



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

Facultad de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS POLI-LÍQUIDOS  
IÓNICOS A BASE DE IMIDAZOLATO COMO INHIBIDORES DE  
LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X52 EN AGUA  
CONGÉNITA**

**TESIS  
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA**

**PRESENTA:**

Ing. Nallely López Prados

**ASESOR DE TESIS:**

Dr. Octavio Olivares Xometl

**CO-ASESOR DE TESIS:**

Dr. Diego Guzmán Lucero

H. PUEBLA DE ZARAGOZA, NOVIEMBRE 2020.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyt) por el apoyo económico proporcionado para la realización de este proyecto.

Al mi director de tesis el Doctor Octavio Olivares Xometl, por brindarme la oportunidad de pertenecer en su grupo de trabajo, por su valiosa orientación profesional y personal recibida durante mis estudios de posgrado.

A mi co-asesor de tesis el Doctor Diego Guzmán Lucero por su tiempo, comentarios y consejos que me ayudaron a enriquecer este trabajo.

A la Dra. Paulina Arellanes Lozada, por sus conocimientos, su apoyo incondicional y orientación brindada durante mis estudios.

A la Dra. Janette Arriola Morales, por su tiempo y apoyo durante la realización de esta tesis.

## DEDICATORIAS

Principalmente a Dios por iluminar y bendecir mi camino, porque todas mis victorias y honor provienen de ti, Gracias Dios por ser mi refugio.

A mis padres María Victoria Prados Castellanos y Víctor Manuel López Prados por ser mis pilares, por todo el sacrificio para formarme y educarme, por enseñarme a luchar por mis sueños y enfrentar la vida. Por ser mi motivación e inspiración, los amo.

A mis hermanos, Víctor Manuel, Dulce María y Olivia por sus cuidados y consejos, por su apoyo incondicional para concretar mis sueños.

A mi esposo Ing. Luis Alberto Mora Martínez quien ha sido mi apoyo incondicional durante 11 años, por su paciencia, por enseñarme a ver la luz en medio de una tormenta, por inspirarme cada día y apoyarme en todos los proyectos de vida. Gracias por confiar en mí y ayudarme a ser mejor persona cada día.

A mi sobrina Tara Taidé López Prados por creer en mí e inspirarme para ser un ejemplo para ella.

# CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	4
ÍNDICE DE TABLAS .....	8
RESUMEN.....	10
INTRODUCCIÓN .....	12
OBJETIVOS .....	14
OBJETIVO GENERAL .....	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
HIPÓTESIS .....	15
CAPÍTULO I .....	16
ANTECEDENTES .....	16
1.1 Corrosión .....	16
<b>1.2 Corrosión acuosa .....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Efecto de la resistividad y conductividad en solución acuosa.....	18
1.2.2 Corrosión por agua congénita .....	19
<b>1.3 Métodos de control de corrosión .....</b>	<b>20</b>
1.3.1 Sistemas de inyección.....	21
<b>1.4 Inhibidores de corrosión.....</b>	<b>22</b>
1.4.1 Líquidos iónicos .....	25
1.4.2 Poli líquidos iónicos .....	26
1.4.3 Tipo de adsorción de inhibidores de corrosión .....	29
1.5 Estado del arte .....	32
CAPÍTULO II .....	38

<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
2.1 Material empleado en realización de pruebas.....	38
2.2 Caracterización de agua congénita .....	39
2.3 Caracterización de polímeros .....	39
2.3.1 Medidas de Viscosimetría .....	40
2.3.2 Caracterización de la estructura química de los homopolímeros.....	41
2.3.3 Obtención de líquidos iónicos vinílicos .....	42
2.3.4 Síntesis de homopolímeros derivados de bromuros de poli(1-vinil-3-alkil- alkylimidazolio) .....	43
2.3.5 Síntesis de homopolímeros derivados de imidazolatos de poli(1-vinil-3- alkylimidazolio) .....	45
2.3.6 Confirmación de la estructura química de los homopolímeros.....	45
2.3.7 Viscosidad de los homopolímeros.....	47
<b>2.4 Preparación de los medios .....</b>	<b>48</b>
<b>2.5 Preparación de testigo metálico.....</b>	<b>49</b>
<b>2.6 Mediciones electroquímicas.....</b>	<b>50</b>
2.6.1 Polarización potenciodinámica a campo alto (PDP).....	50
2.6.2 Polarización potenciodinámica a campo bajo (Rp) .....	51
2.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	51
<b>2.7 Análisis superficial del acero .....</b>	<b>51</b>
2.7.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos x (EDS) .....	51
2.7.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) .....	52
2.7.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM) .....	52
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>53</b>

<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>53</b>
3. 1 Caracterización del agua congénita.....	53
<b>3.2 Comportamiento electroquímico y efecto de inhibición a la corrosión de los PILs .....</b>	<b>54</b>
3.2.1 Polarización potenciodinámica a campo alto.....	54
3.2.2 Polarización potenciodinámica a campo bajo.....	59
3.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	63
<b>3.3 Proceso de Adsorción de los PILs.....</b>	<b>73</b>
3.3.1 Orientación y adsorción de los PILs en la interfase metal-solución.....	78
<b>3.4 Análisis químico de la interfase del acero .....</b>	<b>81</b>
<b>3.5 Análisis morfológico de la superficie del acero .....</b>	<b>88</b>
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	88
3.5.2 Microscopía de fuerza atómica .....	95
<b>3.6 Mecanismo de corrosión e inhibición del acero API 5L X52 .....</b>	<b>99</b>
3.6.1 Reacciones de oxidación y productos de corrosión del acero en AC.....	99
3.6.2 Reacciones catódicas del acero en AC.....	107
3.6.3 Proceso de inhibición de la corrosión mediante adsorción de PIL .....	109
3.6.4 Sitios anódicos en presencia de PIL.....	110
3.6.5 Sitios catódicos en presencia de PIL.....	111
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>130</b>
ANEXO-A: Proceso de Adsorción .....	130
ANEXO-B: Mecanismo de oxidación e inhibición .....	131

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo simple que describe la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión.....	17
Figura 2. Celda de corrosión.....	18
Figura 3. Representación de formadores de película.....	23
Figura 4. Representación esquemática de la celda electroquímica. a) CE, b) ET, c) ER, d) capilar de luggin, e) potencióstato, f) computadora.....	39
Figura 5. Esquema de síntesis del VIM2C.....	42
Figura 6. Esquema del sistema de reacción de los homopolímeros de bromuro de poli(1-vinil-3alquilimidazolio).....	44
Figura 7. Esquema de la reacción de polimerización para los bromuros de poli(n-alquilimidazolio)s.....	44
Figura 8. Reacción de intercambio iónico para la obtención de los imidazolatos de poli(1-vinil-3-alquil-imidazolio). ....	45
Figura 9. RMN de $^1\text{H}$ de monómero (a) VIM4C[Br] y de los homopolímeros (b) P(VIM4C[Br]) y (c) P(VIM4C[IM]). ....	47
Figura 10. Determinación de la viscosidad intrínseca.....	48
Figura 11. Testigo de acero API 5L X52. a) teflón y acero, b) electrodo de trabajo.....	50
Figura 12. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs a) R-180 b) R-195 a 25°C.....	57

Figura 13. Variación de la $E_{IPDP}$ de los PILs como IC del acero API 5L X52 en AC como función de la concentración. ....	59
Figura 14. Graficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs a) R-180 b) R-195 a 25°C.....	61
Figura 15. Variación de la $E_{IRP}$ de los PILs como IC del acero API 5L X52 en AC como función de la concentración. ....	63
Figura 16. Circuitos eléctricos equivalentes que describen el proceso de corrosión del acero API 5L X52 en agua congénita: (a) $EEC_1$ , (b) $EEC_2$ .....	67
Figura 17. Respuesta de impedancia del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs: diagramas de Nyquits con adición de a) R-180 y b) R-195. ...	69
Figura 18. Respuesta de impedancia del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs: diagramas de Bode con adición de a) R-180 y b) R-195. ....	70
Figura 19. Variación de la $E_{EIS}$ de los PILs como IC del acero API 5L X52 en AC como función de la concentración .....	71
Figura 20. Ajuste de resultados electroquímicos a isothermas de adsorción de Langmuir, evaluado con las eficiencias de Tafel y EIS. ....	75
Figura 21. Representación esquemática de la adsorción molecular de los PIL en la superficie del acero API 5L X52 en agua congénita.....	80
Figura 22. Espectros generales de XPS del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% i) en ausencia de PILs ii) 150 ppm de R-180 iii) 150ppm de R-195.....	81
Figura 23. Espectro de XPS de alta resolución de O 1s del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.....	84

Figura 24. Espectro de XPS de alta resolución de Cl 2p del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.....	85
Figura 25. Espectro de XPS de alta resolución de C 1s del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.....	86
Figura 26. Espectro de XPS de alta resolución de N 1s del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.....	87
Figura 27. Imágenes de SEM 1000x del acero API 5L X52 a) sin ataque en condición de pulido, después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%: b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.....	89
Figura 28. Representación esquemática de mecanismo de corrosión por picadura de acero API 5L X52 en agua congénita .....	90
Figura 29. Imágenes de SEM 1500x del acero API 5L X52 después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150 ppm de R-195.....	91
Figura 30. Imágenes de SEM 1500x y espectros EDS de la superficie del acero API 5L X52 a) sin ataque en condición de pulido b) después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%. .....	92
Figura 31. Imágenes de SEM 1500x y espectros EDS del acero API 5L X52 después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) 150 ppm de R-180 b) 150ppm de R-195. ....	94

Figura 32. Imágenes de AFM a 5UM del acero API 5L X52 después de 1 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150 de R-195. ....	97
Figura 33. Imágenes de AFM a 10UM del acero API 5L X52 después de 1 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150 de R-195. ....	98
Figura 34. Representación esquemática del mecanismo de reacción de los sitios anódicos y catódicos en el Acero API 5L X52 expuesto a AC en ausencia de los PIL. ....	109
Figura 35. Representación del mecanismo de corrosión en el Acero API 5L X52 expuesto a AC en presencia de PIL. ....	114
Figura A- 1. Estructura de los PILs. ....	130
Figura B- 1. Mecanismo de ruptura de película y procesos competitivos relacionados <sup>87</sup> . ....	131
Figura B- 2. Proceso de adsorción de iones OH <sup>-</sup> y formación de hidróxidos de hierro en el proceso de corrosión del acero. ....	131
Figura B- 3. Modelo esquemático de mecanismo de formación de carbonatos. ....	132
Figura B- 4. Representación esquemática de mecanismo de corrosión por picadura y productos de corrosión de acero API 5L X52 en agua congénita. ....	132

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Isotermas de adsorción <sup>21,28,31</sup> .....	31
Tabla 2. Reactivos químicos para la obtención de monómeros vinílicos.....	40
Tabla 3. Estructura de los PILs evaluados.....	49
Tabla 4. Composición química del acero API 5L X52.....	49
Tabla 5. Aniones detectados en el agua congénita, analizada por cromatografía de aniones (norma ASTM D 4327). .....	53
Tabla 6. Cationes detectados en el agua congénita, analizada por espectroscopía de emisión de plasma.....	53
Tabla 7. Análisis composicional del agua congénita por el método de Stiff and Davis. ....	54
Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP del acero API 5L X52 en medio de AC al 50% en ausencia y presencia de los a 25°C.....	58
Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica Rp de los PILs analizados para el sistema AC al 50% a 25°C.....	62
Tabla 10. Parámetros electroquímicos del acero API 5L X52 en AC al 50% a diferentes concentraciones de los PILs a 25°C, obtenidos mediante la técnica de EIS. ....	72
Tabla 11. Promedio de fracción de superficie cubierta de los PILs a 25°C.....	74
Tabla 12. Parámetros termodinámicos de adsorción de los PILs obtenidos por isotermas de Langmuir .....	76
Tabla 13. Porcentajes atómicos de elementos presentes en muestras del acero API-X52 obtenidos por espectros generales de XPS. ....	81

Tabla 14. Análisis composicional de muestra de acero API 5L X52.....	95
Tabla A- 1. Ajuste lineal de las isothermas de adsorción evaluados para el sistema en agua congénita. ....	130

## RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron dos poli(líquidos iónico)s, (PILs), imidazolato de poli (1-butiril-3-vinilimidazoleo) P(vim4C[IM]) e imidazolato de poli(1-hexil-3-vinilimidazoleo) P(vim6C[IM]), como inhibidores de corrosión (IC) del acero API 5L X52 en agua congénita (AC) de un yacimiento petrolero; las pruebas se realizaron en estado estacionario a 25°C.

Se utilizaron dos técnicas de caracterización del AC, la técnica de emisión de plasma mostró un alto contenido de iones y la técnica de *Stiff and Davids* la relación entre ellos.

El proceso de corrosión se determinó usando diferentes técnicas electroquímicas, donde la eficiencia de inhibición fue obtenida por las técnicas de polarización de Tafel y resistencia a la polarización ( $R_p$ ). Los análisis mostraron que los PILs evaluados reducen la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) del metal, bloqueando las reacciones de oxidación y reducción por la adsorción espontánea de éstos.

Se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para analizar los procesos electroquímicos de la doble capa eléctrica del acero, permitiendo identificar las propiedades de la interfase metal-electrolito. Se observó que la presencia de PILs en el AC promovió el incremento de los valores de ángulo de fase, sugiriendo que hay una adsorción de los PIL en el acero y la formación de una película polimérica protectora en la superficie metálica.

El proceso de adsorción de ambos PILs en la superficie del acero fue de tipo física, la cual involucra interacciones electrostáticas fuertes; este comportamiento fue confirmado con el uso de la isoterma de Langmuir. La adsorción también está influenciada por la estructura electrónica de las moléculas inhibidoras bloqueando sitios activos en la superficie del acero, favoreciendo sitios de unión en la superficie y la formación de complejos con iones metálicos, cubriendo así la superficie y protegiendo el metal de los iones corrosivos del agua congénita.

Adicionalmente, se realizaron análisis superficiales usando la concentración más eficiente de los PILs sobre los testigos corrosivos en presencia y ausencia del polímero, por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de energía dispersa (EDS). Se observó que en ausencia de PILs el ataque de iones agresivos en el AC promueve la formación de productos de

corrosión, principalmente por el anión cloruro que favorece la corrosión localizada por picaduras. Mientras que los sistemas en presencia de PILs mostraron un área mayormente protegida indicando la efectividad de los PIL como IC.

La composición de la superficie metálica, del acero API 5L X52 expuesta a 4 h en AC, se analizó a través de las técnicas de Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS). Las micrografías del análisis AFM revelaron una superficie irregular en ausencia de PILs y superficies más lisas con rugosidad superficial menor a las muestras con IC. Por otro lado, la técnica XPS permitió analizar la composición de la película protectora adsorbida en la superficie del acero, donde fue posible deducir que la adsorción de los aniones imidazolato disminuyó la formación de  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{FeSO}_4$  debido a un remplazo de los aniones  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Además, los anillos del catión imidazolium se adsorben en la superficie del metal a través de atracciones electrostáticas entre los átomos de N y iones negativos del metal; promoviendo la orientación de los grupos hidrofóbicos hacia el seno de la solución limitando el transporte de iones agresivos hacia la superficie metálica y reduciendo así la  $V_{\text{corr}}$  del acero API 5L X52.

## INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la industria petrolera y su cadena de explotación, tratamiento y logística primaria, han desarrollado infraestructura especializada y certificada de calidad mundial, para el cumplimiento de las normas y especificaciones en materia de hidrocarburos. Sin embargo, durante su producción y transporte existen diversos factores que provocan deterioro y fallas en las tuberías de producción, lo que conlleva a problemas operativos, accidentes industriales y daños ambientales. La corrosión es uno de los factores más influyentes que provoca fallas en ductos, afectando la integridad y seguridad de los procesos. Los ductos para el transporte de hidrocarburos se encuentran sujetos a deterioros provocados por condiciones ambientales, operacionales y geológicas propias del yacimiento. Esto implica gastos adicionales para la reparación, mantenimiento y prevención de riesgos.

A pesar de que existen materiales altamente resistentes a los diferentes ambientes petroleros, como el uso del acero API, es necesario protegerlo de los daños causados por la corrosión debido a las interacciones con el agua de producción, para mejorar las actividades preventivas y evitar accidentes operativos<sup>1</sup>. Las erogaciones por corrosión en la industria del petróleo y gas de EUA ascienden alrededor de USD 26, 800 millones por año en el segmento de refinación, transporte, producción y líneas de conducción. Los científicos estiman que entre un 25% y 30% de los costos de la corrosión podría evitarse si se emplearan los métodos correctos y estrategias preventivas<sup>2</sup>.

En México, la industria petrolera presenta diversas dificultades durante la extracción de petróleo. Los yacimientos petroleros además de gas y aceite, presentan agua congénita o de formación, que se encuentra dentro de la roca del yacimiento, la cual contiene sales disueltas tales como cloruro de calcio, carbonato de sodio, sulfatos y algunos metales; la concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al ambiente, durante su manejo en la producción de petróleo favorece la corrosión interna y daños en las tuberías<sup>3</sup>. La mayoría de las formaciones petrolíferas contienen agua de formación o congénita, las propiedades del

agua, tales como pH, características químicas, concentración iónica, sólidos disueltos y suspendidos son factores que contribuyen a los problemas ocasionados en las tuberías de transporte. Sin embargo, el agua congénita es reutilizada en recuperación de pozos por inyección de agua, por consecuencia este proceso incrementa los riesgos de seguridad para el personal de los campos petroleros, reduce el valor del petróleo recuperado e incrementa la tasa de corrosión en los equipos de fondo de pozo y en las instalaciones de superficie; para evitar los problemas antes mencionados se añaden aditivos e inhibidores de corrosión<sup>4</sup>.

La selección de un inhibidor eficiente para un sistema en particular es un desafío debido a la diversidad de condiciones en ambientes corrosivos<sup>5</sup>. La corrosión en la industria del petróleo se puede mitigar generalmente mediante el uso de inhibidores, que son sustancias químicas que retardan la velocidad de corrosión del metal. El uso de inhibidores orgánicos debido a su alta eficiencia, está relacionada con la presencia de funciones polares que contienen átomos de S, O o N, que favorecen el proceso de adsorción. Además de estos compuestos, también hay polímeros o macromoléculas que funcionan como buenos inhibidores de la corrosión, no solo por la presencia de grupos funcionales (hidroxilo, carboxilo, amino) sino también por el tamaño de las cadenas poliméricas grandes, lo que favorece la adsorción en la superficie del metal y presentan un gran potencial como inhibidores en ambientes petroleros<sup>6</sup>. Es por ello, que el presente trabajo estudió la velocidad de corrosión del Acero API 5L grado X52 en agua congénita de un yacimiento petrolero, con el uso de dos polímeros, el P(VIM 4C[1M]) lineal y el P(VIM 6C[1M]) como inhibidor de corrosión.

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

Evaluar los PILs imidazolato de poli(1-butil-3-vinilimidazoleo) e imidazolato de poli(1-hexil-3-vinilimidazoleo) como inhibidores de corrosión para acero API 5L X52 en agua congénita al 50% con el uso de técnicas electroquímicas.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar el agua congénita (AC) por la técnica de Stiff and Davis para conocer los cationes y aniones presentes en el medio acuoso.
2. Determinar la eficiencia de inhibición (EI) de los PILs como inhibidores de corrosión a temperatura ambiente, mediante técnicas electroquímicas: Resistencia a Polarización ( $R_p$ ), Polarización de Tafel y Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
3. Realizar análisis superficiales y análisis de productos de corrosión a las concentraciones más eficientes.
4. Proponer un mecanismo de inhibición de los PILs sobre el acero API 5L X52 con el soporte de las técnicas electroquímicas, análisis superficiales y análisis de productos de corrosión.

## **HIPÓTESIS**

Los PILs imidazolato de poli (1-butil-3-vinylimidazoleo) e imidazolato de poli(1-hexil-3-vinylimidazoleo) presentarán propiedades como inhibidores de corrosión, ya que su estructura química tiene propiedades de densidad electrónica que permitirá su adsorción sobre la superficie del acero API 5LX52 bloqueando los sitios activos.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

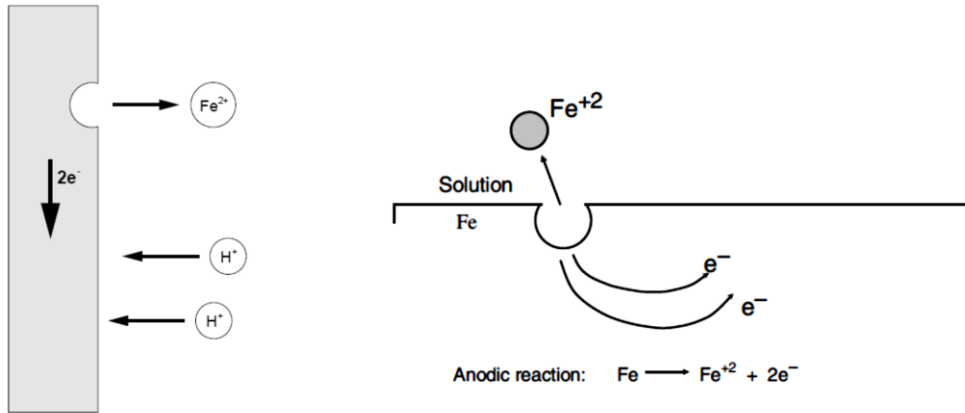
### 1.1 Corrosión

Una definición simple de la corrosión es el proceso donde un metal regresa a su estado termodinámico del material original. Esto significa la formación de óxidos o sulfuros a partir de los cuales se originaron; cuando se tomaron de la tierra antes de convertirse en un material útil para la ingeniería<sup>7</sup>. Existen formas básicas de corrosión a las que pueden estar sujetos los materiales metálicos.

Formalmente, la corrosión es un proceso electroquímico donde la reacción química directa de un metal con su entorno generalmente no se produce directamente, si no por la operación de reacciones de celdas electroquímicas acopladas. En otros casos, la degradación de un metal se ve influenciada con su entorno en una solución acuosa<sup>8</sup>.

### 1.2 Corrosión acuosa

La velocidad de corrosión aumenta por la presencia de agua al formarse capas en la superficie del metal. El agua adsorbida sobre la superficie metálica actúa como un electrolito y proporciona el paso de flujo en el metal, efecto similar a la situación en una celda de corrosión<sup>9</sup>.

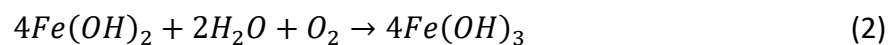


*Figura 1. Modelo simple que describe la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión*

Los aceros y otras aleaciones a base de hierro son los materiales metálicos más comúnmente expuestos a medios corrosivos por sistemas acuosos, con reacciones de hierro (Fe) y agua (H<sub>2</sub>O). Los iones metálicos se disuelven en las áreas anódicas en una cantidad químicamente equivalente a la reacción en las áreas catódicas (Figura 1). En los casos de aleaciones a base de hierro, la reacción usualmente ocurre en las áreas anódicas<sup>7</sup>.



Cuando el hierro se corroe, la velocidad suele estar controlada por la reacción catódica que en general es mucho más lenta (control catódico). El oxígeno disuelto reacciona con los átomos de hidrógeno adsorbidos al azar sobre la superficie del hierro, independientemente de la presencia o ausencia de impurezas en el metal. La reacción de oxidación se produce tan rápidamente como el oxígeno llega a la superficie del metal, el oxígeno convierte el óxido ferroso en óxido férrico hidratado<sup>10</sup>.



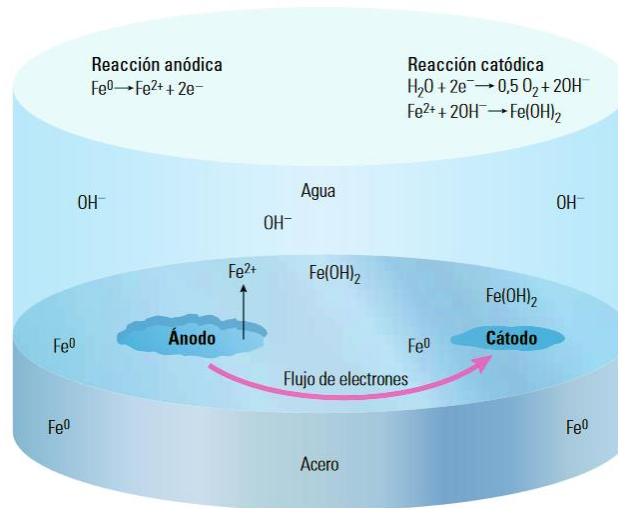


Figura 2. Celda de corrosión

Cuando el acero en presencia de agua se oxida, se producen diversas reacciones simultáneamente. En el ánodo, el acero ( $\text{Fe}^0$ ) se disuelve fácilmente y forma iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), los electrones se desplazan hacia el cátodo, donde reaccionan con el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y forman iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Los iones  $\text{OH}^-$  se combinan con el  $\text{Fe}^{2+}$  (solubilizado) y forman hidróxido de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . La celda de corrosión describe la corrosión oxidante (Figura 2), si el  $\text{CO}_2$  entra en contacto con el agua en un sistema de producción o de transporte de una operación de petróleo y gas, las áreas afectadas son las partes internas del pozo, las redes de recolección y líneas de conducción. Para prevenir este tipo de corrosión, se utilizan partículas orgánicas que actúan como barreras e inhibidores que neutralizan la corrosión<sup>2</sup>.

### 1.2.1 Efecto de la resistividad y conductividad en solución acuosa

Las soluciones de la mayoría de los compuestos inorgánicos (aniones de cloruro, nitrato, sulfato y fosfato) son buenos conductores, por el contrario, moléculas de compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas (fenoles, alcoholes y aceites) son pobres conductores de una corriente eléctrica. Por tanto, la resistividad y cantidad de iones presentes en una solución tienen una relación con la conductividad y la cantidad de sales presentes en

una solución la hará más conductora. Cada ion provocará una acción distinta, por ejemplo, los iones de calcio y magnesio generan carbonatos no solubles los cuales se depositan en la superficie del metal provocando una velocidad de corrosión baja, sin embargo, es importante estudiar estas incrustaciones, ya que pueden generar corrosión diferencial. Tanto la carbonatación y acción de cloruros dañan la estructura metálica y se corroe.

Existe una relación lineal entre la resistividad y el pH de la solución, dependerá de las concentraciones de los iones ( $\text{OH}^-$ ) y ( $\text{Cl}^-$ ). A mayor valor de pH predominará la conductividad del ion ( $\text{OH}^-$ ), sin embargo, tanto el carácter agresivo de los iones ( $\text{Cl}^-$ ) como el protector de los ( $\text{OH}^-$ ) disminuyen a medida que aumenta la fuerza iónica, debido a la movilidad de los iones, reduciendo su agresividad o protección contra la corrosión. Al relacionar la intensidad de corriente con la resistividad esta disminuye al aumentar la resistividad.

En aguas congénitas la presencia de aniones de cloruro y sulfatos son capaces de romper películas pasivas, facilitando la aparición de la corrosión. Por tanto, el efecto de los cloruros y sulfuros en la corrosión metálica en superficies de acero desprotegidas, pueden ser potencialmente agresivas aumentando el grado de corrosión <sup>11</sup>.

### **1.2.2 Corrosión por agua congénita**

Durante la producción de hidrocarburos la presencia de agua congénita desempeña una problemática para su manejo debido a la variación de salinidad, sólidos disueltos y trazas de otros componentes, que pueden provocar reacciones fisicoquímicas con su medio de transporte. La concentración de sus componentes puede variar debido al tipo de yacimiento, no obstante, las propiedades del agua (pH 7-9.5, concentración iónica) son algunos factores que varían dependiendo de la fase de exploración y/o producción de un pozo petrolero<sup>12</sup>. Estas soluciones acuosas contienen componentes iónicos, los cuales incluyen cationes tales como sodio [ $\text{Na}^+$ ], magnesio [ $\text{Mg}^{2+}$ ], calcio [ $\text{Ca}^{2+}$ ], potasio [ $\text{K}^+$ ] entre otros. Así como aniones sulfato [ $\text{SO}_4^{2-}$ ], carbonatos e hidróxido [ $\text{OH}^-$ ], cloruros [ $\text{Cl}^-$ ] y bicarbonato [ $\text{HCO}_3^-$ ]. Estos componentes

pueden producir depósito de incrustaciones que obstruyen el flujo, bloqueo de producción y corrosión en la tubería<sup>13</sup>.

Por lo tanto, para diseñar una tubería de producción, líneas de flujo e instalaciones de superficie y poder seleccionar el material para evitar la corrosión, se debe conocer la composición química y salinidad del agua congénita, para establecer las concentraciones necesarias de revestimientos, tratamientos químicos, métodos metalúrgicos resistentes a la corrosión y/o inhibidores de corrosión<sup>14</sup>.

La alta salinidad crea un ambiente corrosivo severo durante la producción de petróleo y gas, lo cual se complica, ya que está estrechamente relacionada con parámetros físicos, químicos y geológicos, así como la cantidad de arenas y especies corrosivas propias del yacimiento. Por tanto, es difícil simular la condición de agua de producción real y reflejar un comportamiento real sobre corrosión en tuberías de acero en los pozos de producción de agua congénita. Debido a esto, es necesario llevar a cabo investigación de la corrosión en condiciones reales con aguas de producción de pozos petroleros<sup>13</sup>.

Algunos de los iones agresivos que reaccionan con los componentes naturales del petróleo y gas son, sulfato [ $\text{SO}_4^{2-}$ ], cloruros [ $\text{Cl}^-$ ] y bicarbonatos [ $\text{HCO}_3^-$ ] que afectan a los aceros de alta resistencia durante el transporte, procesamiento y almacenamiento de agua congénita<sup>12,14</sup>.

### **1.3 Métodos de control de corrosión**

Las soluciones metalúrgicas pueden ser elementos efectivos para disuadir la corrosión, pero sus costos pueden superar el límite económico de muchos proyectos. La selección adecuada de materiales resistentes a la corrosión no solo depende de su propiedad de prevenir la corrosión, el material debe tener otras propiedades como alta resistencia, ductilidad, conductividad térmica, expansión térmica, soldabilidad, conductividad eléctrica y un costo aceptable. El acero es el metal más usado comúnmente para revestir materiales, debido a su alta resistencia a la corrosión.

El uso de recubrimientos superficiales de pintura es empleado en la industria como un método de control, proporcionan resistencia química, mecánica y hasta térmica. Los tipos de revestimientos más empleados son:

- Orgánicos: Resinas epóxicas, fenólicas, poliuretanos, polietilenos y poliésteres.
- Inorgánicos: Cerámicas, metales aplicados como suspensiones y a modo de galvanización.

Generalmente requiere de un retoque en las áreas dañadas, sin embargo, la pintura no repara el daño causado por la corrosión ni detiene el proceso<sup>1, 12</sup>.

En líneas de tuberías se emplean sistemas de protección catódica (pasiva y activa), ya sea un equipo de prueba permanente o temporal que consisten en medición de flujos de corrientes. El problema de estas pruebas es la interferencia catódica y pérdida de la corriente, para realizar mediciones y ajustes precisos, la medición deber ser estable y sin fluctuaciones<sup>15</sup>.

El tratamiento con inhibidores de corrosión apropiados es una solución importante; para tratar los problemas relacionados con la corrosión en procesos con altas concentraciones de sales y agua congénita, en diferentes etapas de los procesos de producción de petróleo y gas, dependiendo del mecanismo de acción o composición.

### **1.3.1 Sistemas de inyección**

La dosificación del inhibidor de cada sistema de inyección permite optimizar su consumo y disminuir costos asociados con la protección interior de ductos. Por tanto, se requiere un análisis de inhibidor en fase acuosa y la determinación de la velocidad de corrosión en campo, lo que admite, establecer un control de daño interior y la optimización de sistemas de inyección de inhibidor. La inyección depende la funcionalidad del inhibidor y características del sistema donde requiere su aplicación. Los sistemas de protección interior en campo requieren la instalación de una bomba semineumática o eléctrica, un depósito para colocar el inhibidor

y la instalación con niples de inyección. Con el fin de establecer una concentración adecuada de inhibidor en campo se requieren pruebas de eficiencia en laboratorio, una vez definida la concentración se calcula la dosificación teórica diaria del inhibidor utilizando la siguiente ecuación:

$$Q_{inhibidor} = \frac{BPD \times 158.9873 \times ppm}{1000000} \quad (3)$$

Donde BPD son los barriles de producción por día;  $Q_{inhibidor}$  es la dosificación del inhibidor (L/día); ppm (partes por millón) es la concentración en mg/L requerida de inhibidor. Este cálculo se realiza cuando se transporta aceite, salmuera, agua congénita o una mezcla de ambos en el interior del ducto. Sin embargo, existen otros cálculos que involucran la concentración efectiva del inhibidor en la fase acuosa, la concentración de compuesto activo y la velocidad de transporte del agua y/o aceite en ductos de transporte de petróleo<sup>16</sup>.

#### **1.4 Inhibidores de corrosión**

Los inhibidores de la corrosión son sustancias químicas que generalmente se agregan en pequeñas cantidades al medio para prevenir el ataque corrosivo, a veces se incluyen en recubrimientos protectores o se alean en el metal a proteger, su propósito es interferir en las reacciones de corrosión, la reacción del ánodo o cátodo, o ambas<sup>11</sup>.

El principal objetivo de los inhibidores es interrumpir el proceso electroquímico, por el cual, se forma la celda de corrosión entre el metal y los líquidos presentes en su alrededor, además es un método flexible y económico.

Los inhibidores se pueden clasificar de varias maneras diferentes. Los dos tipos principales son: inhibidores de adsorción e inhibidores de formación de película<sup>8</sup>.

Los inhibidores de adsorción forman un enlace de quimisorción con la superficie del metal e impiden las reacciones de disolución electroquímica en curso, la mayoría de los inhibidores orgánicos son inhibidores del tipo de quimisorción.

Hay dos tipos de inhibidores de formación de película<sup>8</sup>:

- Los inhibidores pasivadores funcionan promoviendo la formación de una película pasiva en la superficie, pueden ser agentes oxidantes o no oxidantes, generalmente se adsorben en la superficie del metal antes de su reducción y formación de la película pasiva.
- Los inhibidores de precipitación, una reacción de precipitación entre los cationes del metal corrosivo y el inhibidor, depositan una película (barrera) tridimensional sobre la superficie del metal. Una película de este tipo se forma cuando se sobrepasa el producto de solidez para la sal formada entre los cationes del metal y los aniones del inhibidor.

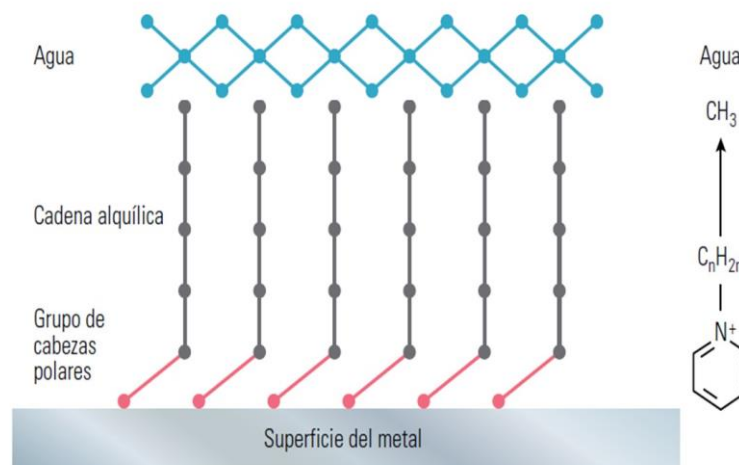


Figura 3. Representación de formadores de película

Los formadores de películas son los inhibidores de corrosión más utilizados en la industria del petróleo, su acción consiste en crear una capa continua entre el metal y los fluidos reactivos, lo que reduce el ataque de los elementos corrosivos (agua y petróleo) generando barreras en la superficie del metal (Figura 3). Pueden ser absorbidos en la superficie o formar un enlace fuerte a través del intercambio de las cargas con el metal, cuando las moléculas del grupo de cabezas polares del inhibidor se asocian a la superficie del metal, una porción de la molécula penetra en el fluido<sup>2</sup>.

Los inhibidores también se clasifican de acuerdo con<sup>7</sup>:

1. Su naturaleza química (sustancias orgánicas o inorgánicas).
2. Sus características (compuestos oxidantes o no oxidantes).
3. Su campo técnico de aplicación (sistemas de limpieza con ácido decapado, descalcificación, agua de refrigeración)

Para un análisis preciso de los diferentes modos de inhibición de las reacciones de los electrodos, se distinguen varios mecanismos de acción, tales como:

- Inhibición de la interfaz
- Inhibición de la capa de electrolito
- Inhibición de membrana
- Pasivación

Para una inhibición efectiva, la superficie del metal que está siendo protegido debe cubrirse completamente; la inyección de las concentraciones correctas de inhibidor es crucial. En la industria petrolera, se utilizan frecuentemente inhibidores orgánicos como aminas, imidazolinas y compuestos alquil piridina cuaternaria ya que forman capas de protección incluso en presencia de hidrocarburos<sup>2</sup>.

Los inhibidores de corrosión disminuyen la tasa de reducción catódica, oxidación anódica o ambas, estos compuestos funcionan como una película protectora sobre la superficie metálica.

Además, las moléculas inhibidoras se adsorben en la superficie del metal ya sea por adsorción física o química, o ambas simultáneamente. La fisisorción es una interacción electrostática de las moléculas inhibidoras cargadas y la superficie metálica cargada, mientras que la quimisorción comparte o transfiere la carga de las moléculas inhibidoras a la superficie, lo que conduce a la formación de un tipo de enlace metálico coordinado.

Una de las estructuras orgánicas más estudiadas como inhibidores de corrosión son los compuestos químicos derivados de los heterociclos de azol. Estos heterociclos están constituidos por lo menos de un átomo de nitrógeno más y otros heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Los compuestos azólicos originales son aromáticos y contienen enlaces dobles; entre los heterociclos azólicos se pueden encontrar el imidazol, pirazol, oxazol, furazán, tiazol. Sin embargo, la mayoría de algunos compuestos orgánicos tienen efectos tóxicos perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Recientemente, los líquidos iónicos han recibido mucha atención como inhibidores ecológicos para controlar la corrosión de varios sustratos metálicos sometidos a medios agresivos, incluidos soluciones ácidas y/o básica.

#### **1.4.1 Líquidos iónicos**

Los líquidos iónicos son sales orgánicas iónicas, muchas de ellas son líquidas en condiciones ambientales y otras tienen un punto de fusión muy cercano a la temperatura ambiente, están compuestas por un anión orgánico o inorgánico con un gran catión orgánico. Además, presentan propiedades como: baja toxicidad, baja volatilidad, alta estabilidad térmica y sin inflamabilidad. En general, su porción catiónica es un catión orgánico voluminoso como los compuestos de imidazolio, amonio, piridinio, piperidinio, sulfonio, fosfonio y aniones, los cuales en general son menos voluminosos y pueden ser inorgánicos u orgánicos, tal como el metioninato, cloruro y bromuro. Debido a su estructura química, algunos de ellos tienen un excelente efecto de inhibición de la corrosión sobre la superficie metálica en medios corrosivos<sup>17</sup>.

Los parámetros más importantes, como la estructura espacial de la molécula inhibidora, los centros activos, especialmente los heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno en la molécula inhibidora, así como su densidad de carga, se consideran opciones críticas para estudiar la eficiencia de inhibición y la interacción de adsorción. Con la finalidad de mejorar la conductividad iónica del electrolito polimérico, se han adoptado estrategias como la mezcla de polímeros, utilizando polímeros conductores como membrana electrolítica polimérica y materiales orgánicos o inorgánicos líquidos iónicos (IL). Estudios recientes han demostrado que los poli(líquidos iónicos) pueden ser candidatos como inhibidores de corrosión, debido a los grupos químicos que tienen actividad para inhibir la corrosión están presentes en la macrocadena como grupos laterales. Estos grupos laterales activos en la inhibición pueden ser los mismos o estar intercalados con otra clase de grupos activos<sup>18</sup>.

#### **1.4.2 Poli líquidos iónicos**

Los poli líquidos iónicos (PILs) son compuestos que contienen un catión de tipo orgánico y un anión de tipo orgánico o inorgánico. Presentan una fuerte adsorción en las superficies metálicas y la presencia de una cadena alifática desplaza el agua de la superficie metálica y forman complejos con iones metálicos, ocupando un área de superficie mayor. En general, tienen buena estabilidad térmica y son solubles en agua. Los polímeros tienen menor toxicidad que los monómeros de los cuales provienen y esto se debe al gran tamaño molecular. Otro aspecto importante es que las moléculas poliméricas no se evaporan ni tienen punto de ebullición, dependiendo de los grupos químicos por lo que se encuentran constituidos los PIL, pueden tener buena estabilidad.

Los efectos de inhibición de estos compuestos orgánicos dependen principalmente de los sitios activos en sus estructuras moleculares como el oxígeno, el nitrógeno y el azufre, que pueden adsorberse en la superficie del metal para formar una película adsorbida protectora <sup>19</sup>. Además, los compuestos poliméricos que están compuestos por heteroátomos, anillos de fenilo y electrones  $\pi$  podrían usarse como inhibidores de corrosión, ya que estos compuestos se adsorben fácilmente sobre la superficie metálica, y ocupan un área de superficie mayor

debido a su alto peso molecular. De esta manera, protegen la superficie metálica de los agentes agresivos presentes en el medio corrosivo, ya que las moléculas poliméricas adsorbidas sobre la superficie del metal pueden exhibir el fenómeno de difusión lateral en la interfaz sólido/líquido, esta difusión puede incluir movimientos brownianos que transfieren moléculas poliméricas desde la superficie del metal a otras partes de la superficie<sup>17</sup>.

El uso de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión, que generalmente contienen grupos funcionales polares como heteroátomos de nitrógeno, azufre y oxígeno, siguen siendo la opción más económica para la protección de tuberías de acero expuestas a salmueras de campos petroleros. Se ha comprobado que estos inhibidores forman películas que protegen la superficie metálica contra la corrosión, como es el caso de las amidas y los derivados de imidazolina son empleados como inhibidores comerciales para la industria del petróleo y gas, debido a sus buenas características de adsorción y formación de película química. Además, la combinación de varios grupos funcionales, que tienen la capacidad de adsorción en la superficie del acero para formar compuestos multiactivos proporcionando una inhibición superior a la que pueden tener como grupos individuales de amidas e imidazolinas a la misma concentración<sup>20</sup>.

Los compuestos poliméricos más empleados como inhibidores de corrosión, tales como poliacrilamida, polivinilpiridina, polivinilpirrolidona, no son líquidos iónicos. Sin embargo, se han utilizado varios líquidos iónicos poliméricos para inhibir la corrosión, como es el caso de poli (líquidos iónicos) derivados de imidazol los cuales presentan eficiencias de inhibición de hasta el 92% en medios ácidos y básicos. Las moléculas inhibidoras de los PIL cubren sitios activos a través de interacciones predominantemente físicas con átomos de hierro en la superficie de acero en medios dulces. Los electrones no enlazantes en los átomos de nitrógeno de los grupos funcionales de imidazol en las moléculas inhibidoras de PIL son sitios reactivos, para la interacción donante-aceptor entre las moléculas inhibidoras de PIL y los orbitales d vacíos de los átomos de Fe. Las moléculas inhibidoras se adsorben sobre la superficie, mientras

que los grupos funcionales de imidazolio se orientan hacia los sitios catódicos, donde la porción no polar tiene una orientación inclinada hacia la superficie de la muestra de acero<sup>17</sup>.

Hasta ahora, compuestos poliméricos se han utilizado con éxito como inhibidores de corrosión, los PIL derivados de imidazol y vinilimidazolio han demostrado que el efecto de la concentración sobre la eficiencia de inhibición se puede comprobar mediante mediciones electroquímicas y morfología de superficie para encontrar la interacción de la superficie del acero con la molécula de PIL absorbida y presentar un excelente mecanismo de inhibición. También, los compuestos de imidazolio muestran un comportamiento de inhibición debido a la interacción específica entre el grupo  $-C=N-$  y el nitrógeno electronegativo en la molécula con la superficie metálica en soluciones ácidas y neutras. Por lo tanto, el rendimiento de dichos inhibidores poliméricos depende de su estructura química y propiedades fisicoquímicas, que se basan en factores tales como su grupo funcional, densidad electrónica del átomo donante y también la estructura electrónica de sus componentes heterociclo o aromáticos, que sirven como componente activo principal para cualquier interacción o adsorción con la superficie metálica.

El estudio de la concentración de los PIL como inhibidores de corrosión oscila entre 10 a 1000 ppm, incluso a una baja concentración expuesta en soluciones ácidas y/o neutras, el PIL puede ofrecer una excelente protección contra la corrosión para acero dulce. Lo que sugiere que aumenta la resistencia a la transferencia de carga a medida que aumenta la concentración y la inhibición se debe a un bloque geométrico de las moléculas inhibidoras de PIL en la superficie del acero<sup>17</sup>.

El grado de adsorción de la molécula inhibidora de la corrosión depende de la capacidad de adsorción, temperatura y concentraciones de iones del medio. El aumento de la eficiencia también aumenta con el incremento de la temperatura, donde puede presentar dos tipos de interacción para describir la adsorción de compuestos orgánicos: adsorción física y adsorción química. Esto dependerá de la estructura electrónica del metal, la naturaleza del electrolito y la estructura química del inhibidor<sup>21</sup>. La adsorción también está influenciada por la estructura electrónica de las moléculas inhibidoras y factores estéricos, aromaticidad y electrones en los

átomos donantes, favoreciendo la presencia de múltiples sitios de unión en la superficie y la formación de complejos con iones metálicos, cubriendo así la superficie y protegiendo el metal de los agentes corrosivos contenidos en la solución. Además, proporcionan una cadena única que desplaza las moléculas de agua de la superficie metálica<sup>22</sup>.

Algunos estudios explican que los PIL puede presentar desorción de la molécula adsorbida a temperatura mayores de 80°C o presentar un proceso preferentemente catódico. Mientras que a 25°C presenta mayor eficiencia con el aumento de la concentración, debido a la interacción de los grupos hidrofílicos con átomos cargados positivamente interactúan sobre la superficie metálica<sup>23</sup>.

Por lo tanto, para superar la limitación hacia aplicaciones de alta temperatura, el diseño de la cadena principal debe diseñarse cuidadosamente para que sea estable a altas temperaturas. También, se ha demostrado que las propiedades dieléctricas de los PIL basados en imidazolio los hacen potencialmente útiles como materiales de adsorción desde concentraciones de 10 hasta 1000ppm en un rango de temperatura de 25°C hasta 80°C<sup>24</sup>.

#### **1.4.3 Tipo de adsorción de inhibidores de corrosión**

La adsorción de inhibidores tiene lugar a través de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, dobles enlaces y anillos aromáticos. La naturaleza del heteroátomo y los sustituyentes juegan el papel principal en el fenómeno de adsorción. La mayoría de los inhibidores orgánicos se adsorben en la superficie del metal al desplazar las moléculas de agua en la superficie y formar una película como barrera. El desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos derivados de imidazol ha demostrado que la eficiencia de inhibición está relacionada con sus propiedades de adsorción, lo que induce a la formación de una película protectora contra la corrosión<sup>25</sup>.

La adsorción juega un papel importante en la inhibición de la corrosión por moléculas orgánicas. Los inhibidores más efectivos y eficientes son los compuestos orgánicos que tienen enlaces  $\pi$  en sus estructuras. La eficiencia de un IC depende en gran medida de su adsorción en la superficie del metal, que consiste en la sustitución de la molécula de agua por el IC en la interfaz. La adsorción de estas moléculas depende principalmente de ciertas propiedades

fisicoquímicas de la molécula inhibidora, como grupos funcionales, factores estéricos, aromaticidad, densidad electrónica en los átomos donantes, el carácter orbital  $\pi$  de los electrones donadores y la estructura electrónica de las moléculas<sup>26,27</sup>. Se cree que el inhibidor tiende a adsorberse sobre la superficie del metal a pesar de que la velocidad de adsorción depende de varios factores (electro-negatividad de los heteroátomos, enlaces  $\pi$  del anillo aromático y la naturaleza de la superficie del metal)<sup>28</sup>.

Desde un punto de vista teórico, la acción de inhibición de las moléculas orgánicas se ha considerado como un simple proceso de sustitución, en el que una molécula inhibidora en la fase acuosa sustituye a un número X de moléculas de agua adsorbidas en la superficie metálica. Dichas moléculas, pueden combinarse con iones  $Fe^{2+}$  en la superficie formando un complejo metal-inhibidor. Donde, el complejo resultante podría, dependiendo de su solubilidad relativa, inhibir o catalizar una mayor disolución del metal<sup>29</sup>.

Dado que el proceso de inhibición de la corrosión se basa en la adsorción de las moléculas inhibidoras en la superficie del metal. Es esencial conocer el modo de adsorción y la isoterma de adsorción que se ajuste a los datos experimentales<sup>30</sup>. Las isotermas de adsorción son la forma más recomendable de conocer el mecanismo de adsorción de los inhibidores<sup>31</sup>. El grado de adsorción de la molécula inhibidora sobre la superficie del metal depende de la capacidad de adsorción, así como de la efectividad de la molécula utilizada. Por lo tanto, la eficiencia de inhibición está directamente relacionada con la cobertura de la superficie ( $\theta$ )<sup>17,32</sup>. El mecanismo de adsorción del inhibidor se puede determinar simulando con relaciones matemáticas entre la cobertura de la superficie, que se puede calcular a partir de la eficiencia de inhibición y la concentración del inhibidor de acuerdo con las isotermas de adsorción<sup>33</sup>. Existen diferentes tipos de modelos de isotermas de adsorción para determinar el mecanismo de inhibición de corrosión, el tipo de adsorción y caracterización de la interacción entre las moléculas inhibidoras sobre la superficie metálica. La Tabla 1 presenta algunas de las isotermas más importantes que describen el mecanismo de acción de un IC<sup>34</sup>.

Tabla 1. Isotermas de adsorción<sup>25,32,35</sup>

Nombre	Isoterma	Gráfica
Langmuir	$\frac{\theta}{(1-\theta)} = K_{ads}C$	$\frac{C}{\theta}$ vs $C$
Frumkin	$[\frac{\theta}{(1-\theta)}]e^{f\theta} = K_{ads}C$	$\theta$ vs $\log C$
Brockris-Swinkels	$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} \frac{[\theta + n(1-\theta)]^{n-1}}{n^n} = \frac{C e^{K_{ads}}}{55.4}$	$\frac{\theta}{(1-\theta)}$ vs $\ln C$
Temkin	$e^{f\theta} = K_{ads}C$	$\theta$ vs $\ln C$
Freundlich	$\theta = K_{ads}C$	$\ln C$ vs $\ln \theta$

$\theta$ =fracción de superficie cubierta;  $C$ =concentración de inhibidor;  $K_{ads}$ =constante de adsorción;  $n$ =número de moléculas de agua reemplazadas por inhibidor;  $f$ =parámetros de interacción del inhibidor (0=sin interacción; +=atracción, -=repulsión).

Los principales tipos de interacciones entre un inhibidor y una superficie metálica son adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción). El proceso de fisorción involucra fuerzas de atracción electrostáticas entre los iones o dipolos de IC y la superficie metálica cargada eléctricamente. Las especies de IC que se adsorben electrostáticamente, interactúan rápidamente con la superficie del electrodo, pero son fácilmente removidas. Los iones involucrados en este proceso, no están en contacto directo con la superficie metálica. Pero una capa de moléculas de agua separa la superficie metálica de los iones. Por otro lado, la interacción metal/IC por quimisorción, involucra transferencia de cargas entre las moléculas de IC y la superficie metálica, resultando la formación de enlaces tipo coordinados. Esta interacción se consigue con mayor lentitud que la adsorción electrostática y con alta energía de activación. La quimisorción es específica para ciertos metales y depende la estructura química del IC, la fuerza de enlace de adsorción dependerá principalmente de la densidad electrónica del átomo donador y de la polarizabilidad del grupo funcional. Aunado a esto, se puede calcular la energía de adsorción libre estándar ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), los valores negativos aseguran la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de la capa adsorbida en la superficie del acero. En general, los valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  de hasta  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  están relacionados con las interacciones electrostáticas entre las moléculas cargadas y el metal cargado (fisorción), mientras que aquellos alrededor de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  o más negativos, están asociados con la

quimisorción como resultados de compartir o transferir electrones de moléculas orgánicas a la superficie del metal para formar un tipo de enlace coordinado<sup>25,35</sup>. Una adecuada interpolación de los datos experimentales a isothermas de adsorción, ofrece información del tipo interacción metal/IC y parámetros termodinámicos del proceso de adsorción.

### **1.5 Estado del arte**

La industria petrolera emplea diferentes inhibidores de corrosión a base de polímeros para proteger sus instalaciones que se encuentran expuestas a medios salinos durante la producción de petróleo, el uso de estos componentes resulta económicamente viable para resolver problemas relacionados con la corrosión.

Tiu y Advincula demostraron que polímeros de cadena larga (poliaminas) tienen protección contra la corrosión en diferentes sistemas de la industria del petróleo, creando una barrera protectora en medios salinos y altamente corrosivos. Además los polímeros con presencia de aminas se pueden mezclar con otros polímeros mejorando la inhibición de la corrosión<sup>33</sup>. Poli-vinilpirrolidona es comúnmente empleado en la industria, gracias a sus propiedades surfactante y su alta solubilidad en agua<sup>36</sup>, en combinación con poliacrilamida por su alto grado de conversión en reacciones de polimerización, su alto peso molecular ha presentado resultados prometedores a nivel laboratorio; pero sería interesante evaluar estos polímeros en condiciones hostiles como el caso de los sistemas petroleros, tales como concentraciones salinas superiores a 200,000 ppm y temperaturas mayores a 100°C<sup>37</sup>.

La selección de un polímero se hace de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas (temperatura, pH, salinidad, dureza, etc) que tienen y las condiciones a las cuales se hará su aplicación. Investigadores de Tesside University, recientemente estudiaron que para poliacrilamidas en soluciones salinas de 65 a 74°C, demostraron que el grado de hidrólisis está directamente relacionado con la cantidad de iones monovalentes del cloruro de sodio, ya que, a mayor temperatura y concentración de sales, la hidrolisis se produce en menor tiempo<sup>38</sup>.

Una simulación molecular realizada por Ferrari et al., en un medio salino con cloruro de sodio y una mezcla de polímeros (poli-metacrilato de sodio) se analizó para medir la acción inhibitoria de corrosión en acero, demostrando que a mayor concentración de sal se requiere mayor concentración de inhibidor de corrosión, la implementación conjunta de inhibidores de corrosión presenta protección del acero en sistemas de producción de hidrocarburos en presencia de cloruro de sodio<sup>39</sup>. Trujano Pérez en 2018, realizó la síntesis y caracterización de terpolímeros basados en poli(acrilamida) y polivinilpirrolidona demostrando la resistencia térmica al incrementar sus concentraciones hasta 268°C, además presentan descomposición estructural en ambientes de alta salinidad (250000 ppm)<sup>37</sup>.

El acero API 5L X52 es un material comúnmente usado para el diseño de tuberías de transporte de petróleo crudo en la industria petrolera, el cual se encuentra expuesto constantemente a medios altamente corrosivos de alta salinidad, provocando daños estructurales en la red de tuberías<sup>5</sup>. Diversos estudios han demostrado que el uso de inhibidores de corrosión en acero API 5L X52 mejora la eficiencia de protección y la adsorción aumenta a mayor concentración de los inhibidores.

El estudio de Eduok et al., con el polímero poli (N-vinil imidazol), mostró propiedades electroquímicas favorables como inhibidor de corrosión en acero API 5L X70 después del tratamiento con cloruros. Demostrando que el mecanismo de adsorción está relacionado con su estructura molecular de la mayoría de los polímeros orgánicos, que pueden actuar como sitios para la adsorción de la superficie del metal<sup>40</sup>. Otro ejemplo de la aplicación de inhibidores de corrosión en acero API 5L X52 es el estudio Lestari y Priyotomo, donde estudiaron el efecto de un inhibidor orgánico (extracto de planta *Colocasia Esculenta*) en medio ácido con HCl 0.1 M, siendo la composición molecular un potente inhibidor de corrosión, la eficiencia de inhibición incrementa a concentraciones mayores del extracto de la planta<sup>41</sup>.

Una investigación reciente realizada por Ontiveros-Rosales et al., muestra el efecto de un inhibidor iónico en presencia de agua congénita al 10% en acero API 5L X52 con diferente régimen de flujo, observando que la eficiencia de inhibición está en función del incremento de

la concentración del inhibidor en el medio corrosivo. La eficiencia máxima se acercó al 87% para una concentración de 100 ppm del inhibidor, las propiedades de los líquidos iónicos presentan procesos de adsorción que pueden tener un efecto sobre la velocidad de corrosión del acero en medio salino<sup>42</sup>. El estudio realizado por Li-Jiankuan et al. en 2019 con agua de producción de pozos petroleros de Athabasca durante el transporte y almacenamiento de agua de producción, confirmo que la pared interna sufre corrosión en diferentes procesos. En la pared interna el fluido con iones corrosivos, la presencia de  $\text{HCO}_3^-$  en el ambiente acuoso conduce la formación de iones  $\text{H}^+$  por hidrólisis provocando corrosión, formando  $\text{FeCO}_3$  en la superficie del acero J55 lo que puede provocar corrosión. Por tanto, en las regiones cubiertas con escamas de corrosión, los iones calcio en el medio corrosivo se incorporan fácilmente en la red  $\text{FeCO}_3$  y reemplazan los átomos de Fe formando productos de corrosión. Aunque la velocidad de corrosión del acero se reduce debido a la formación de este carbonato mixto a una baja concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , obteniéndose menor densidad de corriente y potencial de corrosión en comparación con el  $\text{FeCO}_3$  puro. Esta solución sólida causa algunas de fallas de tuberías en los medios que contiene Ca, ya que la presencia de calcio conduce a escamas de corrosión porosas, dejando caminos de corrosión dentro de las escamas permitiendo que el electrolito corrosivo se difunda o penetre hacia adentro, lo que causa más corrosión<sup>13</sup>.

Migahed et al. en 2011 estudiaron la efectividad de tensoactivos no iónicos a base de imina terciaria como inhibidores de corrosión, para acero X65 en agua de formación de pozos petroleros de Egipto, utilizando técnicas electroquímicas y pérdida de peso. Las mayores eficiencias obtenidas a 600 ppm fueron de 78 al 90%, esto puede atribuirse al hecho de que, la superficie del acero al carbono está cubierta con una monocapa de moléculas de surfactante y las moléculas adicionales se combinan para formar micelas en la mayor parte de la solución. Siendo claro, que tanto la disolución del metal anódico como las reacciones de reducción catódicas se inhibieron cuando se añadieron los tensoactivos al agua de formación, indicando un comportamiento tipo mixto, sin embargo, la inhibición aumentó al incrementar la concentración de inhibidor. Aunque los tensoactivos no iónicos poseen una alta eficiencia de inhibición, debido a las concentraciones de micelas críticas (CMC), por lo tanto, debe tenerse

en cuenta que para obtener altas eficiencias de inhibición el tensoactivo debe exhibir un valor bajo de CMC<sup>30</sup>.

Zang et al. presentaron el efecto de IC a base de imina terciaria (Schiff) sobre la corrosión de acero X65 en agua de producción sintética con NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> y saturada con CO<sub>2</sub> mediante técnicas electroquímicas polarización potenciodinámica y mediciones de impedancia, para el ajuste se utilizaron dos circuitos equivalentes con baja y alta concentración de inhibidores. A partir de las gráficas de Nyquist pudieron observar bucles capacitivos deprimidos en todas las diferentes concentraciones (0.001 a 0.05 mM), lo cual se puede atribuir a la rugosidad y heterogeneidad de la superficie. En este caso la capacitancia de la doble capa se sustituyó con el elemento de fase constante. En la solución sin inhibidores el valor de R<sub>p</sub> fue mucho menor que en las soluciones con inhibidores, lo que indica los considerables efectos de inhibición de las bases de Schiff. La máxima eficiencia de inhibición alcanzada es de 99.24% con 0.025 mM de inhibidor. Las curvas de polarización muestran que la presencia de inhibidores reduce las densidades de corriente anódica y catódica, además provoca el desplazamiento positivo del potencial de corrosión. El mecanismo de adsorción de los inhibidores con bases de Schiff, depende principalmente de la película inhibidora protectora adsorbida en la superficie del metal X65, la cual está cargada positivamente, lo que promueve la adsorción de aniones por ejemplo el Cl<sup>-</sup> a través de la interacción electrostática, donde las moléculas inhibidoras contienen átomos de N y S que son propensos a la protonación en la solución. Las moléculas inhibidoras protonadas se cargan positivamente, luego se adsorben en la superficie de acero adsorbida por aniones por fisisorción. Finalmente, las moléculas de los inhibidores con bases de Schiff forman un enlace químico (quimisorción) con la superficie del acero X65<sup>19</sup>.

Wang et al. realizaron un estudio en líneas de producción que transportan agua congénita proveniente de pozos petroleros de China, con propiedades alcalinas (pH 8.1) y altas concentraciones de Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La estación de tratamiento de aguas de producción fabricadas con metales altamente resistencia como el acero 16 Mn pueden ser atacados por

las aguas de formación, causando problemas de corrosión en sistemas de transporte y tuberías durante la reutilización de estas aguas. El tipo de corrosión se investigó mediante métodos electroquímicos y microanálisis para observar los productos de corrosión. Los espectros de impedancia del acero se evaluaron después de 24 h de inmersión en la solución de agua congénita, en donde se pudo ajustar un circuito equivalente para observar las tres constantes de tiempo, dos bucles capacitivos en la frecuencia alta y media y un bucle inductivo en la frecuencia baja. Las actividades iónicas del agua aumentan con el aumento de la temperatura, lo que conduce al aumento de la velocidad de corrosión del acero. Sin embargo, con el aumento adicional de temperatura, el efecto de la formación de escamas sobre la corrosión aumenta, las escamas pueden evitar que los iones corrosivos se difundan en la interfaz del acero, lo que inhibe aún más la corrosión del acero. Es por esto, que los bucles inductivos se pueden observar en las regiones de baja frecuencia de los espectros de impedancia, el bucle inductivo tiene una relación con el producto intermediario absorbido en la superficie del acero, que se forma durante el proceso de corrosión. Al evaluar el efecto del tiempo después de 18 días de inmersión en la solución se pudo observar un desplazamiento positivo del potencial debido a la formación de películas protectoras, incluidos los productos y escamas de corrosión, al alcanzar un equilibrio entre la velocidad de formación y velocidad de disolución de las películas, el valor de  $R_p$  y potencia son estables<sup>43</sup>.

Migahed et al. en 2015 estudiaron el comportamiento a la corrosión de acero X65 expuesto a agua congénita con presencia de sodio, calcio, magnesio, cloruro, bicarbonato y sulfato, con pH de 6.3, proveniente de pozos petroleros saturada con  $CO_2$  en presencia de etoxi- (5-metil-benzotriazol-1-il) con técnicas de polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica. Los resultados indicaron que el inhibidor retrasa las reacciones catódicas y anódicas y actúa como inhibidor de tipo mixto. La técnica SEM confirmó la formación de una buena película protectora sobre la superficie metálica debido a la alta eficacia de inhibición 93.8% a 150 ppm. El comportamiento de la corrosión se puede observar en los espectros de impedancia de Nyquist y Bode que indican la respuesta de impedancia del acero en el agua de producción después de la adición de las moléculas inhibidoras, para analizar los espectros se ajustó un

circuito equivalente con el programa de Boukamp. El tensoactivo evaluado inhibió la velocidad de corrosión como se indica al aumentar el valor de la resistencia de transferencia de carga y disminuir el valor de la capacitancia de doble capa al aumenta la concentración de inhibidor, disminuyendo la velocidad de corrosión en la superficie del acero mediante un mecanismo de adsorción, confirmando la formación de una película protectora sobre la superficie del acero<sup>44</sup>.

El comportamiento de inhibición de nuevos inhibidores diseñados para acero X65 en agua de formación de campos petroleros saturados con CO<sub>2</sub> que contienen ácido acético se han investigado mediante mediciones electroquímicas, caracterización de superficie y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Tian et al. en 2017 encontraron eficiencias de inhibición mayores al 95% con inhibidores a una concentración de  $3 \times 10^{-4}$  mol/L en agua de producción simulada. La película inhibidora presentó una estructura compacta y uniforme, que es más efectiva para la superficie del acero corroída en lugar de recién preparada debido a la quimisorción. Los centros activos de adsorción de los inhibidores se centran principalmente en los átomos de N, S y el sistema de conjugación. Los gráficos de Nyquist, mostraron que la presencia de cada inhibidor provoca un fuerte aumento en el diámetro del circuito capacitivo, que se expanda continuamente con el aumento de la concentración del inhibidor, lo que indica la formación de una capa adsorbida, y el efecto de protección. Los datos de impedancia que rastrean las líneas en la región de baja frecuencia se desvían hacia arriba con la función de impedancia de Warburg, este fenómeno sugiere que la capa inhibidora ha obstruido el proceso de difusión de especies corrosivas<sup>20</sup>.

Las investigaciones realizadas con agua congénita son limitadas, muchos se basan en el estudio de aguas salinas sintéticas para simular las que se encuentran en la realidad, sin embargo, los yacimientos petroleros difieren en su formación, y composición química del agua congénita, por eso la importancia de realizar estudios con agua de producción real.

## CAPÍTULO II

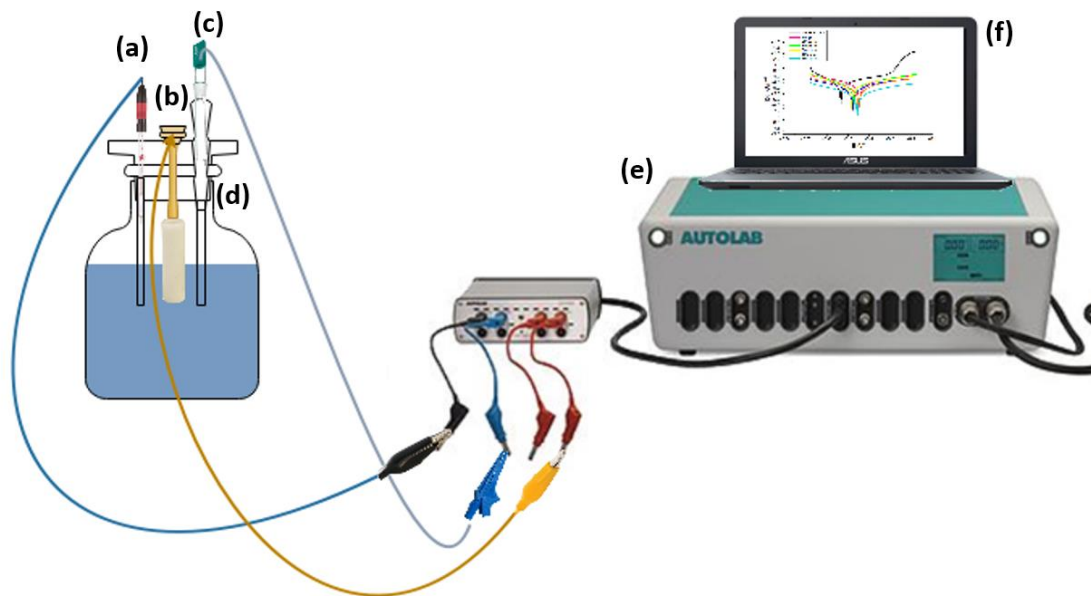
### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se reportan los materiales, procedimientos y parámetros experimentales empleados para evaluar los PILs como inhibidores de corrosión (IC) sobre la superficie de un electrodo de acero API 5L X52 a las concentraciones de 10, 30, 50, 70, 100 y 150 ppm en agua congénita (AC) al 50%. Con el soporte de las técnicas electroquímicas de polarización de Tafel (PT), resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se evaluaron la eficiencia de inhibición (EI) y velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) a las diferentes concentraciones.

#### 2.1 Material empleado en realización de pruebas

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando una celda de vidrio Pyrex de análisis electroquímico. Se utilizaron tres electrodos conectados a un potenciostato-galvanostato: electrodo de trabajo de acero API 5L X52 (ET), electrodo de referencia de Ag/AgCl (ER) colocado dentro de un capilar de Luggin para reducir la caída óhmica, contraelectrodo de trabajo de platino (CE) de alta pureza (99.9%). El arreglo se muestra en la Figura 4. Para minimizar la caída de corriente, los electrodos se colocaron a la mínima distancia posible con respecto al ET.

Las mediciones electroquímicas se obtuvieron con un potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N conectado a una computadora portátil, empleando el software NOVA 2.1.4.



*Figura 4. Representación esquemática de la celda electroquímica. a) CE, b) ET, c) ER, d) capilar de luggin, e) potencióstato, f) computadora.*

## **2.2 Caracterización de agua congénita**

Se usó agua congénita (AC) como medio corrosivo que fue extraída de crudo Istmo 32°API. La caracterización del AC se realizó por la técnica de emisión de plasma para cuantificar iones, a través del método basado en la norma EPA 6010 C para cationes y ASTM D 4327 para aniones. Posteriormente, se analizó con diagramas Stiff and Davis para determinar la relación entre iones.

## **2.3 Caracterización de polímeros**

Los compuestos químicos que se utilizaron para llevar a cabo las reacciones de polimerización incluyen aquellos que se usaron para obtener los monómeros de líquidos iónicos vinílicos (LIV), los cuales fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Co. En la Tabla 2 se muestra algunas características de los compuestos químicos que se usaron para este fin.

Tabla 2. Reactivos químicos para la obtención de monómeros vinílicos.

No.	Nombre	Abreviación	Peso molecular, g/gmol	Pureza, %	Estado físico	Número CAS
1	1-vinilimidazol	VIM	94.11	≥ 99	Líquido	1072-63-5
2	1-Bromobutano	C4	137.2	99	Líquido	109-65-9
3	1-Bromohexano	C6	165.07	98 %	Líquido	111-25-01
4	Metóxido de sodio	Metox-Na	54.20	25 % en metanol	Líquido	124-41-4

Otros disolventes que se utilizaron dentro del proceso de síntesis y purificación de los polímeros fueron: agua destilada e isopropanol como disolventes para llevar a cabo las síntesis y acetona como disolvente en el cual se precipitaron o purificaron los polímeros.

### 2.3.1 Medidas de Viscosimetría

Las viscosidades se obtuvieron en un viscosímetro Ubbelohde adecuado para los tiempos de escurrimiento de las disoluciones poliméricas (Ubbelohde 0B, 1C ó 1B) Certificados por Cannon Instrument Company en el año de 2007). Estos viscosímetros proporcionaron tiempos de flujo independientes del volumen del líquido en el bulbo de reserva. El control de temperatura se hizo en un baño de temperatura constante Cannon CT 500 serie III a  $25 \pm 0.1$  °C. El disolvente que se usó para hacer la disolución de los polímeros fue agua destilada con concentraciones 0.1 M de NaCl e isopropanol a una concentración poliméricas (C) de 0.5 g/dL (0.005 g/mL). Cuando el intervalo de la concentración de la disolución polimérica se encuentra entre de 0.01 g/mL y 0.001 g/mL, las densidades del disolvente ( $\rho_0$ ) y de la disolución ( $\rho$ ) son en la práctica iguales:  $\rho_0 \approx \rho$ , por lo tanto, la Ecuación 4 se puede expresar en función de los tiempos de escurrimiento del disolvente ( $t_0$ ) y de la disolución (t).

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_o \cdot t_o} \quad (4)$$

Dando como resultado la Ecuación 5, conocida como viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) o relación de viscosidades (del disolvente ( $\eta_o$ ) y la disolución ( $\eta$ )).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (5)$$

La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) se calculó de acuerdo a la Ecuación 6:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C} \quad (6)$$

La viscosimetría es un método que se usa con mucha frecuencia para conocer la masa molecular de los polímeros debido a que es una técnica que necesita poca instrumentación, es rápida y fácil<sup>45</sup>. La viscosidad de una disolución diluida de un polímero depende de la naturaleza del polímero y el disolvente, la concentración de polímero, su masa molecular promedio y la distribución de la masa molecular, la temperatura y la velocidad de corte. En una disolución muy diluida, la velocidad de corte es cercana a cero, se puede obtener el número de viscosidad límite o viscosidad intrínseca,  $\eta_{int}$ <sup>46</sup>, la cual se encuentra descrita por las Ecuaciones 7 y 8:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0}(\eta_{red}) = \lim_{C \rightarrow 0}(\eta_{inh}) \quad (7)$$

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} \left[ \frac{\ln \frac{t}{t_o}}{C} \right] \quad (8)$$

### 2.3.2 Caracterización de la estructura química de los homopolímeros

La estructura química de los copolímeros y terpolímeros se caracterizó utilizando las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) por <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en disolución, y de infrarrojo. Las características de los equipos fueron las siguientes:

Para RMN se utilizó un JEOL Eclipse-300 para  $^1\text{H}$  (300 MHz) y para la espectroscopia infrarroja se usó un equipo Bruker Equinox 55.

### 2.3.3 Obtención de líquidos iónicos vinílicos

Los monómeros iónicos derivados de 1-vinilimidazol se obtuvieron mediante procedimientos de síntesis descritos en la literatura<sup>47,48</sup>. Como un ejemplo de su obtención, se describe la síntesis de un LIV, el bromuro de 1-vinil-1-butimidazol (VIM4C) y el esquema de esta reacción se observa en la Figura 5.

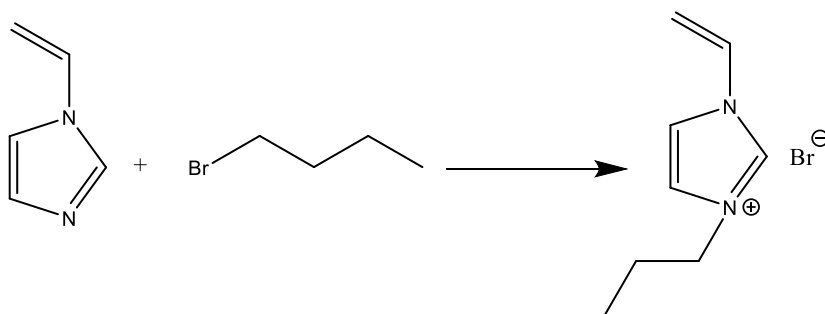


Figura 5. Esquema de síntesis del VIM2C

En un matraz de 100 mL de fondo redondo de 2 bocas se equipó con un refrigerante y un termómetro, se colocaron 10.39 g (0.11 moles) de 1-vinilimidazol y 15.09 g (0.11 moles) de 1-bromobutano junto con una barra magnética. Se incrementó la temperatura hasta que el termómetro de la disolución de reacción alcanzó los 40 °C y se la dejó reaccionar durante 10 horas y en agitación constante. Conforme transcurrió el tiempo de reacción se observó la formación de otra fase, transparente y de color amarillo. Al finalizar el tiempo de reacción, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se lavó el líquido resultante con hexano. Durante el proceso de lavado el líquido de la reacción se solidificó en un polvo blanco. Se hicieron tres ciclos de lavado en hexano y, finalmente, el polvo blanco se secó a 45 °C y a vacío durante 4 horas. El polvo blanco tuvo un punto de fusión de 57 °C. De esta manera el monómero vinílico de VIM4C quedó listo para usarse en las reacciones de polimerización. Todos los monómeros que se obtuvieron se caracterizaron por su estructura química por RMN de  $^1\text{H}$ .

#### 2.3.4 Síntesis de homopolímeros derivados de bromuros de poli(1-vinil-3-alquilalquilimidazolio)

El homopolímero de bromuro de poli(1-vinil-3-butilimidazolio) se sintetizó por la técnica de polimerización en disolución. El monómero VIM4C se polimerizó en disolución acuosa en una concentración de sólidos totales de 1.565 moles/L, una concentración de iniciador respecto a los monómeros de 0.007 moles de iniciador/moles monómero a 50 °C. Se utilizó el iniciador de polimerización el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), (V50), que se adquirió de la compañía Sigma-Aldrich Co.

El homopolímero de bromuro de poli(1-vinil-3-hexilimidazolio) se polimerizó en isopropanol utilizando una concentración de sólidos de 1.3 moles/L y una concentración del iniciador respecto a los monómeros de 0.5 moles de iniciador/moles de monómero a 70 °C, usando tert-butil peroxibenzoato, (TBPBO), el cual fue adquirido de Sigma-Aldrich Co.

La síntesis de los polímeros derivados de bromuros de poli(1-vinil-3-alquilimidazolio) se llevó a cabo mediante el método previamente reportado en la literatura<sup>22</sup>.

*Bromuro de poli(1-vinil-3-butilimidazolio), P(VIM4C[Br]):* En un matraz de fondo redondo de tres bocas y equipado con un refrigerante se colocaron 30 g (0.129 moles) de VIM4C, se le agregaron 82.8 mL de agua desionizada. Se disolvió completamente el monómero y se eliminó el aire disuelto en la disolución mediante vacío. Se ajustó la temperatura de reacción a 50 °C, se dejó homogenizar la temperatura de la disolución para alcanzar la temperatura de reacción y se agregó el iniciador de polimerización. El iniciador se disolvió en 5 mL de agua desionizada la disolución de reacción mediante una bomba de jeringa. Durante todo el tiempo de la reacción se hizo burbujear nitrógeno en la disolución y se dejó transcurrir la reacción durante 10 h. Al terminar este tiempo, se observó la formación de una disolución viscosa, la cual se precipitó en acetona. El precipitado se secó en una estufa de vacío a 45 °C durante 6 h. El homopolímero se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H e infrarrojo.

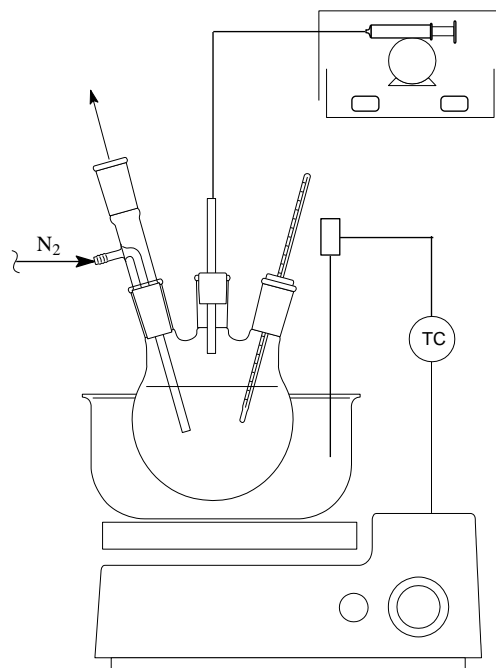


Figura 6. Esquema del sistema de reacción de los homopolímeros de bromuro de poli(1-vinil-3-alkil-imidazolio).

En la Figura 6 se muestra el esquema de las reacciones para la obtención de los polímeros de bromuro de poli(1-vinil-3-alkil-alquilimidazolio).

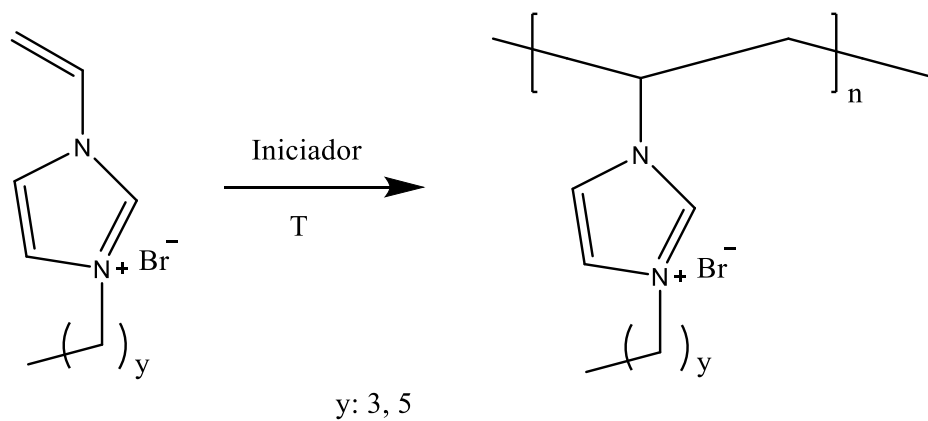


Figura 7. Esquema de la reacción de polimerización para los bromuros de poli(n-alkilimidazolio)s.

### 2.3.5 Síntesis de homopolímeros derivados de imidazolatos de poli(1-vinil-3-alquilimidazolio)

Para la obtención de los polímeros de imidazolato de poli(1-vinil-3-alquilimidazolio), se llevó a cabo una reacción de intercambio iónico utilizando imidazolato de sodio. En la Figura 8 se presenta el esquema de la reacción de la obtención de los dos homopolímeros.

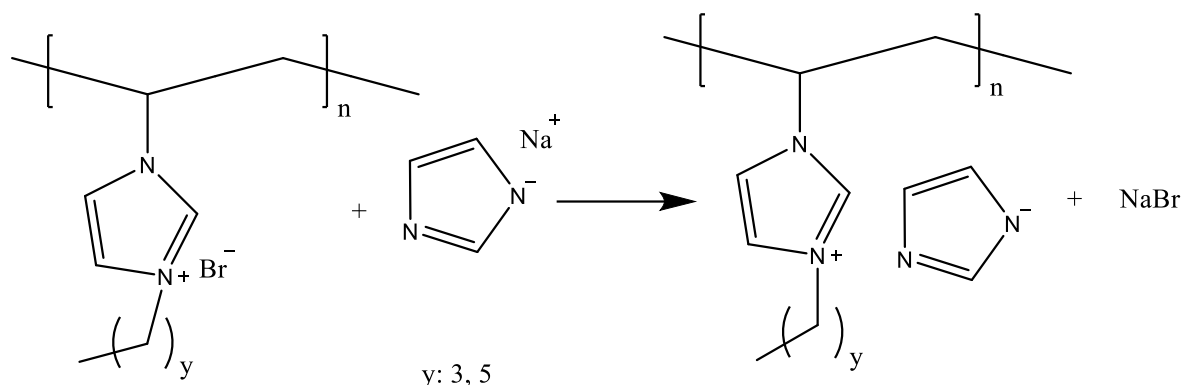


Figura 8. Reacción de intercambio iónico para la obtención de los imidazolatos de poli(1-vinil-3-alquil-imidazolio).

A continuación, se presenta un ejemplo del procedimiento experimental de la obtención de uno de los homopolímeros.

*Imidazolato de poli(1-vinil-3-butilimidazoleo), P(VIM4C[IM]):* En un vaso de precipitados se disolvieron 10.98 g (0.054 mol) de P(VIM4C[Br]) en 15 mL de metanol y se le agregaron 5.4 g (0.054 mol) de imidazolato de sodio. La reacción se llevó a cabo a temperatura y presión ambiental durante 30 min. Al terminar este periodo se precipitó en acetona. Se obtuvo una resina de color guinda muy oscura. Se secó en una estufa de vacío a 40 °C durante 8 h. Estos homopolímeros se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$  y se les midió su viscosidad intrínseca.

### 2.3.6 Confirmación de la estructura química de los homopolímeros

En la Figura 9 se muestra el cambio de las señales en  $^1\text{H}$  de RMN en diferentes etapas de la síntesis hasta la obtención de homopolímero P(VIM4C[IM]). La Figura 9 (a) muestra las señales correspondiente al monómero VIM4C, en donde se puede apreciar con claridad las señales de los hidrógenos vinílicos en las posiciones 6 (dd en 5.44 ppm), 5 (dd en 5.97 ppm) y 4 (q en

7.33), las cuales desaparecen completamente al formarse los homopolímeros, debido a la desaparición del grupo vinílico. Las señales restantes en las posiciones; 10 (t, en 1.01 ppm) de los hidrógenos del grupo metilo, 9 (sx, en 1.41 ppm), 8 (sx, en 1.94 ppm) y 7 (t, en 4.32 ppm) corresponden a los hidrógenos de los dos grupos metilenos. Finalmente se encuentran en las posiciones 1, 2 y 3 (s en 7.5, 8.7 y 9.48 ppm) de los hidrógenos del heterociclo imidazólico. En la Figura 9 (b) y Figura 9 (c) corresponden a los polímeros *P(VIM4C[Br])* y *P(VIM4C[IM])* en las cuales no se observan ya las señales vinílicas y las señales de grupo metilo en la posición 10 y los dos metilenos en las posiciones 9 y 8 aparecen ensanchas, una característica de que la estructura que se formó es un polímero. También se alcanza a distinguir una nueva señal, muy ancha, en la posición 11 en 2.70 ppm, la cual corresponde a un grupo metileno de la cadena principal del polímero. En la Figura 9 (b) se distingue además la señal de la posición 12 en 4.61 ppm, que corresponde al hidrógeno del grupo metileno de la cadena principal, del cual el grupo lateral imidazolium. En la Figura 9 (c) se pueden observar en absorciones correspondientes a tres nuevas señales en 7.06 ppm (2 hidrógenos) y en 7.69 ppm para las posiciones 13, 14 y 15, las cuales corresponden a los hidrógenos del grupo imidazolato. De acuerdo al análisis anterior, se puede concluir que se logró obtener la estructura química del homopolímero de imidazolatos de poli(1-vinil-3-butil-imidazolio).

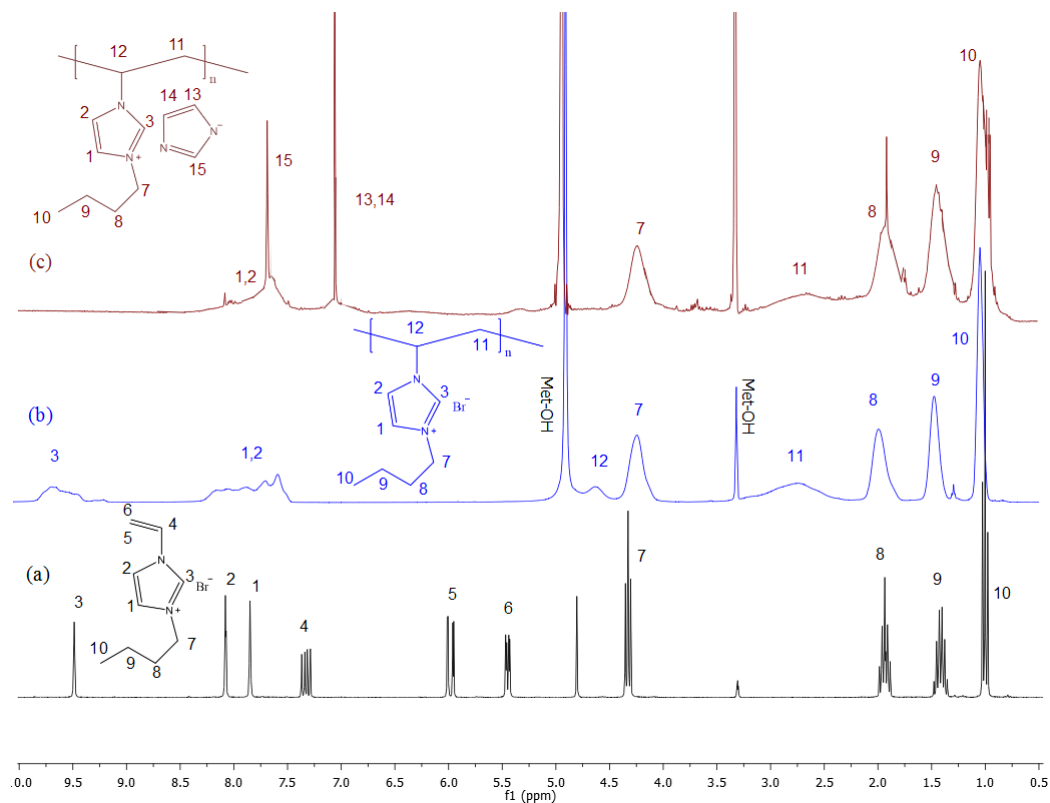


Figura 9. RMN de  $^1\text{H}$  de monómero (a) VIM4C[Br] y de los homopolímeros (b) P(VIM4C[Br]) y (c) P(VIM4C[IM]).

### 2.3.7 Viscosidad de los homopolímeros

La Figura 10 muestra de manera gráfica cómo se determinó la viscosidad intrínseca de homopolímero P(VIM4C[IM]). Se utilizaron 3 concentraciones de disoluciones poliméricas y se calculó la viscosidad inherente y reducida. Cada una de ellas se ajustó a una línea recta y la viscosidad intrínseca corresponde al valor en la intersección con el eje de las ordenadas, el cual fue de 1.49 dL/g. Para el homopolímero P(VIM6C[IM]) siguiendo el mismo procedimiento, pero usando como disolvente isopropanol, presentó una viscosidad de 1.28 dL/g. La viscosidad intrínseca,  $\eta_{int}$ , es una medida directa del volumen hidrodinámico de una molécula aislada del polímero y, por lo tanto, la viscosimetría puede proveer información directa sobre la conformación del polímero cuando las condiciones experimentales varían (temperatura, grado

de ionización, naturaleza y concentración de solutos de moléculas pequeñas que se agregan a la disolución, etc.)<sup>49</sup>. Ambos PILs presentan 1.3 de polidispersidad.

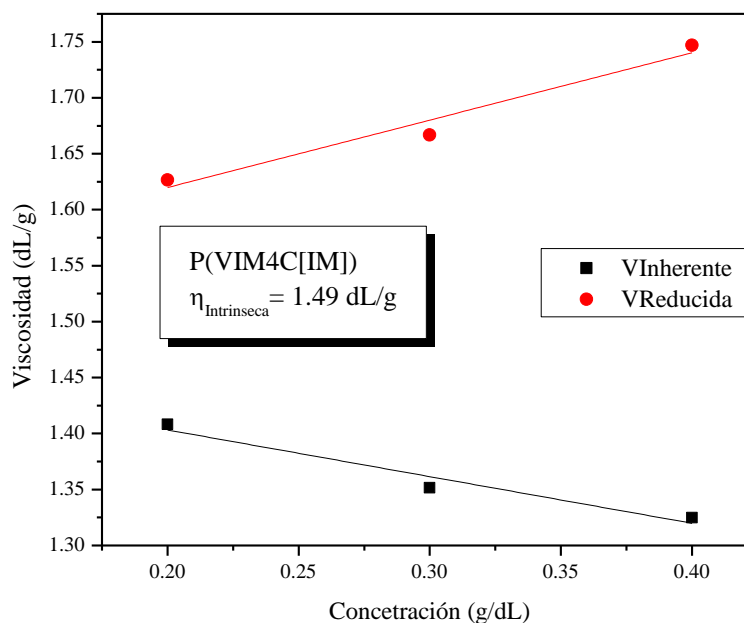


Figura 10. Determinación de la viscosidad intrínseca.

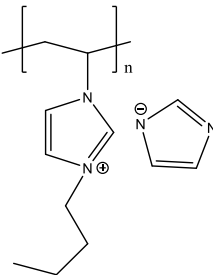
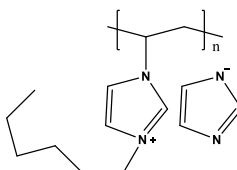
## 2.4 Preparación de los medios

Se utilizó una muestra de AC, se limpió de impurezas utilizando papel filtro con tamaño de poro de 8  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se preparó una dilución al 50% con agua bidestilada, la dilución obtenida fue utilizada como medio corrosivo al que se denominó blanco, el cual sirvió como medio comparativo para evaluar la acción de los PILs en el proceso de corrosión sobre la superficie metálica.

Las concentraciones evaluadas fueron 10, 30, 50, 70, 100 y 150 ppm de PILs en AC, para las cuales se utilizaron los PILs P(vim4C[IM]) (R-180) y P(vim6C[IMM]) (R-195) mostrados en la Tabla 3. Se preparó una solución madre de 1000 ppm de los polímeros en etanol, para las cuales se pesaron 0.1 g de cada polímero, se diluyeron con etanol y posteriormente se aforaron a 100 mL. Finalmente se prepararon cada una de las concentraciones evaluadas, utilizando 1,

3, 5, 7, 10 y 15 mL de disolución a 1000 ppm respectivamente y aforando a 100 mL con AC al 50%.

Tabla 3. Estructura de los PILs evaluados.

Abreviatura	Nombre químico	Estructura química	Peso molecular g mol <sup>-1</sup>
P(vim4C[IM]) lineal	Imidazolato de poli(1-butil-3-vinilimidazoleo)		640 380
P(vim6C[IM]) lineal	Imidazolato de poli(1-hexil-3-vinilimidazoleo)		530 820

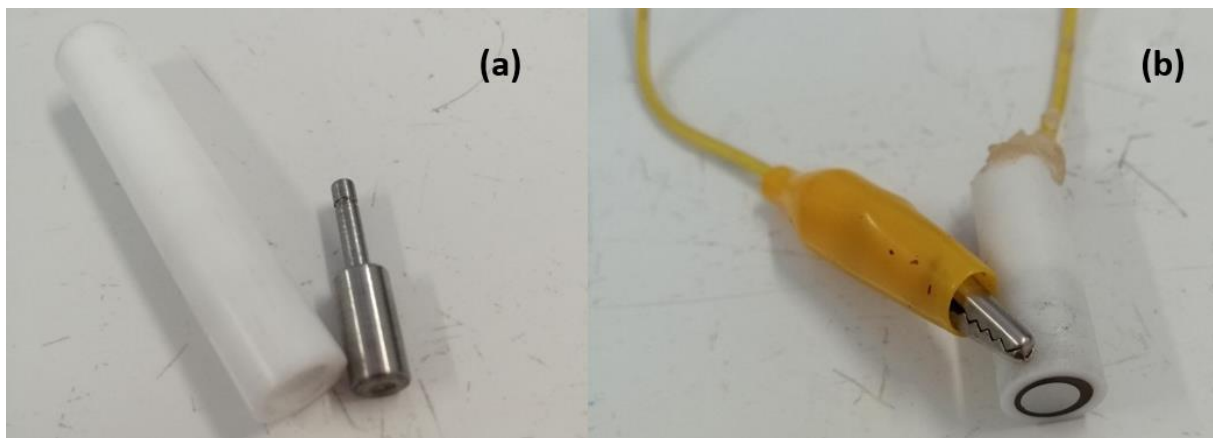
## 2.5 Preparación de testigo metálico

Para las pruebas electroquímicas se utilizaron testigos metálicos de acero API 5L X52, donde la composición química se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero API 5L X52.

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

Los testigos metálicos empleados fueron maquinados en forma cilíndrica, con 13 mm de largo y 3.5 mm de diámetro, los cuales fueron encapsulados en tubos de teflón y curados con resina epóxica, dejando un área superficial expuesta de 0.2827 cm<sup>2</sup> como se observa en la Figura 11.



*Figura 11. Testigo de acero API 5L X52. a) teflón y acero, b) electrodo de trabajo*

Para la preparación del electrodo de trabajo (ET), antes de cada prueba electroquímica se desbastó la superficie metálica con lijas de papel de SiC No. 320 a 1200 hasta obtener una superficie homogénea, posteriormente se enjuagó la superficie del mismo con agua destilada y etanol, para eliminar impurezas del metal pulido o productos de corrosión originados en la prueba anterior. Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

## **2.6 Mediciones electroquímicas**

### *2.6.1 Polarización potenciodinámica a campo alto (PDP)*

La técnica electroquímica de PDP se empleó para conocer el efecto de la concentración de los PILs, las mediciones se obtuvieron por la aplicación de un barrido a sobrepotenciales de -250 mV hasta +250 mV a una velocidad de 1 mV/s con respecto al potencial de circuito abierto ( $E_{OCP}$ ), el cual se obtuvo al someter el ET a inmersión en solución de prueba durante 20 min.

Los valores de densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) para las reacciones de corrosión del acero con y sin IC fueron determinadas por extrapolación lineal de las pendientes de las ramas anódicas y catódicas de Tafel, utilizando el Software NOVA 2.1.4 para el cálculo de la velocidad de corrosión y las pendientes de las betas anódicas y catódicas.

### *2.6.2 Polarización potenciodinámica a campo bajo ( $R_p$ )*

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se realizó con un barrido a sobrepotenciales de -20 mV hasta +20 mV con respecto al potencial de circuito abierto, el cual se estableció en un periodo de 20 min, a una velocidad de barrido de 0.166 mV/s. Los resultados de resistencia a la polarización fueron calculados del inverso de las pendientes de las líneas de densidad de corriente vs potencial.

### *2.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)*

Para las mediciones de impedancia se utilizó una señal de corriente alterna (CA) con amplitud de 5 mV, respecto al  $E_{OCP}$ , los rangos de frecuencia aplicados para obtener los diagramas de Nyquist y Bode fueron de 100 kHz–0.01 Hz con un número total de 50 frecuencias. Los espectros de EIS se analizaron con circuitos equivalentes utilizando el software NOVA 2.1.4.

## **2.7 Análisis superficial del acero**

Los análisis superficiales se realizaron en muestras del acero API 5L X52, las muestras se desbastaron con lijas de papel de SiC No. 320, 400, 600, 800, 1200 y 2000, después se realizó un pulido con polvo de alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$  y paño de fieltro. Posteriormente, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y etanol para eliminar impurezas adheridas.

### *2.7.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos x (EDS)*

Las micrografías de las superficies se tomaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL-JSM-6610LV, utilizando un voltaje de aceleración de 15 keV y una distancia de

trabajo de 10 mm, para analizar las superficies del acero en ausencia y presencia de polímero, las muestras fueron sumergidas durante 4 h en soluciones de AC al 50% en ausencia y presencia con 150 ppm de los PILs R-180 y R-195 a 25°C para analizar las superficies del acero.

### *2.7.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)*

Se obtuvieron espectros de XPS para muestras de acero API 5L X52 tratadas a diferentes condiciones. El espectrómetro usado para el análisis de la película superficial fue Kratos Axis Ultra equipado con una fuente de rayos X  $K_{\alpha}$  de 1486.6 V aplicando una presión base de  $4.5 \times 10^{-8}$  Pa con un analizador de electrones esféricos. Se empleó una energía de paso para espectros de alta y baja resolución 20 y 80 eV, respectivamente. Para la determinación de las especies químicas se realizó un ajuste de los espectros de alta resolución con el software Casa XPS.

### *2.7.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)*

Para caracterizar la microestructura de las superficies de las muestras metálicas después de someterlas a los medios corrosivos, se observaron las superficies de las muestras por microscopia de fuerza atómica en un microscopio SPM modelo JSPM-5200-JEOL aplicando una fuerza nominal de 40 N/m y frecuencia de 275-373 kHz, utilizando el software WinSPM para observar la topografía de la superficie metálica y evaluar la rugosidad.

Para analizar las superficies del acero se prepararon 4 muestras expuestas en las soluciones durante 4 h: sin ataque, en presencia de AC diluida al 50%, en presencia de los PILs con 150 ppm de P(vim4C[IM]) y P(vim6C[IM]) a 25°C.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las técnicas electroquímicas, análisis superficiales y productos de corrosión, que permitieron proponer un mecanismo de corrosión e inhibición en presencia y ausencia de los PILs evaluados sobre la superficie del acero API 5L X52 inmersa en AC diluida al 50%.

#### 3. 1 Caracterización del agua congénita

La técnica de emisión de plasma mostró un alto contenido de iones y la técnica de *Stiff and Davids* la relación entre ellos. Los cuales incluyen cationes como sodio [Na<sup>+</sup>], magnesio [Mg<sup>2+</sup>] y calcio [Ca<sup>2+</sup>]. Así como aniones sulfato [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], cloruros [Cl<sup>-</sup>] y bicarbonato [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

Los resultados obtenidos por la técnica de emisión de plasmas se muestran en la Tabla 5, donde se confirman la presencia de aniones en el AC. En la Tabla 6 corresponde a los metales encontrados en mayor concentración.

*Tabla 5. Aniones detectados en el agua congénita, analizada por cromatografía de aniones (norma ASTM D 4327).*

Aniones	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	21 050	236.5	174

*Tabla 6. Cationes detectados en el agua congénita, analizada por espectroscopía de emisión de plasma.*

Cationes	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	9 348.86	2955.6	574.452	0.08

Para determinar la relación entre iones presentes en el AC, se utilizó el método de Stiff and Davis, el cual permitió obtener los parámetros reportados en la Tabla 7.

*Tabla 7. Análisis composicional del agua congénita por el método de Stiff and Davis a 20°C*

<b>Sólidos disueltos y suspendidos (mg L<sup>-1</sup>)</b>			
Sólidos totales			45 480
Sólidos suspendidos totales			19
Sólidos disueltos totales			45 461
Dureza de calcio (CaCO <sub>3</sub> )			7 389
Dureza de magnesio (CaCO <sub>3</sub> )			2 364
Dureza total (CaCO <sub>3</sub> )			9 753
Alcalinidad total (CaCO <sub>3</sub> )			174
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )			21 050
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )			236.5
Hierro (Fe <sup>2+</sup> )			0.08
Salinidad (NaCl)			35 400
pH			7.1
Índice de estabilidad Stiff and Davis			0.77
<b>Aniones</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Cte.</b>	<b>meq L<sup>-1</sup></b>
Cloruros	21050	0.03	539.61
Bicarbonatos	174	0.02	2.85
Sulfatos	236.5	0.02	4.92
<b>Cationes</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Cte.</b>	<b>meq L<sup>-1</sup></b>
Sodio	9348.86	0.04	406.68
Calcio	2955.6	0.05	147.48
Magnesio	574.452	0.08	47.22
Hierro	0.08	0.04	0

### 3.2 Comportamiento electroquímico y efecto de inhibición a la corrosión de los PILs

#### 3.2.1 Polarización potenciodinámica a campo alto

Para conocer el comportamiento de los PILs P(vim4C[IM]) (R-180) y P(vim6C[IMM]) (R-195) como inhibidores de la corrosión, se evaluó el efecto del AC al 50% como medio corrosivo en presencia y ausencia de los inhibidores a diferentes concentraciones (10, 30, 50, 70, 100, 150 ppm). En la Figura 12, (a)-(b), se muestra el comportamiento de la polarización de la superficie

del electrodo de trabajo con el efecto de las concentraciones. Los valores de densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) para las reacciones de corrosión del acero con y sin la adición de IC fueron obtenidas por extrapolación de las pendientes de las ramas anódica y catódica de Tafel.

La eficiencia de inhibición obtenida se calculó como:

$$EI_{Tafel}, (\%) = \left[ \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^I}{i_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (9)$$

Donde  $i_{corr}$  es la densidad de corriente y los superíndices 0 e I denotan la ausencia y presencia del inhibidor de corrosión, respectivamente<sup>50</sup>.

Las curvas de polarización del acero API 5L X52 en AC al 50% en presencia y ausencia de R-180 a 25°C se muestran en la Figura 12 (a). Este inhibidor desplazó la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) a valores más bajos cuando la concentración aumentó. El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) se desplazó en una dirección positiva con respecto a la curva del blanco, entendiéndose que el inhibidor actuó sobre reacciones anódicas y catódicas simultáneamente con preferencia anódica<sup>30</sup>. Los resultados indican que la adición del R-180 al AC inhibe las reacciones de reducción anódicas y disminuye la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), lo que indica el retraso de las reacciones de reducción y oxidación de disolución del metal<sup>20</sup>. La mayor eficiencia obtenida fue de 80% a 150 ppm.

En la Figura 12 (b) se observa que la presencia de R-195 en solución de AC, causa desplazamiento de las curvas de polarización hacia valores de  $i_{corr}$  menores, respecto al sistema sin inhibidor, indicando que su adición disminuye la velocidad de corrosión del acero, así como un desplazamiento positivo variable de  $E_{corr}$  en función de la concentración. Siendo la concentración de 150 ppm la que presenta un gran aumento del desplazamiento de la pendiente de Tafel, lo que lleva a un aumento en la EI.

Para el sistema sin PILs (blanco) se puede apreciar un comportamiento no tafeliano, en la rama anódica se observan dos procesos de difusión, lo que sugiere la disolución del metal. Dicho

cambio irregular en las pendientes de Tafel indica la participación de los aniones presentes en la solución de AC que promueven las reacciones de oxidación sobre la superficie metálica.

La curva de Tafel para el blanco muestra un desplazamiento positivo de la  $i_{corr}$  demostrando el aumento en la velocidad de corrosión, lo que sugiere diferentes mecanismos de disolución de hierro. Además, el potencial de corrosión se desplaza en una dirección catódica, donde la reacción catódica se ve limitada por un proceso de difusión, dicha rama catódica tiene una pendiente asociada a un proceso de transferencia de masa afectando la cinética catódica.

La Tabla 8 muestra los parámetros electroquímicos del acero API 5L X52 a partir de las mediciones de PDP: pendiente de la rama catódica ( $-\beta_c$ ) y anódica ( $\beta_a$ ), potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y densidad de corriente ( $i_{corr}$ ). Los parámetros electroquímicos se obtuvieron extrapolando la región lineal anódica y catódica con respecto a  $E_{corr}$ . Los resultados indican que la presencia de ambos inhibidores retrasa la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) del acero en comparación con la solución de AC sin inhibidor.

Además, reducen el área de corrosión anódica y catódica por medio de adsorción; las moléculas inhibidoras se adsorben primero sobre la superficie, por lo tanto, bloquean los sitios de reacción de la superficie disponible para los iones que reaccionan con el acero y generan la formación de una película inhibidora sobre la superficie del acero. Esta película reduce el área de superficie activa expuesta al medio corrosivo y retrasa la disolución de hierro.

Es evidente en el sistema sin PILs (blanco) que la  $\beta_a$  es mayor en comparación con todos los sistemas debido al exceso de disolución de hierro, es evidente que la  $i_{corr}$  es mucho menor cuando se agregan los PILs a la solución de AC y el potencial de corrosión se desplaza en dirección catódica.

Las curvas correspondientes al proceso anódico, presentan la influencia de un proceso de difusión o transferencia de masa, debido a los valores altos de  $\beta_a$ , por encima de 120 mV. En el caso del proceso catódico se pueden observar pendientes características de un proceso activacional, siendo un proceso de corrosión de carácter mixto, donde la reacción de oxidación está limitada por una polarización por difusión y el proceso de reducción por un proceso activacional<sup>26,27</sup>.

En la Figura 13 se observa un comportamiento similar para las eficiencias de inhibición obtenidas para ambos PILs, donde la mayor EI fue de 80% a 150 ppm, sin embargo, ambos presentan un pico de máxima eficiencia a 30 ppm de PILs de 78% para R-180 y 74% para R-195.

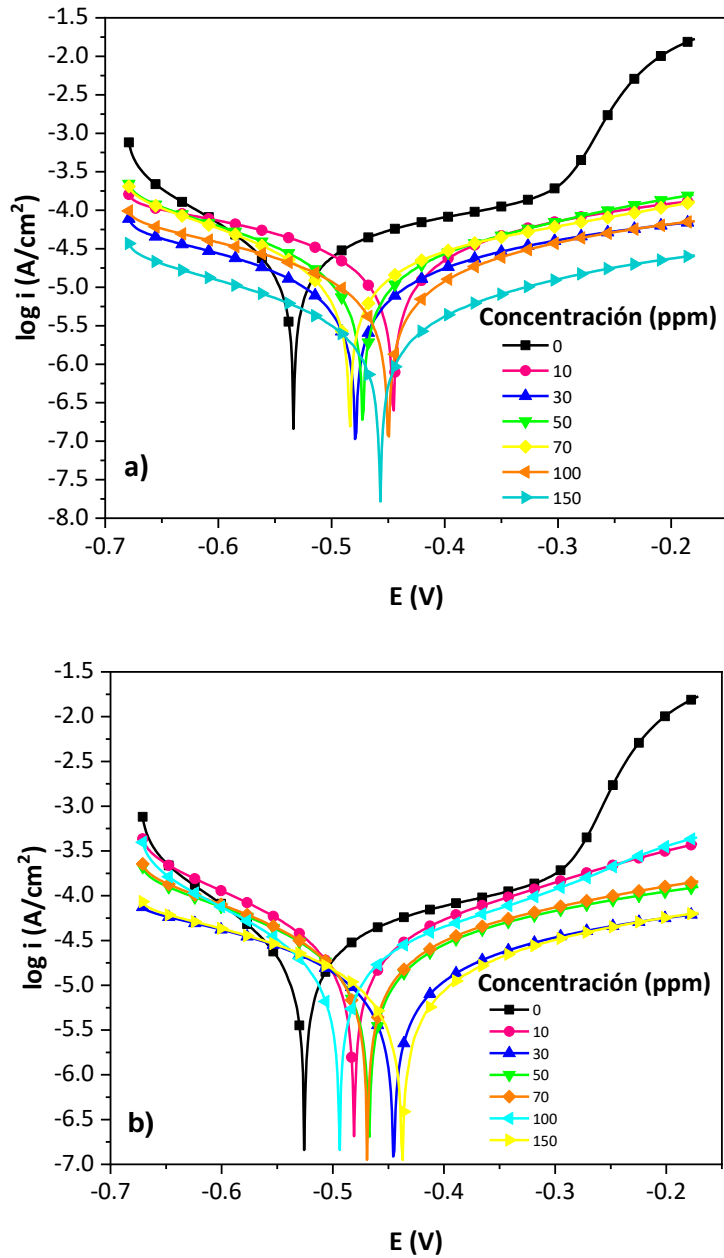


Figura 12. Gráficas de Tafel para la polarización del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs a) R-180 b) R-195 a 25°C.

Aunque, es claro que se obtuvieron curvas anódicas y catódicas de Tafel de pendientes casi iguales<sup>51</sup>, indicando que el mecanismo de disolución de hierro cambió mediante la adición de ambos PILs. Además, es evidente que estos inhibidores causan cambios en las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, lo que indican que se adsorben sobre la superficie del metal y bloquean los sitios de reacción, confirmando su eficiencia de inhibición al disminuir la velocidad de corrosión y el mecanismo de reacción anódica y catódica con respecto al sistema sin inhibidor (blanco)<sup>27</sup>. Es decir, reducen la disolución anódica y también retrasan la reacción de reducción catódica.

*Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP del acero API 5L X52 en medio de AC al 50% en ausencia y presencia de los a 25°C.*

PIL	C <sub>inb</sub> (ppm)	$\beta_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$-\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$V_{corr}$ (mm año <sup>-1</sup> )	El <sub>PDP</sub> %
<b>R-180</b>	0	330	162	546	31.31	0.36	0
	10	167	199	553	13.72	0.15	56
	30	179	228	423	6.97	0.08	78
	50	153	154	478	9.19	0.1	71
	70	158	181	477	10.07	0.11	68
	100	251	200	461	8.88	0.1	72
	150	122	192	438	6.19	0.07	80
	<b>R-195</b>	0	330	162	546	31.31	0.36
10		204	169	480	21.51	0.25	31
30		178	247	410	8.28	0.1	74
50		155	202	451	12.92	0.15	59
70		156	200	459	13.93	0.11	56
100		202	145	496	14.35	0.17	54
150		121	213	416	6.39	0.07	80

Una posible explicación del rendimiento de los PILs se debe a que se forma espontáneamente una película de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie metálica. Esta película proporciona protección hasta que se disuelve parcialmente en la solución de AC. Sin embargo, los PILs forman otra película sobre la superficie que es parcialmente compacta para eficiencias altas y defectuosa para eficiencias bajas. En las concentraciones donde se obtienen eficiencias bajas (10, 50, 70 y 100 ppm) en ambos PILs, la orientación de la cadena alquílica hacia la solución de AC evita formar una película polimérica completamente densa sobre el sustrato metálico. Además, la concentración de iones presentes en el AC implica la competencia entre especies químicas con las macromoléculas y su grupo polar de los PILs en la ocupación de los sitios activos en la superficie metálica<sup>22</sup>. Las ramas en la parte catódica presentaron cambios mínimos, además de ser paralelas entre ellas, indicando que la reacción catódica solo favorece la reacción de evolución del hidrógeno.

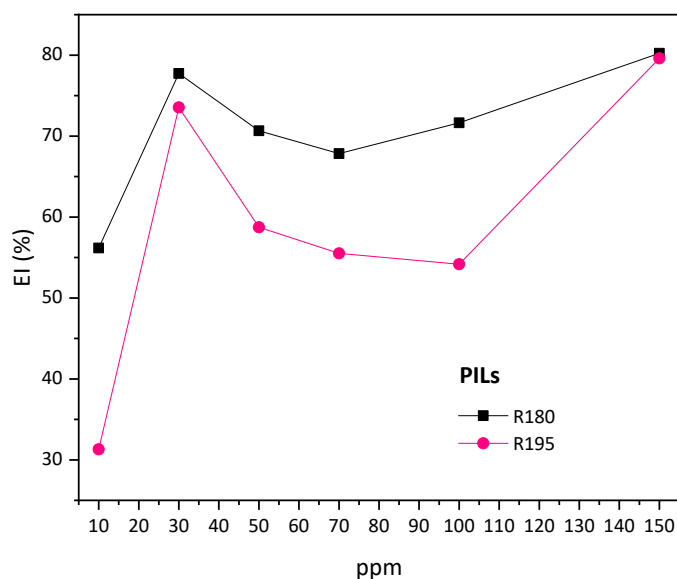


Figura 13. Variación de la  $EI_{PDP}$  de los PILs como IC del acero API 5L X52 en AC como función de la concentración.

### 3.2.2 Polarización potenciodinámica a campo bajo

En la Figura 14 se muestran las gráficas de densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) como función del sobrepotencial ( $\eta$ ) para la superficie del electrodo de trabajo a diferentes concentraciones de

los PILs (R-180) y (R-195) como inhibidores de la corrosión en AC al 50%. Los valores de  $R_p$  fueron calculados con el software NOVA 2.1.4 por regresión lineal tomando un rango de análisis de 10 mV para todos los experimentos. La  $R_p$  es proporcional al inverso de la pendiente de la curva de densidad vs potencial de corriente, asumiendo que el aumento en el potencial provocado por el aumento en la concentración de los PILs se ve reflejado en una reducción de la velocidad de corrosión. La eficiencia de inhibición de los PILs se determinó mediante los valores de  $R_p$ :

$$EI_{Rp}, (\%) = \left[ \frac{R_p^i - R_p^0}{R_p^i} \right] \times 100 \quad (10)$$

Donde  $R_p^i$  y  $R_p^0$  son las medidas de  $R_p$  determinadas en presencia y ausencia del PILs respectivamente<sup>50</sup>.

En la Tabla 9 se observa que los valores de  $R_p$  aumentan en función del incremento en la concentración de los PILs en el AC. Sin embargo, para R-180 alcanza la máxima eficiencia de inhibición a 30 y 100 ppm, 68-66 % respectivamente. Aunado a esto las propiedades del medio corrosivo provocan un comportamiento similar en ambos sistemas. Los valores de  $R_p$  decrecen a 50 y 70 ppm, esto significa que se incrementa la disolución del metal debido a que el empaquetamiento de las moléculas de los PILs es deficiente, lo cual evita la formación de una película completamente densa sobre el sustrato metálico, posiblemente por efectos estéricos entre moléculas. Mientras que, a concentraciones de 100 y 150 ppm hay una mayor resistencia de la interfaz metal-solución, donde los PILs se pueden adsorber con mayor fuerza y en conjunto con productos de corrosión y/o incrustaciones hacen que se bloquee la superficie metálica del intercambio iónico y en consecuencia se pasive la superficie.

En general los valores de  $R_p$  para cada medio evaluado presentan el mismo comportamiento como se muestra en la Figura 15. El descenso de la  $EI_{RP}$  a las concentraciones de 50 y 70 ppm de PILs en AC está siendo afectado por la estructura de la molécula, donde a mayor concentración las fuerzas de atracción-interacción cambian, debido a la carga propia de la molécula y de la superficie. También se considera que ocurre la transferencia de carga a través de la disolución de iones metálicos en el electrolito debido al ataque de iones cloruro sobre la

superficie metálica. La disolución de iones de hierro de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$  debido a una oxidación, como resultado del ataque de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) representa una reacción anódica del hierro considerando a la superficie metálica en contacto con el AC. Bajo esta condición, el  $\text{Fe}^{2+}$  producido reacciona rápidamente con el  $\text{Cl}^-$  formando  $\text{FeCl}_2$ .

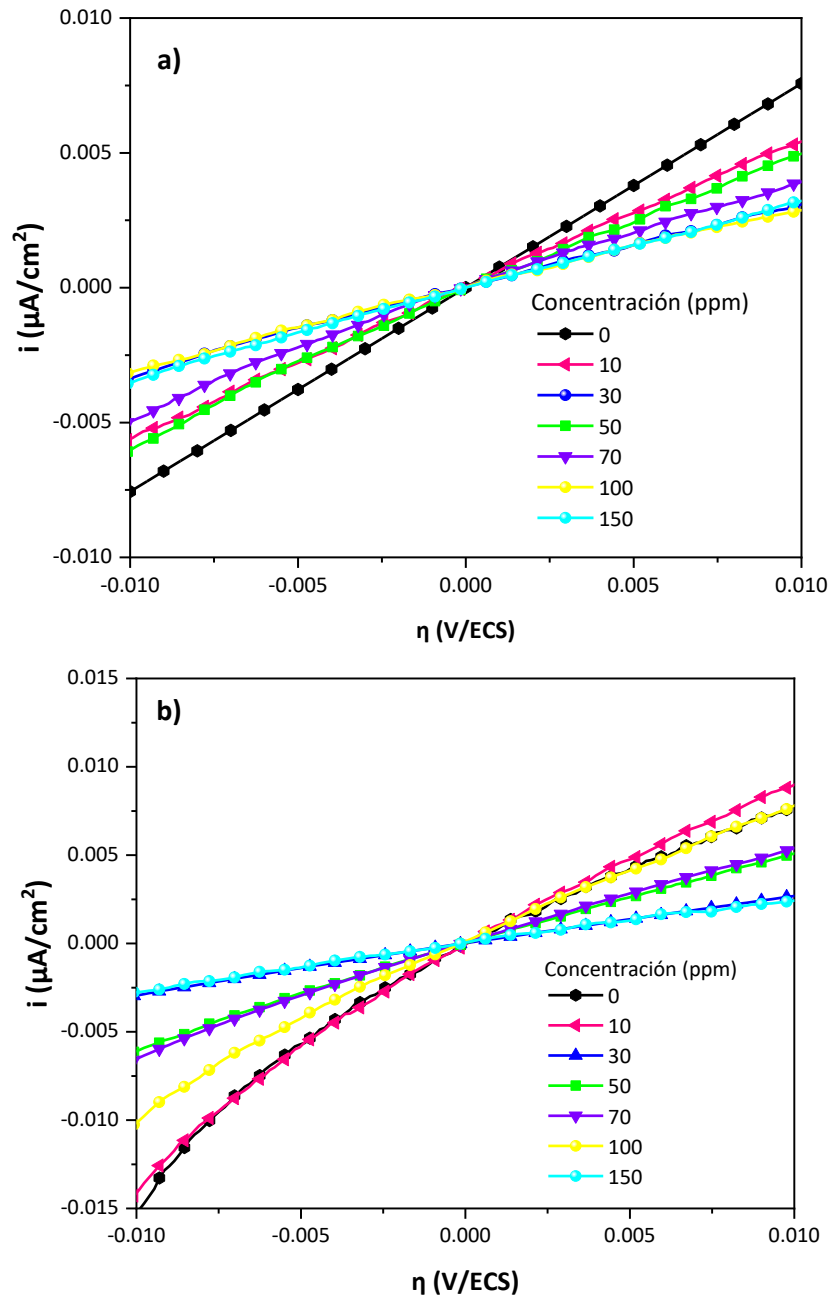


Figura 14. Graficas de resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs a) R-180 b) R-195 a 25°C.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica Rp de los PILs analizados para el sistema AC al 50% a 25°C.

$C_{inh}$ (ppm)	R-180			R-195		
	Resistencia ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	-E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	EI <sub>RP</sub> (%)	Resistencia ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	-E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	EI <sub>RP</sub> (%)
0	1154	546	0	1154	546	0
10	1825	553	37	1262	480	9
30	3570	423	68	3767	410	69
50	1956	478	41	1911	451	40
70	2546	477	55	1830	459	37
100	3373	461	66	3439	496	66
150	3122	438	63	3897	416	70

Los valores sugieren que los PILs mitigan la corrosión en el acero API 5L X52, es importante tener en cuenta que la máxima eficiencia de Rp (70%) se obtuvo a 150 ppm para el PIL R-195, con una cadena alquílica de 6 átomos de carbono con respecto al R-180 (EI 63%) con cadena alquílica de 4 átomos de carbono. Sin embargo, ambos inhibidores muestran diferencias máximas entre la resistencia a la polarización del sistema sin inhibidor (blanco) vs sistemas con PILs, mostrando un aumento en la resistencia de la interfaz metal-solución debido a la formación de una película y productos de corrosión que juntos contribuyen a aislar la superficie metálica y a mitigar la velocidad de corrosión<sup>22</sup>.

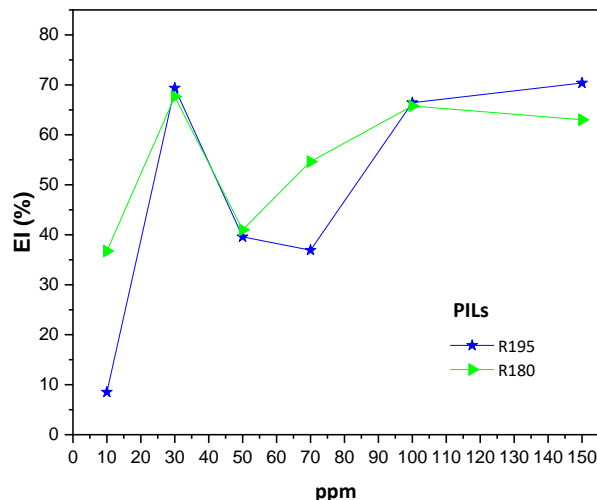


Figura 15. Variación de la  $E_{RP}$  de los PILs como IC del acero API 5L X52 en AC como función de la concentración.

### 3.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se utilizó la técnica EIS para analizar los procesos electroquímicos de la doble capa eléctrica del acero API 5L X52, en soluciones de AC al 50% a 25°C en ausencia y presencia de los PILs. Los diagramas de Nyquist y Bode del acero en ausencia y presencia de R-180 (a) y R-195 (b) a diferentes concentraciones se muestran en la Figura 17 y Figura 18 respectivamente.

Estos diagramas permiten identificar las propiedades de las interfases metal-electrolito y las propiedades de las películas formadas sobre la superficie del acero<sup>52</sup>. Se observa en los diagramas de Nyquist, que el espectro de la muestra de acero expuesto a AC al 50% sin inhibidor, presenta el inicio de un semicírculo en la región de alta frecuencia ( $f > 10,000$  Hz), mientras que a frecuencias intermedias y bajas ( $f < 10,000$  Hz) se observa una línea recta, este tipo de comportamiento de impedancia también ha sido deportado por Li et. al. quienes utilizaron agua de producción como medio corrosivo<sup>13</sup>. La forma de este espectro sugiere la presencia de un proceso de resistencia a la transferencia de carga acoplado a un proceso difusional, en donde iones de  $Fe^{2+}$  se difunden hacia el seno del electrolito y iones  $HCO_3^-$  presentes en el AC se transportan al sustrato metálico generando una capa de productos de

corrosión depositados<sup>18</sup>. Así como los productos intermedios adsorbidos  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$  durante la disolución anódica del acero expuesto al AC<sup>53</sup>.

La respuesta de impedancia del acero ha cambiado evidentemente. La adición de los PILs en el medio corrosivo modifica la respuesta de impedancia del acero, cada IC conduce a un fuerte aumento en el diámetro de los semicírculos<sup>17</sup>, que se expande continuamente con el aumento de la concentración, lo que indica la formación de una capa adsorbida y, por lo tanto, el efecto de protección<sup>20</sup>. En los diagramas de Nyquist en presencia de PIL se aprecian dos semicírculos (loops capacitivos), un semicírculo predominante depreciado y el inicio de un pequeño semicírculo a altas frecuencias. Mientras que los diagramas de Bode muestran dos constantes de tiempo: a) a alta frecuencia la constante de tiempo se relaciona con productos intermediarios adsorbidos, tales como productos de corrosión y/o moléculas de IC; b) la constante de tiempo a bajas frecuencias está asociada con una resistencia a la transferencia de carga y una capacitancia de la doble capa eléctrica<sup>54</sup>.

La adsorción de las moléculas de PIL crea una doble capa sobre la superficie metálica, la diversidad entre las frecuencias bajas y altas se evaluó como la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ). Por lo tanto, la expansión consecutiva de los semicírculos sugiere una tendencia a aumentar la resistencia de transferencia de carga, a medida que aumenta la concentración de PIL y sus diámetros indican que tan resistente es la interfaz para la transferencia de carga<sup>55</sup>.

En las Figura 18 (a) y (b) en la región de altas frecuencias, mayores a 1000 Hz, se observa que la presencia de PIL en el AC al 50%, promueve el incremento de los valores del ángulo de fase, sugiriendo la adsorción de los PIL en el acero y con ello la formación de una película protectora en la superficie metálica, confirmando el carácter anticorrosivo de los PIL. La presencia del inicio de una constante de tiempo se puede relacionar con la fuerte adsorción de los anillos de imidazolio a la superficie de acero<sup>54,56</sup>. En cuanto a la región de frecuencias intermedias de 0.1 a 1000 Hz, la respuesta del ángulo de fase también es modificada, presentando un incremento en el ángulo de fase de  $\sim 14^\circ$  a  $\sim 65^\circ$  en ausencia y presencia de ambos PIL, respectivamente, comportamiento asociado a un proceso de adsorción y compactación de la película de

inhibidor sobre el electrodo. Además el análisis de la relación de las frecuencias con el ángulo de fase permite determinar teóricamente la posible orientación de moléculas de inhibidor respecto a la superficie metálica<sup>56</sup>. En este sentido, el cambio en el ángulo de fase en frecuencias intermedias y la presencia de una constante de tiempo en altas frecuencias, indican que la adsorción de moléculas de PIL con una orientación tanto paralela como perpendicular a la superficie del acero, esto es posible debido al tamaño macromolecular de los PIL. El relativo carácter hidrofóbico de las cadenas alquílicas unidas a los anillos imidazolio pueden propiciar su autoorganización y orientación hacia el seno de la solución y de esta manera crear una barrera hidrofóbica que dificulta la migración de iones agresivos a la superficie<sup>18</sup>.

Otro aspecto importante de señalar en los diagramas de Bode es el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias, el cual es directamente proporcional con la concentración de inhibidor, comportamiento más notorio en R-180, confirmando que el incremento de la concentración de inhibidor mejora las propiedades anticorrosivas.

Adicionalmente, la presencia de los PILs en el AC modifica no solamente la forma de los espectros de EIS, sino también el tamaño del diámetro de los semicírculos con el aumento de la concentración, Figura 17 (a) y (b), indicando la formación de una capa de moléculas de inhibidor adsorbidas sobre el metal, que es más compacta cuando la cantidad de PIL aumenta, hecho que incrementa la resistencia a la transferencia de carga de la interface con el incremento de la concentración<sup>17,20,55</sup>.

Por otro lado, el gráfico del acero expuesto a AC al 50% sin inhibidor, consiste en un semicírculo en la región de alta y baja frecuencia, que corresponde a la resistencia a la transferencia de carga. Además, la impedancia de Warburg (W) aparece en la región de baja frecuencia lo que implica que la presencia de productos de corrosión da lugar a un proceso electroquímico controlado por la difusión de iones de hierro de la superficie del electrodo hacia el seno de la solución<sup>13,20</sup>.

La Figura 16 muestra los circuitos eléctricos equivalentes (EEC) utilizados para ajustar los datos experimentales de las pruebas de EIS. El EEC<sub>1</sub> de la Figura 16 (a) ajustó los datos experimentales de los espectros obtenidos del acero sin inhibidor, mientras que el EEC<sub>2</sub> (b) representa el ajuste de los datos en presencia de diferentes concentraciones de PILs. La elección de elementos de dase constante (CPE) en lugar de capacitancias puras se debe al efecto de la desviación del comportamiento dieléctrico ideal en la interfase metal-electrolito y está relacionado con la heterogeneidad interfacial no ideal y la rugosidad de la superficie<sup>57</sup>. El elemento eléctrico R<sub>s</sub> corresponde a la resistencia de la solución; R<sub>f</sub> y CPE<sub>f</sub> son la resistencia y capacitancia relacionadas con una película de productos de corrosión y/o moléculas de IC adsorbidas a la superficie; R<sub>ct</sub> y CPE<sub>dl</sub> corresponden al proceso Faradaico de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa eléctrica, respectivamente; y W indica la impedancia de Warburg relacionada con procesos difusionales.

Los parámetros electroquímicos obtenidos con los EEC de la Figura 16 se muestran en la Tabla 10, en donde se presentan variables como Y<sub>CPE</sub> y *n* que están relacionadas con la impedancia de un CPE de acuerdo con la siguiente ecuación<sup>20,30</sup>:

$$Z_{CPE} = Y_{CPE}^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (11)$$

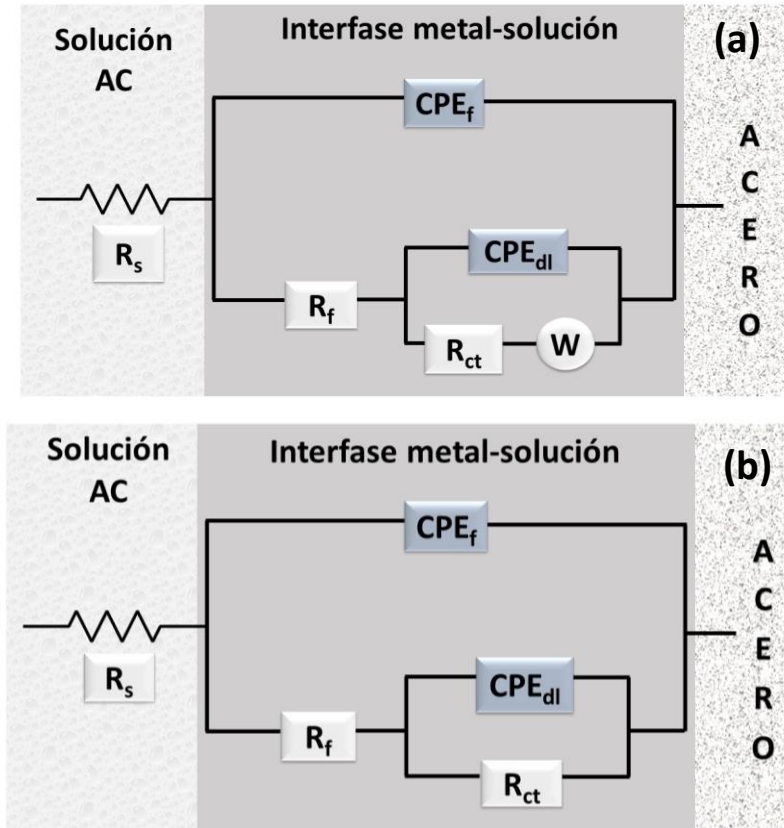


Figura 16. Circuitos eléctricos equivalentes que describen el proceso de corrosión del acero API 5L X52 en agua congénita: (a)  $EEC_1$ , (b)  $EEC_2$ .

Donde  $i$  es  $(-1)^{1/2}$ ,  $Y_{CPE}$  es la magnitud y combinación de propiedades relacionadas a la superficie y a especies electroactivas,  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ ) y  $n$  es el exponente empírico relacionado con la heterogeneidad del electrodo. Dependiendo del valor de  $n$ , el CPE puede representar una resistencia, capacitancia, inductancia o impedancia Warburg<sup>51</sup>. Los valores de capacitancias asociados a los CPE se calcularon con la siguiente ecuación<sup>58</sup>:

$$C = [Y_{CPE}R^{(1-n)}]^{1/n} \quad (12)$$

Como se observa en la Tabla 10, las desviaciones del parámetros  $n$  ( $n \neq 1$ ) para los diferentes sistemas, están relacionados con la rugosidad de la superficie del metal<sup>27</sup> y se confirma con la depreciación de los semicírculos de los gráficos de Nyquist. El aumento en los valores de  $n$  en

los sistemas con PILs respecto al sistema sin inhibidor, sugiere el incremento de la homogeneidad de la capa protectora de inhibidor por el arreglo molecular compacto del polímero sobre la superficie. Los valores de  $n$  representan diferentes componentes del CPE, cuando  $n \rightarrow 1.0$  indica doble capa con algunos poros. La doble capa muy porosa con tamaños de poros comparables a las distancias de difusión de especies iónicas, cuya velocidad de difusión determina las capacitancias. Por lo tanto, el aumento en los valores de  $n$  en los sistemas con PILs sugiere que los poros se están tapando con la molécula de PIL<sup>52,55,59</sup>.

Además, la impedancia de Warburg ( $W$ ) implica un proceso electroquímico controlado por la difusión de iones de hierro de la superficie del electrodo hacia el seno de la solución, así como difusión de  $\text{HCO}_3^-$  del electrolito hacia la interfase metálica<sup>13,20</sup>.

La resistencia a la polarización  $R_p$  es igual a  $R_{ct}$ , donde a mayor concentración de PILs se observan picos de ángulo de fase amplio, como se observa en ambos diagramas de bode (Figura 18). Por lo tanto, los circuitos (a) y (b) con dos constantes de tiempo a alta y baja frecuencia están relacionados con la película inhibidora adsorbida, mientras que la constante de tiempo a baja frecuencia está asociada con la doble capa eléctrica. En estos circuitos equivalentes,  $R_f$  y  $\text{CPE}_f$  son la resistencia y la capacitancia de la película inhibidora adsorbida, respectivamente. En este caso,  $R_p$  es igual a la suma de  $R_f$  y  $R_{ct}$ <sup>60</sup>.

El incremento en los valores de  $R_{ct}$  con la concentración de los PIL, en el orden de 2.2 a 3.7  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , indica que la transferencia de carga de especies electroactivas es retardada y con ellos la velocidad de corrosión del acero disminuye. Al igual que los valores de  $R_{ct}$ , los valores de  $R_p$  calculados con la suma de las resistencias  $R_f$  y  $R_{ct}$  reportados en la Tabla 10<sup>19,60</sup>, incrementan con la adición de los PIL, confirmando las propiedades de inhibición de los PIL.

Los valores de  $C_{dl}$  son menores en los sistemas con IC, este comportamiento ha sido extensamente reportado en otros trabajos y sugiere la disminución de la constante dieléctrica de la interfase metálica y/o a un incremento del espesor de la doble capa eléctrica<sup>30</sup>.

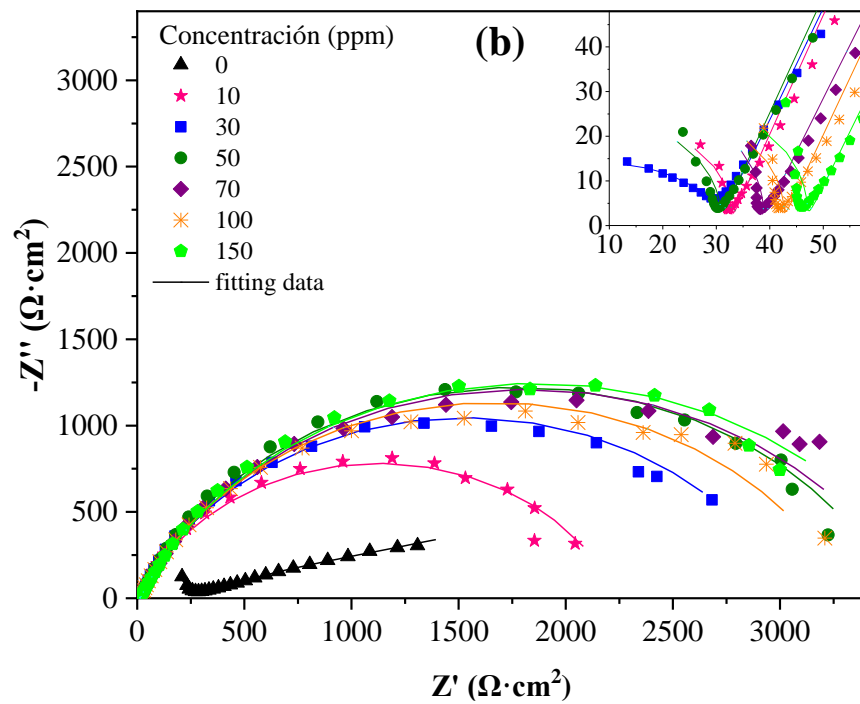
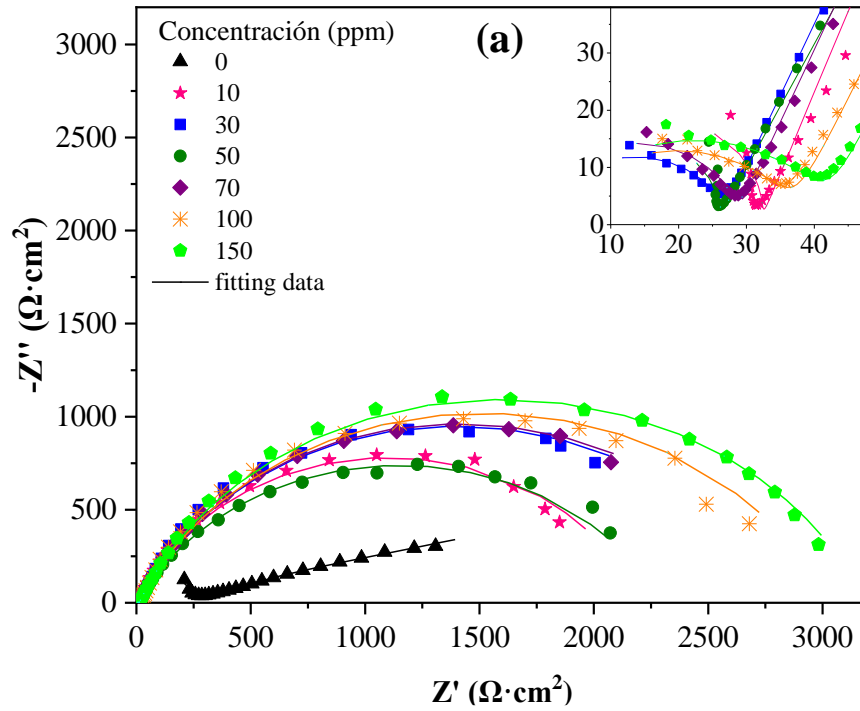


Figura 17. Respuesta de impedancia del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs: diagramas de Nyquits con adición de a) R-180 y b) R-195.

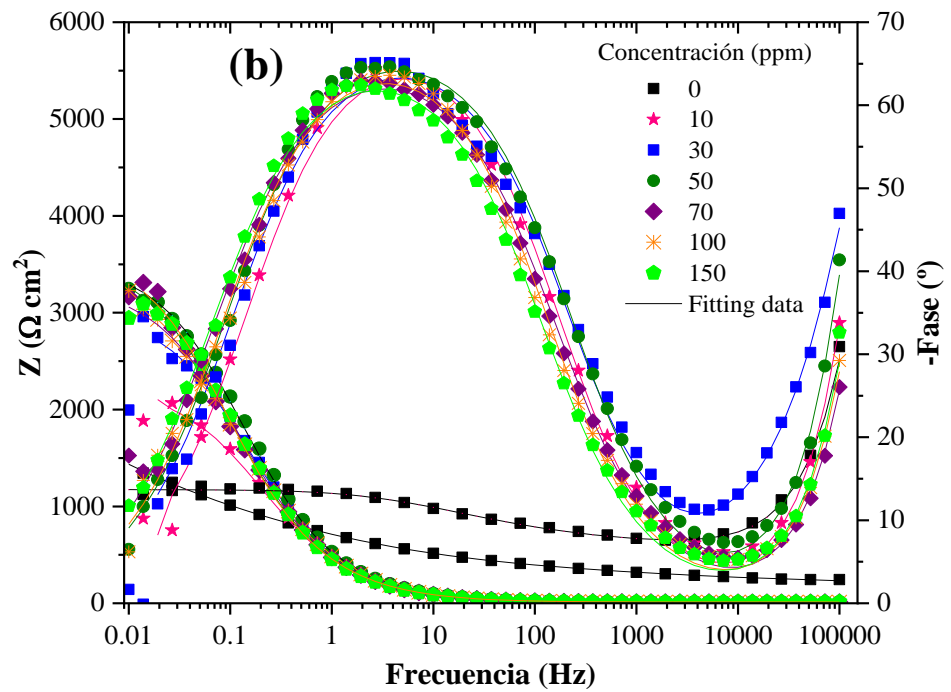
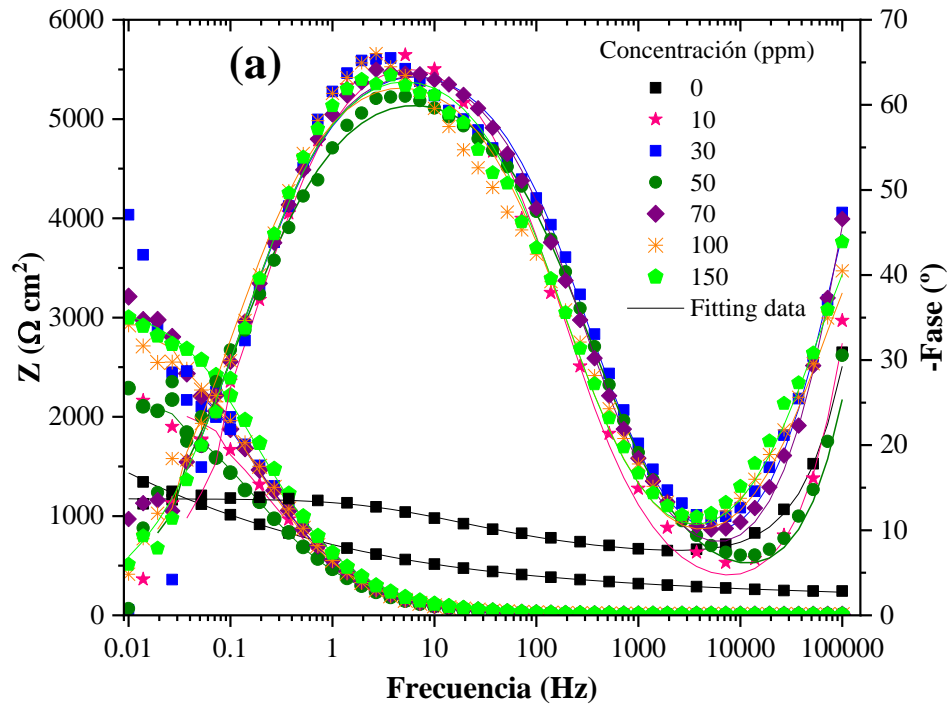


Figura 18. Respuesta de impedancia del acero API 5L X52 en AC diluida al 50% a diferentes concentraciones de PILs: diagramas de Bode con adición de a) R-180 y b) R-195.

La eficiencia de inhibición se calculó utilizando la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para la transferencia de carga, siendo esta la suma de  $R_f$  y  $R_{ct}$ .

$$EI_{EIS}, (\%) = \left[ \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \right] \times 100 \quad (11)$$

Donde  $R_{ct}^i$  y  $R_{ct}^0$  son las medidas de resistencia a la transferencia de carga determinadas en presencia y ausencia del PILs respectivamente<sup>55</sup>. La Figura 19 muestran que la eficiencia de inhibición y los valores de  $R_{ct}$  aumentan al incrementar la concentración de los PILs.

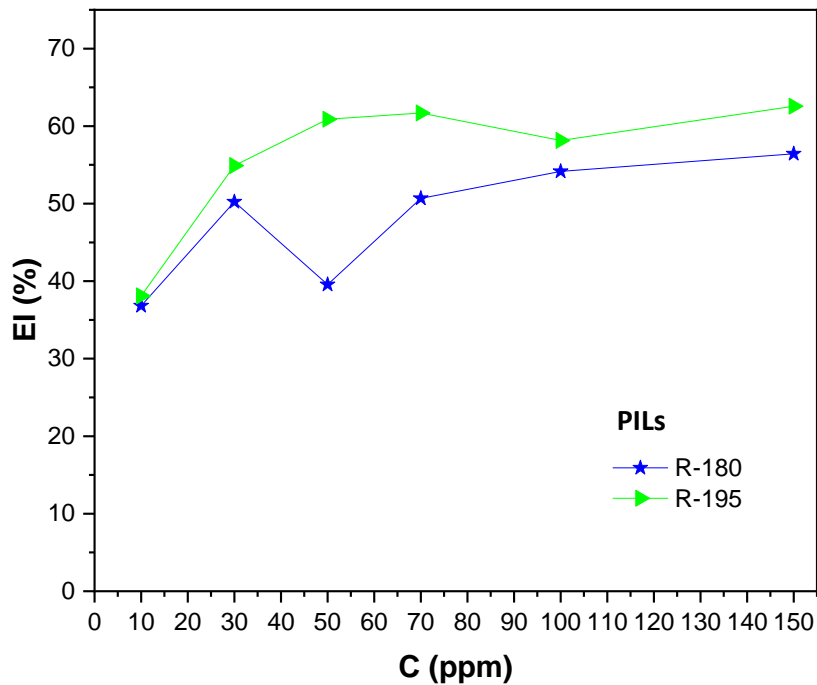


Figura 19. Variación de la  $EI_{EIS}$  de los PILs como IC del acero API 5L X52 en AC como función de la concentración.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos del acero API 5L X52 en AC al 50% a diferentes concentraciones de los PILs a 25°C, obtenidos mediante la técnica de EIS.

IC	Conc. (ppm)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>f</sub>		C <sub>f</sub> (nF)	R <sub>f</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub>		C <sub>dl</sub> (μF)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	W (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>0.5</sup> cm <sup>-2</sup> )	χ <sup>2</sup>	E <sub>EIS</sub> (%)
			Y <sub>CPE</sub> (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n			Y <sub>CPE</sub> (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n						
-	0	161.73	0.00	1.10	0.3	288.4	1.144	0.16	3920	1382	1671	90	2.39E-03	
R180	10	0.01	0.03	1.10	29.8	9.0	430	0.79	119	2189	2198		8.91E-02	37
	30	0.16	0.59	0.94	71.2	7.4	410	0.76	121	2778	2786		1.67E-01	50
	50	0.10	0.02	1.10	28.1	7.4	527	0.73	160	2288	2296		5.09E-02	40
	70	0.18	0.24	0.98	54.4	8.2	409	0.77	120	2804	2813		3.43E-02	51
	100	0.59	2.82	0.80	62.5	9.9	433	0.76	133	3017	3027		1.97E-01	54
	150	0.43	3.35	0.79	61.1	11.6	356	0.77	104	3174	3186		9.87E-02	56
R195	10	0.17	0.03	1.10	21.7	9.0	484	0.78	140	2234	2243		7.72E-02	38
	30	0.17	1.35	0.87	27.9	8.5	455	0.76	140	3067	3076		1.12E-01	55
	50	0.13	0.03	1.10	20.8	8.5	433	0.77	139	3535	3544		7.98E-02	61
	70	0.44	0.02	1.10	13.8	11.3	515	0.75	179	3610	3621		5.97E-02	62
	100	0.05	0.02	1.10	19.8	11.9	486	0.77	159	3305	3317		5.91E-02	58
	150	0.15	0.02	1.10	19.0	13.0	525	0.75	184	3694	3707		6.35E-02	63

### 3.3 Proceso de Adsorción de los PILs

El mecanismo de inhibición de la corrosión puede explicarse sobre la base de la adsorción de la interfaz metal/IC para formar una película protectora que separa la superficie del metal del medio corrosivo. La fuerza del enlace de adsorción depende de la composición del metal, estructura inhibidora, concentración y orientación<sup>61</sup>.

El efecto de la inhibición sobre la corrosión de los materiales metálicos se atribuye principalmente a la adsorción molecular del inhibidor de corrosión en la superficie metálica. Un método empírico para conocer el mecanismo de acción de un IC es el uso de las isotermas de adsorción. Ya que proporcionan una idea de los procesos de adsorción y desorción, así como la interacción de las moléculas inhibidoras en la superficie metálica<sup>22,50</sup>.

Para obtener la isoterma de adsorción, se ha evaluado el grado de cobertura de la superficie ( $\theta$ ), para las diferentes concentraciones de los PILs en AC al 50% a partir del promedio de los datos experimentales obtenidos de las mediciones de polarización potenciodinámica ( $EI_{PDP}$ ) e impedancia electroquímica ( $EI_{EIS}$ )<sup>61</sup>. La Tabla 11 muestra los valores promedio de  $\theta$  para cada uno de los IC.

La eficiencia de inhibición está directamente relacionada con la cobertura de la superficie del electrodo. Los valores de la fracción de superficie cubierta  $\theta$  se calcularon con la siguiente ecuación<sup>32,62</sup>:

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (13)$$

El ajuste de las isotermas de adsorción se llevó a cabo utilizando los valores de  $\theta$  promedio y las concentraciones ( $C_{inh}$ ) de los PILs. Se aplicaron los modelos matemáticos de las isotermas de Langmuir, Temkin, Frumkin, Brockris-Swinkels y Freundlich mostrados en la Tabla 1, se encontró que los coeficientes de regresión para la isoterma de Langmuir están más cerca de la unidad que otros modelos de isotermas (Tabla A- 1).

Tabla 11. Promedio de fracción de superficie cubierta de los PILs a 25°C

$C_{inh}$ (ppm)	R-180			R-195		
	EIS	PDP	Promedio	EIS	PDP	Promedio
10	0.24	0.56	0.40	0.26	0.31	0.28
30	0.40	0.78	0.59	0.46	0.74	0.60
50	0.27	0.71	0.49	0.53	0.59	0.56
70	0.41	0.68	0.54	0.54	0.56	0.55
100	0.45	0.72	0.58	0.50	0.54	0.52
150	0.48	0.80	0.64	0.55	0.80	0.67

La Figura 20, isoterma de adsorción Langmuir, presenta el mejor comportamiento lineal para cada sistema. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) se utilizó para elegir la isoterma que mejor se ajusta a los datos experimentales, a partir de las intersecciones de las líneas rectas del eje  $C_{inh}/\theta$  vs  $C_{inh}$ . Por el método de mínimo cuadrados se calcularon los valores de la constante de equilibrio de adsorción ( $K_{ads}$ ) para determinar la fuerza de adsorción de los PILs en la superficie metálica, que está relacionada con la energía libre estándar de adsorción ( $\Delta G^\circ_{ads}$ )<sup>25</sup>. Mostrando características de adsorción de una sola capa, la isoterma de Langmuir se muestra en la siguiente ecuación<sup>31,62</sup>:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (14)$$

Para conocer los valores de  $\Delta G^\circ_{ads}$  y describir la estabilidad de la película adsorbida, se empleó la siguiente ecuación<sup>61,63</sup>:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (15)$$

Donde 55.5 en la ecuación anterior es la concentración de agua en solución mol/L, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta del medio. Los valores de  $\Delta G^\circ_{ads}$ ,  $R^2$  y  $K_{ads}$  se muestran en la Tabla 12. Para  $R^2$  los coeficientes de correlación están cercanos a la unidad, lo que demuestra que los PILs se adsorben fácilmente en la superficie del metal y siguen el modelo predicho de la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, el modelo de adsorción de Langmuir se utilizó para determinar los parámetros termodinámicos de los PILs. Los valores negativos de la  $\Delta G^\circ_{ads}$  indican que la adsorción de los PILs ocurre de manera espontánea, confirmando que sus interacciones con el metal, son más fuertes que con el medio corrosivo.

En general, los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  de hasta  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  representa las interacciones electrostáticas entre las moléculas cargadas y el metal cargado (fisisorción), mientras que aquellos alrededor de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  están asociados con la quimisorción. En la Tabla 12 presenta los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  obtenidas a  $25^{\circ}\text{C}$ . Se observa que los valores calculados se encuentran entre  $-35.27$  y  $-36.34 \text{ kJ mol}^{-1}$ , es decir, entre el límite de ambos procesos de adsorción. La aproximación de los valores  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , podría sugerir un proceso de quimisorción, sin embargo, dada la naturaleza iónica de los PILs, no se asegura la presencia de enlaces químicos. Lo que sugiere, que el proceso de adsorción sobre el acero API-X52 está determinado por fuerzas de atracción electrostáticas fuertes entre las cargas iónicas, los dipolos de las especies químicas adsorbidas y la carga eléctrica del metal en la interfaz metal-solución.

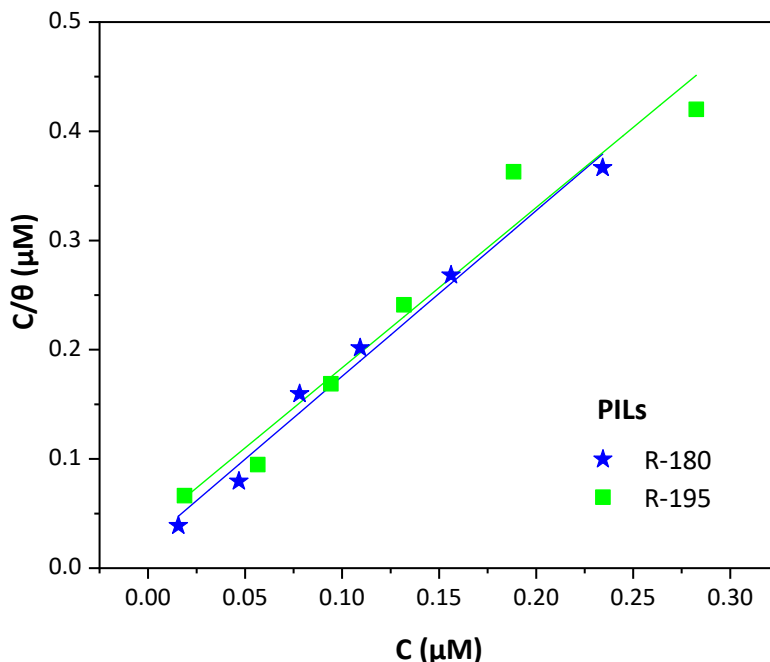


Figura 20. Ajuste de resultados electroquímicos a isothermas de adsorción de Langmuir, evaluado con las eficiencias de Tafel y EIS.

Los valores de la pendiente (a) muestran que existe interacción periférica entre las moléculas de los PIL en la capa adsorbente y la no uniformidad de la superficie. Esto ocurre cuando el

coeficiente de reparto es mayor a 1 ( $a > 1$ ), por lo tanto, existe una relación entre la adsorción/desorción de las moléculas adsorbidas y no adsorbidas<sup>17,25,64</sup>.

*Tabla 12. Parámetros termodinámicos de adsorción de los PILs obtenidos por isothermas de Langmuir*

PILs	a	b	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (mmol <sup>-1</sup> )	-ΔG° (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>R-180</b>	1.51	0.024	0.99	41841	36.34
<b>R-195</b>	1.46	0.037	0.96	27174	35.27

La adsorción juega un papel importante en la inhibición de la corrosión por moléculas orgánicas, en la interfaz metal-solución. La isoterma de adsorción de Langmuir es uno de los modelos fenomenológicos más descriptivos del proceso de adsorción. La ecuación de adsorción de Gibbs, proporciona una descripción física del comportamiento de la tensión superficial en términos moleculares. Cuando el proceso de adsorción o concentración se produce sobre una superficie sólida, la isoterma de adsorción se construye a partir del balance de material entre la fase fluida y el sólido en contacto. Langmuir estableció 3 postulados para describir la adsorción en la superficie: I. Formación de una monocapa de las moléculas adsorbidas, II. Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados y III. No hay interacción entre moléculas adsorbidas<sup>64</sup>.

Se supone que el anión Cl<sup>-</sup> se adsorbe primero sobre la superficie metálica cargada positivamente, luego las moléculas inhibitoras pueden adsorberse a través de interacciones electrostáticas entre las moléculas cargadas positivamente y la superficie metálica cargada negativamente. Estas moléculas adsorbidas interactúan con especies FeCl<sup>-</sup> para formar capas monomoleculares, formando un complejo en la superficie del acero. Estas capas protegen la superficie del acero del ataque de otros iones. Por otro lado, las moléculas de imidazolio protonadas también se adsorben en sitios catódicos en competencia con otros iones presentes en el AC mostrando características de adsorción de una sola capa<sup>29,31,62</sup>.

Las estructuras de los PILs tienen un grupo imidazolio que está compuesto por un anillo de cinco miembros que contiene elementos de nitrógeno y grupos hidrófobo saturados C-4 y C-

6. Un compuesto con sitios de adsorción policéntricos de esta naturaleza puede interactuar con el metal corroído a través de un mecanismo de fisisorción, promoviendo una capa de óxido pasivo estable, y, por lo tanto, inhibir las reacciones de corrosión. Esta adsorción crea una barrera para la transferencia de masa y carga<sup>29,34</sup>.

El medio de AC produce iones que se adsorben físicamente en los sitios catódicos de la superficie del metal, sin embargo, el imidazol resultó en características de adsorción mejoradas y la producción de una película protectora. Se atribuye a los efectos estructurales moleculares que resultaron en la capacidad de donar electrones, particularmente (i) átomos de hidrógeno asociados con los grupos alquílicos presentes en la cadena polimérica; (ii) electrones asociados con el anillo imidazolio y (iii) pares solitarios de átomos de nitrógeno<sup>65</sup>.

Por otro lado, los valores altos de  $K_{ads}$  obtenidos de la intersección de las isothermas de Langmuir indicó que los compuestos se adsorben fácilmente en la superficie metálica debido a sus altos pesos moleculares y cadenas laterales largas. Los grupos laterales alquílicos de cada unidad repetitiva crean naturalmente interacciones hidrófobas entre ellos, lo que disminuye el contenido de moléculas de agua disponibles para interactuar con otras colas hidrófobas. Aunado a esto, los grupos laterales de alquilo de cadenas alifáticas más largas presentes en los PILs puede producir interacciones hidrófobas más fuertes, que disminuyen a su vez la cantidad de iones agresivos que afectan la superficie metálica.

Es probable que las cadenas principales del polímero formen un obstáculo, ya que las cadenas alquílicas laterales se colocaron al azar a lo largo de las cadenas principales del polímero. Lo que promueve la inhibición, ya que dificulta el paso de agua y iones, de acuerdo con su naturaleza hidrofóbica. El impedimento estérico se lleva a cabo debido a la cadena lateral de alquilo y el número de carbonos, ya que puede interactuar con los otros grupos alquílicos laterales para disminuir la difusión molecular. La cadena principal de las macromoléculas se puede colocar repetitivamente como resultado de las atracciones iónicas opuestas que pueden evolucionar en diferentes puntos de macrocadenas adyacentes para formar un bloqueo, estructuras de coordinación y una película protectora<sup>17,22</sup>.

Finalmente, los PILs formaron una película adsorbida en la superficie del acero API X52 al producir un cambio negativo en la energía libre de adsorción como resultado del desplazamiento de iones y moléculas de agua desde la superficie metálica. Los valores negativos muestran que la adsorción de los PILs se ve favorecida incluso con la presencia de iones en el AC. Beneficiando un proceso de adsorción determinado por fuerzas de atracción electrostáticas entre las cargas iónicas y los dipolos de las especies química adsorbidas y la carga eléctrica del metal en la interfase metal-solución.

### **3.3.1 Orientación y adsorción de los PILs en la interfase metal-solución**

En la Figura 21 se muestra la representación esquemática del proceso de adsorción de los PIL sobre la superficie metálica del acero API 5L X52 en AC, demostrando que la orientación de las moléculas adsorbidas respecto a la interfase metal-solución influyen en el efecto anticorrosivo. Los compuestos orgánicos contienen heteroátomos con electrones de un par solitario como el nitrógeno que pueden adsorberse en el metal a través de interacciones electrostáticas para bloquear físicamente la corrosión de la superficie del metal<sup>66</sup>. La reactividad de los anillos imidazolio ( $IM^+$ ) e imidazolato ( $IM^-$ ), se debe a su par no enlazada en el orbital  $p$ , debido a los radicales en su densidad electrónica. Mientras que el par no enlazado en el orbital  $sp^2$ , puede formar compuestos con enlaces dobles, es por esto, que estos anillos tienen propiedades anfotéricas (Figura A- 1). El imidazolato contiene un radical base (N-3) donde el nitrógeno tiene un par de electrones no enlazantes que no forman parte del sexteto aromático y otro nitrógeno trigonal con un par solitario de electrones (N-1) que pierde un protón en presencia de una base. Además, tiene la particularidad que su carga eléctrica de la parte hidrofílica se equilibra en función del pH del medio, actuando como base en medio básico para contrarrestar el pH del medio y favorecer la protonación y desprotonación. La reactividad general en cuanto la sustitución electrofílica o nucleofílica, así como la participación en resonancia debido a la molécula que acompañan el átomo de nitrógeno, pueden estar sujetos a tautomería. En solución neutra como el AC, el  $IM^-$  es un ligando importante por su participación en la construcción de sitios activos, puede crear interacción con iones de metales divalentes. El

cación divalente,  $\text{Fe}^{2+}$  puede participar con el imidazolato favoreciendo el proceso de adsorción mediante enlaces iónicos por fuerzas de atracción electrostáticas<sup>67-69</sup>.

Por lo tanto, los átomos en el anillo de imidazolato es un sistema conjugado  $p-\pi$ , el átomo (N-3) que no se une al vinilimidazoleo, tiene un pequeño impedimento estérico pero una gran densidad de electrones, por lo que el átomo N-3 participa con el catión divalente del  $\text{Fe}^{2+}$  formando un complejo metálico adsorbido. La adsorción física del anillo imidazolto y el heteroátomo, son los sitios activos del inhibidor y pueden adsorberse fuertemente en la superficie metálica al donar electrones  $\pi$  a átomos de hierro y aceptar electrones de orbitales  $d$  de los átomos de Fe, orientando la cadena hidrocarbonada hacia el seno de la solución y formar una película hidrofóbica<sup>70</sup>. La pre-adsorción de iones cloruro y/o sulfatos en la superficie cargada positivamente favorece la adsorción de la forma protonada del PIL con carga positiva y puede potenciarse mediante la atracción electrostática entre el catión imidazolio y los sitios negativos inducidos que resultan de la adsorción de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  ya adsorbidos en la superficie a través del par no compartido de electrones presentes en los átomos de nitrógeno<sup>71</sup>. Por lo tanto, la saturación de la superficie metálica con una capa de cationes (monocapa) cuando el  $\text{IM}^+$  es orientado hacia la superficie incrementa el carácter no polar de la interfase. Favoreciendo el equilibrio de la doble capa eléctrica, que se alcanza con la formación de una segunda capa de cationes orientados hacia los aniones imidazolato, como se observa en la Figura 21. Además, las interacciones hidrofóbicas de las cadenas alquilo, favorecen la adsorción y la estabilidad energética de estas capas. Debido a este fenómeno, la adsorción de los PIL sobre el acero retarda de manera eficiente la transferencia de iones a la superficie metálica, disminuyendo así la velocidad de corrosión.

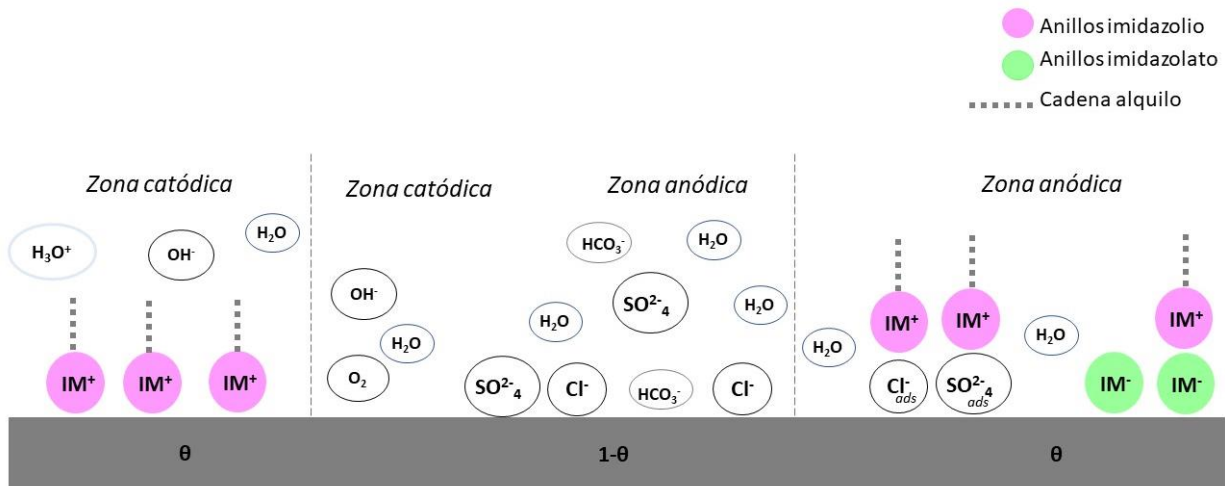


Figura 21. Representación esquemática de la adsorción molecular de los PIL en la superficie del acero API 5L X52 en agua congénita.

### 3.4 Análisis químico de la interfase del acero

Es fundamental conocer la adsorción de inhibidores en la superficie de acero para determinar el efecto de inhibición. Por lo tanto, se empleó la técnica XPS para analizar la composición y el estado de valencia de la película protectora adsorbida en la superficie del acero API X52.

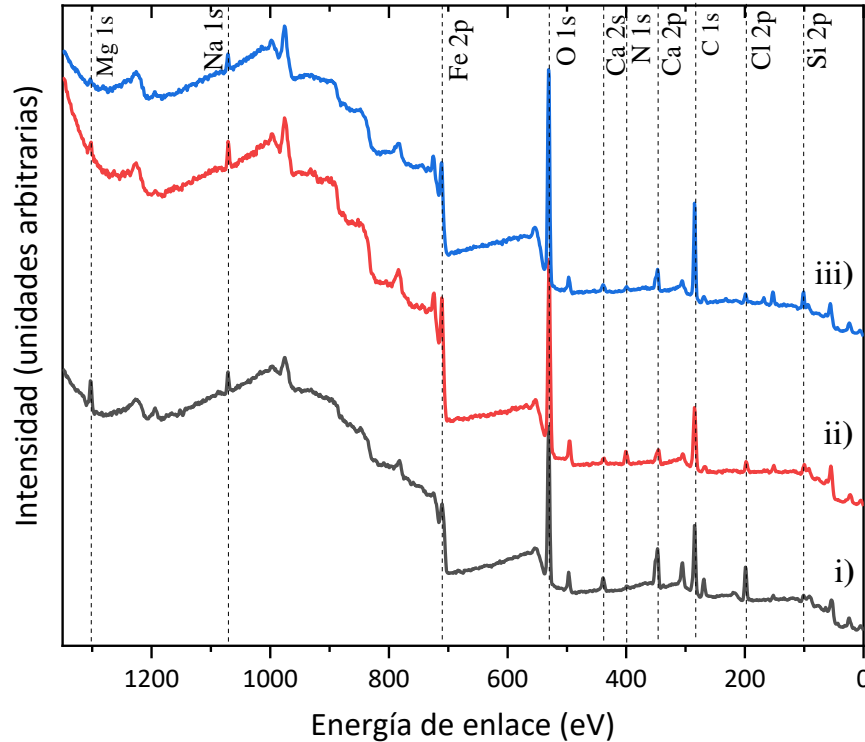


Figura 22. Espectros generales de XPS del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% i) en ausencia de PILs ii) 150 ppm de R-180 iii) 150ppm de R-195.

Tabla 13. Porcentajes atómicos de elementos presentes en muestras del acero API-X52 obtenidos por espectros generales de XPS.

Espectro	% Atómico			
	sin tratar	R195	R180	Blanco
O 1s	48.65	45.80	47.78	44.34
C 1s	39.67	45.46	37.83	42.41
Fe 2p	9.83	5.51	6.16	4.06
Cl 2p	1.11	1.40	2.43	7.68
N 1s	0.75	1.83	5.81	1.51

La Figura 22 y la Tabla 13 muestran los espectros XPS generales y los porcentajes atómicos de los elementos presentes en el acero API-X52 después de 4 h de inmersión en AC en ausencia y presencia de 150 ppm de los PILs. Los espectros de acero indican la presencia de Fe (2p), O (1s), C (1s), Cl (2p), N (1s), Na (1s), Ca (2p), Mg (1s) y Si (2p). Las señales de Fe y O se atribuyen al sustrato metálico y productos de corrosión depositados sobre la superficie, la señal de C puede relacionarse principalmente con la presencia de  $\text{FeCO}_3$  y/o moléculas del PIL para las muestras en ausencia y presencia de IC respectivamente. Mientras que la señal de N de las muestras de acero protegido con P(VIM4C[IM]) Y P(VIM6C[IM]) se relacionan con los derivados de imidazolio de los cationes y aniones de los PIL. Además, las señales de Cl, Na, Ca y Mg se atribuyen a sales adsorbidas sobre el sustrato metálico provenientes del AC.

La Figura 23 muestra la deconvolución de múltiples picos en la región de O 1s, se observa un pío de gran intensidad a altas energías de enlace ( $\text{BE} \sim 532.5$  eV) atribuido a especies ( $\text{O}_1$ ) con enlaces simples entre oxígeno y carbono (C-O)<sup>22,72</sup> esto puede relacionarse con la presencia de  $\text{FeCO}_3$ . Mientras que las señales a 531.1 y 529.6 eV corresponden a oxígeno en forma de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) (Fe-O-H) y oxidada ( $\text{O}^{2-}$ ) (enlaces Fe-O-Fe), respectivamente<sup>62,73-78</sup>.

En ausencia de PIL, Figura 23 (b), se observa que la intensidad de los picos del espectro O 1s tienen el siguiente orden:  $\text{C-O} < \text{O}^{2-} < \text{OH}^-$ . Los dos picos fuertes, que podrían restaurarse en tres picos ubicados en 529.65, 531.19 y 532.46 eV, que se atribuyen al enlace Fe-O-Fe, Fe-O-H y H-O-H, respectivamente<sup>76</sup>. Es evidente que la presencia de  $\text{HCO}_3^-$  en el AC favorece la formación de  $\text{FeCO}_3$ . Estos óxidos e hidróxidos son constitutivos de los productos de corrosión formados en la superficie metálica sumergida en la solución sin IC<sup>62,78</sup>, debido a que la principal reacción electroquímica involucrada es la oxidación de Fe y la reducción de O, la formación de  $\text{FeCO}_3$  podría ser más lenta respecto a la formación de  $\text{FeOOH}$ , producto de corrosión que a su vez puede oxidarse y producir óxidos de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>62</sup>. Por lo tanto, es posible deducir que la adsorción de PIL puede disminuir la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  debido a un reemplazo de aniones  $\text{HCO}_3^-$  por aniones imidazolato de los PIL.

En la Figura 23 (c) y (d), los espectros exhiben menos contribución de  $\text{O}^{2-}$ , por lo tanto, menos productos de corrosión en la superficie de la película y la mayor contribución proviene del

compuesto orgánico. Los PILs se adsorben en las superficies con presencia de algunos óxidos e hidróxidos. El ajuste de los datos de O 1s indican la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  relacionado con las energías de  $\sim 531 \text{ eV}$ <sup>66</sup>.

Sin embargo, la intensidad de señales  $\sim 529$  y  $531 \text{ eV}$  en la muestra del metal sin ataque en condición de pulido Figura 23 (a) se puede atribuir al efecto de oxidación post-inmersión. Sobre esta base, los resultados de otros estudios que implicaron la exposición del sustrato a la atmósfera ambiental del laboratorio pueden presentar modificación en la química de la interfaz a través de la oxidación. Distinguir este escenario de la oxidación post-inmersión requiere un análisis preferente de los espectros XPS para los sistemas en presencia de inhibidor<sup>73,79</sup>. Es recomendable analizar las muestras en cámaras con gas inerte ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) que minimice la presencia de oxígeno<sup>79</sup>.

La Figura 24, muestra el espectro de alta resolución del estado químico de Cl 2p ajustados a un doblete, donde  $\text{Cl}_1$  y  $\text{Cl}_2$  corresponden a la señal de Cl  $2p_{3/2}$  y Cl  $2p_{1/2}$ , respectivamente. En donde el sistema sin inhibidor (b) presenta un espectro de enlace en BE  $\sim 198.6 \text{ eV}$ , esta señal sugiere la transición de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). En presencia de R180 (c) se observa un desplazamiento de las señales de Cl 2p a menores BE de aproximadamente  $1.1 \text{ eV}$  respecto a la muestra sin IC. Este desplazamiento de los picos ( $\text{Cl}_1$ ) ubicados en señales de BE  $\sim 198.59 \text{ eV}$  está relacionado con la transición de iones  $\text{Cl}^-$  adsorbidos directamente sobre el sustrato metálico. Diferentes autores han reportado que esta clase de haluros pueden servir como puente de unión entre la superficie metálica y cationes presentes en líquidos iónicos, por lo tanto, los iones cloruro también contribuyen a la formación de la capa protectora de inhibidor<sup>73</sup>. Por otro lado, la señal de  $\text{Cl}^-$  indica la presencia de especies Cl-X atribuidas a la interacción de los aniones de  $\text{Cl}^-$  con el sustrato, el cual presenta una señal a una BE  $\sim 197.5 \text{ eV}$ . Los espectros para (c) y (d) en presencia de R180 y R195 respectivamente, muestra incrementos en los picos de  $\text{Cl}_2$  (BE  $\sim 199.02$  y  $200.24 \text{ eV}$ ) debido a la naturaleza orgánica de los PILs y una disminución en la señal en comparación al sistema sin inhibidor (b)<sup>73,80,81</sup>.

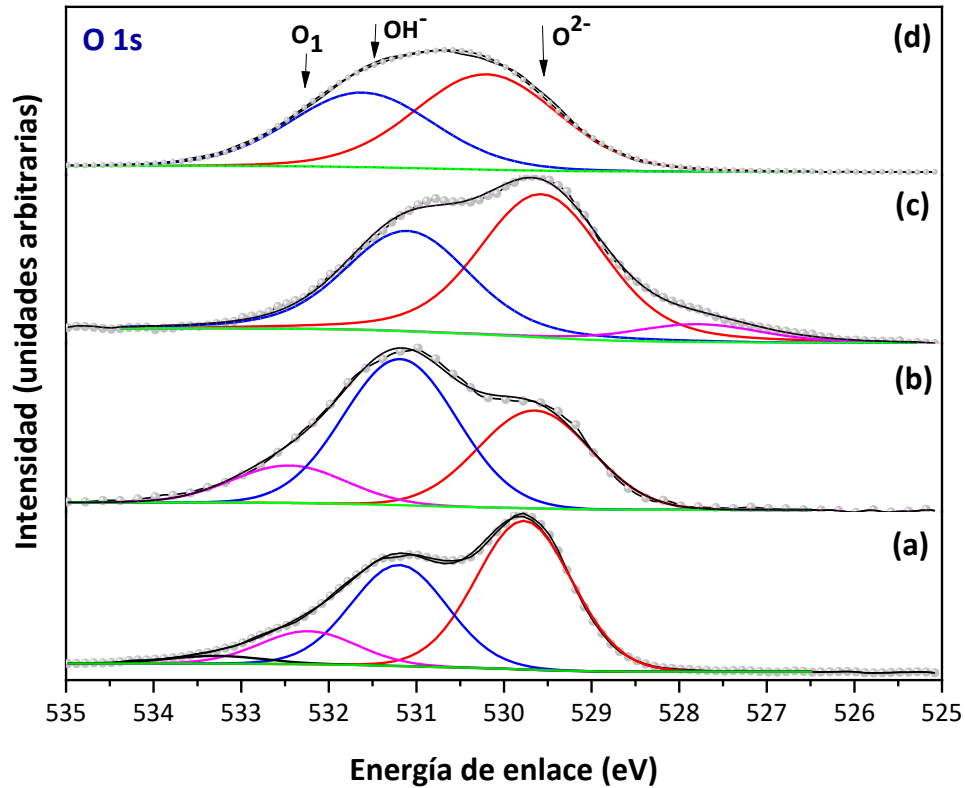


Figura 23. Espectro de XPS de alta resolución de O 1s del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.

La Figura 25, muestra los espectros de alta resolución C 1s obtenidos en ausencia y presencia de los PILs. El espectro C 1s evaluado en ausencia de PILs (b), presenta una señal (BE a 284.8 eV) C-C, C-H de intensidad considerablemente menor respecto a la superficie protegida. Su origen se debe a la capa de carbono adventicio presente en todas las muestras<sup>73</sup>. Los espectros en presencia de R180 (c) y R195 (d), presentan picos predominantes ( $C_1$ ) a  $\sim 284.8$  eV, indicando la presencia de enlaces C-C, C=C, C-H. Su origen se atribuye a moléculas de PIL que contienen enlaces C-C y C=C presentes en las cadenas alquílicas hidrocarbonadas y en los anillos imidazolio respectivamente. Además, en ausencia de IC se observan dos picos de menor intensidad a BE menores ( $C_2$ ), el pico a 286.4 eV se relaciona con enlaces C-O, mientras que la señal  $C_3$  a 288.9 eV se asigna a enlaces C=O, ambas señales relacionadas con la presencia de  $FeCO_3$ <sup>78,82</sup>.

En presencia de PIL se observan las mismas señales, sin embargo, estas pueden tener una contribución de especies diferente. El segundo pico ( $C_2$ ) a un BE más alto de aproximadamente de 286.29 y 286.33 eV se puede relacionar con C-N, C=N de anillos imidazolio.

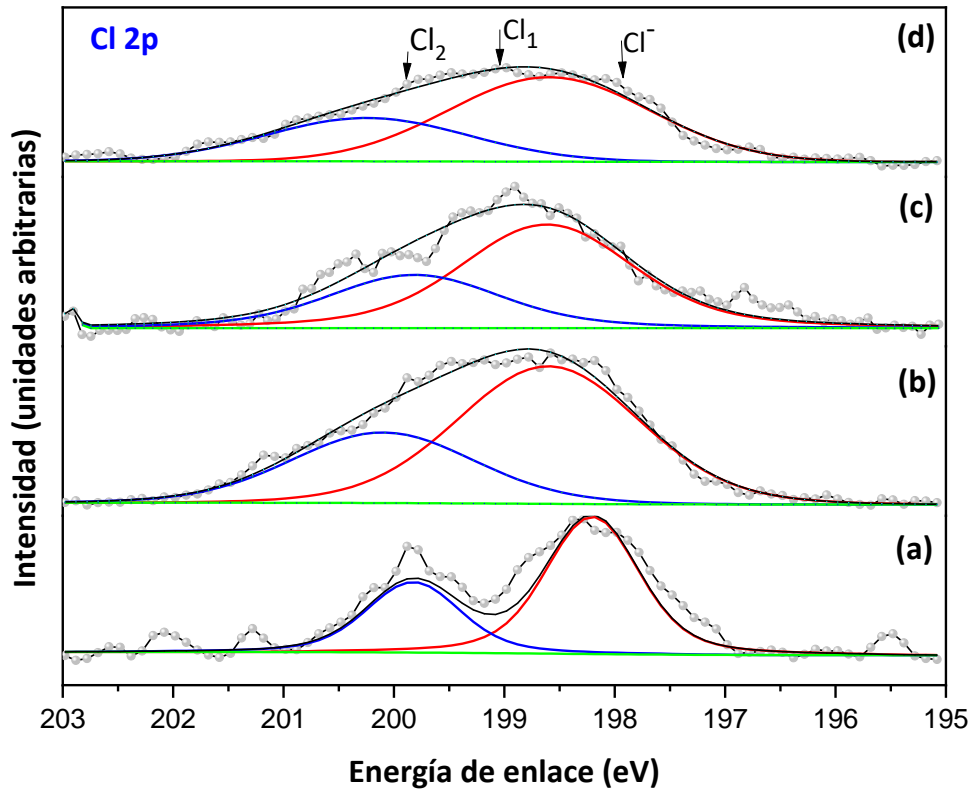


Figura 24. Espectro de XPS de alta resolución de Cl 2p del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.

En el caso de R180 (c), el tercer pico ( $C_3$ ) aparece distintivamente en un BE~288.6 eV, correspondiente a C=N<sup>+</sup> de grupos de imidazolato protonado, pero en R195 (d), el pico se observa significativamente a BE~ 288.71 eV<sup>31,40,62,77</sup>. Sin embargo, este fenómeno es probablemente el resultado de una adsorción física del anillo pentagonal en la superficie del acero. Donde la conjugación del anillo con un doble enlace C=C y C=N<sup>+</sup> promueve la formación de centros activos de adsorción al mejorar la densidad electrónica<sup>31,40,50,83</sup>. Adicionalmente,

los espectros en presencia de R180 (c) presenta un pico a BE menores (282.7 eV) indicando la presencia de carburos y/o cementita en la interfase metálica<sup>84</sup>.

Como se esperaba, la presencia de enlaces C-C o C-H se atribuye al bajo contenido de carbono del producto de corrosión del sustrato metálico. Y los picos relacionados al anillo de imidazol podría asignarse a C unido a N(C-N). Mientras el ultimo pico hacia una mayor magnitud de energía de unión, puede estar relacionado con átomo de nitrógeno protonado (N<sup>+</sup>) dentro del anillo orgánico y/o coordinación de N unido al anillo con el sustrato metálico. La mayor contribución se atribuye a los enlaces aromáticos C-C, C=C y C-H. Así como la evidente presencia de los enlaces C-N y C=N pertenecientes del anillo de imidazolato. Finalmente, se cree que el acero mejora la resistencia a la corrosión en presencia de los PILs R180 y R195, que actúan como una película pasiva para proteger la superficie del metal<sup>40,77,82</sup>.

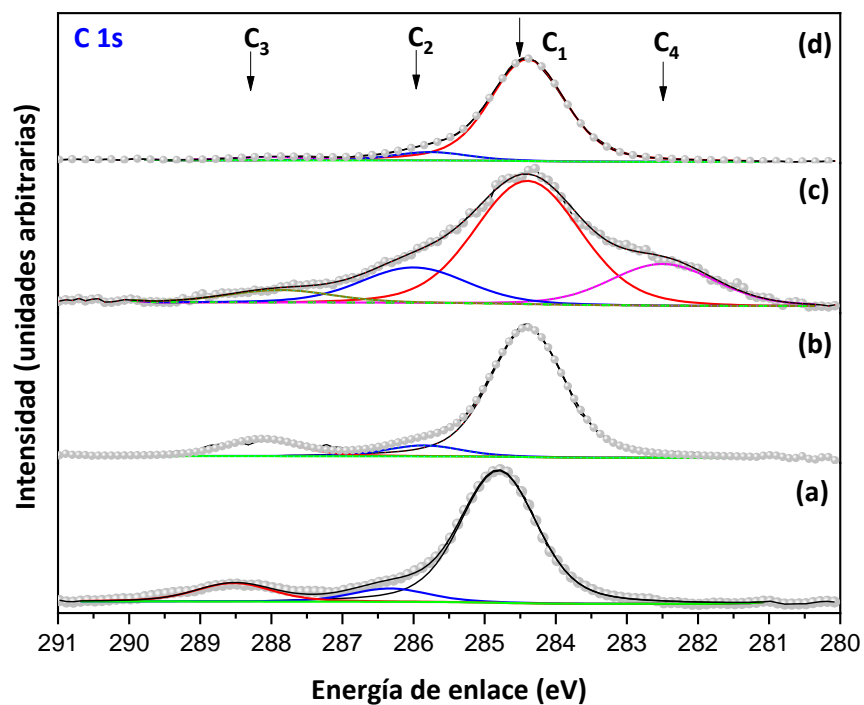


Figura 25. Espectro de XPS de alta resolución de C 1s del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.

La Figura 26, muestra la deconvolución de la señal de N 1s. Donde el pico a BE  $\sim 399.82$  eV ( $N_1$ ), se atribuye a un enlace C-N del acero sin ataque en condición de pulido (a). En la misma señal BE  $\sim 399.47$  eV ( $N_1$ ), para el sistema en ausencia de PILs (b). Mientras que en el caso particular del R180 (c) el pico ( $N_2$ ) a 401.41 eV puede asignarse generalmente al átomo de nitrógeno protonado ( $N^+$ ) del anillo imidazolio y/o coordinación de N del anillo imidazolio con el sustrato metálico<sup>31,77,78</sup>.

Como resultado de especies unidas físicamente, la energía de unión proporcionó evidencia de que los PILs se adsorben sobre la superficie metálica a través de atracciones electrostáticas entre los átomos de N de los cationes y iones negativos, así como a través de los electrones  $\pi$  de los anillos imidazolio y orbitales de Fe vacíos. Por lo tanto, la molécula de imidazolio está unida a la superficie del acero API X52, lo que conduce a la participación molecular de los PILs que puede producir adsorción de monocapa debido a su cadena molecular presente en el anillo imidazolio. También podría haber transferencia de electrones  $sp^2$  solitarios unidos a N (incluidos los electrones en el anillo de imidazolio) y los orbitales Fe vacío para formar una estructura de coordinación<sup>40,76,83</sup>.

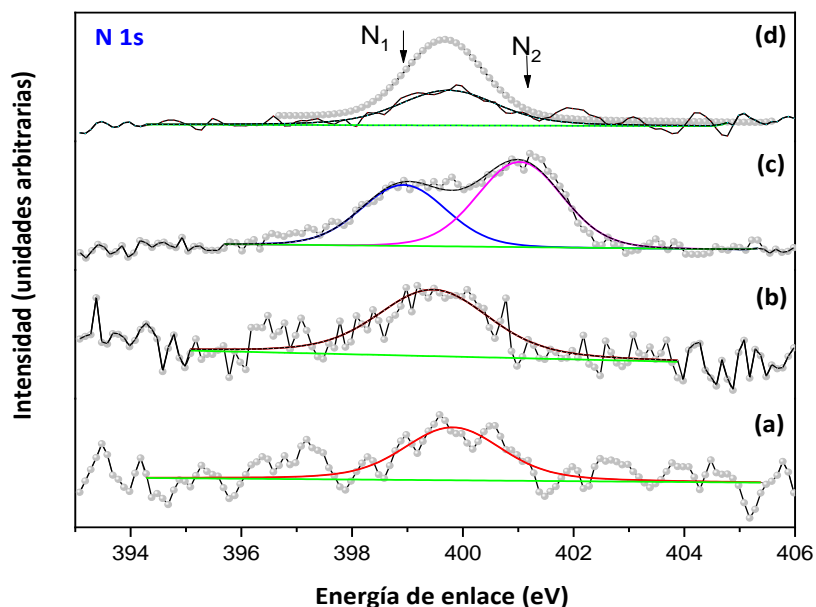


Figura 26. Espectro de XPS de alta resolución de N 1s del acero API-X52 evaluado en agua congénita al 50% a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.

En presencia de R195 (d) la deconvolución XPS de N 1s, exhibe un pico a 399.74 eV ( $N_1$ ) asignada al C-N y/o C=N unido a la superficie metálica, donde N en la matriz orgánica y/o el anillo aromático de imidazolio confirma la presencia de especies de nitrógeno unidas por adsorción física<sup>50</sup>. Se puede observar un segundo pico con menor intensidad, se puede asignar a diferentes formas químicas de presencia de N en la superficie del acero, como el átomo de nitrógeno coordinado en el anillo imidazolio con la superficie<sup>77</sup>.

El análisis de la señal de nitrógeno corrobora que los PIL se adsorben a la superficie del metal a través de atracciones electrostáticas entre los átomos de N de los cationes y iones negativos, así como a través de los electrones  $\pi$  de los anillos imadazolio y orbitales de Fe vacíos<sup>20,40</sup>.

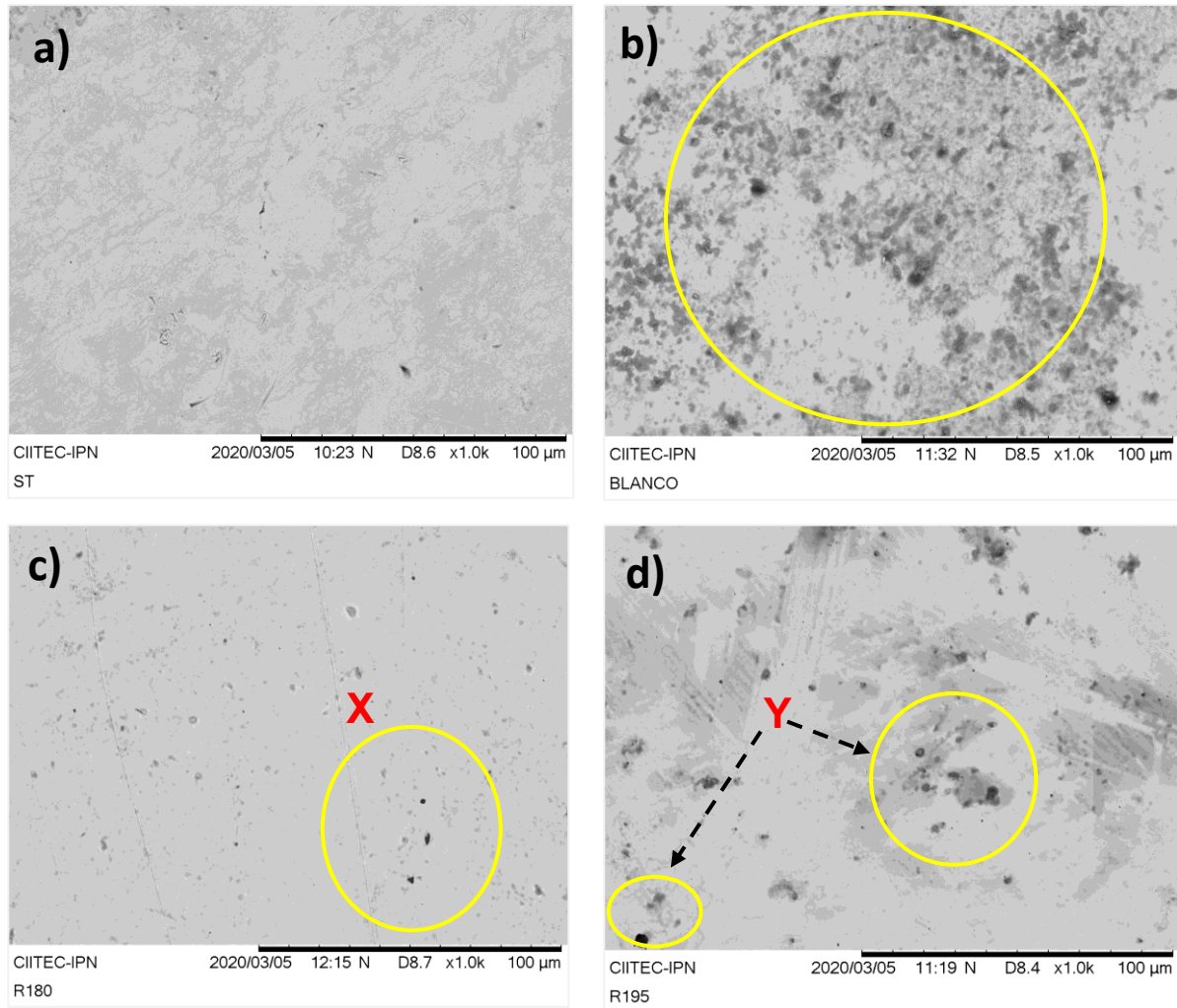
### **3.5 Análisis morfológico de la superficie del acero**

#### *3.5.1 Microscopía electrónica de barrido*

Para analizar el cambio morfológico ocurrido durante el proceso de corrosión en ausencia y presencia de los PILs, se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersa (EDS) de las superficies de acero API 5L X52. Las micrografías resultantes se realizaron con un grado de amplificación de 1000X y 1500X.

La Figura 27 (a) muestra la superficie del acero antes de someterse al medio corrosivo, la cual muestra una morfología suave, característica de una preparación metalográfica. La morfología del acero después de 4 h de inmersión en AC al 50% a 25°C en ausencia de PILs (b) revela una morfología irregular, donde se aprecia una mayor cantidad de zonas atacadas por el agua congénita, la cual presenta un daño por corrosión de tipo localizada en las inclusiones del metal favoreciendo la corrosión por picadura. La presencia de  $Cl^-$  interviene el proceso de difusión de iones  $Fe^{2+}$ , la elevada concentración de iones metálicos en la picadura atrae iones cloruros para mantener la carga neutra, el cloruro metálico reacciona con el agua disolviéndose y genera hidróxidos de hierro. La corrosión por picadura favorece la disolución metálica anódica, cuando el acero se expone al agua congénita<sup>85</sup>. Esto puede explicarse por la gran cantidad de iones  $Cl^-$  y  $HCO_3^-$  que reaccionan con el acero (Figura 28), dando como resultado la formación  $FeCO_3$ . La formación de carbonato de hierro promueve la velocidad de corrosión, además, la

existencia de oxígeno disuelto, iones cloruro y otras sales inorgánicas; se consideran los principales factores que influyen en el comportamiento de corrosión del acero API X52.



*Figura 27. Imágenes de SEM 1000x del acero API 5L X52 a) sin ataque en condición de pulido, después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%: b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150ppm de R-195.*

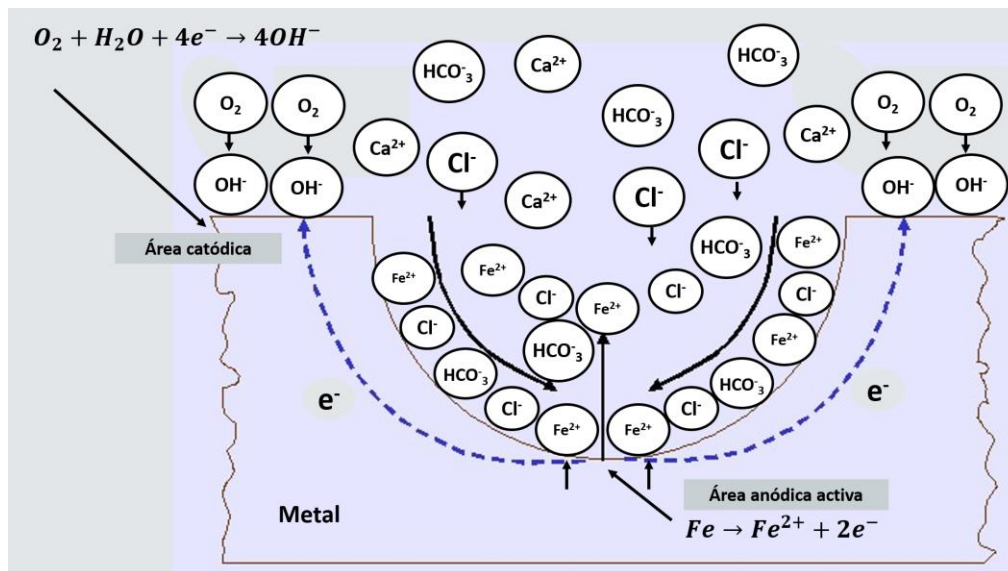
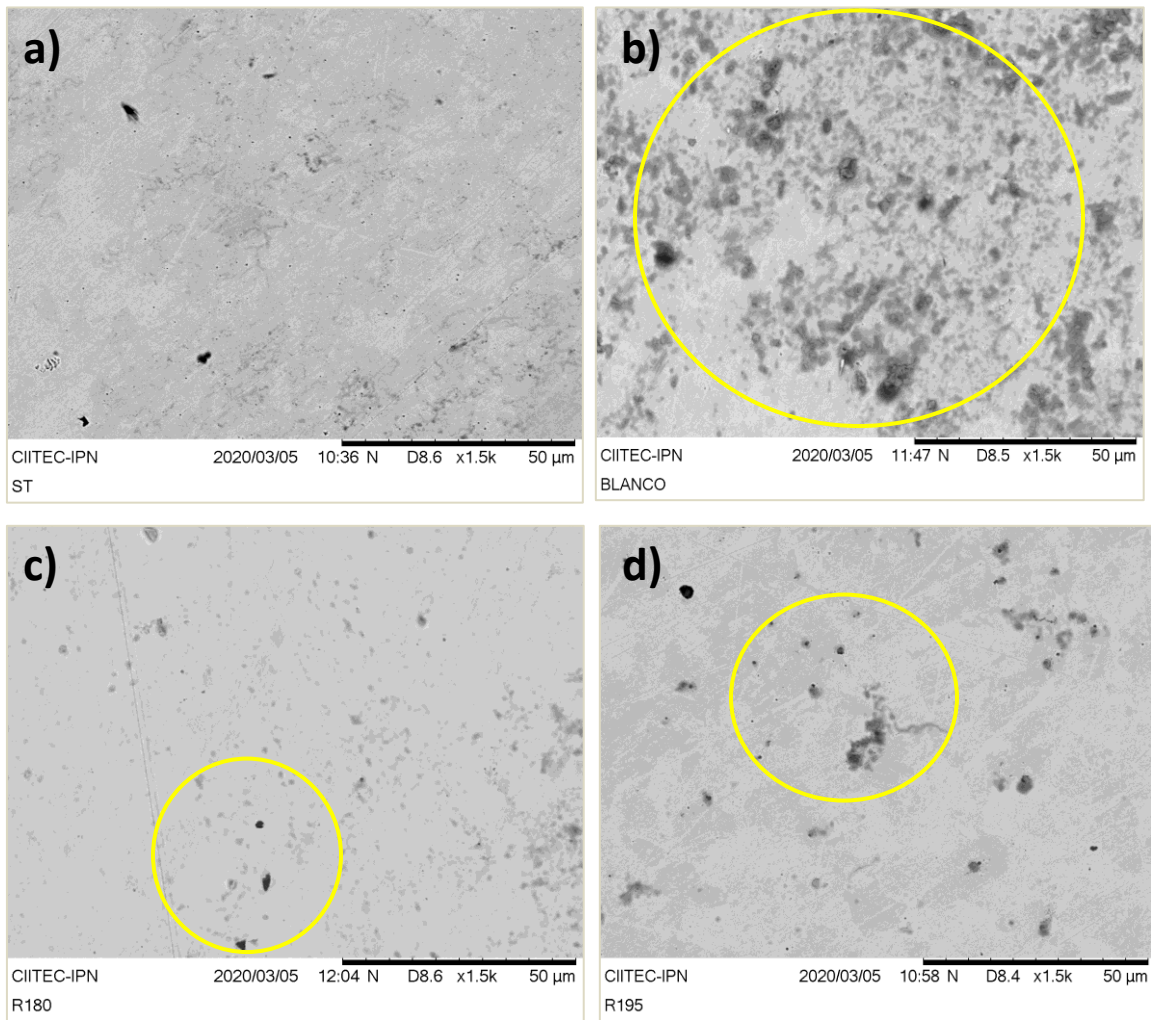


Figura 28. Representación esquemática de mecanismo de corrosión por picadura de acero API 5L X52 en agua congénita.

En presencia de R-180, el daño superficial se redujo considerablemente, como se observa en la Figura 27 (c), donde se distinguen dos zonas diferentes: una que presenta corrosión localizada sobre las inclusiones del metal y otra de una morfología uniforme sin ataque, confirmando que la adición de R-180 disminuye el ataque sobre la superficie metálica. En presencia de R-195 (d) se observa la aparición de puntos distribuidos en la superficie, puede sugerir el inicio de un proceso de corrosión localizada, siendo mayor que para la muestra con R-180, esto comprueba que la velocidad de corrosión en este medio es ligeramente mayor.

La Figura 29 muestra la micrografía a 1500X del acero, (a) sin ataque en condición de pulido se aprecia nuevamente una morfología superficial homogénea con ligeros puntos propios de las inclusiones del acero X52. Después de 4 h de inmersión en AC (b) se observan puntos oscuros más profundos y un ataque más severo, demostrando el inicio de un proceso de corrosión localizada provocando daño superficial en la muestra del acero. El sistema en presencia de R-180 (c) no presenta señales de corrosión en comparación con la muestra sin inhibidor (b), se observan algunos puntos localizados siendo la zona sin protección del IC, sin embargo, se muestra un área mayormente protegida indicando la efectividad del PIL como IC. La muestra

en presencia de R-195 (d) confirma nuevamente el ataque corrosivo y picaduras en zonas de la superficie metálica, cabe mencionar que el ataque no es homogéneo como en la muestra sin IC.



*Figura 29. Imágenes de SEM 1500x del acero API 5L X52 después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150 ppm de R-195.*

En la Figura 30 (a) se observa el análisis EDS del acero sin ataque en condición de pulido, el cual muestra los picos característicos de los elementos que constituyen al acero API-X52 como son el hierro (93.04%), manganeso (3.22%), carbono (3.56%), silicio (0.15%) y aluminio (0.03%).

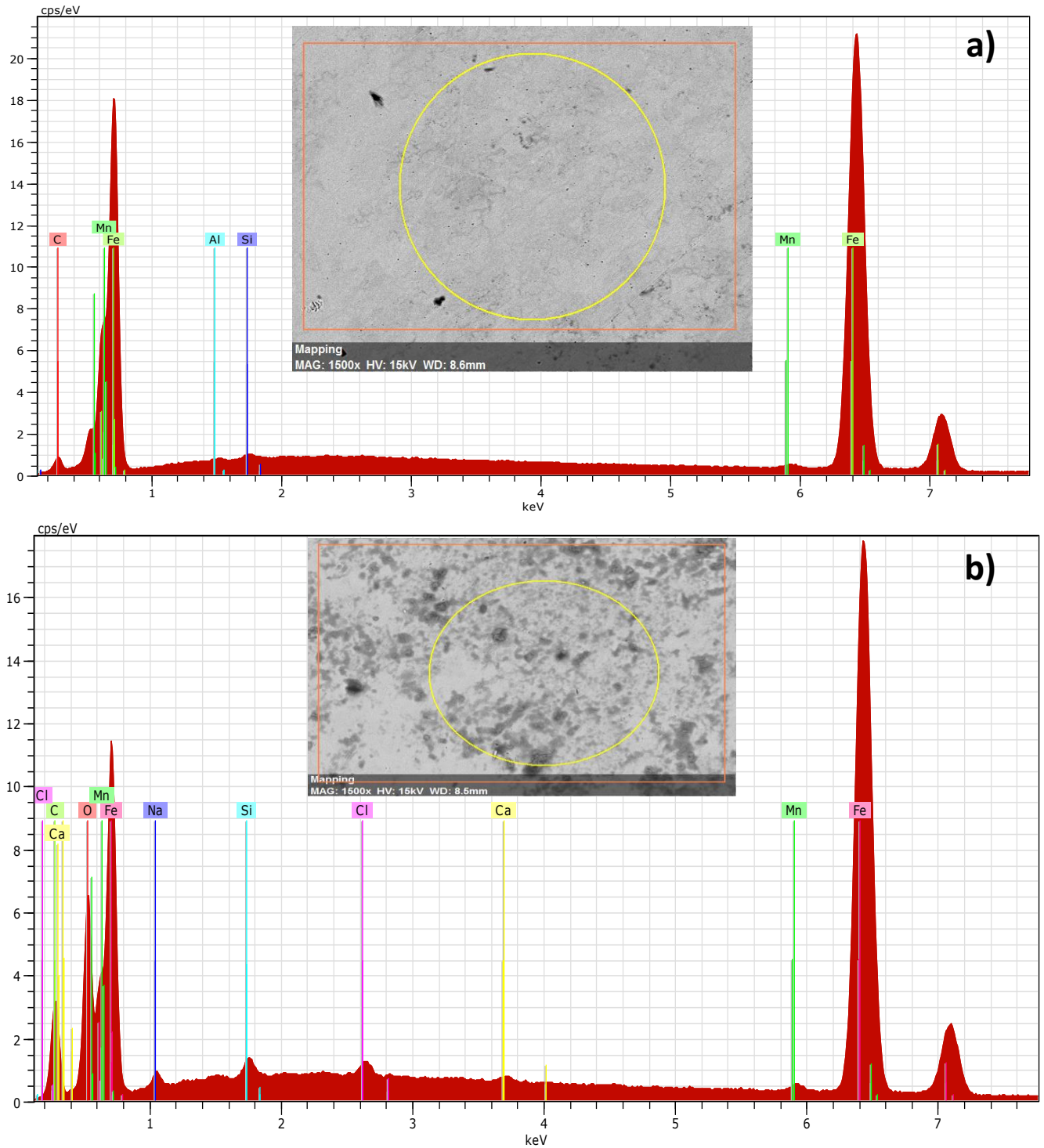


Figura 30. Imágenes de SEM 1500x y espectros EDS de la superficie del acero API 5L X52 a) sin ataque en condición de pulido b) después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%.

La Figura 30 (b) corresponde al análisis EDS de la Figura 29 (b), donde se observa la señal característica del acero (Fe, Mn, Si, Al), además la presencia de oxígeno, calcio, cloro y sodio. En la Tabla 14 el análisis cuantitativo reportó una alta concentración de oxígeno (9.36%) y disminución del porcentaje de hierro (74.29%), atribuida a la formación de óxidos de hierro y la disolución metálica; así como la presencia de cloro (0.37%), sodio (0.91%) y calcio (0.91%) que promueven productos de corrosión como  $\text{FeCl}_2$  principalmente por el anión cloruro. Esta superficie porosa facilita la continua difusión de los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  al acero, que favorece productos de corrosión como el  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{FeOOH}$ .

La Figura 31 (a) corresponde el análisis EDS referente a la sección "X" de la Figura 27 (c) con aumento de 1500x, en presencia de 150 ppm de R180. Se observan señales de cloro (0.08%), sodio (0.64%) y oxígeno (0.62%). Lo que demuestra el ataque de iones presentes en el AC, sin embargo, la superficie no presenta un ataque severo como la muestra en ausencia de inhibidor. Las imágenes de SEM para este medio presentan una superficie homogénea y ligeros puntos uniformes que confirman el inicio de picadura a causa del ataque de los iones cloruro. A su vez la presencia de oxígeno puede favorecer la presencia de óxidos/oxihidróxidos de hierro que favorecen la corrosión localizada. Sin embargo, se puede apreciar que gran parte de la superficie se encuentra uniforme y sin grietas, demostrando zonas protegidas debido a la eficiencia del PIL como inhibidor de corrosión.

Por otra parte, la Figura 31 (b), en presencia de 150ppm de R195 se muestra el análisis puntual EDS, después de 4 hrs de inmersión del acero en AC. Representando la zona "Y" de la Figura 27 (d) muestra una morfología superficial homogénea con productos de corrosión depositados los límites de grano. Sin embargo, el análisis composicional (Tabla 14) solo identificó la presencia de oxígeno (14.55%) y un porcentaje de hierro (70.64%) similar a la muestra en ausencia de inhibidor. A pesar de no encontrar señales de cloro asociadas a la formación de productos de corrosión, es evidente que algunas zonas no protegidas; promueven la disolución del acero. Además, la presencia de pequeños puntos oscuros distribuidos de forma localizada puede sugerir el inicio de un proceso de corrosión localizada. Sin embargo, el ataque corrosivo

es notoriamente menor en comparación de la muestra sin IC, indicando la efectividad del R195 como IC del acero API-X52 en AC.

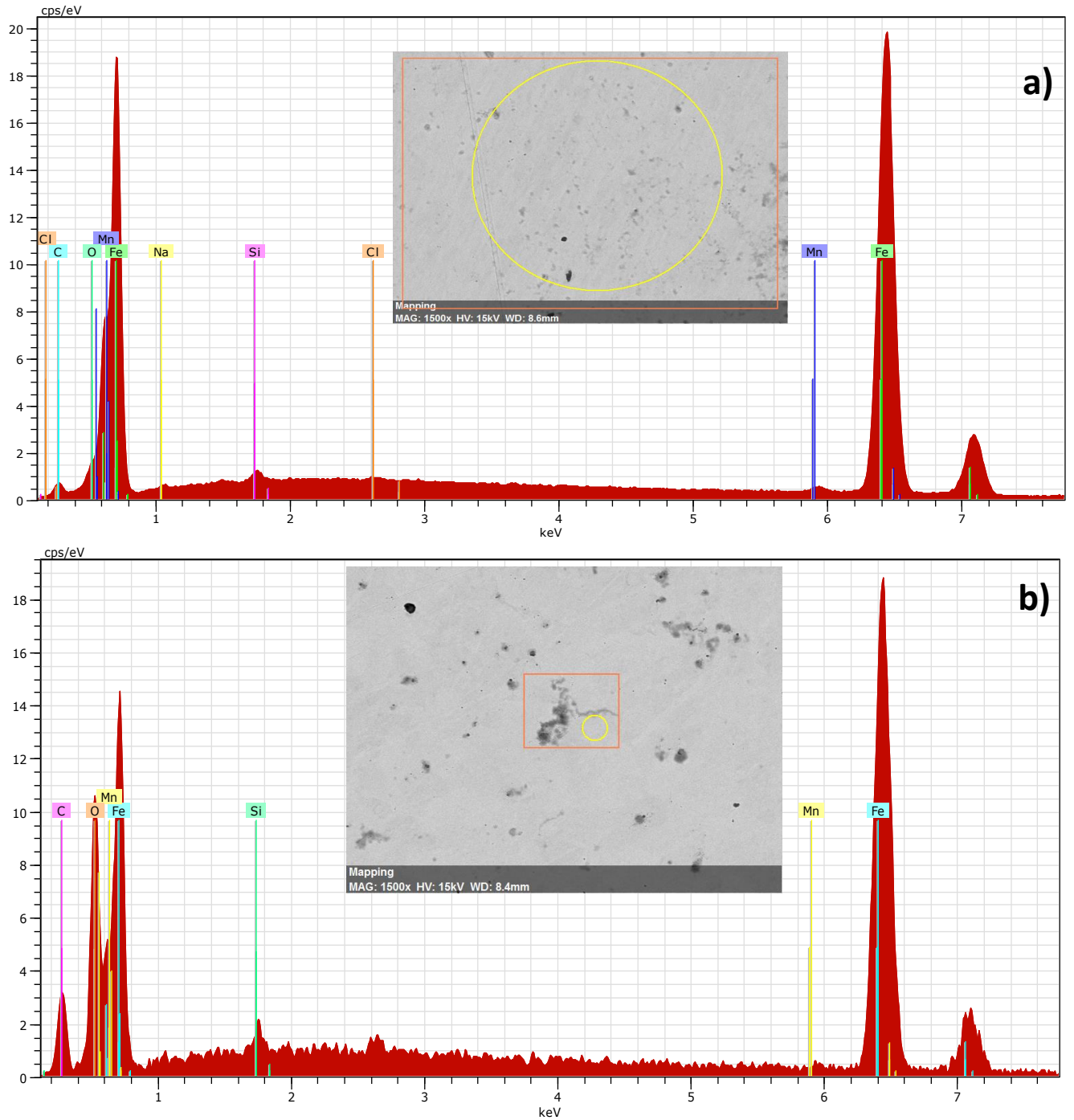


Figura 31. Imágenes de SEM 1500x y espectros EDS del acero API 5L X52 después de 4 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) 150 ppm de R-180 b) 150ppm de R-195.

Tabla 14. Análisis composicional de muestra de acero API 5L X52

	% Peso			
	<i>Sin ataque</i>	<i>AC al 50%</i>	<i>150 ppm R-180</i>	<i>150 ppm R-195</i>
<b>Hierro</b>	93.04	74.29	91.84	70.64
<b>Carbono</b>	3.56	11.85	3.06	11.86
<b>Manganeso</b>	3.22	2.69	3.36	2.29
<b>Silicio</b>	0.15	0.37	0.4	0.66
<b>Aluminio</b>	0.03			
<b>Cloro</b>		0.37	0.08	
<b>Calcio</b>		0.16		
<b>Oxígeno</b>		9.36	0.62	14.55
<b>Sodio</b>		0.91	0.64	
<b>TOTAL</b>	100.00	100.00	100.00	100.00

### 3.5.2 Microscopía de fuerza atómica

Para caracterizar la microestructura de las muestras durante el proceso de corrosión en ausencia y presencia de los PILs, se realizaron análisis de microscopía de fuerza atómica de las superficies de acero API 5L X52.

La Figura 32 (a) muestra la superficie del acero sin ataque, presenta una superficie regular con una rugosidad promedio de 42 nm. En la Figura 32 (b) la micrografía revela la superficie irregular de la muestra con una rugosidad superficial promedio de 104.2 nm después de 1 h de inmersión en AC a 25°C en ausencia de PILs. Las superficies más lisas y relativamente más planas en presencia de inhibidores<sup>19</sup> presentan una rugosidad promedio de 27.4 nm y 91.2 nm, en presencia de 150 ppm de R-180 (c) y R-195 (d), respectivamente. La rugosidad en el medio con R-195 presenta una rugosidad similar a la muestra en ausencia de PILs, dentro de la zona de corrosión por picadura donde se aprecia una mayor cantidad de zonas atacadas por el agua congénita. Sin embargo, en las micrografías se puede observar superficies más planas en las muestras con PILs.

Las micrografías de la Figura 33 (a-d) muestran que el impacto de la corrosión, produce un aumento significativo en la rugosidad promedio del medio sin PILs (b) debido a la corrosión

por degradación inducida por cloruros. La superficie metálica sin ataque en condición de pulido muestra un perfil más suavizado, similar a las superficies en presencia de los PILs R-180 (c) y R-195 (d), siendo la caracterización de las superficies una mejor comprensión del fenómeno interfacial de inhibición de la corrosión, comprobando que la corrosión se reduce debido a la adsorción de la película del PIL<sup>13,20,40</sup>.

Cuando la superficie no presenta la formación de una película pasivante, las regiones dañadas funcionan como ánodos, favoreciendo las reacciones de oxidación, como resultado aumenta la concentración de iones positivos en la solución cerca de la región del ánodo. Mientras tanto, todas las demás regiones superficiales funcionan como cátodos, dando lugar a las reacciones de reducción. Estas reacciones sirven para aumentar la concentración de iones negativos o reducir la concentración de iones positivos, disminuyendo el potencial de la solución en las proximidades de las regiones catódicas. Por lo tanto, las regiones de alta actividad de corrosión exhiben un potencial mayor que sus alrededores, debido a que las películas de óxidos conducen a la formación de pozos profundos, lo que se conoce como corrosión por picadura<sup>86</sup>.

Las imágenes topográficas (Figura 32 y Figura 33) también revelan la formación de productos de corrosión del hierro. En general, las reacciones de corrosión por hierro producen  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  que forman  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , estas moléculas luego reaccionan con oxígeno disuelto en la solución para formar otros óxidos. Estos se acumulan en capas en la superficie del hierro, formando depósitos.

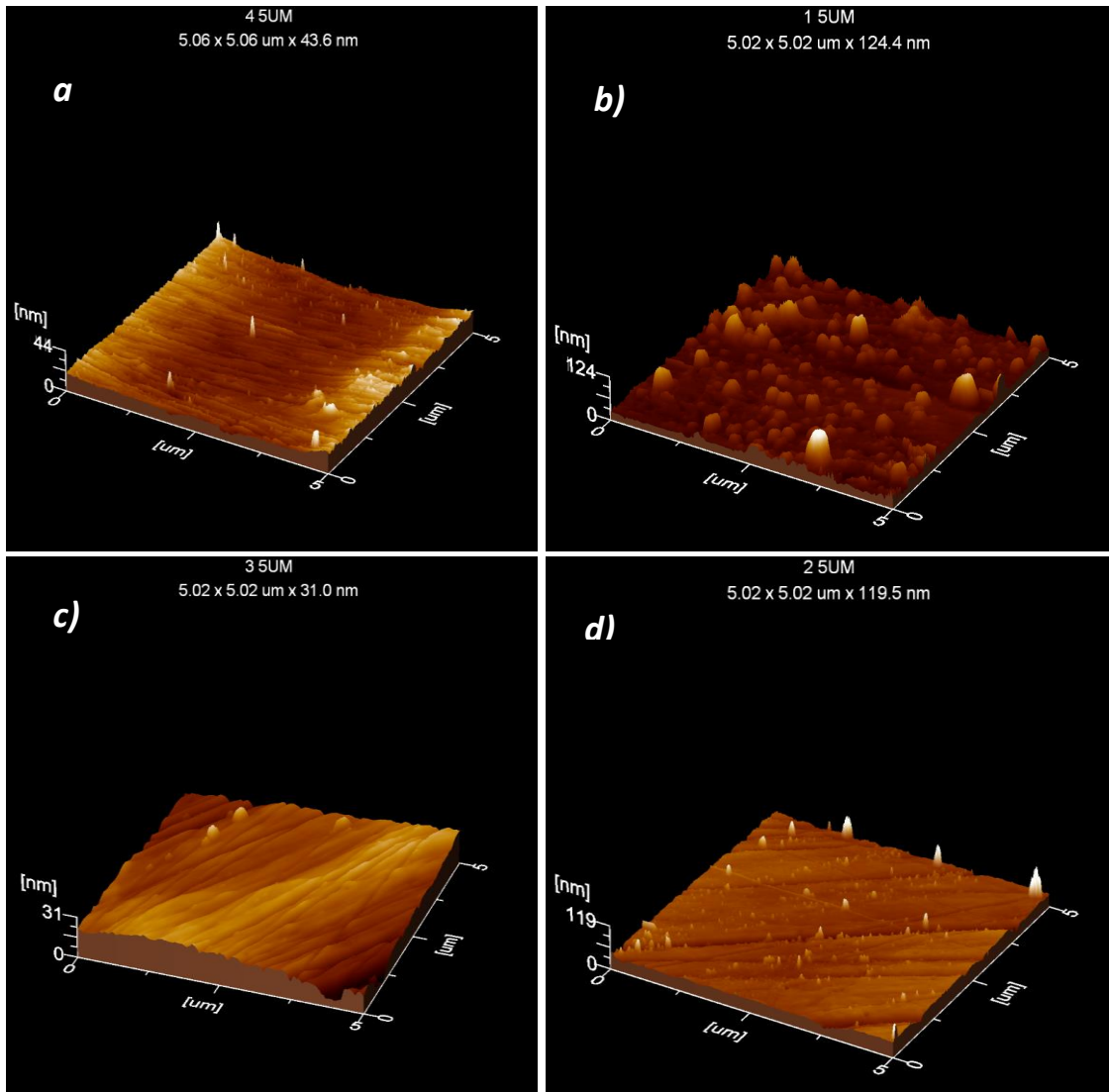


Figura 32. Imágenes de AFM a 5UM del acero API 5L X52 después de 1 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150 de R-195.

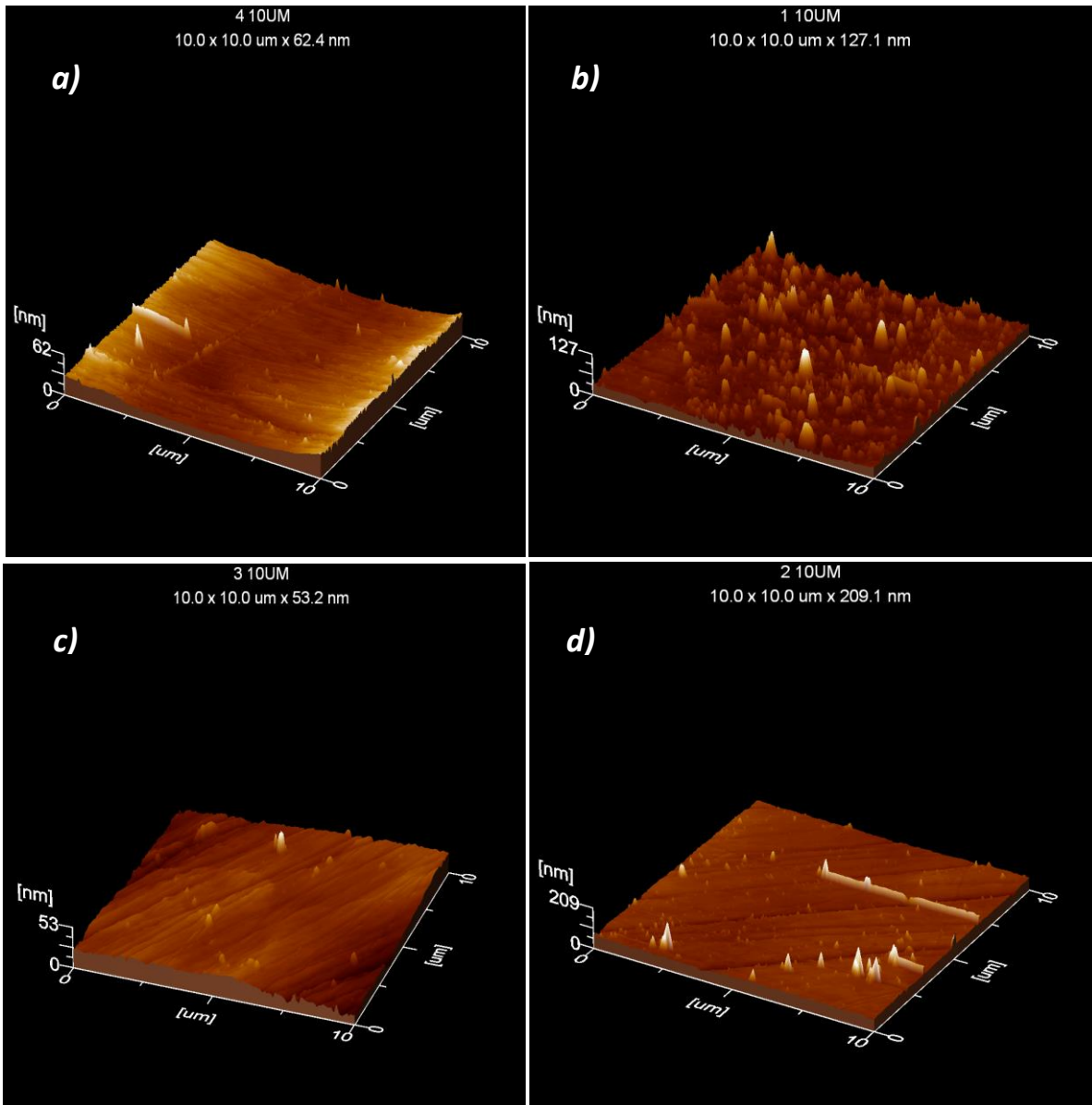


Figura 33. Imágenes de AFM a 10UM del acero API 5L X52 después de 1 h de inmersión en solución de AC al 50%, a) metal sin ataque en condición de pulido b) en ausencia de PILs c) 150 ppm de R-180 d) 150 de R-195.

### 3.6 Mecanismo de corrosión e inhibición del acero API 5L X52

La superficie del acero API 5L X52 en agua congénita contiene sitios anódicos y catódicos, en los que ocurre simultáneamente las reacciones electroquímicas de oxidación del hierro y reducción de oxígeno. Una revisión de los PIL como inhibidores, muestra que a medida que el compuesto entra en contacto con una solución acuosa, la ionización podría tener lugar para dar un catión y un anión, siendo un factor clave que contribuye al mecanismo de inhibición.

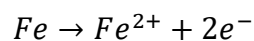
La primera es la parte aniónica, que proporciona propiedades de inhibición ocupando sitios activos a través del bloqueo de iones con carga negativa. En ambos PIL su parte aniónica es el anillo imidazolato ( $IM^-$ ); mientras que la parte catiónica, es el anillo imidazolio ( $IM^+$ ) que además se encuentra acompañado de la cadena alquílica y su cadena lateral polimérica.

Está claro que el proceso de adsorción se acompaña de la sustitución de iones agresivos con moléculas inhibidoras. Por lo tanto, el intercambio de electrones entre la molécula inhibidora y el hierro puede favorecer la adsorción cubriendo los sitios activos.

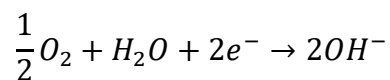
#### 3.6.1 Reacciones de oxidación y productos de corrosión del acero en AC

El mecanismo electroquímico de la corrosión del acero en un medio alcalino como el AC puede ser expresado por la reacción de disolución de hierro (reacción de oxidación) se muestra en la semirreacción (16). Donde el hierro en su estado estable ( $Fe^0$ ) pierde los electrones del orbital  $4s^2$ , generando su forma iónica  $Fe^{2+}$ ; la transferencia de electrones producidos por la reacción anódica se mueve a la superficie pasiva o catódica como se indica en las siguientes reacciones<sup>66,87</sup>:

Reacción anódica primaria: (16)



Reacción catódica: (17)



El ion  $Fe^{2+}$  originado en la reacción anódica primaria, no permanece como hierro disuelto, sino que se combina con los iones  $OH^-$  de la disolución acuosa. El suministro de  $OH^-$  de la reacción de reducción de  $O_2$  en la reacción 17 empuja un proceso electroquímico donde el pH es un

factor clave en los mecanismos de corrosión interna. Siendo el pH del AC de 7.1 (solución neutra), la formación de óxidos e hidróxidos de hierro mejora y se rige por la siguiente reacción<sup>66,88</sup>:



#### 3.6.1.1 Mecanismo de ruptura de película y corrosión localizada por picadura

El comportamiento de las curvas anódicas exhibió un pico anódico correspondiente a la disolución del acero y la formación de óxidos, además de diversas reacciones electroquímicas que revelaron la formación de complejos precipitados sobre la superficie metálica. Cuando la concentración del producto de corrosión en la superficie del ánodo excede su producto de solubilidad, la precipitación del producto de corrosión ocurre en la superficie del electrodo; lo que sugiere la formación de una película pasiva. Por lo tanto, cuando la superficie está completamente cubierta con una película pasiva, la densidad de corriente anódica cae a un valor bajo, lo que indica el inicio de la pasivación<sup>89</sup>.

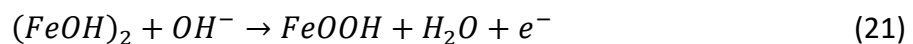
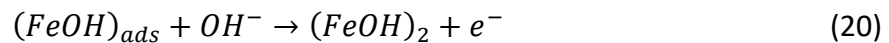
Por lo tanto, la picadura ocurre en la superficie del metal pasivada durante el acceso de aniones agresivos, atacando una capa delgada de óxido (Figura B- 1). La presencia de  $Cl^{-}$  impide la precipitación del  $Fe(OH)_{2(s)}$  y forma complejos que disminuyen el pH del ánodo (micro-ánodos) que favorecen la corrosión por picadura<sup>20,90</sup>. Por otro lado, la dureza cálcica y la neutralidad del AC favorecen la formación de una película protectora de  $CaCO_3$ , sin embargo, la presencia de iones agresivos:  $Cl^{-}$ ,  $HCO_3^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , en concentraciones altas interfieren en el depósito y/o formación de la capa protectora<sup>91</sup>.

El mecanismo de ruptura de la película pasiva y los procesos competitivos entre iones agresivos presentes en el AC, está relacionado con el pH neutro del medio mediante un equilibrio de disolución soportado con diagramas de Pourbaix. La ruptura de la capa pasiva permanente y el inicio del ataque de picaduras puede atribuirse a una adsorción competitiva entre iones y especies oxigenadas en los sitios de adsorción en la capa cubierta de óxido<sup>89</sup>. La competencia entre aniones sulfatos, carbonatos y cloruros durante la oxidación de  $Fe(OH)_{2(s)}$ , confirma la preferencia del carbonato sobre el sulfato. Esta afinidad, está relacionada con la geometría, el tamaño del anión, el intercambio iónico y la termodinámica (energía libre estándar de

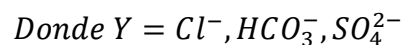
formación). Por lo tanto, el análisis de los productos de corrosión seguirá la siguiente secuencia:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ; resaltando que la presencia de haluros como el  $\text{Cl}^-$ , competirán en la superficie de la película pasiva con los iones  $\text{OH}^-$ <sup>90,92</sup>.

### 3.6.1.2 Adsorción de iones $\text{OH}^-$

El proceso de adsorción de los iones  $\text{OH}^-$  (Figura B- 2) da paso a las reacciones 19-21. Mientras que, el  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$  es inestable y puede reaccionar con iones hidroxilo hasta formar oxihidróxidos de hierro, los cuales pueden formar una película sobre la superficie metálica. Sin embargo, esta película al poseer una alta porosidad se desprenderá gradualmente de la superficie y permitirá la interacción entre el metal y los iones en el medio corrosivo.



La adsorción de las moléculas de agua sobre sitios activos del metal, provoca la disociación del agua y adsorción de los iones hidroxilo. El hidróxido metálico  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$  al ser inestable, puede reaccionar con cloruros, sulfatos y carbonatos para transformarse en productos de corrosión de tipo *Green Rust (GR)*  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_x]^{x+}$  por hidrólisis y un efecto de oxidación con la siguiente fórmula general<sup>93,94</sup>:

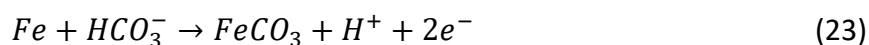


### 3.6.1.3 Presencia de carbonatos

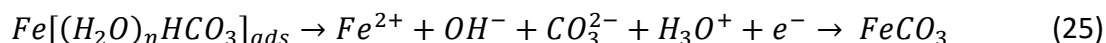
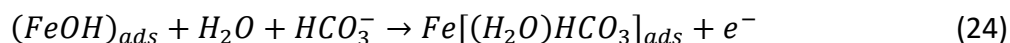
La presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en el AC está relacionada con la formación de una capa protectora sobre el metal de  $\text{Ca}_y\text{CO}_3$  ( $x+y=1$ ), favoreciendo la formación de un carbonato mixto ( $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ) que puede estar relacionado con una velocidad de corrosión menor en acero API X52. Por lo tanto, se infiere que la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  (21 050 mg  $\text{L}^{-1}$ ) puede encontrarse en la capa externa de las capas de corrosión para formar la doble sal  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , proporcionando protección adicional contra la corrosión<sup>95</sup>.

Dado que los átomos de  $\text{Ca}^{2+}$  tienen un tamaño mayor que los átomos de Fe, favoreciendo el reemplazo. Este fenómeno sugiere la presencia de carbonatos con alto contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y, por lo tanto, se sospecha que el  $\text{CaCO}_3$  se forma y precipita en este entorno depositándose en la parte superior de las capas cerca de la interfaz y no puede difundirse más profundamente<sup>13,91</sup>.

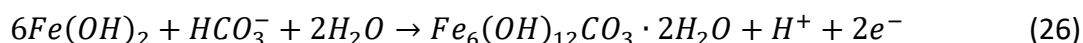
Por otro lado, durante la corrosión del acero también se formaría una capa de corrosión de  $\text{FeCO}_3$  (Figura B- 3) en la superficie del electrodo por la presencia del anión  $\text{HCO}_3^-$  como película de protección contra la corrosión<sup>13,20,96</sup>; sin embargo al ser porosa permite el paso del electrolito corrosivo causando mayor corrosión. La presencia de  $\text{HCO}_3^-$  conduce a la formación de iones  $\text{H}^+$  por hidrólisis.



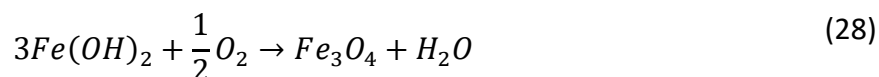
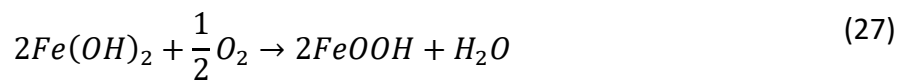
Además, el  $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$  producido también puede reaccionar con moléculas de agua y bicarbonatos presentes en el AC, formando bicarbonatos de hierro hidratados, que producen carbonato de hierro<sup>92</sup>.



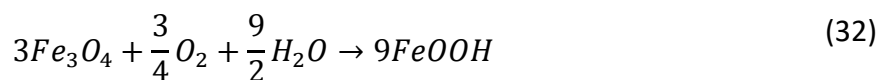
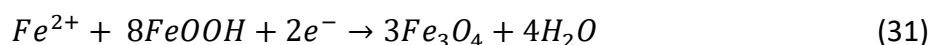
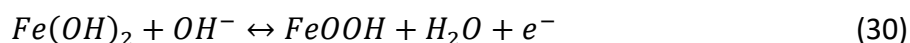
La disolución del acero y la formación de  $\text{GR}(\text{HCO}_3^-)$ ,  $(\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  de acuerdo con la siguiente reacción<sup>89</sup>:



El  $\text{GR}(\text{HCO}_3^-)$ , tiene una energía libre estándar de formación de  $-966 \text{ kJ mol}^{-1}$  siendo más estable que el óxido de cloruro esto sugiere que solo el carbonato  $\text{GR}(\text{HCO}_3^-)$  existe en la superficie del electrodo sobre la corrosión del acero en una solución que también contiene iones cloruro<sup>89</sup>. Sin embargo, la presencia de oxígeno disuelto retarda la formación de  $\text{FeCO}_3$  y favorece la formación de  $\text{FeOOH}$ . La corrosión inicial es  $\text{Fe(OH)}_2$  que luego se oxida más a  $\text{Fe(OH)}_3$ . Sin embargo, debido a la inestabilidad del  $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$  se descompone fácilmente y puede ser oxidado a  $\text{FeOOH}$  por presencia de oxígeno y deshidratación. Además, el  $\text{FeOOH}$  inestable también puede transformarse en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en condiciones favorables como se pudo apreciar en los estudios de XPS<sup>13,66</sup>.



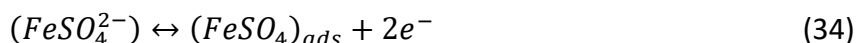
Los óxidos de hierro son una fase sólida relativamente insoluble y en condiciones a temperatura relativamente baja, el hidróxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) en la disolución anódica de hierro se equilibra con la reacción catódica de Fe (III). Favoreciendo la formación de óxidos de hierro como la lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) y la goetita ( $\alpha$ -FeOOH) que promueven la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  <sup>94,96,97</sup>.

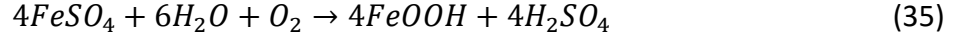


En presencia de oxígeno, las fases formadas son lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) y goetita ( $\alpha$ -FeOOH). Sin embargo, la goetita no puede funcionar como barrera eficiente entre el medio agresivo y la superficie metálica. Como se pudo comprobar con la técnica XPS, se propone que las capas externas, que consisten en oxihidróxidos, se separen parcialmente de la superficie metálica después de la formación de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), que se disuelve/elimina para permitir una mayor difusión de iones desde el medio agresivo a la superficie metálica para reiniciar el proceso de corrosión.

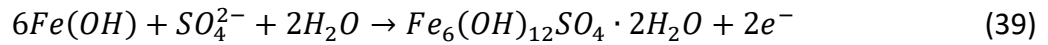
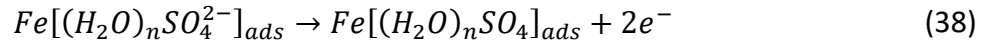
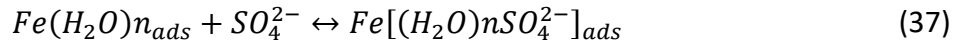
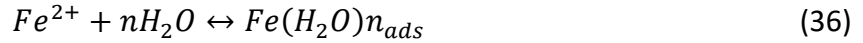
#### 3.6.1.4 Presencia de sulfatos

La presencia de iones  $SO_4^{2-}$  en el AC, son atraídos hacia la zona anódica de la superficie del acero, puede dar lugar a la formación de ácido sulfúrico, lo que aumenta la corrosividad del agua e induce a la formación de complejos hidratados de  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$  y FeOOH. El  $FeSO_4$  al perder sus electrones experimenta una oxidación adicional para convertirse en FeOOH y en presencia de oxígeno provoca la generación ácida<sup>98</sup>.





La formación de  $FeSO_4$  hidratados, genera productos de corrosión como la rozenita ( $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ). Sin embargo, la presencia de hidróxido de hierro, iones sulfatos y agua favorecen la reacción 39 y la formación de productos de corrosión del tipo  $GR(SO_4^{2-}) [Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 8H_2O]^{92,94}$ . Al igual que  $Fe_3O_4$ ,  $GR(SO_4^{2-})$  es un compuesto de valencia mixta de Fe(II-III), y se puede obtener mediante la oxidación por  $O_2$  de un compuesto precursor de Fe (II) como el  $Fe(OH)_2^{93,99}$ .



Podría demostrarse que  $GR(SO_4^{2-})$  se forma antes del  $GR(Cl^-)$  incluso en soluciones con grandes concentraciones de cloruro, esperando que el  $GR(SO_4^{2-})$  se consuma totalmente ya que su estructura de aniones divalentes presenta una fuerte afinidad con las capas de óxido y la estructura en capas de  $GR^{99}$ .

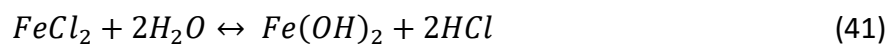
Por otro lado, la presencia los iones sulfatos y altas concentraciones de iones calcio puede contribuir a la precipitación de sulfato de calcio ( $CaSO_4$ ) en combinación con los depósitos de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) e interactuar electrostáticamente con grupos funcionales activos en las caras de los núcleos de las películas por fuerzas de Van der Waals<sup>100</sup>. Aunque los iones calcio no pueden incorporarse a los óxidos/hidróxidos de hierro, existe la precipitación de ellos en la superficie metálica participando en la formación de una bicapa después de la formación de carbonatos mixtos ( $Fe_xCa_{1-x}CO_3$ )<sup>91,95</sup>. La presencia de estas incrustaciones minerales en las imperfecciones de la superficie comienza cuando cationes bivalentes como el  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  presentes en AC sobresaturada con pares de iones que forman cristales individuales, interactúan con los iones negativos beneficiando la formación de capas con incrustaciones de cristales de sal<sup>101</sup>.

Además, la presencia de concentración de  $Mg^{2+}$  puede favorecer la formación de una capa de productos de corrosión que puede disminuir a corto plazo la velocidad de corrosión, sin

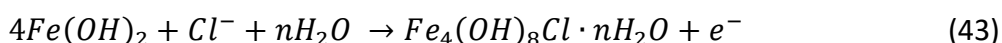
embargo, la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  está asociada con la formación de  $\text{CaCl}_2$  que favorece la picadura en conjunto con la formación de complejos  $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$  y  $\text{Fe}_x(\text{Mg,Ca})_y\text{CO}_3$  en la superficie del acero<sup>95,102</sup>.

### 3.6.1.5 Ataque de cloruros

Aunque, en los sitios anódicos la disolución del hierro no solo depende de los iones  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{OH}^-$ , sino también del anión cloruro predominante en el AC (21 050  $\text{mg L}^{-1}$ ). La carga positiva del metal atrae iones cloruro cargados negativamente, lo que origina una aceleración adicional del ataque. Debido a la alta salinidad del AC el  $\text{FeCl}_2$  se forma como un producto de corrosión al interactuar con moléculas de agua, aumenta la acidez en la picadura, el pH disminuye y la concentración de iones cloruro aumenta favoreciendo la generación de ácido clorhídrico<sup>87</sup>. Además, los iones cloruro adsorbidos pueden penetrar a través de la capa pasiva, especialmente en sus defectos puntuales con la ayuda de un campo eléctrico alto a través de la película pasiva para alcanzar la superficie del metal e iniciar la picadura.

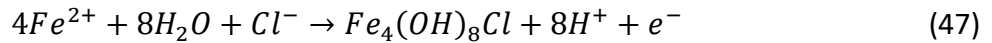
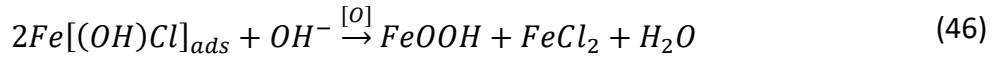
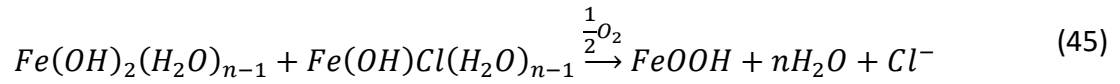
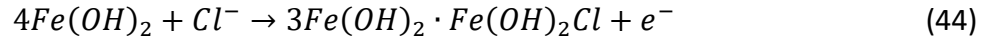


De este modo, la migración de iones  $\text{Cl}^-$  hacia la superficie metálica, así como la presencia de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y agua aumentan la gravedad de las picaduras y genera productos de corrosión del tipo  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  [ $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]<sup>85,89,93</sup>:

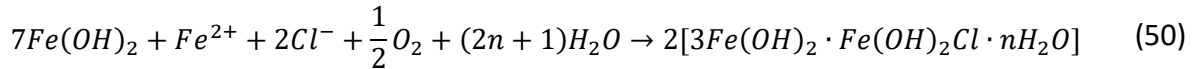
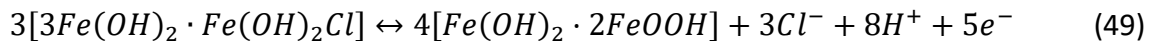
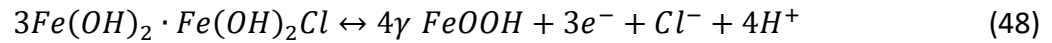


Sin embargo, la presencia de óxido de carbonato [ $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] es más estable que el óxido de cloruro [ $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] debido a la energía libre estándar de formación ( $-506 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Esto sugiere que solo el  $\text{GR}(\text{HCO}_3^-)$  existe en la superficie metálica sobre la corrosión del acero en una solución que también contiene iones cloruro, mientras que el  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  se disuelve con mayor facilidad<sup>89</sup>. Por el contrario,  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  tiene un número de oxidación promedio para el Fe igual al de  $\text{GR}(\text{HCO}_3^-)$ , por lo tanto, no puede oxidarse una vez formado; a pesar de que se prefieren los iones carbonatos y la oxidación continúa hacia la formación de oxihidróxidos de hierro.

Además, la ruptura de la capa pasiva permanente por el ataque de iones debido a una adsorción competitiva entre iones cloruro y especies oxigenadas en los sitios de adsorción en la capa cubierta de óxidos, propicia el equilibrio entre  $Fe(OH)_2$  y el  $GR(Cl^-)$  mediante las siguientes reacciones:



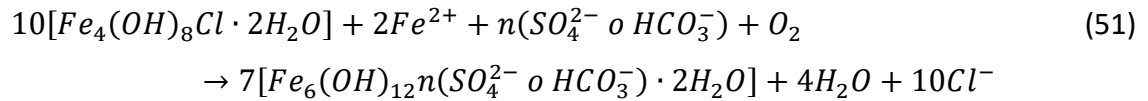
Al revisar diagramas de Pourbaix de hierro a 25°C en medios acuosos con presencia de cloruros y teniendo en cuenta el  $GR(Cl^-)$ , se observa la presencia de *lepidocrocita*, *magnetita* hidratada,  $Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH$  y *maghemita*.



La *magnetita* se formaría después de la disolución de  $Fe(OH)_2$  en iones  $FeOH^+$  que finalmente se oxidaría en iones ferrosos complejos para precipitar en forma de oxihidróxidos, como la *magnetita* hidratada. Sin embargo, la competencia entre aniones sulfato y carbonato durante la oxidación de  $Fe(OH)_2$  confirma la preferencia por el carbonato sobre el sulfato. Y las láminas de hidróxido que se alteran regularmente con capas intermedias compuestas de iones cloruro y moléculas de agua, siguen la secuencia de apilamiento debido a la abundancia de cloruro en el AC (Figura B- 4). Por lo tanto, las capas intermedias están compuestas principalmente de iones  $Cl^-$  y átomos de oxígeno que pertenecen a las moléculas de agua que están muy desordenadas y preferentemente situadas hacia los iones  $OH^-$  de capas de hidróxido adyacentes.

Esta transformación indica los procesos de oxidación a través de compuestos intermediarios  $GR$  que tienen lugar preferentemente a la oxidación directa del hidróxido de hierro a

oxihidróxidos. La reacción general en presencia de diferentes iones se escribe de la siguiente manera:

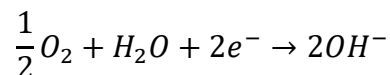


### 3.6.2 Reacciones catódicas del acero en AC

Debido a que la superficie metálica está cubierta de óxidos, con propiedades dieléctricas diferentes, es probable que las reacciones catódicas ocurrieran tanto en los límites del grano metálico como en aquellos que separan las zonas anódicas. De esta manera, los protones provenientes del AC, se acercan al interior del plano de Helmholtz en las zonas catódicas, se reducen para liberar hidrógeno molecular y consumir los electrones libres del hierro (zona anódica) durante su oxidación<sup>22,103</sup>. Por lo tanto, la reacción de evolución de hidrógeno procede en varias etapas, incluyendo la recombinación y desorción electroquímica. Los electrones resultantes de la disolución del hierro circulan por el interior del metal hasta la región catódica.

Los dos electrones producidos por la reacción anódica primaria se mueven a la superficie pasiva o catódica como se indica en la siguiente reacción:

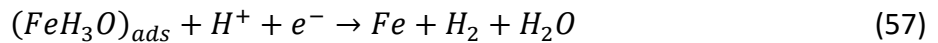
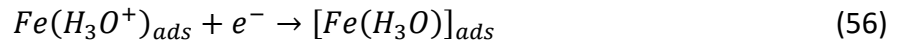
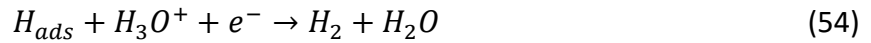
Reacción catódica:



El exceso de iones cloruro, sulfatos y bicarbonatos cargados negativamente dentro de la picadura aumenta el comportamiento ácido, por la formación de  $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_2SO^4$  y  $HCl$ . Una vez que inicia la corrosión por picadura existe una gran relación entre las zonas anódicas y catódicas. Sin embargo, la formación y evolución de  $H_2$  en soluciones neutras se lleva a cabo de forma lenta.

La disociación del agua en iones hidroxilo y protones hidratados (ion hidronio), además el agua disuelve muchas sales en estado cristalino, separando sus iones a iones hidratados.

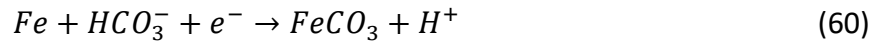
Por lo tanto, los procesos ocurridos en esta zona son promovidos principalmente por la adsorción de iones hidronio ( $H_3O^+$ ) y la evolución de hidrogeno gaseoso ( $H_2$ ), de acuerdo con las siguientes reacciones<sup>103-106</sup>:



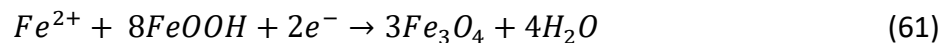
El ion complejo  $FeOH^+$  es la especie disuelta predominante y puede formar un equilibrio con el  $GR(Cl^-)$ , cuando el exceso de hidróxido de hierro es grande ocurre el rechazo de iones  $OH^-$  y favorece la adsorción del  $FeOH^+$  debido a la adsorción no uniforme en la superficie del acero. Por lo tanto, el catión hidróxido de hierro, formado a partir del ion hidronio adsorbido en la superficie metálica, puede reaccionar con cloruros presentes en el AC, dando lugar a la formación de productos de corrosión complejos de tipo  $GR^{42,106}$ :



Los productos de corrosión, que componen principalmente de  $FeCO_3$  inhibe los procesos catódicos y anódicos al bloquear físicamente las especies corrosivas para que se acerquen al sustrato metálico. Sin embargo, la formación de este carbonato también favorece la formación de  $H^+$  en las zonas catódicas<sup>107</sup>.



Finalmente, la reducción de oxígeno y la presencia de oxígeno disuelto retarda la formación de  $FeCO_3$  y favorece la formación de  $FeOOH$ . Sin embargo, debido a la inestabilidad de los óxidos de hierro el  $FeOOH$  puede transformarse en  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  en condiciones favorables. Por lo tanto, el suministro de  $OH^-$  de la reacción de reducción primaria empuja este proceso y también favorece la formación de óxidos de hierro.



Las reacciones anódicas y catódicas, ocurren de manera acoplada por el equilibrio entre los electrones generados y requeridos, respectivamente, como se muestra en la Figura 34.

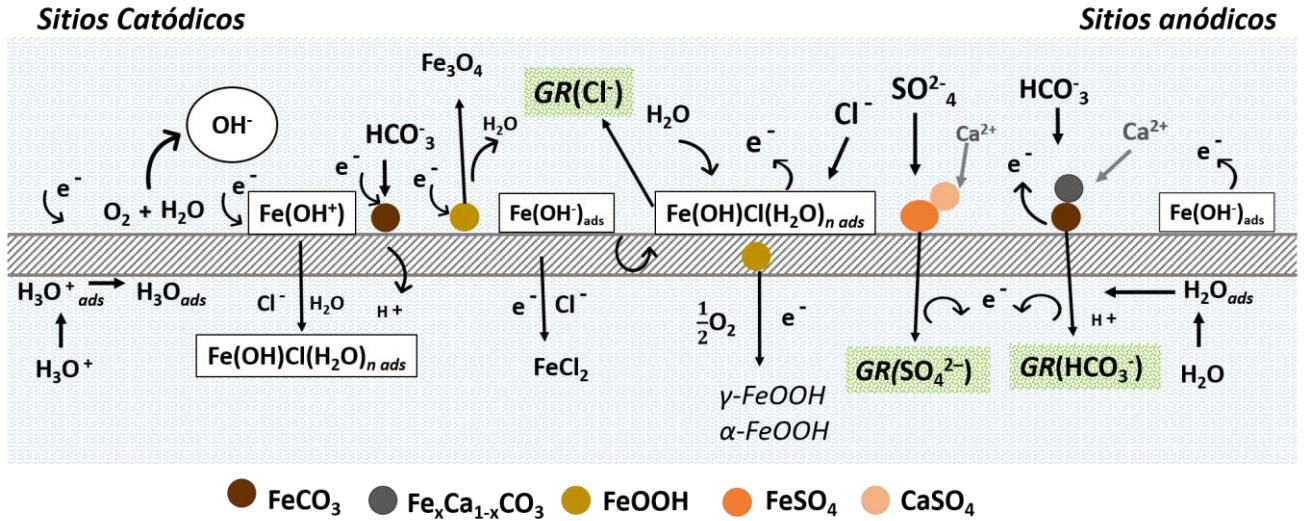


Figura 34. Representación esquemática del mecanismo de reacción de los sitios anódicos y catódicos en el Acero API 5L X52 expuesto a AC en ausencia de los PIL.

### 3.6.3 Proceso de inhibición de la corrosión mediante adsorción de PIL

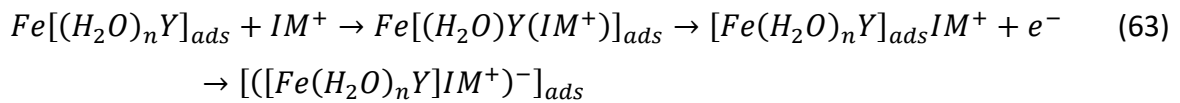
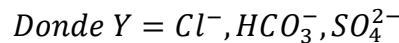
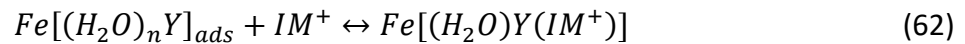
El proceso de inhibición a la corrosión de PILs, da inicio después de la disolución de la película de óxidos/oxihidróxidos de hierro formada por la corrosión. Los cambios en  $i_{corr}$  tienden a ser menores debido a la formación de productos de corrosión, principalmente Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> y FeOOH, que dificultan la difusión de iones Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a la superficie del acero y podrían interactuar con moléculas de los PILs<sup>94,108</sup>. Además, la disminución en  $i_{corr}$  observada en las pruebas de polarización de Tafel, se puede atribuir a la adsorción de las moléculas de PIL en la superficie del acero debido a la transferencia de electrones de la molécula inhibidora al tener un par solitario de electrones sin compartir en el átomo donador y la disponibilidad de electrones debido a la presencia de dobles enlaces en su estructura aromática. La adsorción de los PILs está influenciada por la estructura electrónica de las moléculas inhibidoras, factores estéricos, aromaticidad y electrones en los átomos donantes; favoreciendo la presencia de sitios de unión en la superficie y la formación de complejos con iones metálicos, cubriendo así la

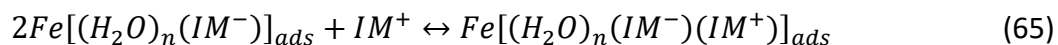
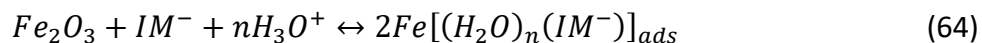
superficie debido a un bloqueo geométrico de las moléculas inhibidoras de los PILs en la superficie del acero. Protegiendo al acero API X52 de los iones agresivos presentes en el agua congénita. Los resultados de isothermas de adsorción indicaron un proceso de fisorción, a continuación, se describen las principales interacciones electrostáticas en la interfase metálica.

#### 3.6.4 Sitios anódicos en presencia de PIL

En las zonas anódicas, las reacciones de oxidación originan la disolución del hierro a causa de la presencia de aniones en el medio corrosivo. Por lo tanto, el inhibidor de corrosión deberá centrar su acción en el bloqueo de estas reacciones, ya sea interactuando con los productos de corrosión, aniones adsorbidos en el metal o directamente con la superficie metálica.

En presencia de PILs, las reacciones de oxidación se modifican; las especies químicas hidratadas  $Fe[(H_2O)_nY]_{ads}$  mantienen el exceso de cargas negativas y pueden adsorber espontáneamente los cationes ( $IM^+$ ) y luego interactuar electrostáticamente con la ubicación de cada unidad repetitiva del polímero a través del anillo de imidazolio, mientras que la parte hidrofóbica de la cadena lateral alquílica es preferentemente orientada hacia la solución formando una barrera hidrófoba por la formación de  $Fe[(H_2O)_nY(IM^+)]_{ads}$  orientado hacia la superficie metálica. Al mismo tiempo, el anión imidazolato ( $IM^-$ ) puede adsorberse debido a la interacción de los orbitales  $\pi$  con los orbitales d de los átomos de hierro sobre la superficie metálica y formar un puente de interconexión entre los átomos metálicos y los cationes orgánicos ( $IM^+$ ). De esta manera, el anión imidazolato adsorbido facilita la adsorción del catión imidazolio por atracción de carga eléctrica entre sus orbitales  $\pi$ , lo que conduce a una mayor cobertura de la superficie protegida y por lo tanto, un mayor efecto de inhibición y menor disolución del hierro.

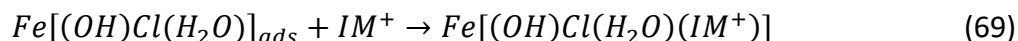
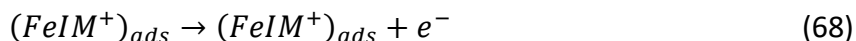
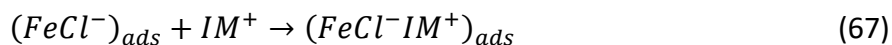




Además, debido a la presencia de los aniones en el AC provoca un exceso de cargas negativas en el ET, lo que favorece la adsorción espontánea de los cationes  $IM^+$ , evitando que se complete el proceso de disolución del metal.

El PIL puede adsorberse en los sitios anódicos a través de la interacción directa entre la superficie del metal y el anión  $Cl^-$ , compitiendo con las moléculas de agua, cloruros y bicarbonatos. Esto se debe al volumen y densidad de carga de la molécula inhibidora, aumentando la probabilidad de que estos aniones ocupen sitios activos en la superficie metálica, desplazando moléculas de agua que promueven la corrosión.

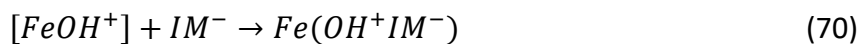
La presencia de aniones en el AC provoca que la superficie del acero se cargue positivamente después de perder electrones. Por lo tanto, los iones  $Cl^-$  se adsorben en la superficie del acero<sup>100</sup> y facilitan la adsorción de los cationes del PIL, donde las moléculas inhibidoras protonadas se adsorben a través de interacciones electrostáticas evitando que el proceso de disolución se complete en la parte anódica<sup>109,110</sup>:



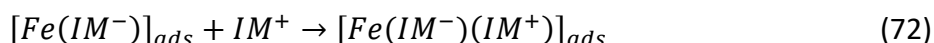
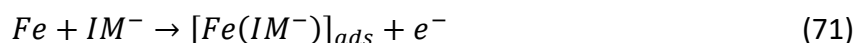
### 3.6.5 Sitios catódicos en presencia de PIL

La parte catiónica del PIL ( $IM^+$ ) adsorbida en los sitios catódicos de la superficie del acero por fuerzas de Van der Waals retarda la adsorción del ion  $H_3O^+$  y reduce la evolución de hidrógeno. Donde el tamaño y densidad de la carga del catión inhibidor es mucho mayor que la molécula de hidrogeno<sup>42,104</sup>.

En la parte catódica, el anión ( $IM^-$ ) también se puede adsorber espontáneamente con  $FeOH^+$  de acuerdo con la siguiente reacción:



El anión imidazolato ( $IM^-$ ) interactúa con la superficie metálica, creando una película protectora que funciona como barrera contra los iones agresivos en la solución; debido a su acomodo, el efecto estérico de la cadena lateral alquílica (parte hidrofóbica) se extiende a la solución. Por lo tanto, el aumento en el espesor de la doble capa eléctrica en los estudios de *EIS* da lugar a que dos macromoléculas pueden formar una película relativamente más compacta debido a enlaces por su par no enlazado y cargas opuestas<sup>103</sup>. Donde la parte aniónica es adsorbida seguida por la adsorción de la parte catiónica ( $IM^+$ ).



En las zonas catódicas, los procesos de reducción son promovidos principalmente por la adsorción de iones hidronio y la evolución del hidrógeno gaseoso. El tamaño y la densidad electrónica, ayudan que el catión  $IM^+$  se adsorba a través de la interacción directa con la superficie metálica, inhibiendo significativamente la evolución del hidrógeno.

Las macromoléculas compiten con los protones para ocupar sitios activos en las zonas catódicas, que se adsorben electrostáticamente a través de  $IM^+$ , lo que conduce a la adsorción  $[FeIM]_{ads}$ . El tamaño del protón ( $H_3O^+$ ) es mucho más pequeño que el tamaño de  $IM^+$ , este último puede cubrir un área más extendida; entonces, la cinética de la reacción catódica disminuye y se mitiga la corrosión:



La interacción entre las partes hidrofóbicas de las moléculas de PIL podría apoyar la acción protectora, donde las cadenas principales del polímero forman un obstáculo, ya que las cadenas alquílicas laterales se colocan al azar a lo largo de las cadenas principales del polímero. Lo que dificulta el paso de agua y iones agresivos, de acuerdo con su naturaleza hidrofóbica. Después de la asimilación de electrones, el catión inhibitor evolucionó a su forma neutra con un grupo  $CH=N$  del anillo de imidazolio. Promoviendo el impedimento estérico debido a la cantidad de carbonos presentes en cada PIL, ya que interactúan con otros grupos alquílicos laterales para disminuir la difusión molecular debido a su alta densidad de electrones que

contribuyen a la adherencia de la capa de adsorción y ayudan a la formación de monocapas sobre la superficie del metal. La probabilidad de estas interacciones entre las cadenas laterales alquílicas, puede bloquear el paso de agua y iones agresivos. Además, la cadena principal de las macromoléculas se puede colocar una encima de la otra como resultado de atracciones iónicas opuesta que pueden evolucionar en diferentes puntos de dos o más macromoléculas adyacentes para formar la película protectora. La discusión anterior, estuvo de acuerdo con los valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  obtenidos.

Otro aspecto importante a considerar es la capacidad de los PILs para obstruir el proceso de formación de incrustaciones, debido a posible adsorción en las caras de los núcleos de las películas de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$  por fuerzas de Van der Waals retrasando el proceso combinado de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  para formar depósitos de sales en la superficie metálica.

Por lo tanto, el mecanismo de inhibición propuso que los PIL en AC interactuaran tanto en los sitios anódicos como catódicos formados en la superficie metálica del acero API 5L X52. Sin embargo, los resultados de las pruebas electroquímicas indicaron que los PIL no pueden controlar completamente el proceso de disolución de hierro en base a los datos de eficiencia obtenidos y existirán zonas protegidas y no protegidas. La disminución en  $i_{corr}$  se atribuye a la adsorción de las moléculas de PILs en la superficie del acero, además de confirmar la mayor depresión en la rama anódica retrasando reacciones de oxidación, así como el cambio de  $E_{corr}$  a un valor más positivo se puede atribuir a la tendencia de las moléculas de PILs a la adsorción y bloqueo de iones agresivos, retrasando el ataque de iones cloruros y la corrosión localizada por picadura. Además, el volumen geométrico que ocupará el anión y catión de los PILs adsorbido en la superficie del metal es mayor a otros iones presentes en el AC; por eso, la disolución del hierro es mucho más lenta.

La Figura 35 muestra el proceso de inhibición hipotética de los PIL como IC del acero API 5L X52 en AC.

### Sitios Catódicos

### Sitios anódicos

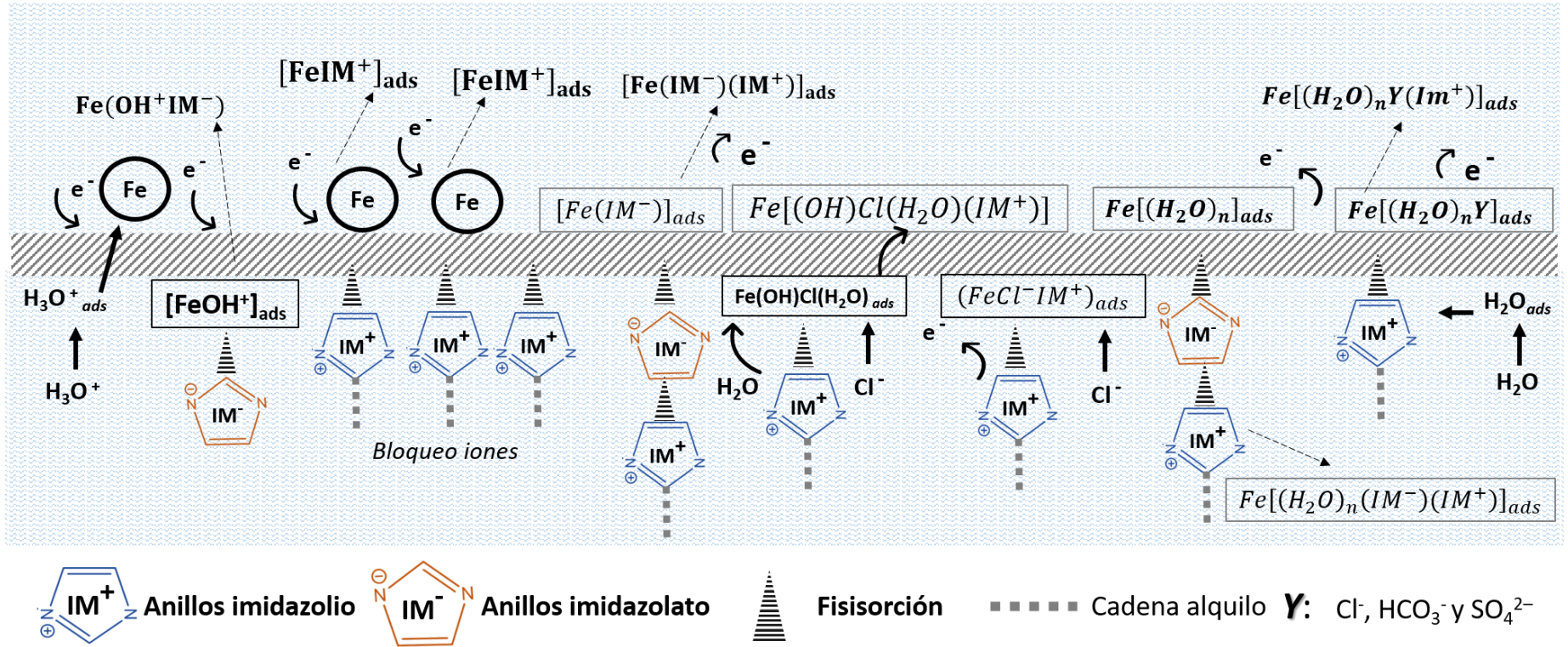


Figura 35. Representación del mecanismo de corrosión en el Acero API 5L X52 expuesto a AC en presencia de PIL.

## CONCLUSIONES

En el presente estudio se evaluó las propiedades de poli líquidos iónicos (PILs) a base de imidazolato como inhibidores de la corrosión para acero API 5L X52, en agua congénita diluida al 50%. Los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas, análisis superficial y productos de corrosión empleadas en esta investigación permiten concluir los siguientes aspectos:

- Las pruebas electroquímicas polarización de Tafel y resistencia a la polarización demostraron que la adición de los PILs en el agua congénita reduce la velocidad de corrosión del acero API-X52 indicando la efectividad como IC del acero en el medio diluido al 50%.
- Los PILs mostraron eficiencias máximas de 80%, debido a la competencia altamente activa de iones agresivos presentes en el AC y moléculas inhibidoras para ocupar el área de superficie metálica.
- La efectividad de los PILs como IC se debe a un bloqueo de sitios activos, anódicos y catódicos de la superficie del acero, a través de un proceso de adsorción física.
- Los análisis superficiales confirmaron la disminución en los daños por corrosión en la superficie metálica en presencia de los PILs. Los análisis EDS indicaron que existen menos productos de corrosión y una morfología más homogénea debido a la presencia del IC.
- Los inhibidores de PIL contribuyeron a disminuir la densidad, rugosidad, morfología y profundidad de la corrosión localizada por picadura, debido a que el volumen geométrico que ocupan los PILs adsorbidos en la superficie del metal es mayor que los iones agresivos.
- La adsorción de PILs en el acero API-X52 en presencia de AC sigue la isoterma de Langmuir; los valores de  $K_{ads}$  indicaron que P(vim4C[IM]) se adsorbe más fácilmente en la superficie que P(vim6C[IM]) debido a que su cadena lateral alquílica es más corta, mientras que los valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  sugiere que el proceso espontáneo para controlar la inhibición se debe a la fisorción.

- Los procesos de adsorción de los PILs involucran interacciones electrostáticas fuertes a través de la transferencia de electrones *p* y orbitales *d* vacíos en el metal, iones cloruro, anión imidazolato ( $\text{IM}^-$ ) y catión imidazolium ( $\text{IM}^+$ )
- Los cationes de imidazolium,  $\text{IM}^+$ , se adsorben en la superficie metálica a través del anillo imidazolium mediante interacciones electrostáticas fuertes, mientras que los grupos hidrofóbicos (cadenas alquílicas de 4C y 6C) se orientan hacia el seno de la solución, creando puentes de unión interactuando con otros grupos alquílicos laterales. Este arreglo estructural, limita el transporte de iones agresivos y moléculas de agua hacia la superficie metálica, reduciendo así la velocidad de corrosión del acero API-X52.
- Los anillos  $\text{IM}^-$  también se adsorben en la superficie metálica y puede disminuir la formación de  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{FeSO}_4$  debido a un reemplazo de aniones  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  por aniones imidazolato de los PIL y formar un puente de interconexión entre los átomos metálicos y los cationes  $\text{IM}^+$ .
- Los PILs presentan una estructura electrónica que permite su adsorción mediante la presencia de sitios de unión en la superficie y la formación de complejos con iones metálicos, cubriendo así la superficie del acero API X52 bloqueando los sitios activos.
- La interacción entre las partes hidrofóbicas de las moléculas de los PILs, podría apoyar la acción protectora promoviendo impedimento estérico, donde las cadenas principales del polímero forman un obstáculo promoviendo atracciones iónicas opuestas para formar una barrera protectora y bloquear la migración de iones agresivos a la superficie.

## REFERENCIAS

1. American Piping. Products, American Piping. <https://www.amerpipe.com/steel-pipe-products/api-5l-pipe-specifications/>. Published 2018.
2. Mackay B, Jackson JE, Melot D, Scheie J, Vittonato J. La corrosión: La lucha más extensa. *Oilf Rev Schlumberger*. 2016;28:36-51.
3. NOM-143-SEMARNAT-2003. NOM-143-SEMARNAT-2003. *D Of la Fed*. 2003:1-12.
4. Suárez-Domínguez EJ, Gómez-Espinoza J, Ledesma-Fosados LI, Ventura-Rechy MA, Betancourt-Mar JA. *Evaluación de Un Inhibidor de Incrustantes En Mezclas de Agua de Formación En La Zona Norte de México y Aprovechamiento Para Recuperación Secundaria*. México; 2014.
5. Lozano I, Mazario E, Olivares-xometl CO, Likhanova N V., Herrasti P. Corrosion behaviour of API 5LX52 steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media in the presence of 1, 3-dibencilimidazolium acetate and 1, 3-dibencilimidazolium dodecanoate ionic liquids as inhibitors. *Mater Chem Phys*. 2014;147(1-2):191-197.
6. Macedo RGM de A, Marques N do N, Tonholo J, Balaban R de C. Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium. *Carbohydr Polym*. 2019;205:371-376.
7. Schweitzer PA. *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. U.S: CRS Press Taylor & Francis Group; 2010. [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12\\_2\\_1.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_2_1.html).
8. Mccafferty E. *Introduction to Corrosion Science*. New York: Springer Science; 2010.
9. Ahmad Z. Types of Corrosion: Materials and Environments. In: *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. ; 2006:120-270.

10. Roberge PR, Pierre R. *Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.*; 1999.
11. Camarena Del Valle VM, Rivas López ID, Contreras Cuevas A. Evaluación y análisis de la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo de los ductos de acero usados por PEMEX en contacto con crudos pesados. 2016.
12. Lee, Kenneth; Neff J. *Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies.* Springer Science; 2011.
13. Li J, Sun C, Shuang S, et al. Investigation on the flow-induced corrosion and degradation behavior of underground J55 pipe in a water production well in the Athabasca oil sands reservoir. *J Pet Sci Eng.* 2019;182(July):106325.
14. Abdou M, Carnegie A, Mathews SG, et al. Valor del agua de formación. *Oilf Rev Schlumberger.* 2011;23:26-39.
15. Parker ME, Peattie EG. *Pipe Line Corrosion and Cathodic Protection: A Practical Manual of Corrosion Engineers, Technicians, and Field Personnel.* USA: Elsevier Science; 1999.
16. Lozano K, Guzmán J, Cosmes L, Deloya K, Cabrera R. Criterios para la Dosificación de Inhibidor de Corrosión en Ductos que Transportan Petróleo Crudo. *PetroQuiMex.* 2017;87:24-31.
17. Kamali E, Kowsari E, Ehsani A. 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 Surfaces A.* 2019;(August):124195.
18. Li Y, Sun Z, Shi L, et al. Poly(ionic liquid)-polyethylene oxide semi-interpenetrating polymer network solid electrolyte for safe lithium metal batteries. *Chem Eng J.* 2019;375(April).

19. Zhang QH, Hou BS, Xu N, Xiong W, Liu HF, Zhang GA. Effective inhibition on the corrosion of X65 carbon steel in the oil field produced water by two Schiff bases. *J Mol Liq.* 2019;285:223-236.
20. Tian H, Li W, Hou B, Wang D. Insights into corrosion inhibition behavior of multi-active compounds for X65 pipeline steel in acidic oilfield formation water. *Corros Sci.* 2017;117:43-58.
21. Umoren SA, Ogbobe O, Igwe IO, Ebenso EE. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives. *Corros Sci.* 2008;50(7):1998-2006.
22. Arellanes-Lozada P, Olivares-Xometl O, Guzmán-Lucero D, et al. The inhibition of aluminum corrosion in sulfuric acid by poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium hexafluorophosphate). *Materials (Basel).* 2014;7(8):5711-5734.
23. Ren Y, Luo Y, Zhang K, Zhu G, Tan X. Lignin terpolymer for corrosion inhibition of mild steel in 10% hydrochloric acid medium. *Corros Sci.* 2008;50(11):3147-3153. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.019
24. Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog Polym Sci.* 2013;38(7):1009-1036.
25. Bouklah M, Hammouti B, Lagrenée M, Bentiss F. Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corros Sci.* 2006;48(9):2831-2842.
26. Joseph B, John S, Joseph A, Narayana B. Imidazolidine-2-thione as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *Indian J Chem Technol.* 2010;17(5):366-374.
27. Khaled KF. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. *Electrochim Acta.* 2003;48(17):2493-2503.

28. Tecuapa-Flores ED, Turcio-Ortega D, Hernandez JG, Huerta-Aguilar CA, Thangarasu P. The role of keto group in cyclic ligand 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione as strong corrosion inhibitor for carbon steel surface: Experimental and theoretical studies. *J Mol Struct.* 2019;1189:131-145.
29. Okafor PC, Liu CB, Liu X, et al. Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated solutions and its synergism with thiourea. *J Solid State Electrochem.* 2010;14(8):1367-1376.
30. Migahed MA, Farag AA, Elsaed SM, Kamal R, Mostfa M, El-Bary HA. Synthesis of a new family of Schiff base nonionic surfactants and evaluation of their corrosion inhibition effect on X-65 type tubing steel in deep oil wells formation water. *Mater Chem Phys.* 2011;125(1-2):125-135.
31. Zhang W, Li HJ, Wang M, et al. Tetrahydroacridines as corrosion inhibitor for X80 steel corrosion in simulated acidic oilfield water. *J Mol Liq.* 2019;293:111478.
32. Jawich MWS, Oweimreen GA, Ali SA. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corros Sci.* 2012;65:104-112.
33. Tiu BDB, Advincula RC. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry : Design principles and mechanism. *REACT.* 2015;95:25-45.
34. Rodriguez-Clemente E, Barrera-Pascual V, Cervantes-Cuevas H, et al. New 1-(2-pyridinyl)-2-(o-, m-, p-hydroxyphenyl) benzimidazoles as corrosion inhibitors for API 5L X52 steel in acid media. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 2018;65(2):166-175.
35. Arellanes-Lozada, Paulina; Olivares-Xometl; Arce-Estrada EM. Estudio químico y electroquímico de compuestos derivados de amonio cuaternario como inhibidores de corrosión del acero en ácido clorhídrico. 2017.

36. Del Prado Abellán A. Polivinilpirrolidonas aminadas: síntesis , caracterización y aplicaciones en los campos biomédico y tecnológico. 2016.
37. Trujano Pérez RA. Síntesis y caracterización de terpolímeros iónicos basados en acrilamida, N-Vinilpirrolidona y líquidos iónicos vinílicos con potencial aplicación en ambiente acuoso con alta salinidad y alta temperatura. 2018.
38. Uranta KG, Gomari SR, Russell P, Hamad F. Determining Safe Maximum Temperature Point ( SMTP ) for Polyacrylamide Polymer ( PAM ) in saline solutions. 2018;1:1-8.
39. Ferrari JV, Díaz Rangel CA, Arismendi Flórez JJ. Efecto de la mezcla de inhibidores de corrosión e incrustación para la protección contra la corrosión del acero al carbono. *El Reventón Energético*. 2015;13:119-129.
40. Eduok U, Ohaeri E, Szpunar J. Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive. *Electrochim Acta*. 2018.
41. Lestari Y, Priyotomo G. Corrosion resistance of API 5L grade B steel with taro leaf (*Colocasia esculenta*) addition as corrosion inhibitor in HCL 0.1 M. In: *American Institute of Physics*. AIP Publishing; 2018.
42. Ontiveros-Rosales M, Olivares-Xometl O, Likhanova N V., Lijanova I V., Guzman-Lucero D, Mendoza-Herrera M del C. Use of the ionic liquid trioctylmethyl ammonium dodecanedioate as a corrosion inhibitor of steel in production water. *Res Chem Intermed*. 2016;(152).
43. Wang X, Xu J, Sun C, Yan MC. Effect of oilfield produced water on corrosion of pipeline. *Int J Electrochem Sci*. 2015;10(10):8656-8667.
44. Migahed MA, Attya MM, Abd El-raouf M, Khamis EA, Ali TA, Al-Sabagh AM. Corrosion inhibition of X-65 carbon steel in oil wells produced water under CO<sub>2</sub> environment. *Int*

*J Electrochem Sci.* 2015;10(2):1343-1360.

45. Seymour, R.B., Carraher CE. *Introducción a La Química de Los Polímeros*. España: Reverté; 1995.
46. Zeng W, Du Y, Xue Y, Frisch HL. Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada constants. *Phys Prop Polym Handb.* 2007;199(Part\_1):1073.
47. Rebolledo-Libreros ME, Reza J, Trejo A, Guzmán-Lucero DJ. Evaluation of copolymers from 1-vinyl-3-alkylimidazolium bromide and N-vinylcaprolactam as inhibitors of clathrate hydrate formation. *J Nat Gas Sci Eng.* 2017;40:114-125.
48. Guzman-Lucero, Diego; Likhanova-Natalya; López Falcon, Dennis; Palomeque Santiago, Jorge; Guzmán Pantoja J. Procedimiento de obtención y caracterización de copolímeros y terpolímeros iónicos altamente solubles en agua. 2017.
49. Molyneux P. Volume II: Properties and Behavior. In: *Water-Soluble Synthetic Polymers*. CRC Press; 2018.
50. Corrales Luna M, Le Manh T, Cabrera Sierra R, Medina Flores J V., Lartundo Rojas L, Arce Estrada EM. 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.* 2019;289:111106.
51. Khaled KF. Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochim Acta.* 2010;55(22):6523-6532.
52. Cabrera-sierra R, Marín-cruz J, González I. La utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica ( EIS ) para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos. *Bol Soc Quóm Méx.* 2007;1(1):32-41.

53. Hou BS, Zhang QH, Li YY, Zhu GY, Zhang GA. Influence of corrosion products on the inhibition effect of pyrimidine derivative for the corrosion of carbon steel under supercritical CO<sub>2</sub> conditions. *Corros Sci.* 2020;(October 2019).
54. Li YZ, Xu N, Guo XP, Zhang GA. Inhibition effect of imidazoline inhibitor on the crevice corrosion of N80 carbon steel in the CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution containing acetic acid. *Corros Sci.* 2017;126(November 2016):127-141.
55. Sherif EM, Park SM. Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions. *Electrochim Acta.* 2006;51(28):6556-6562.
56. Porcayo-Calderon J, Rivera-Muñoz EM, Peza-Ledesma C, et al. Sustainable development of palm oil: Synthesis and electrochemical performance of corrosion inhibitors. *J Electrochem Sci Technol.* 2017;8(2):133-145.
57. Álvarez-Manzo R, Mendoza-Canales J, Castillo-Cervantes S, Marín-Cruz J. Studies on the development of new efficient corrosion inhibitors for crude oil pipelines: Electrochemical impedance spectroscopy results for 1,8-naphthyridines. *J Mex Chem Soc.* 2013;57(1):30-35.
58. Orazem, M.E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Wiley; 2008.
59. Espejel-Hernández, A., Ramírez-López, A., Vite-Martínez, P., Demedices-García L. Research on Product Effect of Corrosion Films on Electrochemical. *Av en Ciencias e Ing.* 2010;1(1):45-57.
60. Yu Y, Yang D, Zhang D, Wang Y, Gao L. Anti-corrosion film formed on HAl77-2 copper alloy surface by aliphatic polyamine in 3 wt.% NaCl solution. *Appl Surf Sci.* 2017;392:768-776.
61. Deyab MA, El-Rehim SSA. Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced

- water of crude oil. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2014;45(3):1065-1072.
62. Zhang QH, Hou BS, Xu N, Xiong W, Liu HF, Zhang GA. Effective inhibition on the corrosion of X65 carbon steel in the oilfield produced water by two Schiff bases. *J Mol Liq.* 2019;285:223-236.
  63. Usman BJ, Gasem ZM, Umoren SA, Solomon MM. Eco-friendly 2-Thiobarbituric acid as a corrosion inhibitor for API 5L X60 steel in simulated sweet oilfield environment: Electrochemical and surface analysis studies. *Sci Rep.* 2019;9(1):1-17.
  64. Sandoval-Ibarra FD, López-Cervantes JL, Gracia-Fadrique J. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educ Quim.* 2015;26(4):307-313.
  65. Gao Y, Ward L, Fan L, Li H, Liu Z. A study of the use of polyaspartic acid derivative composite for the corrosion inhibition of carbon steel in a seawater environment. *J Mol Liq.* 2019;294:111634.
  66. Liu H, Gu T, Asif M, Zhang G, Liu H. The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria. *Corros Sci.* 2017;114:102-111.
  67. Mangiatordi GF, Hermet J, Adamo C. Modeling proton transfer in imidazole-like dimers: A density functional theory study. *J Phys Chem A.* 2011;115(12):2627-2634.
  68. Pellei M, Gioia Lobbia G, Papini G, Santini C. Synthesis and Properties of Poly(pyrazolyl)borate and Related Boron-Centered Scorpionate Ligands. Part B: Imidazole-, Triazole- and Other Heterocycle-Based Systems. *Mini Rev Org Chem.* 2010;7(3):173-203.
  69. Xi, N.; Huang, Q.; Liu L. Imidazoles. In: Elsevier, ed. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: A Review of the Literature 1982-1995*. Vol 3. Thousand Oaks, CA, USA: Amgen, Inc.; 2009:77-220.

70. Wang B, Du M, Zhang J, Gao CJ. Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO<sub>2</sub> corrosion. *Corros Sci.* 2011;53(1):353-361.
71. Boutouil A, Laamari MR, Elazhary I, Bahsis L, Anane H, Stiriba SE. Towards a deeper understanding of the inhibition mechanism of a new 1,2,3-triazole derivative for mild steel corrosion in the hydrochloric acid solution using coupled experimental and theoretical methods. *Mater Chem Phys.* 2020;241:122420.
72. Feng Y, Feng L, Wang Z, Zhang X. Surface analysis of 4-(bis(5-bromo-1H-indol-3-yl)methyl)phenol adsorbed on copper by spectroscopic experiments. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2020;228:117752.
73. Arellanes-Lozada P, Olivares-Xometl O, Likhanova N V., Lijanova I V., Vargas-García JR, Hernández-Ramírez RE. Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel. *J Mol Liq.* 2018;265(2017):151-163.
74. Tjong SC, Huo HW. Corrosion protection of in Situ Al-based composite by cerium conversion treatment. *J Mater Eng Perform.* 2009;18(1):88-94.
75. Ning L, Wang D, Wang L, et al. Interesting Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Two Silanes Containing Multiple Phosphate Group. *Silicon.* 2019.
76. Wang T, Jiang Z, Chu KH, et al. X-Shaped A-FeOOH with Enhanced Charge Separation for Visible-Light-Driven Photocatalytic Overall Water Splitting. *ChemSusChem.* 2018;11(8):1365-1373.
77. Tourabi M, Nohair K, Traisnel M, Jama C, Bentiss F. Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corros Sci.* 2013;75:123-133.
78. Landoulsi J, Genet MJ, Fleith S, et al. Organic adlayer on inorganic materials: XPS analysis

- selectivity to cope with adventitious contamination. *Appl Surf Sci.* 2016;383:71-83.
79. Walczak MS, Morales-Gil P, Belashehr T, Kousar K, Arellanes Lozada P, Lindsay R. Determining the chemical composition of corrosion inhibitor/metal interfaces with XPS: Minimizing post immersion oxidation. *J Vis Exp.* 2017;2017(121):1-6.
  80. Briggs D. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handb Adhes Second Ed.* 2005:621-622.
  81. Carballar-Rosas, Olivia; Pardave-Palomar, Manuel Eduardo y Morales-Gil P. Estudio electroquímico de inhibidores de la corrosión para el acero API 5L X52 inmerso en medio ácido bajo diferentes condiciones funcionales. 2017.
  82. Wongpanya P, Saramas Y, Chumkratoke C, Wannakomol A. Erosion–corrosion behaviors of 1045 and J55 steels in crude oil. *J Pet Sci Eng.* 2020;189:106965.
  83. Tian H, Li W, Hou B, Wang D. Insights into corrosion inhibition behavior of multi-active compounds for X65 pipeline steel in acidic oilfield formation water. *Corros Sci.* 2017;117:43-58.
  84. López DA, Schreiner WH, De Sánchez SR, Simison SN. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: An XPS and SEM characterization. *Appl Surf Sci.* 2003;207(1-4):69-85.
  85. Benamor A, Talkhan AG, Nasser M, Hussein I, Okonkwo PC. Effect of temperature and fluid speed on the corrosion behavior of carbon steel pipeline in Qatari oilfield produced water. *J Electroanal Chem.* 2018;808(May 2017):218-227.
  86. Ogata S, Kobayashi N, Kitagawa T, et al. Nanoscale corrosion behavior of polycrystalline copper fine wires in dilute NaCl solution investigated by in-situ atomic force microscopy. *Corros Sci.* 2016;105:177-182.

87. Reda Y, El-Shamy AM, Zohdy KM, Eessaa AK. Instrument of chloride ions on the pitting corrosion of electroplated steel alloy 4130. *Ain Shams Eng J.* 2020;11(1):191-199.
88. Velázquez JC, Cruz-Ramirez JC, Valor A, Venegas V, Caleyó F, Hallen JM. Modeling localized corrosion of pipeline steels in oilfield produced water environments. *Eng Fail Anal.* 2017;79(December 2016):216-231.
89. Deyab MA, Abd El-Rehim SS. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl<sup>-</sup> ion. *Electrochim Acta.* 2007;53(4):1754-1760.
90. Marcus P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. Third. (Press C, ed.); 2011.
91. Mansoori H, Mirzaee R, Esmaeilzadeh F, Vojood A, Dowrani AS. Pitting corrosion failure analysis of a wet gas pipeline. *Eng Fail Anal.* 2017;82(July):16-25.
92. Refait P, Drissi SH, Pytkiewicz J, Génin JMR. The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds. *Corros Sci.* 1997;39(9):1699-1710.
93. Génin JMR, Ruby C. Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate, ...); the “fougerite” mineral. *Solid State Sci.* 2004;6(7):705-718.
94. Likhanova N V., Nava N, Olivares-Xometl O, et al. Corrosion evaluation of pipeline steel API 5L X52 in partially deaerated produced water with high chloride content. *Int J Electrochem Sci.* 2018;13(8):7949-7967.
95. Esmaeely SN, Choi YS, Young D, Nešić S. Effect of calcium on the formation and protectiveness of an iron carbonate layer in Co<sub>2</sub> corrosion. *Mater Perform.* 2014;53(5):54-59.

96. Wang H, Du C, Liu Z, Wang L, Ding D. Effect of alternating current on the cathodic protection and interface structure of X80 steel. *Materials (Basel)*. 2017;10(8).
97. Liu H, Fu C, Gu T, et al. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water. *Corros Sci*. 2015;100:484-495.
98. Barker R, Hua Y, Neville A. Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO<sub>2</sub> transport in carbon capture and storage (CCS) – a review. *Int Mater Rev*. 2017;62(1):1-31.
99. Refait P, Nguyen DD, Jeannin M, Sable S, Langumier M, Sabot R. Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions. *Electrochim Acta*. 2011;56(18):6481-6488.
100. Shaban MM, Eid AM, Farag RK, Negm NA, Fadda AA, Migahed MA. Novel trimeric cationic pyridinium surfactants as bi-functional corrosion inhibitors and antiscalants for API 5L X70 carbon steel against oilfield formation water. *J Mol Liq*. 2020;305:112817.
101. Crabtree, M.; Eslinger, D.; Johnson, A.; Fletcher, P.; King G. La lucha contra las incrustaciones — Remoción y prevención. *Oilf Rev*. 2009;11:20.
102. Ingham B, Ko M, Laycock N, et al. In situ synchrotron X-ray diffraction study of scale formation during CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in sodium and magnesium chloride solutions. *Corros Sci*. 2012;56:96-104.
103. Kowsari E, Arman SY, Shahini MH, et al. In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution. *Corros Sci*. 2016;112:73-85.
104. Guzmán-Lucero D, Olivares-Xometl O, Martínez-Palou R, Likhanova N V., Domínguez-Aguilar MA, Garibay-Febles V. Synthesis of selected vinylimidazolium ionic liquids and

their effectiveness as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous sulfuric acid. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(12):7129-7140.

105. Khalili Dermani A, Kowsari E, Ramezanzadeh B, Amini R. Utilizing imidazole based ionic liquid as an environmentally friendly process for enhancement of the epoxy coating/graphene oxide composite corrosion resistance. *J Ind Eng Chem.* 2019;79:353-363.
106. Corrales-Luna, Monica; Hallen-López, Manuel J; Likhanova N V. Estudio del proceso y propuesta del mecanismo de corrosión para acero API 5L X52 en agua producida de yacimiento petrolero. 2013.
107. Zhang GA, Cheng YF. Corrosion of X65 steel in CO<sub>2</sub>-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid. *Corros Sci.* 2009;51(8):1589-1595.
108. Sun W, Liu Y, Li T, et al. Anti-corrosion of amphoteric metal enhanced by MAO/corrosion inhibitor composite in acid, alkaline and salt solutions. *J Colloid Interface Sci.* 2019;554:488-499.
109. Singh A, Ansari KR, Xu X, Sun Z, Kumar A, Lin Y. An impending inhibitor useful for the oil and gas production industry: Weight loss, electrochemical, surface and quantum chemical calculation. *Sci Rep.* 2017;7(1):1-17.
110. Guo Y, Xu B, Liu Y, et al. Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium. *J Ind Eng Chem.* 2017;56:234-247.

## ANEXO

### ANEXO-A: Proceso de Adsorción

Tabla A- 1. Ajuste lineal de las isotermas de adsorción evaluados para el sistema en agua congénita.

	$R^2$		a		b	
	R180	R195	R180	R195	R180	R195
<b>Frumkin</b>	0.68	0.66	4.09	2.60	-3.32	-2.40
<b>Brockris-Swinkels</b>	0.64	0.49	1.99	0.72	-5.00	-3.82
<b>Temkin</b>	0.68	0.66	9.41	5.98	-7.63	-5.53
<b>Freundlich</b>	0.70	0.68	0.33	0.59	-0.28	-0.06

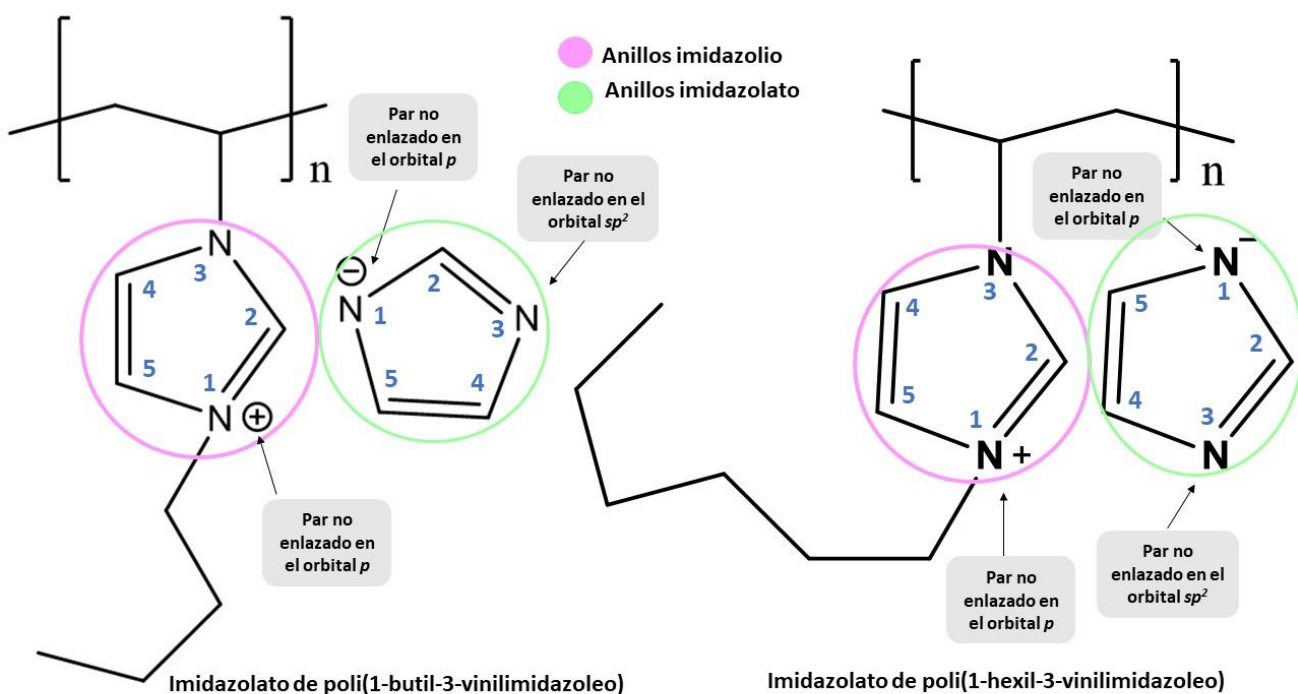


Figura A- 1. Estructura de los PILs.

ANEXO-B: Mecanismo de oxidación e inhibición

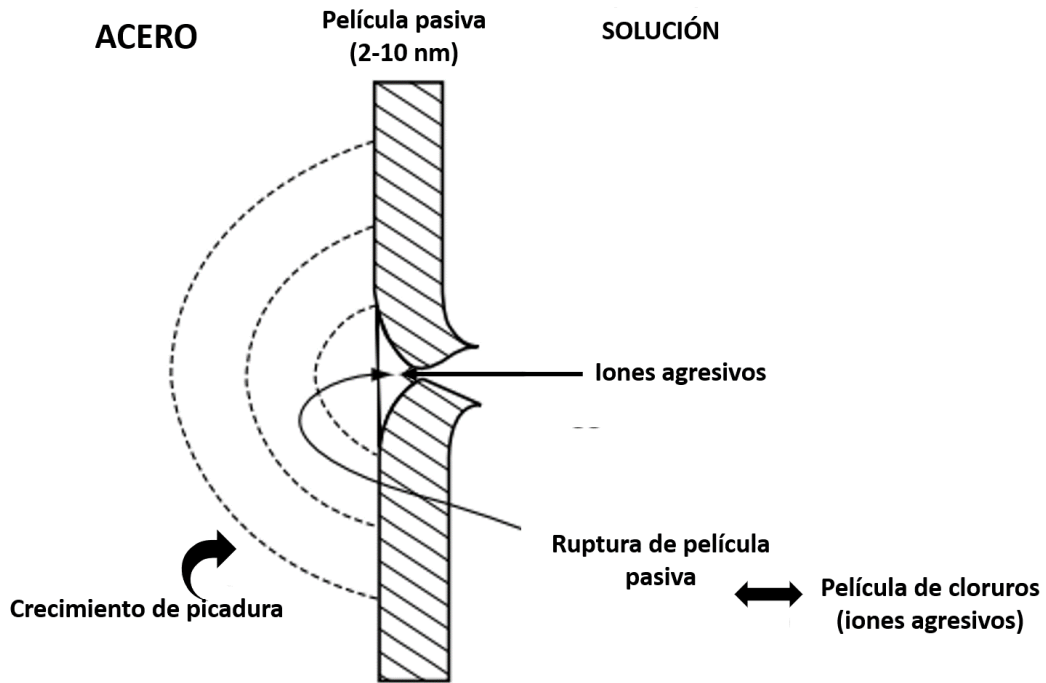


Figura B- 1. Mecanismo de ruptura de película y procesos competitivos relacionados<sup>90</sup>.

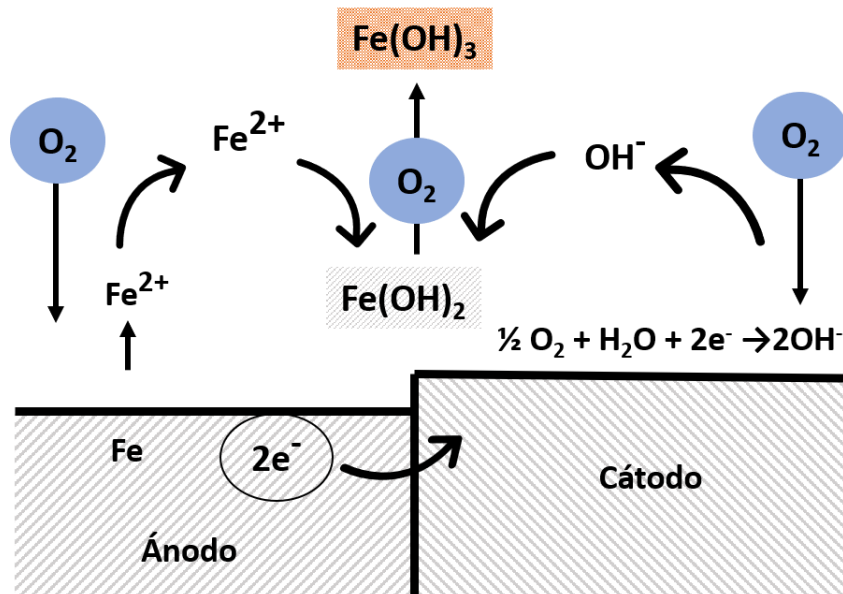


Figura B- 2. Proceso de adsorción de iones  $OH^-$  y formación de hidróxidos de hierro en el proceso de corrosión del acero.

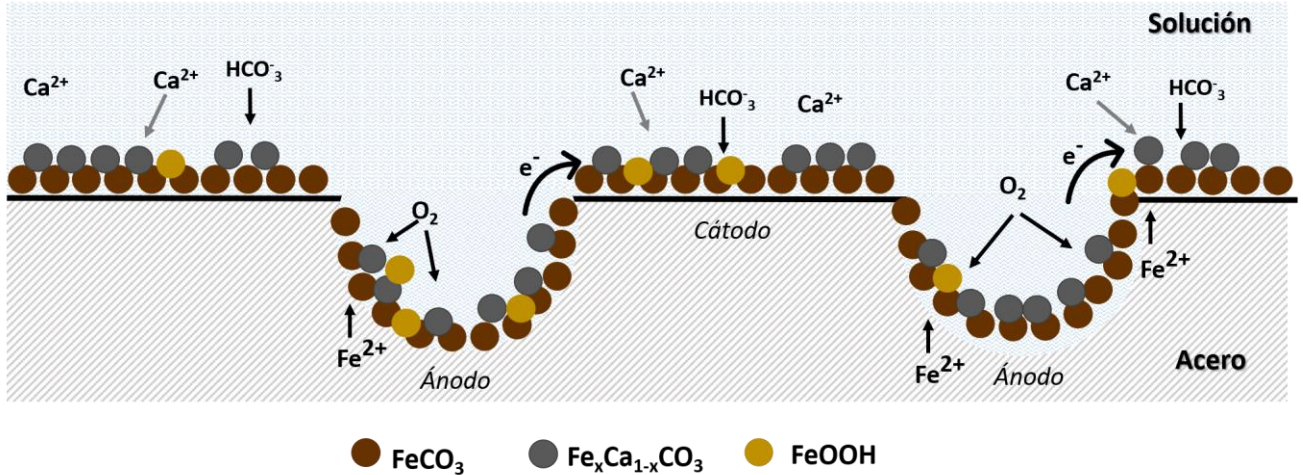


Figura B- 3. Modelo esquemático de mecanismo de formación de carbonatos.

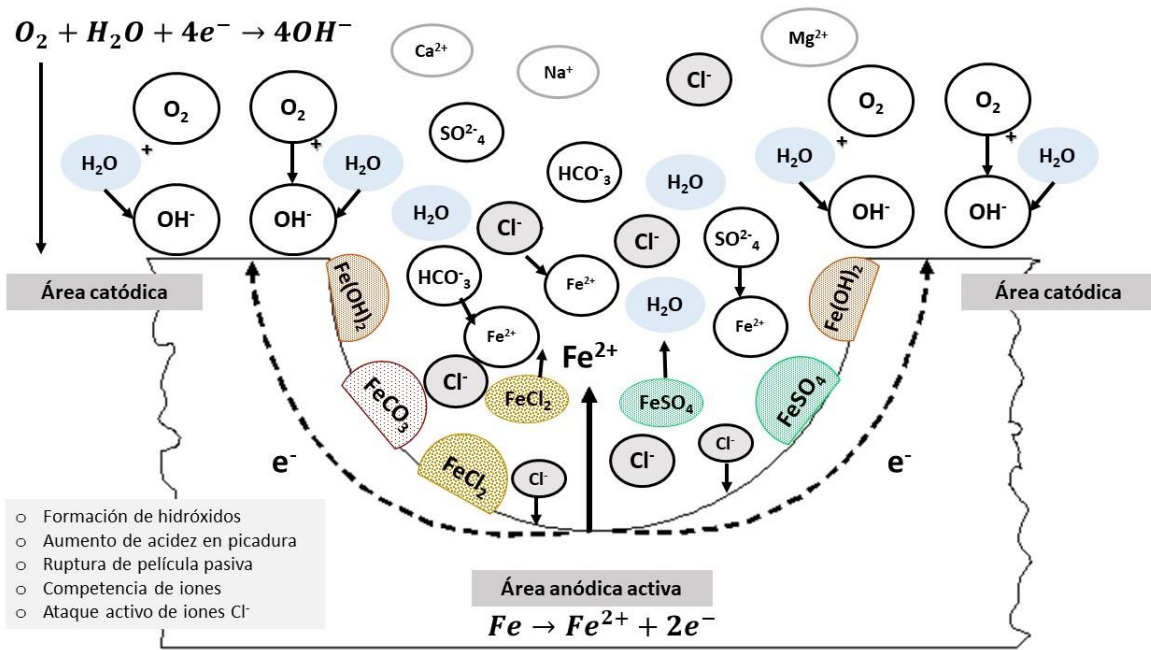


Figura B- 4. Representación esquemática de mecanismo de corrosión por picadura y productos de corrosión de acero API 5L X52 en agua congelada.