técnicas electroquímicas de los PLIs APVIM – 4 y R188, se puede concluir que el APVIM – 4 presentó un mejor comportamiento anticorrosivo con respecto al R188 a la temperatura de 298 K, ya que la estructura lineal del primero pudo facilitar un mejor proceso de adsorción que el segundo PLI, el cual es un polímero reticulado con puentes de metileno de la bisacrilamida que están unidos a las cadenas poliméricas. En el caso de APVIM – 2, obtuvo una *EI* ligeramente inferior con respecto a APVIM – 4, pudiendo atribuirse a que la cadena alquílica etil presente en el bloque polimérico vinilimidazolio pudo afectar su capacidad de bloquear moléculas de agua en la superficie metálica.

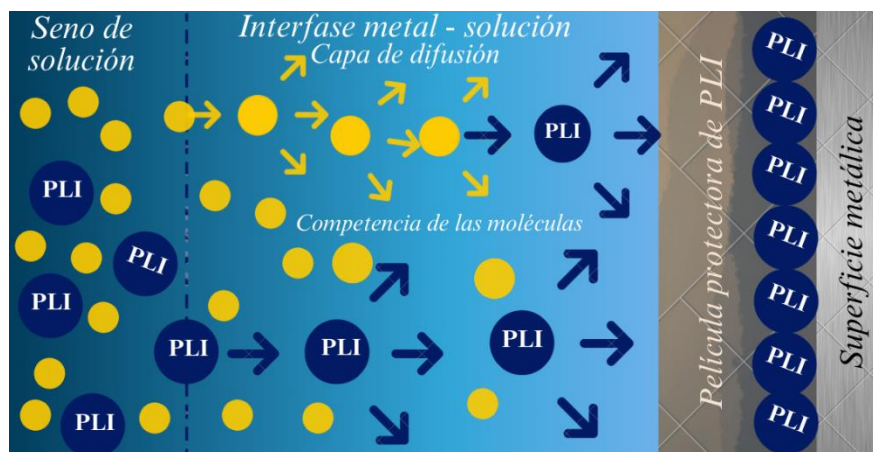


Figura 40. Interacción del medio ácido con PLI y la superficie del acero.

En cambio, la cadena polimérica reticulada del R188 pudo dificultar su adecuada distribución en la superficie del metal, incluso con la presencia del anión imidazolato que posee electrones  $\pi$  y puede formar enlaces químicos con el hierro. Sin embargo, la cadena lineal del APVIM – 4 pudo promover una adsorción más ordenada en la superficie del acero API X60 a 298 K. Los resultados de APVIM – 2 y APVIM – 4, sugieren que el efecto anión – catión de ambos presentaron propiedades muy similares. La Figura 41 muestra que el mecanismo de inhibición ejercido por las estructuras poliméricas de los PLIs se produjo a partir del proceso de adsorción de uno o más centros de adsorción presente en su molécula, promovido por interacción electrostática y limitado por la difusión. En primer lugar, las moléculas de IC se difundieron desde el seno de la solución hacia la interfase de la superficie metálica bajo un gradiente de  $C_{INH}$ .

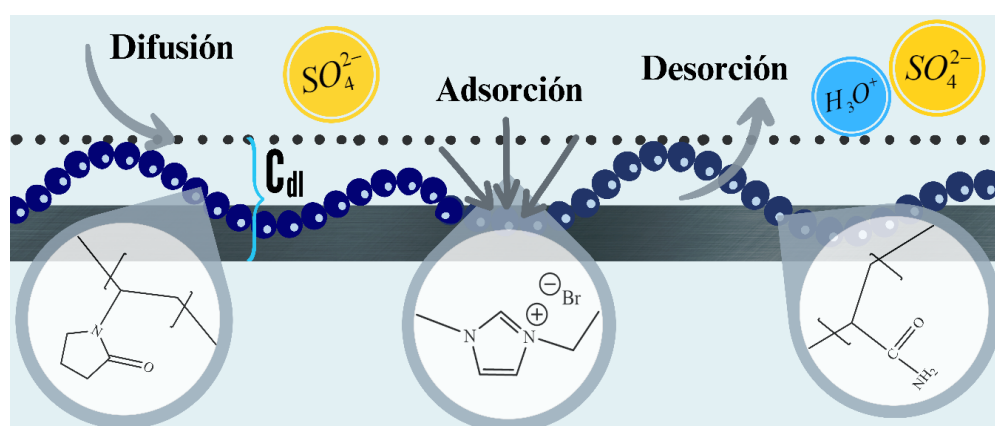


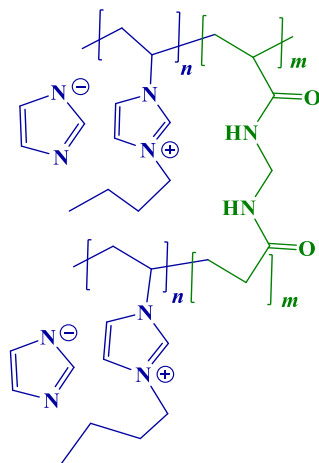
Figura 41. Mecanismo general de inhibición de los PLIs sobre el acero API X60 en  $H_2SO_4$ .

Posteriormente, las unidades poliméricas de acrilamida, vinilpirrolidona y vinilalquilimidazolio se adsorbieron al sustrato metálico mediante atracción electrostática, anclándose y formando segmentos adheridos en la superficie metálica con colas (esqueleto polimérico) que sobresalen hacia el seno de la solución. La atracción electrostática condujo a la reorganización espacial del esqueleto polimérico de los

PLIs, debido al mayor contacto con el acero API X60 y a una configuración más extendida y paralela a la superficie del metal [143]. De acuerdo con el modelo de isoterma de Langmuir, se formó una monocapa de IC en  $C_{dl}$  a las temperaturas de 298, 308 y 318 K, a través de los átomos de N y O principalmente.

Aun cuando los PLIs R188, APVIMs y CAPVIMs lograron fracciones cubiertas en la superficie metálica a través de sus diferentes bloques, también experimentaron un proceso desorción. Por ejemplo, en el caso del grupo CAPVIMs, se infiere que los bloques no iónicos como vinilcaprolactama y/o acrilamida fueron las partes de la molécula que experimentaron una transición de adsorción – desorción más rápida ante una superficie activa por el ataque del electrolito, propiciando una mayor transferencia de electrones en comparación con R188 y APVIMs. Lo que propició no sólo una superficie más atacada, sino un proceso de inhibición menos eficiente. Esto sugiere que la etapa de adsorción de los PLIs CAPVIMs fue favorecido por los bloques iónicos como bromuro de alquilimidazolio o acrilato de sodio (CAPVIM – 2), así como la presencia del grupo hidroxi (CAPVIM – 3).

Con base en los resultados electroquímicos, la desorción fue la etapa dominante del mecanismo de inhibición de los PLIs R188 y APVIMs cuando incrementó la temperatura del sistema. El aumento de la temperatura propició una mayor velocidad de difusión de los PLIs, pero con una etapa de adsorción más inestable. En comparación con APVIMs, se observó que R188 mantuvo un proceso de inhibición más “largo”, tal y como lo confirmaron los resultados obtenidos de EIS.



**Figura 42.** Conformación lineal (color azul) y entrecruzada (color verde) del PLI R188.

Este compartimiento es atribuido a su estructura química (Figura 42) que pudo proveer una mayor área superficial, que consiste en la combinación de una conformación lineal y entrecruzada de los bloques poliméricos de imidazolato de imidazolio y metilendiacrilamida, respectivamente.

## Conclusiones

A través de la evaluación de los PLIs como ICs del acero API X60 en  $H_2SO_4$  1 M, mediante pruebas electroquímicas de PDP, LPR y EIS, pérdida de masa y análisis superficial SEM – EDS y XPS, se llegaron a las siguientes conclusiones.

De manera general, la adición de los poli(líquidos iónicos) al medio de  $H_2SO_4$  1 M disminuyó la densidad de corriente de la superficie metálica y, en consecuencia, incrementó su resistencia a la polarización por efecto de la adsorción de las moléculas de los poli(líquidos iónicos) sobre la superficie del acero, obteniéndose mejores resultados en presencia de mayor concentración de IC y disminuyendo su efecto con el incremento de la temperatura del sistema ácido – PLI.

Con base en los resultados obtenidos a 298 K, los inhibidores de corrosión evaluados electroquímicamente presentaron comportamiento tipo mixto con preferencia anódica, bajo la siguiente tendencia de eficiencia de inhibición:  $APVIM - 4 > APVIM - 2 > R188$  y  $CAPVIM - 3 \approx CAPVIM - 2 > CAPVIM - 1$ . La familia APVIMs fue la más eficiente, alcanzando una eficiencia de inhibición máxima del 85% a 175 ppm, pudiendo atribuirse a la presencia del bloque polimérico de bromuro de vinilaquilimidazolio, principalmente. En contraste, la familia de inhibidores CAPVIMs obtuvieron las eficiencias de inhibición más bajas, alcanzando como máximo 68% a 100 ppm, ocasionado por un proceso de desorción más predominante y una débil contribución del grupo funcional amida presente en su estructura polimérica. La espectroscopía de impedancia electroquímica reforzó la idea del efecto inhibidor de los poli(líquido iónicos), cuando la interfase metal – solución presentó una mayor resistencia a la transferencia de carga con la adición de los inhibidores al sistema ácido, por acción de especies adsorbidas de R188, APVIMs o CAPVIMs en la superficie del acero.

Los análisis electroquímicos y gravimétricos de los PLIs R188 y APVIMs de 298 a 328 K exhibieron que la superficie del acero presentó fracciones protegidas aún con el aumento de la temperatura, obteniendo la siguiente tendencia de  $EI$  a 175 ppm:  $R188 > APVIM - 4 > APVIM - 2$ , siendo R188 el inhibidor de corrosión más estable con  $EI$  máximas de 59 a 75%. No obstante, el proceso de inhibición de la corrosión del acero se vio interrumpido por la desorción de los PLIs, lo que provocó que sus eficiencias descendieran por efecto de la temperatura. El comportamiento electroquímico de los PLIs evaluados a 308, 318 y 328 K fue de IC tipo mixto, mostrando desplazamientos de potencial con preferencia catódica.

El proceso de adsorción de los inhibidores obedeció a los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich, cuyo parámetro termodinámico de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  fue asociado a procesos de fisorción y quimisorción, donde, según lo obtenido en los parámetros  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  y  $E_a$ , el primero predominó debido

a la influencia de la temperatura en el proceso de inhibición de R188 y APVIMs. Los valores de  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  indicaron que el proceso de adsorción de las moléculas inhibitoras de PLI fue ordenado.

Los análisis superficiales SEM – EDS en presencia de R188 y APVIMs soportan su efecto como inhibidores de corrosión en  $H_2SO_4$  1 M a 298 y 308 K, al presentar un menor daño superficial del acero API X60 en comparación con el Blanco, sustentando la formación de una película protectora de inhibidor. El proceso de adsorción de los poli(líquidos iónicos) también fue respaldada con la presencia de los enlaces característicos de R188 y APVIMs sobre la superficie metálica durante el análisis de los espectros XPS.

Basado en todos los análisis electroquímicos realizados, se sugirió un mecanismo de inhibición fundamentado en la adsorción de los bloques poliméricos, principalmente, bajo una conformación lineal sobre la superficie del acero, por atracción electrostática a través de sus heteroátomos de N y O, formando bucles y trenes de segmentos poliméricos adsorbidos de manera paralela con respecto a la superficie metálica; no descartando una posible formación de compuestos coordinados (N – Fe) a la temperatura de 298 K.

## Referencias

- [1] Z. Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, 1st ed., Elsevier, Great Britain, 2006.
- [2] E. Kamali, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, *Colloids Surf. A* 586 (2020) 124195. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124195>.
- [3] G.H. Koch, M.P. Brongers, N.G. Thompson, Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, (2002) 3–11.
- [4] N. International, Oil and Gas Production, Ind. NACE Serves (2019). <https://www.nace.org/resources/industries-nace-serves/oil-gas>.
- [5] M.A. Deyab, M.T. Zaky, M.I. Nessim, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using four imidazolium tetrafluoroborates ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 229 (2017) 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.092>.
- [6] L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *Int. J. Ind. Chem.* 4 (2013) 1–15. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-35>.
- [7] A.A. Farag, M.R. Noor El-Din, The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 64 (2012) 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.016>.
- [8] V.S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors Theory and Practice, 1st ed., Wiley, New Jersey, 2011.
- [9] N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-xometl, H. Hernández-Cocoletzi, I. V. Lijanova, J. Arriola-Morales, J.E. Castellanos-Aguila, Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution, *J. Mol. Liq.* 279 (2019) 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.126>.
- [10] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: An update, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1009–1036. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002>.
- [11] A.M. Atta, G.A. El-Mahdy, H.A. Allohedan, M.M.S. Abdullah, Poly(ionic liquid) based on modified ionic polyacrylamide for inhibition steel corrosion in acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 10389–10401.
- [12] B. Popov, Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-03070-0>.
- [13] A. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, Electrochemical Dictionary, 1st ed., Springer, Berlin, Germany, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-340-74598-3>.
- [14] S. Papavinasam, Corrosion Control in the Oil and Gas Industry, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04629-X>.
- [15] S. Feliu, M. Andrade, Corrosión y protección metálica, 1st ed., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 1991.
- [16] G. Palanisamy, Corrosion Inhibitors, in: A. Singh (Ed.), Corros. Inhib., 1st ed., IntechOpen, India, 2019: pp. 1–24. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80542>.
- [17] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, J.R. Vargas-García, I. V. Lijanova, Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.153>.
- [18] A.H. Al-Moubaraki, A.A. Ganash, S.D. Al-Malwi, Investigation of the Corrosion Behavior of Mild Steel/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Systems, *Mor. J. Chem.* 8 (2020) 264–279. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.012>.
- [19] G. Gómez-Sánchez, N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, J. Arriola-Morales, N. Nava, O. Olivares-Xometl, I. V. Lijanova, G. Corro, Electrochemical, Surface and 1018-steel Corrosion Product

- Characterization in Sulfuric Acid with New Imidazole-Derived Inhibitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 9255–9272. <https://doi.org/10.20964/2019.09.65>.
- [20] A.A. Khadom, B.M. Abod, Mathematical model for galvanic corrosion of steel – copper couple in petroleum waste water in presence of friendly corrosion inhibitor, *J. Appl. Res. Technol.* 15 (2017) 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.10.004>.
- [21] L.A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, A. Corona, Los inhibidores de corrosión, *Rev. Metal.* 39 (2003) 140–158.
- [22] V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*, 1st ed., John Wiley & Sons, West Sussex, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470024546>.
- [23] F.C. Gómez, D.J. Alcaraz, *Manual básico de corrosión para ingenieros*, 1st ed., Universidad de Murcia, Murcia, España, 2004.
- [24] M. Gobara, A. Saleh, I. Naeem, Synthesis, characterization and application of acrylate-based poly ionic liquid for corrosion protection of C1020 steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Res. Express* 7 (2019) 1–18. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6000>.
- [25] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.028>.
- [26] C. Montaña, J. Montaña, Advances in the Adsorption Capacity, Rupture Time and Saturation Curve of Natural Zeolites, in: *Heavy Met. - Recent Adv.*, IntechOpen, Rijeka, 2023: pp. 1–12. <https://doi.org/10.5772/intechopen.110008>.
- [27] P.R. Roberge, M.E. Brown, P.K. Gallagher, *Corrosion Engineering Principles and Practice*, 1st ed., McGraw Hill, New York, 2008. <https://doi.org/10.1036/0071482431>.
- [28] C. Verma, M.A. Quraishi, A. Alfantazi, K.Y. Rhee, Biodegradable synthetic polymers in sustainable corrosion protection: Present and future scenarios, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.04.005>.
- [29] V.S. Saji, S.A. Umoren, *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*, 1st ed., Wiley-VCH, India, 2020. <https://doi.org/10.1002/9783527822140>.
- [30] S.A. Umoren, I.B. Obot, Polyvinylpyrrolidone and Polyacrylamide as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Surf. Rev. Lett.* 15 (2008) 277–286. <https://doi.org/10.1142/S0218625X08011366>.
- [31] K.S. Khairou, A. El-Sayed, Inhibition Effect of Some Polymers on the Corrosion of Cadmium in a Hydrochloric Acid Solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 866–871. <https://doi.org/10.1002/app.11663>.
- [32] Q. Sheng, K.C. Da Silveira, W. Tian, C. Fong, N. Maeda, R. Gubner, C.D. Wood, Simultaneous Hydrate and Corrosion Inhibition with Modified Poly(vinyl caprolactam) Polymers, *Energy and Fuels* 31 (2017) 6724–6731. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00525>.
- [33] J. Wang, D. Liu, S. Cao, S. Pan, H. Luo, T. Wang, H. Ding, B.B. Mamba, J. Gui, Inhibition effect of monomeric/polymerized imidazole zwitterions as corrosion inhibitors for carbon steel in acid medium, *J. Mol. Liq.* 312 (2020) 113436. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113436>.
- [34] N.A. Odewunmi, M.M. Solomon, S.A. Umoren, S.A. Ali, Comparative studies of the corrosion inhibition efficacy of a dicationic monomer and its polymer against API X60 steel corrosion in simulated acidizing fluid under static and hydrodynamic conditions, *ACS Omega* 5 (2020) 27057–27071. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02345>.
- [35] K. Alaoui, Y. El Kacimi, M. Galai, R. Tourir, K. Dahmani, A. Harfi, M. Ebn Touhami, Anti-corrosive properties of polyvinyl-alcohol for carbon steel in hydrochloric acid media: Electrochemical and thermodynamic investigation, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 2389–2403.
- [36] D.S. Chauhan, V. Srivastava, P.G. Joshi, M.A. Quraishi, PEG cross-linked Chitosan: a biomacromolecule as corrosion inhibitor for sugar industry, *Int. J. Ind. Chem.* 9 (2018) 363–377.

- <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0165-0>.
- [37] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, C. Subramanian, Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.054>.
- [38] C. B.P, P. Rao, Carbohydrate biopolymer for corrosion control of 6061 Al-alloy and 6061Aluminum-15%(v) SiC(P) composite—Green approach, *Carbohydr. Polym.* 168 (2017) 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.098>.
- [39] A.H. Yasir, A.S. Khalaf, M.N. Khalaf, Preparation and Characterization of Oligomer from Recycled PET and Evaluated as a Corrosion Inhibitor for C-Steel Material in 0.1 M HCl, *Open J. Org. Polym. Mater.* 07 (2017) 1–15. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2017.71001>.
- [40] S. Kumar, H. Vashisht, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, H. Verma, M. Goyal, G. Singh, E.E. Ebenso, Polyurethane based triblock copolymers as corrosion inhibitors for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 441–456. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03928>.
- [41] S. Kumar, H. Vashisht, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, H. Verma, G. Singh, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on inhibition of mild steel corrosion by some synthesized polyurethane tri-block co-polymers, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–18. <https://doi.org/10.1038/srep30937>.
- [42] B. Kirchner, *Ionic Liquids*, 1st ed., Springer, New York, USA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-01780-3>.
- [43] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>.
- [44] A.S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s, *Electrochim. Acta* 175 (2015) 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.038>.
- [45] W. Qian, J. Texter, F. Yan, *Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications*, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1124–1159. <https://doi.org/10.1039/C6CS00620E>.
- [46] J. Yuan, M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1469–1482. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.043>.
- [47] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic Liquids as Green Corrosion Inhibitors for Industrial Metals and Alloys, *J. Mol. Liq.* 233 (2017) 403–414. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70421>.
- [48] A.A.J. Torriero, *Electrochemistry in Ionic Liquids Volume 1: Fundamentals*, 1st ed., Springer, Suiza, 2015. <https://doi.org/10.1007/078-3-319-13485-7>.
- [49] M. Lee, U.H. Choi, R.H. Colby, H.W. Gibson, Ion conduction in imidazolium acrylate ionic liquids and their polymers, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5814–5822. <https://doi.org/10.1021/cm101407d>.
- [50] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, 2nd ed., Jonh Wiley & Sons, New Jersey, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471762512>.
- [51] A. Rahiman, A.F. Sabirneeza, S. Sethumanickam, Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly(vinyl alcohol-cysteine) in molar HCl, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3358–S3366. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.016>.
- [52] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [53] U. Mamudu, M.S. Alnarabiji, R.C. Lim, Adsorption isotherm and molecular modeling of phytoconstituents from *Dillenia suffruticosa* leaves for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M hydrochloric acid solution, *Results in Surfaces and Interfaces* 13 (2023) 100145. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100145>.
- [54] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in

- hydrochloric acid, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1881–1887. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.025>.
- [55] K. Haruna, I.B. Obot, N.K. Ankah, A.A. Sorour, T.A. Saleh, Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment, *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 515–525. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.058>.
- [56] S.M. Elsaheed, E.S.H. El Tamany, H. Ashour, E.G. Zaki, E.A. Khamis, H.A. El Nagy, Corrosion and hydrogen evolution rate control for X-65 carbon steel based on chitosan polymeric ionic liquids: experimental and quantum chemical, *R. Soc. Od Chem. Adv.* 8 (2018) 37891–37904. <https://doi.org/10.1039/c8ra05444d>.
- [57] 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, *RSC Adv.* 5 (2015) 11697–11713. <https://doi.org/10.1039/c4ra10995c>.
- [58] E.S. H., E. Tamany, S.M. Elsaheed, H. Ashour, E.G. Zaki, H.A. El Nagy, Novel acrylamide ionic liquids as anti-corrosion for X-65 steel dissolution in acid medium: Adsorption, hydrogen evolution and mechanism, *J. Mol. Struct.* 1168 (2018) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.035>.
- [59] M.A.M. Ibrahim, M. Messali, Z. Moussa, A.Y. Alzahrani, S.N. Alamry, B. Hammouti, Corrosion inhibition of carbon steel by imidazolium and pyridinium cations ionic liquids in acidic environment, *Port. Electrochim. Acta* 29 (2011) 375–389. <https://doi.org/10.4152/pea.201106375>.
- [60] N. Subasree, J.A. Selvi, Imidazolium based ionic liquid derivatives; synthesis and evaluation of inhibitory effect on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, *Heliyon* 6 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03498>.
- [61] D. Guzmán-Lucero, O. Olivares-Xometl, R. Martínez-Palou, N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, V. Garibay-Febles, Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7129–7140. <https://doi.org/10.1021/ie1024744>.
- [62] Y. Guo, B. Xu, Y. Liu, W. Yang, X. Yin, Y. Chen, J. Le, Z. Chen, Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium, *J. Ind. Eng. Chem.* 56 (2017) 234–247. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.016>.
- [63] M. Corrales-Luna, T. Le Manh, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, E.M. Arce-Estrada, 1-Ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl media, *Corros. Sci.* 153 (2019) 85–99. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.041>.
- [64] S.K. Shukla, L.C. Murulana, E.E. Ebenso, Inhibitive effect of imidazolium based aprotic ionic liquids on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4286–4295.
- [65] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, D. Guzmán-Lucero, N. Likhanova, M. Domínguez-Aguilar, I. Lijanova, E. Arce-Estrada, The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate), *Materials (Basel)*. 7 (2014) 5711–5734. <https://doi.org/10.3390/ma7085711>.
- [66] ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1520/G0001-03R17E01>.
- [67] ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2004) 1–8. <https://doi.org/10.1520/G0031-72R04>.
- [68] O. Olivares-Xometl, E. Álvarez-Álvarez, N.V. Likhanova, I.V. Lijanova, R.E. Hernández-Ramírez, P. Arellanes-Lozada, J.L. Varela-Caselis, Synthesis and corrosion inhibition mechanism of ammonium-based ionic liquids on API 5L X60 steel in sulfuric acid solution, *J. Adhes. Sci. Technol.* 32 (2017) 1092–1113. <https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1397422>.
- [69] ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, (2011) 1–12. <https://doi.org/10.1520/G0005-94R11E01>.

- [70] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, (2014) 1–4. <https://doi.org/10.1520/G0059-97R14>.
- [71] ASTM G106-89, Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, (1999) 1–11. <https://doi.org/10.1520/G0106-89R10.2>.
- [72] N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2088–2097. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.030>.
- [73] H. Wang, M. Gao, Y. Guo, Y. Yang, R. Hu, A natural extract of tobacco rob as scale and corrosion inhibitor in artificial seawater, *Desalination* 398 (2016) 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.035>.
- [74] D. Yang, S.H. Liu, Y.P. Shao, S. Di Xu, L.L. Zhao, Q.Q. Liao, H.H. Ge, Electrochemical and XPS studies of alkyl imidazoline on the corrosion inhibition of carbon steel in citric acid solution, *Corros. Rev.* 34 (2016) 295–304. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2016-0016>.
- [75] R.S. Abdel Hameed, E.A. Ismail, A.H. Abu-Nawwas, H.I. Al-Shafey, Expired voltaren drugs as corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 2098–2109. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)04832-0](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)04832-0).
- [76] J. Zhang, L. Zhang, G. Tao, N. Chen, Inhibition Effect and Adsorption Behavior of Two Imidazolium-based Ionic Liquids on X70 Steel in Sulfuric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 8645–8656. <https://doi.org/10.20964/2018.09.17>.
- [77] M.C. Luna, T. Le, R.C. Sierra, J.V.M. Flores, L.L. Rojas, E.M.A. Estrada, Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor, *J. Mol. Liq.* 289 (2019) 111106. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111106>.
- [78] M.A. Amin, K.F. Khaled, S.A. Fadel-Allah, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions - Experimental and theoretical studies, *Corros. Sci.* 52 (2010) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.055>.
- [79] X. Wang, H. Yang, F. Wang, An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029>.
- [80] I.B. Obot, A. Madhankumar, Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol, *Mater. Chem. Phys.* 177 (2016) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.027>.
- [81] H.M.A. El-Lateef, A.R. El-Sayed, H.S. Mohran, H.A.S. Shilkamy, Corrosion inhibition and adsorption behavior of phytic acid on Pb and Pb–In alloy surfaces in acidic chloride solution, *Int. J. Ind. Chem.* 10 (2019) 31–47. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0169-4>.
- [82] V. Konovalova, The effect of temperature on the corrosion rate of iron-carbon alloys, *Mater. Today Proc.* 38 (2021) 1326–1329. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.094>.
- [83] N. Dkhireche, M. Galai, M. Ouakki, M. Rbaa, E. Ech-chihbi, B. Lakhrissi, M. EbnTouhami, Electrochemical and theoretical study of newly quinoline derivatives as a corrosion inhibitors adsorption on mild steel in phosphoric acid media, *Inorg. Chem. Commun.* 121 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108222>.
- [84] L.D.L. León, M.A.V. Rodríguez, V.E.R. Cruz, F.A. Calderón, S.A.P. García, Corrosion of carbon steel in presence of hydrocarbon, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3497–3507. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6083497.pdf>.
- [85] P. Iurilli, C. Brivio, V. Wood, Detection of Lithium-Ion Cells' Degradation through Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectroscopy with Distribution of Relaxation Time, *Energy Technol.* 10 (2022) 2200547. <https://doi.org/10.1002/ente.202200547>.

- [86] J. Wang, Q.A. Huang, W. Li, J. Wang, Y. Bai, Y. Zhao, X. Li, J. Zhang, Insight into the origin of pseudo peaks decoded by the distribution of relaxation times/ differential capacity method for electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 910 (2022) 116176. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116176>.
- [87] A. Popova, A. Vasilev, T. Deligeorgiev, Evaluation of the electrochemical impedance measurement of mild steel corrosion in an acidic medium, in the presence of quaternary ammonium bromides, *Port. Electrochim. Acta* 36 (2018) 423–435. <https://doi.org/10.4152/pea.201806423>.
- [88] A. Singh, K.R. Ansari, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, H. Lgaz, I.M. Chung, Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium, *J. Colloid Interface Sci.* 560 (2020) 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.040>.
- [89] J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, L.M. Rivera-Grau, D.M. Ortega-Toledo, J.A. Ascencio-Gutierrez, L. Martinez-Gomez, Effect of the diesel, inhibitor, and CO<sub>2</sub> additions on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution, *J. Chem.* 2014 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/940579>.
- [90] P. Arellanes-Lozada, V. Díaz-Jiménez, H. Hernández-Cocoletzi, N. Nava, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, Corrosion inhibition properties of iodide ionic liquids for API 5L X52 steel in acid medium, *Corros. Sci.* 175 (2020) 108888. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108888>.
- [91] M. Meeusen, L. Zardet, A.M. Homborg, M. Lekka, F. Andreatta, L. Fedrizzi, B. Boelen, J.M.C. Mol, H. Terryn, The effect of time evolution and timing of the electrochemical data recording of corrosion inhibitor protection of hot-dip galvanized steel, *Corros. Sci.* 173 (2020) 108780. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108780>.
- [92] I.V. Branzoi, M. Iordoc, M. Codescu, Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical applications, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 167–173. <https://doi.org/10.1002/sia.2750>.
- [93] L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, S. Chen, The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium, *Mater. Chem. Phys.* 215 (2018) 229–241. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.054>.
- [94] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1072–1085. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.031>.
- [95] S. Kshama, A. Nityananda, Eco-friendly benzimidazolium based ionic liquid as a corrosion inhibitor for aluminum alloy composite in acidic media, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 426–438. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.037>.
- [96] A. Singh, Y. Lin, K.R. Ansari, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, S. Chen, W. Liu, Electrochemical and surface studies of some Porphines as corrosion inhibitor for J55 steel in sweet corrosion environment, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.129>.
- [97] V. Díaz-Jiménez, P. Arellanes-Lozada, N. V. Likhanova, O. Olivares-Xometl, E. Chigo-Anota, I. V. Lijanova, G. Gómez-Sánchez, F. Verpoort, Investigation of Sulfonium-Iodide-Based Ionic Liquids to Inhibit Corrosion of API 5L X52 Steel in Different Flow Regimes in Acid Medium, *ACS Omega* (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05192>.
- [98] F. Sun, X. Peng, X. Bai, Z. Chen, R. Xie, B. He, P. Han, EIS analysis of the electrochemical characteristics of the metal-water interface under the effect of temperature, *RSC Adv.* 12 (2022) 16979–16990. <https://doi.org/10.1039/d2ra01634f>.
- [99] M. El Azzouzi, K. Azzaoui, I. Warad, B. Hammouti, S. Shityakov, R. Sabbahi, S. Saouiabi, M.H. Youssoufi, N. Akartasse, S. Jodeh, A. Lamhamdi, A. Zarrouk, Moroccan, Mauritania, and senegalese gum Arabic variants as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl: Weight loss, electrochemical, AFM and XPS studies, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118354. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118354>.

- [100] I.A.A. Aziz, M.H. Abdulkareem, I.A. Annon, M.M. Hanoon, M.H.H. Al-Kaabi, L.M. Shaker, A.A. Alamiery, W.N.R.W. Isahak, M.S. Takriff, Weight Loss, Thermodynamics, SEM, and Electrochemical Studies on N-2-Methylbenzylidene-4-antipyrineamine as an Inhibitor for Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid, *Lubricants* 10 (2022) 23. <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS10020023>.
- [101] D. Parajuli, S. Sharma, H.B. Oli, D.S. Bohara, D.P. Bhattarai, A.P. Tiwari, A.P. Yadav, Comparative Study of Corrosion Inhibition Efficacy of Alkaloid Extract of *Artemesia vulgaris* and *Solanum tuberosum* in Mild Steel Samples in 1 M Sulphuric Acid, *Electrochem* 3 (2022) 416–433. <https://doi.org/10.3390/ELECTROCHEM3030029>.
- [102] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results, *Corros. Sci.* 81 (2014) 54–64. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2013.12.010>.
- [103] R. Haldhar, D. Prasad, A. Saxena, *Armoracia rusticana* as sustainable and eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 5230–5238. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.025>.
- [104] C. Zuriaga-Monroy, R. Oviedo-Roa, L.E. Montiel-Sánchez, A. Vega-Paz, J. Marín-Cruz, J.M. Martínez-Magadán, Theoretical Study of the Aliphatic-Chain Length's Electronic Effect on the Corrosion Inhibition Activity of Methylimidazole-Based Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3506–3516. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03884>.
- [105] J. Wang, J. Wang, H. Ming, Z. Zhang, E.H. Han, Effect of temperature on corrosion behavior of alloy 690 in high temperature hydrogenated water, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 1419–1427. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.028>.
- [106] C. Machado Fernandes, L.X. Alvarez, N. Escarpini dos Santos, A.C. Maldonado Barrios, E. Ariel Ponzio, Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, *Corros. Sci.* 149 (2019) 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.019>.
- [107] S. Papavinasam, Corrosion Inhibitors, in: R. Winston Revie (Ed.), *Uhlig's Corros. Handb.*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Ontario, 2011: pp. 1021–1032. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch71>.
- [108] A.A. Khadom, A.N. Abd, N.A. Ahmed, *Xanthium strumarium* leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 25 (2018) 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.11.002>.
- [109] G. Achary, Y.A. Naik, S.V. Kumar, T. V. Venkatesha, B.S. Sherigara, An electroactive co-polymer as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid medium, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5569–5573. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.103>.
- [110] D.K. Yadav, B. Maiti, M.A. Quraishi, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3586–3598. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.030>.
- [111] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2051-0>.
- [112] M.M. Solomon, S.A. Umoren, M.A. Quraishi, M.A. Jafar Mazumder, Corrosion inhibition of N80 steel in simulated acidizing environment by N-(2-(2-pentadecyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl) ethyl) palmitamide, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 476–487. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.032>.
- [113] S. Rani, D. Sud, Effect of temperature on adsorption-desorption behaviour of triazophos in Indian soils, *Plant, Soil Environ.* 61 (2015) 36–42. <https://doi.org/10.17221/704/2014-PSE>.
- [114] M. Damej, R. Hsissou, A. Berisha, K. Azgaou, M. Sadiku, M. Benmessaoud, N. Labjar, S. El hajjaji, New epoxy resin as a corrosion inhibitor for the protection of carbon steel C38 in 1M HCl. experimental and theoretical studies (DFT, MC, and MD), *J. Mol. Struct.* 1254 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132425>.

- [115] S.K. Shukla, E.E. Ebenso, Corrosion Inhibition, Adsorption Behavior and Thermodynamic Properties of Streptomycin on Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3277–3291.
- [116] 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, *Corros. Sci.* 80 (2014) 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.053>.
- [117] D.. Ladha, N.. Shah, Z. Ghelichkha, I.B. Obot, F. Khorrami Dehkharghani, J.Z. Yao, D.D. Macdonald, Experimental and computational evaluation of illicium verum as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium, *Mater. Corros.* (2017) 1–15. <https://doi.org/10.1002/maco.201709581>.
- [118] M. Cui, Y. Yu, Y. Zheng, Effective Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid by Dopamine-Produced Carbon Dots, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1923. <https://doi.org/10.3390/polym13121923>.
- [119] A.G. 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, (2004) 1–7. <http://www.astm.org/Standards/G102.htm>.
- [120] S.S. Shivakumar, K.N. Mohana, Corrosion Behavior and Adsorption Thermodynamics of Some Schiff Bases on Mild Steel Corrosion in Industrial Water Medium, *Int. J. Corros.* 2013 (2013) 1–13. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/543204>.
- [121] V. Saraswat, M. Yadav, Improved corrosion resistant performance of mild steel under acid environment by novel carbon dots as green corrosion inhibitor, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 627 (2021) 127172. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127172>.
- [122] O. Mohammad, A. Khamaysa, I. Selatnia, H. Lgaz, A. Sid, H. Lee, H. Zeghache, M. Benahmed, I.H. Ali, P. Mosset, Hydrazone-based green corrosion inhibitors for API grade carbon steel in HCl: Insights from electrochemical, XPS, and computational studies, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 626 (2021) 127047. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127047>.
- [123] O. Benali, M. Zebida, F. Benhiba, A. Zarrouk, U. Maschke, Carbon steel corrosion inhibition in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M medium by thiazole-based molecules: Weight loss, electrochemical, XPS and molecular modeling approaches, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 630 (2021) 127556. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127556>.
- [124] 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, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07925-y>.
- [125] E.E. El-katori, M.I. Nessim, M.A. Deyab, K. Shalabi, Electrochemical, XPS and theoretical examination on the corrosion inhibition efficacy of stainless steel via novel imidazolium ionic liquids in acidic solution, *J. Mol. Liq.* 337 (2021) 116467. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116467>.
- [126] A. Tau, R. Eko, H. Susanto, N. Hidayat, S. Sunaryono, T. Amrillah, H. Wahyu, N. Mufti, F. Mangasa, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanohybrid ferrofluids and their applications as antimicrobial and antifibrotic agents, *Heliyon* 6 (2020) e05813. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05813>.
- [127] S. Pour-ali, S. Hejazi, Tiazofurin drug as a new and non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution: Experimental and quantum chemical investigations, *J. Mol. Liq.* 354 (2022) 118886. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118886>.
- [128] X. Wang, A. Huang, D. Lin, M. Talha, Y. Lin, H. Liu, Imidazolium-Based Ionic Liquid as Efficient Corrosion Inhibitor for AA 6061 Alloy in HCl Solution, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 4672. <https://doi.org/10.3390/MA13204672>.
- [129] V. Saraswat, R. Kumari, M. Yadav, Novel carbon dots as efficient green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution: Electrochemical, gravimetric and XPS studies, *J. Phys. Chem. Solids* 160 (2022) 110341. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110341>.
- [130] P. Singh, V. Srivastava, M.A. Quraishi, Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies, *J. Mol. Liq.* 216 (2016)

- 164–173. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.12.086>.
- [131] S. Fu, S. Zhang, Q. Xiang, W. Tan, W. Li, S. Chen, L. Guo, Experimental and Theoretical Investigation of Corrosion Inhibition Effect of Multi-Active Compounds on Mild Steel in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci* 14 (2019) 6855–6873. <https://doi.org/10.20964/2019.07.77>.
- [132] M.A.M. El-Haddad, A. Bahgat Radwan, M.H. Sliem, W.M.I. Hassan, A.M. Abdullah, Highly efficient eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 5 M HCl at elevated temperatures: experimental & molecular dynamics study, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40149-w>.
- [133] D.A. López, W.H. Schreiner, S.R. Sánchez, S.N. Simison, The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers An XPS and SEM characterization, *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003) 69–85. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01218-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01218-7).
- [134] W. Luo, S. Zhang, X. Wang, F. Gao, H. Li, Ionic macromolecules based on non-halide counter anions for super prevention of copper corrosion, *J. Mol. Liq.* 349 (2022) 118156. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118156>.
- [135] F. Bentiss, M. Outirite, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, B. Hammouti, Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium by 3,6-bis (3-Pyridyl) Pyridazine, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 1699–1723. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7021699.pdf>.
- [136] R. Solmaz, M.E. Mert, G.Kardas, B. Yazici, M. Erbil, Adsorption and corrosion inhibition effect of 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution and Synergistic Effect of Iodide Ion, *Acta Phys.-Chim. Sin.* 24 (2008) 1185–1191. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60053-4](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60053-4).
- [137] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4080–4088. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.026>.
- [138] A.M. Margarella, K.A. Perrine, T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J.C. Hemminger, Dissociation of sulfuric acid in aqueous solution: Determination of the photoelectron spectral fingerprints of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in water, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 8131–8137. <https://doi.org/10.1021/jp308090k>.
- [139] M. Goyal, H. Vashisht, S. Hamed Alrefaee, R. Jain, S. Kumar, S. Kaya, L. Guo, C. Verma, Decyltriphenylphosphonium bromide containing hydrophobic alkyl-chain as a potential corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid: Theoretical and experimental studies, *J. Mol. Liq.* 336 (2021) 116166. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116166>.
- [140] T. Ohtsuka, Corrosion protection of steels by conducting polymer coating, *Int. J. Corros.* 2012 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2012/915090>.
- [141] Q. Wu, X. Jia, M. Wong, Effects of number, type and length of the alkyl-chain on the structure and property of indazole derivatives used as corrosion inhibitors, *Mater. Today Chem.* 23 (2022) 100636. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2021.100636>.
- [142] S. Mandal, M. Murmu, S. Sengupta, R. Baranwal, A. Hazra, H. Hirani, P. Banerjee, Effect of molecular chain length on the tribological properties of two diazomethine functionalised molecules as efficient surface protective lubricant additive: experimental and in silico investigation, *J. Adhes. Sci. Technol.* (2022). <https://doi.org/10.1080/01694243.2022.2026706>.
- [143] Y. Liang, F. Gao, L. Wang, S. Lin, In-situ monitoring of polyelectrolytes adsorption kinetics by electrochemical impedance spectroscopy: Application in fabricating nanofiltration membranes via layer-by-layer deposition, *J. Membr. Sci.* 619 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118747>.

*Anexos*

**Tabla A – 1.** Datos de las Isotermas de Adsorción de los PLIs a 298 y 308 K.

Temperatura	Isotermas	PLI	R <sup>2</sup>	Pendiente	Ordenada
298 K	Temkin	R – 188	0.8713	0.1235	1.7856
		APVIM – 2	0.9465	0.1858	2.2940
		APVIM – 4	0.9379	0.1388	1.9492
		CAPVIM – 1	0.6599	0.0773	0.8992
		CAPVIM – 2	0.9952	0.0992	1.1303
		CAPVIM – 3	0.9925	0.1724	1.5050
	Frumkin	R – 188	0.4563	-2.5375	11.4549
		APVIM – 2	0.1922	-0.6305	9.9187
		APVIM – 4	0.5155	-1.9523	11.2530
		CAPVIM – 1	0.3523	-4.5124	7.5440
		CAPVIM – 2	0.9875	-5.9340	9.3141
		CAPVIM – 3	0.9059	-1.6626	6.6609
	Freundlich	R – 188	0.8820	0.1916	1.3208
		APVIM – 2	0.9544	0.3077	2.2704
		APVIM – 4	0.9494	0.2062	1.4898
		CAPVIM – 1	0.6820	0.1599	0.1271
		CAPVIM – 2	0.9905	0.1760	0.4275
		CAPVIM – 3	0.9913	0.3314	1.2242
	Flory – Huggins	R – 188	0.7844	1.8216	10.6946
		APVIM – 2	0.8665	1.1921	9.7222
		APVIM – 4	0.8668	1.5410	10.5644
		CAPVIM – 1	0.5127	3.2050	6.8329
		CAPVIM – 2	0.9960	3.5627	8.1145
		CAPVIM – 3	0.9746	1.7484	6.3586
308 K	Temkin	R – 188	0.9597	0.1733	2.1512
		APVIM – 2	0.9796	0.1989	2.2740
		APVIM – 4	0.9043	0.1796	2.1623
	Frumkin	R – 188	0.3814	-0.9723	9.9125
		APVIM – 2	0.4760	-0.7352	9.2647
		APVIM – 4	0.1506	-0.7171	9.5266
	Freundlich	R – 188	0.9678	0.2592	1.8137
		APVIM – 2	0.9869	0.3336	2.2935
		APVIM – 4	0.9168	0.2868	1.9834
	Flory – Huggins	R – 188	0.9069	1.2977	9.5932
		APVIM – 2	0.9417	1.2782	9.0802

**Tabla A – 2.** Datos de las Isotermas de Adsorción de los PLIs a 318 y 328 K.

Temperatura	Isotermas	PLI	R <sup>2</sup>	Pendiente	Ordenada
318 K	Temkin	R – 188	0.3145	0.2577	2.6004
		APVIM – 2	0.9281	0.2300	2.4292
		APVIM – 4	0.9353	0.2689	2.8159
	Frumkin	R – 188	0.6171	-1.3515	9.7955
		APVIM – 2	0.0001	-0.0125	8.3955
		APVIM – 4	0.2672	0.5590	8.3314
	Freundlich	R – 188	0.9756	0.2894	1.9698
		APVIM – 2	0.9464	0.4659	3.2091
		APVIM – 4	0.9556	0.5267	3.8364
	Flory – Huggins	R – 188	0.9232	1.5134	9.4571
		APVIM – 2	0.7595	0.9860	8.3798
		APVIM – 4	0.7364	0.7141	8.4106
328 K	Langmuir	R – 188	0.9990	1.0314	1.6523×10 <sup>-4</sup>
		APVIM – 2	0.9338	-1.5024	1.2383×10 <sup>-3</sup>
		APVIM – 4	0.4277	-0.1524	6.3916×10 <sup>-4</sup>
	Temkin	R – 188	0.9990	0.2298	2.3131
		APVIM – 2	0.9567	0.3358	3.0821
		APVIM – 4	0.9983	0.3172	3.0371
	Frumkin	R – 188	0.5304	-0.1532	8.7525
		APVIM – 2	0.9922	2.4696	6.6849
		APVIM – 4	0.9955	1.6115	7.2776
	Flory – Huggins	R – 188	0.9956	1.0700	8.7245
		APVIM – 2	0.9844	-0.8115	6.7727
		APVIM – 4	0.4343	-0.1008	7.3636