



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES



***“Estudio del líquido iónico difenil-2,2'-
dicarboxilato de teradeciltrimetilamonio como
inhibidor de corrosión del acero API X60 en
 H_2SO_4 1 M a diferentes temperaturas”***

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES**

PRESENTA:

MARICHEL DESIÓN PALACIOS

DIRECTOR:

DR. OCTAVIO OLIVARES XOMETL

CO-DIRECTORA:

DRA. PAULINA ARELLANES LOZADA

BUAP

H. Puebla de Zaragoza, Junio 2025.

A mi familia

DEDICATORIA

A mi mamá, Irma, por ser mi guía, mi ejemplo y mi fuerza. Por enseñarme que no hay sueños demasiado grandes ni obstáculos insuperables. Por cada consejo, abrazo, y cada palabra de aliento cuando más lo necesitaba. Por tu amor incondicional, que ha sido el faro que me ha guiado en este camino. Gracias por ser mi inspiración y mi mayor apoyo en cada paso.

A mi papá, Dionisio, por enseñarme en valor del esfuerzo, honestidad y responsabilidad. Por estar siempre presente, brindándome tu apoyo silencioso pero inquebrantable. Por cada sacrificio hecho. Gracias por no irte aún en los momentos más difíciles.

A mi hija, Ingrid, mi mayor inspiración y el motor de mis sueños. Por llenar mi vida de amor, alegría y propósito. Por ser mi razón para superar cada obstáculo y continuar avanzando. Cada esfuerzo ha sido con la esperanza de brindarte un mejor futuro.

A mi hermana, Karla, por ser mi compañera de vida, mi confidente. Por cada risa compartida, cada consejo sabio y cada palabra de aliento. Por estar a mi lado en los momentos más difíciles y celebrar conmigo cada logro. Con todo mi amor.

A mi pareja, Ernesto, por ser mi compañero en cada paso de este viaje, por ser mi amor, y mi mejor compañero. Por tu apoyo, paciencia y fé en mí. Gracias por caminar conmigo, por compartir mis sueños.

A mis sobrinos, Yamilet y Hugo, por llenar mi vida de alegría, risas y ternura. Por ser una fuente constante de inspiración y motivación. Por recordarme con su entusiasmo que siempre hay algo nuevo que aprender.

A mi amiga, Celina, por ser mi cómplice en cada etapa de este camino. Por escucharme, animarme y creer en mí cuando más lo necesitaba. Por largas conversaciones, risas y momentos de apoyo. Tu amistad ha sido un pilar fundamental en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Mi especial agradecimiento a mi director, al Dr. Octavio Olivares Xómetl, por su invaluable guía, paciencia y dedicación a lo largo de este proyecto. Su conocimiento, experiencia y orientación han sido fundamentales para la realización de esta tesis. Gracias por cada consejo, por su tiempo y por el compromiso constante en mi formación. Su apoyo no solo me ayudo a crecer como profesional, sino también a fortalecerme como persona.

También a mi co-directora, la Dra. Paulina Arellanes Lozada, por su apoyo generoso, su tiempo valioso y su compromiso con mi desarrollo académico. Sus conocimientos y enseñanzas han dejado una huella profunda en mi formación, impulsándome a superar cada desafío con dedicación y entusiasmo. Agradezco su disposición para guiarme, responder mis dudas y motivarme a buscar siempre la excelencia. Gracias por creer en mí y ser un ejemplo de dedicación.

A la Dra. Natalya Victorovna Likhanova, por su valiosa colaboración y facilitación de los análisis superficiales durante este trabajo.

A los miembros del sínodo, Dra. Janette Arriola Morales y Dra. Maribel Castillo Morales, por su atención, consejos y sugerencias.

FIGURAS

Figura 1. Componentes del proceso electroquímico de corrosión.....	5
Figura 2. Clasificación general de inhibidores de corrosión [9].....	7
Figura 3. Adsorción física y química.....	10
Figura 4. Isotermas de adsorción I-III [21].....	11
Figura 5. Representación del modelo Gouy-Chapman-Stern [23].	12
Figura 6. Técnicas experimentales.	17
Figura 7. Representación esquemática de los componentes utilizados para las pruebas electroquímicas: a) computadora, b) Potenciostato/Galvanostato, c) CE, d) ET, e) ER, f) celda de vidrio, g) Baño recirculador.....	20
Figura 8. Variación del E_{OCP} con el tiempo para acero API 5L X60 en 1 M H_2SO_4 que contiene TTADC a: a) 25, b) 35 y c) 45 °C.	24
Figura 9. Curvas de Tafel del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M con y sin TTADC obtenidas por la técnica PDP a: a) 25, b) 35 y c) 45 °C.....	27
Figura 10. Espectros de impedancia del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de TTADC: a) Nyquist – 25 °C, b) Bode – 25 °C, c) Nyquist – 35 °C, d) Bode – 35 °C, e) Nyquist – 45 °C, y f) Bode – 45 °C.....	31
Figura 11. EEC para el ajuste de datos experimentales EIS del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M: a) ausencia y b) presencia de TTADC.....	33
Figura 12. EI_{PDP} de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de TTADC.	36
Figura 13. a) Isoterma de adsorción de Langmuir, b) estado de transición y c) diagrama de Arrhenius del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M con TTADC.	38
Figura 14. Espectros XPS de alta resolución de la superficie de acero API 5L X60 sumergida en H_2SO_4 1 M que contiene 150 ppm de TTADC: a) Fe 2p _{3/2} , b) S 2p, c) O 1s, d) C 1s y e) N 1s.	45
Figura 15. Imágenes SEM del acero API 5L X60 después de 4 h de inmersión en H_2SO_4 1 M en a) ausencia y b) presencia de TTADC a 150 ppm	47
Figura 16. Mecanismo de inhibición de la corrosión llevado a cabo por TTADC....	49

TABLAS

Tabla 1. Estructura química del LI derivado de amonio cuaternario.....	18
Tabla 2. Composición química del acero API-X60	19
Tabla 3. Parámetros electroquímicos del acero API 5L X60 en H ₂ SO ₄ 1 M con TTADC a diferentes temperaturas obtenidos por PDP.....	29
Tabla 4. Parámetros EIS obtenidos para acero API 5L X60 en H ₂ SO ₄ 1 M con TTADC a diferentes temperaturas.	32
Tabla 5. Parámetros termodinámicos del acero API 5L X60 en H ₂ SO ₄ 1 M con TTADC.	39
Tabla 6. Parámetros cinéticos del proceso de inhibición del acero API 5L X60 en H ₂ SO ₄ con y sin IC.	41
Tabla 7. Energía de enlace XPS de la superficie de acero API 5L X60 en H ₂ SO ₄ 1 M que contiene 150 ppm de TTADC	46

Contenido

FIGURAS	i
TABLAS	ii
RESUMEN	v
ABSTRACT.....	vii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS.....	3
HIPÓTESIS.....	3
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	4
1.1. Corrosión	5
1.2. Inhibidores de corrosión	6
1.3. Adsorción de inhibidores de corrosión	8
1.3.1. Proceso de adsorción	8
1.3.2. Tipos de adsorción	9
1.3.3. Isotermas de adsorción.....	10
1.3.4. Influencia de la Doble Capa Eléctrica	11
1.4. Líquidos iónicos.....	12
1.5. Líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario como <i>IC</i>	13
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	16
2.1. Preparación de soluciones de prueba y sustrato metálico.....	17
2.2. Mediciones electroquímicas	19
2.2.1. Polarización Potenciodinámica (PDP).....	20
2.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	21
2.3. Análisis superficial del acero	21
2.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)	21
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido – Espectroscopía de Energía Dispersa (SEM-EDS)	22
CAPÍTULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1. Comportamiento electroquímico	24
3.1.1. Polarización Potenciodinámica (PDP).....	25
3.1.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	29

3.2. Comportamiento de las eficiencias de inhibición por técnicas electroquímicas	35
3.3. Isotermas de adsorción y parámetros termodinámicos	36
3.5. Análisis superficial	42
3.5.1. XPS	42
3.5.2. SEM-EDS	46
3.6. Mecanismo de corrosión e inhibición	48
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51

RESUMEN

El presente trabajo evalúa el líquido iónico (*LI*) derivado de amonio cuaternario difenil-2,2'-dicarboxilato de teradeciltrimetilamonio (TTADC) como inhibidor de corrosión (*IC*) del acero API 5L X60 en solución ácida de H_2SO_4 1 M, en función de la concentración de inhibidor y temperatura del entorno corrosivo. Se utilizaron las técnicas de Polarización Potenciodinámica (PDP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para evaluar el efecto anticorrosivo del *LI*, sustentado con análisis superficial de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) – Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). De acuerdo con los resultados electroquímicos, los desplazamientos de potencial indicaron que el TTADC se comporta como inhibidor de corrosión tipo mixto, ya que ralentiza tanto las reacciones de disolución como la evolución de hidrógeno. El acero API 5L X60 en presencia de TTADC presentó valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) aumentan y disminuyen, respectivamente. Esto sugiere que la resistencia a la transferencia de carga se incrementa por la formación de una capa protectora constituida por moléculas de TTADC, permitiendo un menor almacenamiento-liberación de electrones/carga. Los valores de resistencia relacionada con la adsorción de moléculas (R_f) y el elemento de fase constante (C_f) fueron menores que R_{ct} y C_{dl} , confirmando la modificación de las propiedades electrónicas de la superficie del metal por la presencia de moléculas de TTADC adsorbidas. De acuerdo con los resultados obtenidos en PDP y EIS, se observó que el efecto de

la temperatura propicio procesos de adsorción en la superficie metálica, obteniendo un aumento significativo en la protección del acero API 5L X60, donde a 150 ppm se lograron eficiencias de 84, 94 y 96 % a 25, 35 y 45 °, respectivamente. El proceso de adsorción del *IC* de 25, 35 y 45 °C obedecieron a la isoterma de Langmuir; los parámetros termodinámicos muestran que, al aumentar la temperatura, la energía libre de Gibbs incrementó de 35.7 a 39.1 kJ mol⁻¹, implicando que, con el aumento de la temperatura, el proceso de adsorción de moléculas de *IC* sobre la superficie del metal también crece; en el caso del catión, ocurre por fisisorción y en el del anión, por quimisorción. La adsorción de *IC* se confirmó mediante el análisis de superficie (XPS y SEM), mostrando que, en presencia de *IC*, los productos de corrosión como los sulfatos de hierro (melanterita y rozenita) no se desprenden de la superficie del metal, protegiéndolo, mientras que, en ausencia de *IC*, los principales productos de corrosión son oxihidróxidos de hierro tipo goethita.

ABSTRACT

The present study evaluates the ionic liquid (*IL*) derived from quaternary ammonium diphenyl-2,2'-dicarboxylate of tetradecyltrimethylammonium (TTADC), as a corrosion inhibitor (*CI*) for API 5L X60 steel in 1 M H₂SO₄ acidic solution, considering the influence of inhibitor concentration and temperature of the corrosive environment. Potentiodynamic Polarization (PDP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques were used to assess the anticorrosive performance of the *IL*, supported by surface analysis using Scanning Electron Microscopy (SEM) – Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Electrochemical results showed that the potential shifts indicated that TTADC behaves as a mixed-type corrosion inhibitor, as it slows down both the dissolution reactions and hydrogen evolution. The presence of TTADC led to an increase in charge transfer resistance (R_{ct}) and a decrease in the double-layer capacitance (C_{dl}) of API 5L X60 steel. This suggests that charge transfer resistance increases due to the formation of a protective layer composed of TTADC molecules, reducing electron/charge storage and release. The resistance associated with molecular adsorption (R_f) and the constant phase element (C_f) were lower than R_{ct} and C_{dl} , confirming that TTADC adsorption modifies the electronic properties of the metal surface. Based on PDP and EIS results, temperature was found to promote adsorption processes on the metal surface, leading to a significant improvement in the protection of API 5L X60 steel. At 150 ppm, inhibition efficiencies of 84, 94, and 96 % were achieved at 25, 35 and 45 °C, respectively. The adsorption process at 25, 35 and 45 °C followed the Langmuir isotherm, with

thermodynamic parameters indicating that an increase in temperature led to an increase in Gibbs free energy from -35.7 to -39.1 kJ mol⁻¹. This implies that higher temperatures enhance the adsorption of *CI* molecules onto the metal surface, with cationic adsorption occurring via physisorption and anionic adsorption via chemisorption. Surface analysis (XPS and SEM) confirmed *CI* adsorption, revealing that in the presence of TTADC, corrosion products such as iron sulfates (melanterite and rozenite) remained adhered to the metal surface, providing protection. In contrast, in the absence of *CI*, the predominant corrosion products were iron oxyhydroxides, primarily goethite.

INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero es uno de los principales problemas que afecta la industria, especialmente en sectores como el petróleo, gas, transporte, etc. La corrosión provoca el deterioro de materiales metálicos debido a su interacción con ambientes agresivos, comprometiendo la integridad estructural de equipos y tuberías transportadoras de petróleo y gas, incrementando el riesgo de accidentes, fallos operativos y la liberación de sustancias tóxicas, aumentando los costos de mantenimiento y reparación [1].

El impacto económico de la corrosión es significativo. Las pérdidas en temas de corrosión representan un 3-4% del Producto Interno Bruto (PIB) de las principales economías industriales, debido a los costos directos que incluye el reemplazo de equipos, reparación mantenimiento. Así como, costos indirectos relacionados con la interrupción de servicios. Según la National Association of Corrosion Engineers (NACE), los costos de corrosión anuales globales superan los 2.5 billones de dólares [2].

Para mitigar los efectos de la corrosión, el uso de inhibidores de corrosión (*IC*) se ha convertido en un método clave. Los *IC* forman una barrera protectora sobre la superficie metálica, reduciendo la velocidad de corrosión y prolongando la vida útil de los materiales metálicos. Muchos de los inhibidores tradicionales son costosos y presentan toxicidad, impulsando la búsqueda de alternativas más sostenibles y seguras. En este contexto los líquidos iónicos (*LI*) emergen como una solución innovadora, debido a que ofrecen una alta estabilidad química y térmica, haciéndolos aptos para su uso en condiciones extremas. Además, los *LI* ofrecen una baja volatilidad y toxicidad en comparación con los inhibidores convencionales; una versatilidad estructural al estar formados por combinaciones de cationes y aniones. Sin embargo, los *LI* pueden tener un costo

de producción elevado, a pesar de ello, pueden ofrecer alta eficiencia de protección contra la corrosión a aleaciones reduciendo los costos de mantenimiento y reparación de los equipos [3].

En este contexto, el presente trabajo evalúo el efecto anticorrosivo de un *LI* derivado de amonio cuaternario, cuyo nombre es: difenil-2,2'-dicarboxilato de teradeciltrimetilamonio (TTADC). Se analizó la capacidad que tiene este compuesto para inhibir la corrosión del acero API-X60 en solución de ácido sulfúrico 1 M, bajo diferentes concentraciones y temperaturas, utilizando diferentes técnicas electroquímicas y análisis superficial.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar la eficiencia de inhibición del *LI* derivado de ácido carboxílico y amonio cuaternario (TTADC) como *IC* de acero API X60 en medio de H_2SO_4 1 M a diferentes temperaturas.

Objetivos específicos

1. Evaluar la eficiencia de inhibición del TTADC para acero API-X60 en ácido sulfúrico 1 M a 25, 35 y 45 °C, por la técnica de polarización potenciodinámica (PDP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
2. Calcular los parámetros electroquímicos del inhibidor, a través del análisis de las técnicas empleadas como, PDP y EIS. Además, de determinar la eficiencia de inhibición del TTADC.
3. Obtener las isotermas de adsorción para establecer el mecanismo de adsorción a la superficie del acero estudiado.
4. Realizar el análisis superficial de acero en presencia y ausencia de *IC* por las técnicas de SEM y XPS.

HIPÓTESIS

La presencia de los grupos funcionales del anión y la configuración química del catión derivado de amonio cuaternario en la estructura química del TTADC, permitirá un proceso de adsorción química sobre la superficie del acero API X60 que reducirá su velocidad de corrosión.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1. Corrosión

La corrosión es un proceso de destrucción de los materiales por la interacción química y natural con el medio que los rodea. Las consecuencias de la corrosión suelen ser más graves que la pérdida de masa de un metal, ya que además de reducir su masa, puede comprometer sus propiedades mecánicas, como resistencia y durabilidad, lo que incrementa el riesgo de mayores costos de mantenimiento y reparación [4].

La corrosión electroquímica es un proceso de degradación de los materiales, especialmente de los metales, causado por reacciones electroquímicas en presencia de un medio conductor, como una solución acuosa o un electrolito. Este tipo de corrosión ocurre cuando un metal se oxida (pierde electrones) en un ambiente en el que hay presencia de un agente oxidante, generando un flujo de corriente eléctrica a través del metal y el medio que lo rodea, en la **Figura 1** se visualiza dicho proceso compuesto por varios elementos: ánodo, cátodo, electrolito y conductor [5].

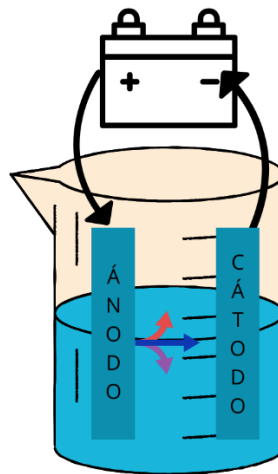


Figura 1. Componentes del proceso electroquímico de corrosión.

Para que los electrones fluyan entre los ánodos y cátodos es necesaria una fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora es la diferencia de potencial entre los sitios anódico y catódico. En algunos medios corrosivos las aleaciones tienden

a ser menos susceptible a la corrosión, debido a la formación de una capa protectora conocida como “capa pasiva”, que es típicamente un óxido del mismo metal. Esta capa es muy delgada pero lo suficientemente densa y adherente para proteger al metal de una mayor oxidación o ataque químico [6].

En medios ácidos, la corrosión del acero ocurre principalmente a través de un mecanismo electroquímico, donde el hierro (Fe) se oxida en el ánodo, liberando electrones y formando iones ferrosos; simultáneamente, en el cátodo, los protones (H^+) del ácido se reducen, formando hidrógeno gaseoso [7]. En soluciones de ácido sulfúrico, la corrosión del acero dulce es típicamente uniforme. Esto significa que la superficie del acero se oxida de manera relativamente homogénea. La reacción anódica principal en la corrosión del acero en H_2SO_4 implica la oxidación del Fe (**Ecuación 1**) para formar iones ferrosos (Fe^{2+}) [8].



La reacción catódica se caracteriza por la reducción de protones (H^+) a hidrógeno gaseoso (H_2) en la superficie del acero (**Ecuación 2**):



La concentración de ácido es un factor crítico en el mecanismo de corrosión del acero. A concentraciones más bajas, el ácido sulfúrico puede disociarse completamente y proporcionar suficientes protones para la reacción catódica. A medida que la concentración del ácido aumenta, la solución se vuelve más conductora, aumentando la tasa de corrosión [8].

1.2. Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que cuando se añaden a un ambiente corrosivo disminuyen la tasa de corrosión de metales,

aceros y aleaciones. Estos, actúan interfiriendo con los procesos electroquímicos que causan la corrosión [1]. Frecuentemente, los inhibidores de corrosión pueden controlar la misma por medio de: adsorción, pasivación o una capa superficial, la **Figura 2** exhibe la clasificación general de los IC [9].

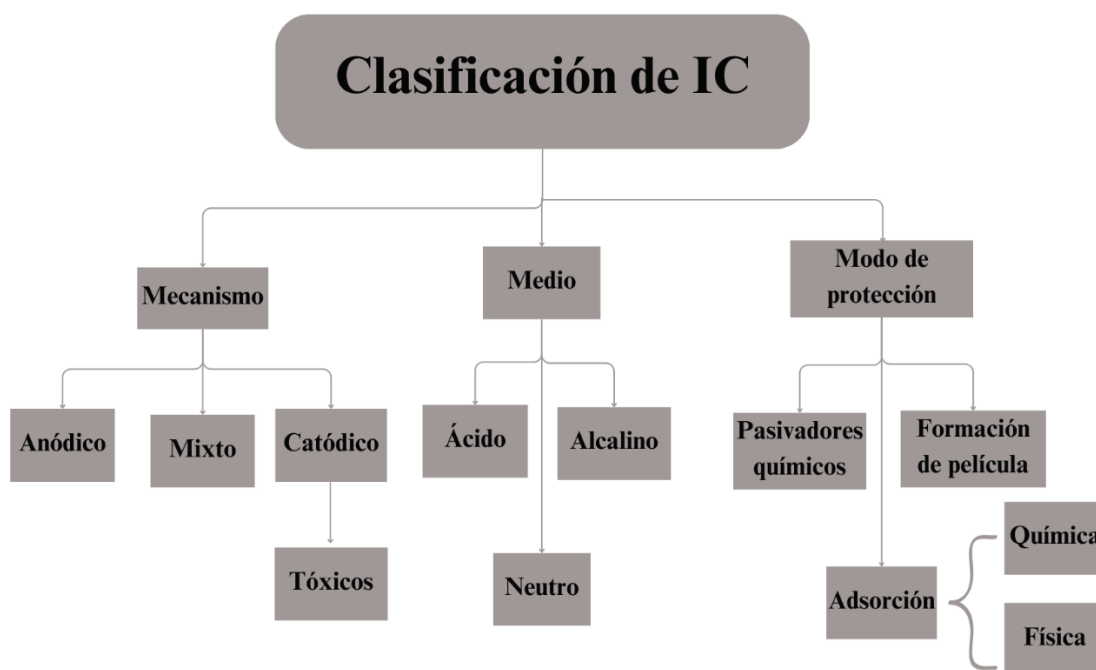


Figura 2. Clasificación general de inhibidores de corrosión [9].

Existen inhibidores que actúan en el lado catódico del proceso de corrosión, reduciendo la tasa de la reacción de reducción del oxígeno, o de los iones metálicos. Esto se logra mediante la adsorción de iones o moléculas en la superficie del metal, bloqueando los sitios activos donde ocurren las reacciones catódicas. Los inhibidores que actúan en la parte anódica interfieren con la reacción de oxidación del metal, mismos que pueden formar una película pasiva sobre la superficie del metal que impide la disolución del metal [1, 10].

Algunos inhibidores afectan tanto las reacciones anódicas como las catódicas, estos inhibidores pueden formar una película protectora en la superficie del metal que reduce la reactividad de forma mixta [11].

1.3. Adsorción de inhibidores de corrosión

1.3.1. Proceso de adsorción

La adsorción es el fenómeno mediante el cual moléculas y iones (adsorbatos) del medio corrosivo son retenidos en la superficie del adsorbente, en este caso, el acero, a través de interacciones físicas o químicas. Estas interacciones generan una interfase metal-inhibidor-solución, donde ocurren diversas interacciones que afectan el comportamiento del inhibidor de corrosión (*IC*). La película protectora, que se forma sobre la superficie metálica, puede reducir la velocidad de las reacciones electroquímicas, al bloquear los sitios activos, donde ocurren procesos anódicos o catódicos. Por lo tanto, la eficiencia del inhibidor está relacionada directamente con la fracción de la superficie cubierta por las moléculas de *IC* adsorbidas [1, 12].

La eficiencia del inhibidor (*EI*) se calcula generalmente a partir de la reducción de la velocidad de corrosión (v_{corr}) en presencia del inhibidor. Para ello, se compara la velocidad de corrosión con (*inh*) y sin (0) *IC*, de acuerdo con la **Ecuación 3** [13]. *EI* es una medida relativa y cualitativa de la cantidad de inhibidor que se adhiere a la superficie del metal, bloqueando sus sitios reactivos. La fracción cubierta de la superficie, representada por el parámetro θ , varía entre 0 (sin cobertura) y 1 (cobertura completa). Esta fracción se puede expresar con la **Ecuación 4** y es directamente proporcional a la eficiencia inhibidora, ya que, a mayor fracción cubierta, menor será la exposición del metal al medio corrosivo [14].

$$EI = \frac{(v_{corr})_0 - (v_{corr})_{inh}}{(v_{corr})_0} * 100 \quad (3)$$

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (4)$$

La adsorción de un inhibidor en la superficie metálica depende de diversos factores, incluyendo la carga superficial del metal, la estructura y los grupos funcionales del inhibidor, la interacción del *IC* con moléculas de agua y las interacciones intermoleculares entre las especies adsorbidas. Además, el equilibrio de adsorción puede alterarse debido a interacciones atractivas o repulsivas entre las moléculas adsorbidas, provocando la desorción de estas y, en consecuencia, un aumento en la velocidad de corrosión [1].

1.3.2. Tipos de adsorción

La adsorción puede clasificarse en dos tipos principales:

1. Adsorción física (Fisisorción): Ocurre mediante fuerzas intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals o interacciones electrostáticas entre las cargas de las moléculas del inhibidor y la superficie metálica. Este tipo de adsorción es reversible y generalmente tiene una baja energía de activación, implicando que es más estable a bajas temperaturas y susceptible a cambios en el entorno [12, 15].
2. Adsorción química (Quimisorción): Implica la formación de enlaces químicos, generalmente de coordinación, entre los átomos de inhibidor y la superficie metálica. Este proceso involucra la transferencia o compartición de electrones, y resulta en una interacción más fuerte y específica. La quimisorción tiene una mayor energía de activación en comparación con la fisisorción y suele ser más estable a altas temperaturas [16, 17].

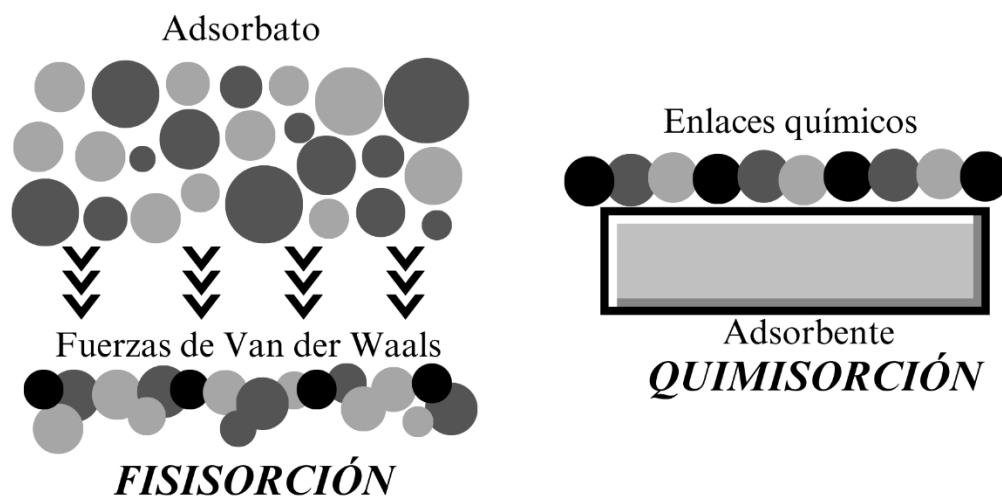


Figura 3. Adsorción física y química.

La naturaleza específica de la interacción depende de las características electrónicas del inhibidor y del metal. Por ejemplo, los inhibidores, con grupos funcionales capaces de donar densidad electrónica, son más específicos en la formación de enlaces de coordinación fuertes con la superficie metálica, favoreciendo así la estabilidad de la adsorción [16].

1.3.3. Isotermas de adsorción

Para entender el mecanismo de adsorción de un *IC*, se utilizan comúnmente isotermas de adsorción, que describen la relación entre la fracción de superficie cubierta y la concentración del inhibidor en la solución, las cuales se muestran en la **Figura 4** [18-20].

1. **Isoterma Tipo I (Langmuir):** Describe la formación de una monocapa de adsorción en la superficie del metal. Es típica de la quimisorción, donde las interacciones entre el inhibidor y la superficie metálica son fuertes, pero las interacciones entre las moléculas del inhibidor son débiles. La adsorción se estabiliza una vez que se alcanza la saturación.

2. Isoterma Tipo II: Se asocia a procesos de adsorción física, permitiendo la formación de múltiples capas de adsorbato. Inicialmente, el comportamiento es similar a la isoterma de Langmuir, pero a medida que aumenta la concentración, se forman capas adicionales debido a interacciones entre las moléculas adsorbidas.
3. Isoterma Tipo III: Caracteriza sistemas en los que las interacciones entre las moléculas adsorbidas son más fuertes que las interacciones con la superficie metálica. La adsorción inicial es lenta, pero aumenta rápidamente una vez que una cantidad significativa de la superficie está cubierta.

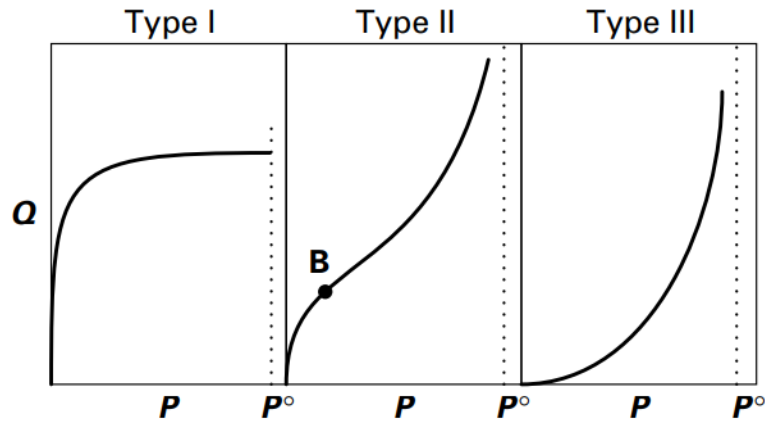


Figura 4. Isotermas de adsorción I-III [21].

1.3.4. Influencia de la Doble Capa Eléctrica

Cuando un metal se sumerge en una solución acuosa y esta solución tiene electrolitos, estos forman en la superficie una interfase donde se organizan en su superficie, con ello, surge un primer modelo denominado “*doble capa de Helmholtz-Perrin*” en 1879 basado en la acumulación de cargas formando un capacitor equivalente y una resistencia eléctrica [17]. Posteriormente, esta capa fue estudiada por Gouy y Chapman en 1910-1913, donde se dedujo su comportamiento difuso en función de las variables fisicoquímicas del electrolito.

Actualmente el modelo adoptado entre el electrolito-metal es denominado “Gouy-Chapman-Stern que combina los modelos anteriores y mostrado en la **Figura 5** [22].

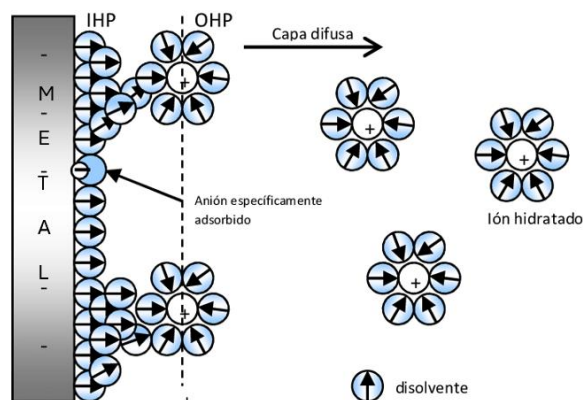


Figura 5. Representación del modelo Gouy-Chapman-Stern [23].

Esta estructura afecta directamente la adsorción del inhibidor, ya que el campo eléctrico resultante favorece la adsorción de cationes o aniones dependiendo del potencial del metal. En consecuencia, la orientación y la estabilidad del *IC* adsorbido están influenciadas por la distribución de carga en la interfase [18].

1.4. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (*LI*) son compuestos químicos que contienen iones y permanecen en estado líquido a temperaturas relativamente bajas, por debajo de 100°C. Los *LI* no tienen una estructura molecular clásica y están formados por cationes y aniones. La combinación de los cationes y aniones debe cumplir con fuerzas de interacción suficientemente débiles, para permitir que el compuesto permanezca en estado líquido, a temperaturas bajas [24].

Los *LI* cuentan con gran estabilidad térmica y química, no inflamabilidad, presión de vapor despreciable, y una alta conductividad iónica. Pueden

clasificarse según sus propiedades químicas y su comportamiento en diferentes condiciones [24]:

- *LI*s neutros: son estables en presencia de agua y tienen menor sensibilidad a la humedad, tienen una estructura química que minimiza la absorción del agua.
- *LI*s ácidos: se caracterizan por tener grupos funcionales ácidos en su estructura.
- *LI*s básicos: incorporan grupos básicos en los cationes, evitando la inestabilidad térmica.
- *LI*s anfóteros: contienen aniones que pueden comportarse como ácidos o bases, permitiendo una variedad de interacciones químicas.
- *LI*s funcionalizados: tienen grupos funcionales añadidos a sus cationes; sus métodos de preparación incluyen la cuaternización y desprotonación de imidazoles.
- *LI*s próticos: contienen átomos de hidrógeno ácidos en el grupo catiónico, restringiendo la formación de ácidos en el sistema.
- Bio-*LI*s: son diseñados para ser biodegradables y no tóxicos.
- Poli-*LI*s: son líquidos unidos a monómeros para formar polímeros.

1.5. Líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario como *IC*

De la amplia variedad de productos químicos evaluados como *IC* hasta la fecha, los compuestos derivados del amonio cuaternario han demostrado ser altamente eficientes, ligeramente tóxicos y relativamente simples de sintetizar [25]. Wang G. et al., en 2023, evaluaron tres sales de amonio cuaternario de imidazolina base de Mannich, como *IC* y afirmaron que la formación de enlaces químicos entre los derivados del amonio cuaternario y los electrones del orbital 3d vacío de los átomos de hierro es posible, gracias a los pares de electrones

libres en los átomos de N y O, así como a los electrones π^* conjugados deslocalizados [26]. Otros autores han analizado el efecto de los grupos colgantes, como es el caso del estudio realizado por Neelam S. et al., en 2024, donde se indicó que la longitud de la cadena alquílica en los derivados de amonio cuaternario juega un papel importante en el proceso de inhibición [27]. También se ha analizado la importancia de la concentración en la formación de una capa protectora homogénea, como es el caso de Wang L. et al., en 2023, quienes evaluaron las propiedades inhibidoras del bromuro de tetradecil-bencildimetilamonio mediante TOF-SIMS y XPS y demostraron que, a concentraciones inferiores a 25 ppm, no es posible lograr la adecuada adsorción de *IC* que podría favorecer la formación de una capa compacta y continua de 0,15 nm [28]. A su vez, Alahiane et al., desarrollaron diversos trabajos de investigación sobre derivados del ácido benzoico, frente a la corrosión en medio de ácido clorhídrico, y con base en los resultados de pruebas electroquímicas, y de pérdida de peso y cálculos teóricos, los autores llegaron a la conclusión que, con el aumento del número de sustituyentes hidroxilo en el anillo benzoico, se potencia la eficiencia de inhibición de la corrosión [29].

En las últimas décadas, el estudio de *LI* como *IC* ha finalizado y al ser considerados compuestos verdes, pueden cumplir con las regulaciones internacionales enfocadas en la reducción de emisiones de residuos tóxicos al medio ambiente; otras características ventajosas de estos compuestos son su alta estabilidad térmica y notable eficiencia reduciendo la tasa de corrosión del metal [30-32]. El diseño de *LI* para ser aplicados como *IC* normalmente involucra aniones y cationes de tipo orgánico que tienen diversos sitios de adsorción [32]. Gao S. et al., en 2023 evaluaron *LI* derivados de amonio cuaternario con anillos aromáticos y grupos carboxílicos. Los autores indicaron que la sinergia entre los diferentes sitios de adsorción (p. ej. anillo de benceno, $-\text{NR}_2$ ($\text{R}=\text{H}$ o CH_3), $\text{C}=\text{O}$) es posible, mientras que los anillos aromáticos pueden adsorberse por

retrodonación de electrones π^* y el grupo amonio cuaternario se adsorbe en la superficie del metal por interacciones electrostáticas [32]. Asimismo, Nesane T. et al., en 2020, investigaron el efecto anticorrosivo del aluminio a diferentes temperaturas empleando dos *LIs* basados en amonio cuaternario con anillos aromáticos, dobles enlaces y otros heteroátomos (BOPAMS y BOBAMS) a diferentes temperaturas. Los autores indicaron que la adsorción de BOPAMS/BOBAMS se puede llevar a cabo de uno a tres pasos: interacciones electrostáticas entre la superficie metálica cargada y BOPAMS/BOBAMS; la formación de enlaces coordinados por los pares de electrones no compartidos de *IC* y los p-orbitales vacíos o medio llenos de átomos de Al; y la participación de los π^* -electrones de *IC* [30]. Por otro lado, un estudio realizado en 2020 por nuestro grupo de investigación abordó el análisis de *LIs* derivados de amonio cuaternario y ácidos carboxílicos, donde se concluyó que el *LI* con el anión dodecanodioato, un tipo de ácido carboxílico presentó las mejores *EI* [33]. Esto último llevó a pensar que un *LI*, con catión derivado de amonio, con cadena alquílica de catorce átomos de carbono y anión derivado de ácido dicarboxílico con anillos aromáticos, puede presentar un mejor comportamiento inhibidor, favorecido por la formación de enlaces químicos entre el *LI* y la superficie metálica.

El continuo desarrollo y diseño de nuevos *IC* basados en amonio cuaternario permite optimizar las características de inhibición, explorando la sinergia entre diferentes grupos funcionales y evaluando la influencia de factores como la longitud de la cadena alquílica o la presencia de anillos aromáticos. Esto resulta fundamental para avanzar en la creación de *IC* más eficientes y sostenibles, minimizando así la necesidad de tratamientos posteriores o la sustitución frecuente de componentes metálicos en ambientes corrosivos.

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se exponen los materiales, procedimientos y parámetros experimentales empleados para evaluar el *LI* derivado de amonio cuaternario como *IC* del acero API-X60 en solución de H_2SO_4 1 M. La **Figura 6** muestra el esquema de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

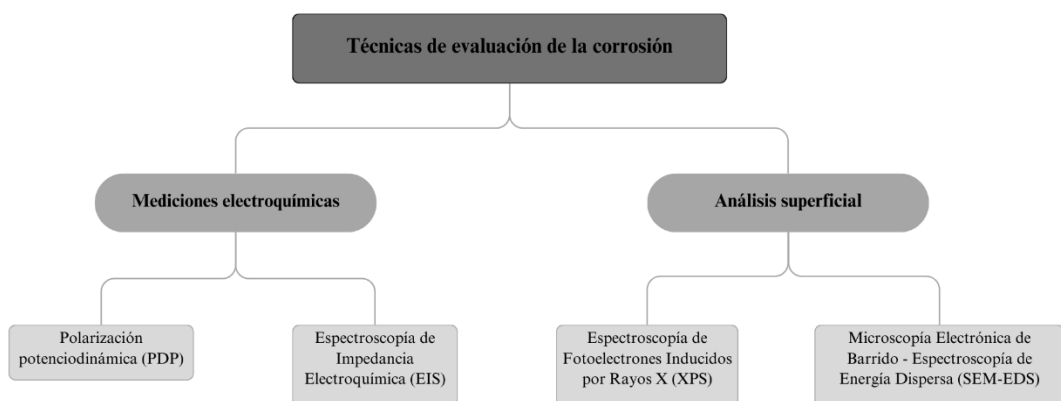
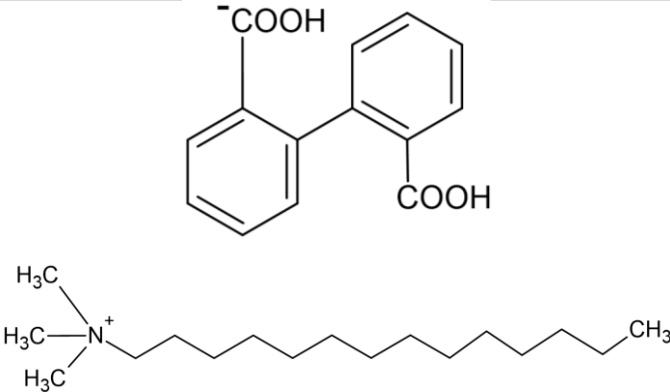


Figura 6. Técnicas experimentales.

2.1. Preparación de soluciones de prueba y sustrato metálico

El inhibidor de corrosión evaluado fue un *LI* con catión derivado de amonio cuaternario y anión carboxilato. La estructura química del *LI* se presenta en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Estructura química del *LI* derivado de amonio cuaternario.

Nombre químico y abreviación	Estructura química y peso molecular
Difenil-2,2'-dicarboxilato de teradeciltrimetilamonio (TTADC)	 498.67 g/mol

El medio corrosivo de evaluación fue una solución de ácido sulfúrico 1 M, dado que este tipo de ácido es altamente corrosivo para diferentes metales y aleaciones, y se genera o emplea en diversos procesos industriales [34, 35]. Las soluciones de prueba se obtuvieron de acuerdo con el siguiente procedimiento: preparación de soluciones de H₂SO₄ 1 M (solución corrosiva), por dilución de grado analítico con agua desionizada. Posteriormente se prepararon disoluciones de 50, 75, 100 y 150 ppm.

Para realizar la evaluación del *LI* como *IC* en medio ácido, se preparó un electrodo de trabajo (*ET*) utilizando una muestra de acero API-X60. Este electrodo es de forma cilíndrica y un área de contacto expuesta de 0.1779 cm², encapsulada en tubo de teflón y curados con resina epóxica.

El sustrato metálico (API-X60), es utilizado como material de construcción en la industria petroquímica y es muy susceptible a corrosión ácida [36]. La composición química del acero API-X60, se expone en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Composición química del acero API-X60

C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Fe
0.12	0.45	1.60	0.025	0.015	0.05	0.05	0.04	Balance

Para asegurar la reproducibilidad de los procesos electroquímicos en presencia y ausencia de *IC*, la superficie del electrodo fue desbastado antes de cada evaluación electroquímica con papel de carburo de silicio (SiC) de tamaños de grano 600, 800, 1000 y 1200; posteriormente, se le realizó un proceso de limpieza con isopropanol y acetona; finalmente se secaron con aire seco.

2.2. Mediciones electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio de análisis electroquímico con una configuración de tres electrodos, según se observa en la **Figura 7**, integrada por: electrodo de trabajo (*ET*), un contra electrodo (*CE*) y electrodo de referencia (*ER*).

1. *ET*: elaborado con cilindro de acero API-X60.
2. *CE*: electrodo de alambre de platino de alta pureza (99.9 %).
3. *ER*: electrodo de Ag/AgCl en KCl 3.0 M acoplado a un capilar de Luggin para evitar la contaminación de dicho electrodo y minimizar la caída óhmica del sistema.

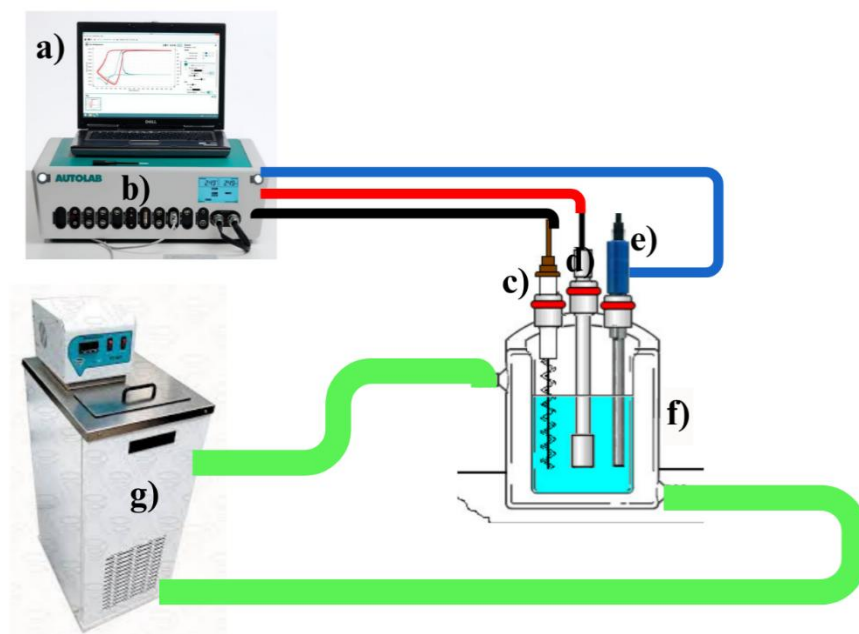


Figura 7. Representación esquemática de los componentes utilizados para las pruebas electroquímicas: a) computadora, b) Potenciostato/Galvanostato, c) CE, d) ET, e) ER, f) celda de vidrio, g) Baño recirculador.

El volumen de solución electrolítica para cada análisis fue de 100 mL a diferentes concentraciones de *IC*: 50, 75, 100 y 150 ppm (0,1003, 0,1504, 0,2005 y 0,3008 mM), variando cada experimento a temperaturas de 25, 35 y 45 °C. En cada prueba realizada, el *ET* fue desbastado bajo el procedimiento anterior.

Las pruebas electroquímicas se desarrollaron en un Potenciostato/Galvanostato controlado por el software NOVA 2.1.4. Antes de cada ensayo, se monitoreó el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) durante 900 s. Con el fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados, los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado.

2.2.1. Polarización Potenciodinámica (PDP)

La técnica PDP fue empleada para conocer cómo la concentración del *LI*, tiempo de inmersión en el medio y la temperatura del medio, afectan la eficacia del *IC*.

Los experimentos se realizaron considerando un intervalo que iba desde -250 mV hasta $+250$ mV, con respecto al E_{OCP} obtenido, a una velocidad de barrido de 0.166 mV s^{-1} .

2.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En cuanto a los ensayos EIS, se llevaron a cabo a frecuencias de 100 kHz a 10 mHz en condiciones de E_{OCP} , aplicando una perturbación de amplitud de señal de 5 mV y CA; se utilizó el software NOVA versión 2.1.4 para ajustar los datos experimentales a circuitos eléctricos equivalentes (EEC).

2.3. Análisis superficial del acero

Con el fin de obtener una correcta interpretación de la inhibición del LI , se llevaron a cabo análisis superficiales del acero API-X60 exponiendo una muestra cilíndrica con y sin IC , para así obtener información sobre su composición química y morfología.

La superficie de las muestras de acero fue desbastada bajo el mismo procedimiento descrito anteriormente y, adicionalmente, se pulieron con alúmina de $1 \text{ }\mu\text{m}$ hasta lograr un acabado espejo. Las muestras después de ser sumergidas en H_2SO_4 1 M con y sin adición de 150 ppm de TTADC a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h , fueron sometidas a los análisis de superficies.

2.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

El estado químico de los elementos presentes en la superficie metálica se determinó mediante la técnica XPS utilizando un espectrómetro K-alfa con fuente de rayos X monocromática y ánodo de Al; la energía de paso del analizador fue de 20 eV . Todos los espectros obtenidos fueron referidos a la

señal a 284,8 eV, correspondiente al carbono adventicio. El análisis del espectro general y la deconvolución de los espectros de alta resolución se realizó mediante el software CASPA XPS versión 2.3.25PR1.0.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido – Espectroscopía de Energía Dispersa (SEM-EDS)

Las micrografías SEM fueron obtenidas en un microscopio de barrido electrónico modelo JEOL-JSM-6300 con un potencial de aceleración de 15 kV. El análisis EDS acoplado al SEM se utilizó para determinar los elementos presentes en la película formada en la superficie del acero.

CAPÍTULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Comportamiento electroquímico

Para conocer el comportamiento del *LI* (TTADC) como inhibidor de la corrosión del acero API-X60 en medio H_2SO_4 1 M, se emplearon diferentes técnicas electroquímicas.

La **Figura 8**, muestra la medición del E_{OCP} en función del tiempo de inmersión del acero API 5L X60, en sistemas corrosivos, con diferentes concentraciones de TTADC y temperaturas. Se puede observar que todas las curvas se aproximan a un potencial constante con un patrón de comportamiento estable después de 900 s de inmersión. Adicionalmente, a todas las temperaturas se muestra un desplazamiento del E_{OCP} de los sistemas con *LI* respecto a los blancos, indicando que la presencia de TTADC modifica el estado del equilibrio termodinámico de las semirreacciones electroquímicas.

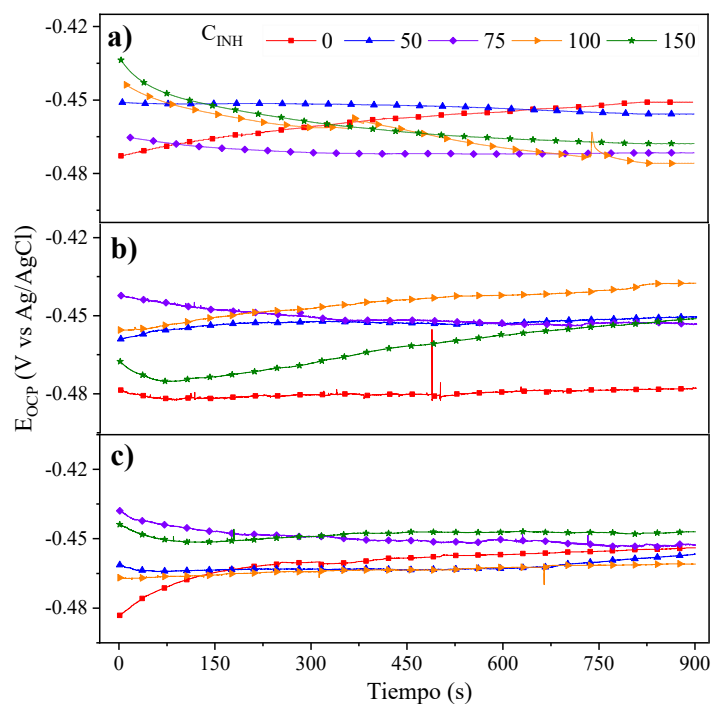


Figura 8. Variación del E_{OCP} con el tiempo para acero API 5L X60 en 1 M H_2SO_4 que contiene TTADC a: a) 25, b) 35 y c) 45 °C.

3.1.1. Polarización Potenciodinámica (PDP)

La **Figura 9** muestra las curvas de Tafel del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de *IC* a diferentes temperaturas. Se observa que todas las curvas en presencia de TTADC presentan un desplazamiento de la densidad de corriente (*i*) hacia valores inferiores a los del blanco. Como *i* tiene una relación directamente proporcional con la velocidad de corrosión, se puede inferir que la adición del compuesto al H_2SO_4 reduce la velocidad de corrosión del acero API 5L X60. Además, las curvas de Tafel catódicas muestran un patrón de comportamiento característico de un proceso de corrosión controlado por activación [37].

En los sistemas con adición de TTADC, las ramas catódicas son prácticamente paralelas a las curvas sin inhibidor y se desplazan hacia valores de densidad de corriente más bajos, revelando que la adición de *IC* a la solución ácida no modifica el mecanismo de evolución de hidrógeno y reducción de H^+ en la superficie del acero, sino que retarda la velocidad de reacción de reducción del sistema metal-medio a través de un proceso de adsorción molecular en sitios catódicos de la superficie del metal. En cuanto a las curvas de Tafel anódicas, se pueden ver dos regiones de polarización potencial diferentes marcadas por un cambio en la pendiente anódica: la región I está cerca del potencial de corrosión (E_{corr}) y la región II está cerca de valores de potencial más positivos. Con el aumento de la concentración de *IC* en la región I, se puede observar un evidente desplazamiento de las curvas hacia valores de densidad de corriente más bajos, sugiriendo la adsorción de moléculas de TTADC en sitios anódicos, es decir, en zonas donde tiene lugar la disolución de Fe, y luego se reduce la velocidad de reacción anódica.

En todos los sistemas corrosivos, entre las regiones I y II, se produjo un cambio de pendiente, a partir de un potencial conocido como potencial de

desorción anódica del *IC* [26]. Se observa que a medida que aumenta la concentración, dicho potencial es más positivo, **Figura 9**, señalando que a mayor cantidad de moléculas de TTADC en el medio corrosivo, es posible la formación de una película protectora estable, permitida por la adsorción del *IC*; este hecho se hizo más evidente a 25 °C (**Figura 9 a**).

La aplicación de una alta polarización anódica al material de acero provoca la disolución acelerada del hierro, incluso en presencia de *IC* de alta eficiencia, como lo reportan diversos autores [26, 38].

El proceso de desorción del *IC* no es un fenómeno instantáneo, pues existe una etapa de transición donde algunas moléculas se adsorben sobre el sustrato metálico, y otras se desorben. Cuando la tasa de adsorción es menor que la de desorción, la superficie del metal queda expuesta y vulnerable al proceso de corrosión. Este hecho se puede observar en la región II, a valores de potencial más positivos, donde los valores de densidad de corriente de las curvas de polarización en presencia de inhibidor se aproximan a los sistemas en blanco, indicando la desorción parcial del *IC*. Vale la pena enfatizar que este fenómeno no ocurrió a 25 °C, sugiriendo la estabilidad electroquímica del TTADC.

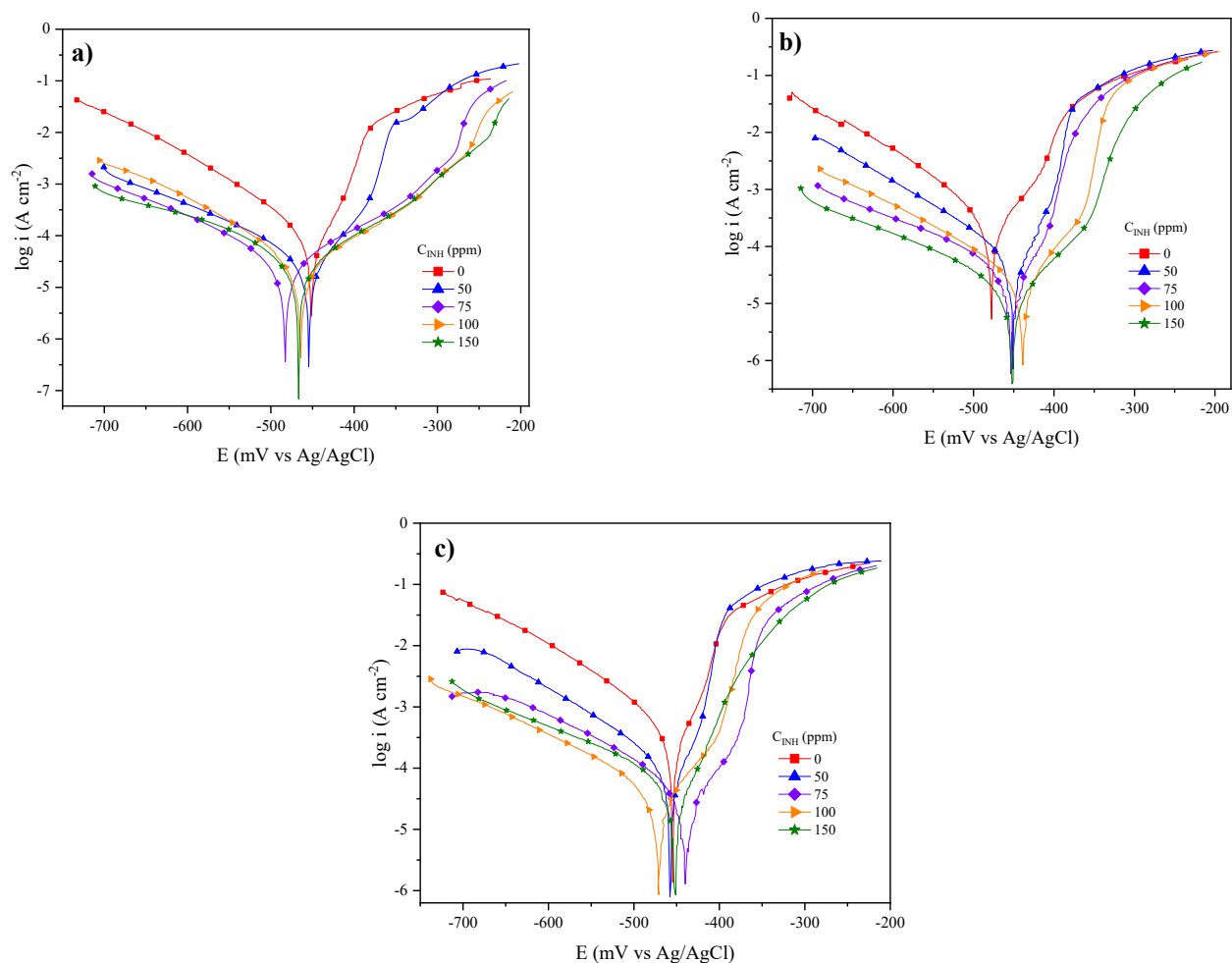


Figura 9. Curvas de Tafel del acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M con y sin TTADC obtenidas por la técnica PDP a: a) 25, b) 35 y c) 45 °C.

Dado que las curvas de la **Figura 9** muestran una región anódica que está lejos del comportamiento característico de Tafel, es decir, no muestran una tendencia lineal durante al menos una década actual, los parámetros electroquímicos se establecieron a partir de la intersección de la extrapolación lineal de la curva catódica y E_{OCP} [37-39]. La **Tabla 3** presenta los valores de E_{corr}, densidad de corriente de corrosión (*i*_{corr}), pendiente de Tafel catódica (β_c)

y eficiencia de inhibición de PDP (EI_{PDP}). Los valores de EI_{PDP} se obtuvieron empleando la **Ecuación 5**:

$$EI (\%) = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \right) * 100 \quad (5)$$

donde i_{corr}^{inh} y i_{corr}^0 son densidades de corriente de corrosión inhibida y desinhibida, respectivamente. Los desplazamientos de E_{corr} mostrados en la **Tabla 3**, calculados a través de la diferencia de E_{corr} entre el sistema con y sin IC ($E_{corr} = E_{corr}^0 - E_{corr}^{inh}$) no siguen una tendencia anódica o catódica específica, valores positivos o negativos, respectivamente, y no son mayores a ± 85 mV, sugiriendo TTADC funciona como un inhibidor de tipo mixto [39]. TTADC es adsorbido sobre la superficie del metal a través de bloqueo geométrico, reduciendo igualmente los sitios activos donde tienen lugar las reacciones de disolución del hierro y la evolución del hidrógeno. Los valores de i_{corr} de los sistemas sin TTADC aumentaron con la temperatura, como era de esperar, pues a mayor temperatura aumenta la energía interna del sistema, y con ella, la velocidad de las reacciones electroquímicas involucradas.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos del acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M con TTADC a diferentes temperaturas obtenidos por PDP.

T (°C)	C (ppm/mM)	-E _{corr} (mV)	ΔE _{corr} (mV)	-β _c (mV/dec)	i _{corr} (μA/cm ²)	EI _{PDP} (%)
25	0/0	458 ± 6		95 ± 2	584 ± 7	-
	50/0.1043	453 ± 3	-5	89 ± 1	193 ± 14	67 ± 2.4
	75/0.1565	472 ± 2	14	121 ± 6	136 ± 14	77 ± 2.4
	100/0.2086	481 ± 7	23	115 ± 2	125 ± 14	79 ± 2.4
	150/0.3130	466 ± 4	8	141 ± 4	101 ± 3	83 ± 0.6
35	0/0	475 ± 5		97 ± 2	1079 ± 9	-
	50/0.1043	450 ± 3	-25	112 ± 2	253 ± 8	77 ± 0.8
	75/0.1565	460 ± 9	-15	108 ± 4	185 ± 7	83 ± 0.7
	100/0.2086	440 ± 2	-35	118 ± 4	112 ± 7	90 ± 0.7
	150/0.3130	455 ± 3	-20	160 ± 6	73 ± 8	93 ± 0.7
45	0/0	458 ± 6		100 ± 2	1809 ± 3	-
	50/0.1043	453 ± 8	-5	102 ± 6	327 ± 10	82 ± 0.6
	75/0.1565	450 ± 4	-8	126 ± 5	254 ± 10	86 ± 0.6
	100/0.2086	463 ± 3	5	124 ± 8	171 ± 2	91 ± 0.1
	150/0.3130	442 ± 7	-16	130 ± 9	98 ± 12	95 ± 0.7

3.1.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las **Figuras 10 a-f** muestran las curvas de impedancia de Nyquist y Bode del acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M en ausencia y presencia de IC a 25, 35 y 45 °C. En los diagramas de Nyquist, **Figuras 10 a, c y e**, se observa que los sistemas sin y con bajas concentraciones de TTADC presentan espectros con la forma de arco de reactancia capacitiva característica de los procesos de corrosión del acero; además, con el aumento de la concentración de IC, la forma de los espectros se modifica ligeramente, observándose dos semiarcos de reactancia capacitiva en lugar de uno solo. Todos los semicírculos están depreciados, mostrando la heterogeneidad superficial de las muestras de acero. Adicionalmente, a todas las temperaturas, la presencia de TTADC provocó un aumento del diámetro de los arcos de reactancia capacitiva en función de la

concentración, mostrando que la adición de TTADC produjo un aumento de las resistencias involucradas en la interfase metal-solución, confirmando que la adición del *LI* a la superficie del metal modifica la tasa de transferencia de electrones y, por ende, la cinética de las reacciones electroquímicas.

Los diagramas de fase de Bode que se muestran en las **Figuras 10 b, d y f**, en ausencia de *IC*, muestran una curva con un punto máximo en aproximadamente 70° , mientras que las curvas de Bode del módulo de impedancia presentan un patrón de comportamiento lineal a frecuencias entre aproximadamente 5×10^1 y 5×10^3 Hz. La forma de estos espectros es característica de los sistemas de acero al carbono en medio de ácido sulfúrico, y revela la presencia de una constante de tiempo que también está relacionada con un elemento de fase constante (*CPE*) conectado en serie con una resistencia eléctrica (*R*) [40]. En cambio, a 150 ppm de TTADC, las curvas de fase de Bode presentan dos puntos máximos de fase a aproximadamente 2×10^1 Hz y $8 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ Hz, indicando dos constantes de tiempo relacionadas con dos *CPE* y dos *Rs*. En cuanto a los sistemas con concentraciones intermedias, se puede observar una notable transición entre una y dos constantes de tiempo, diagrama de fase de Bode, **Figuras 10 b, d y f**, desde un pico más amplio, con respecto al blanco (por ejemplo, a 50 ppm y 25°C) hasta la evidente presencia de dos puntos máximos. Estos resultados indican que la adición de TTADC modificó el comportamiento eléctrico en la interfase del metal.

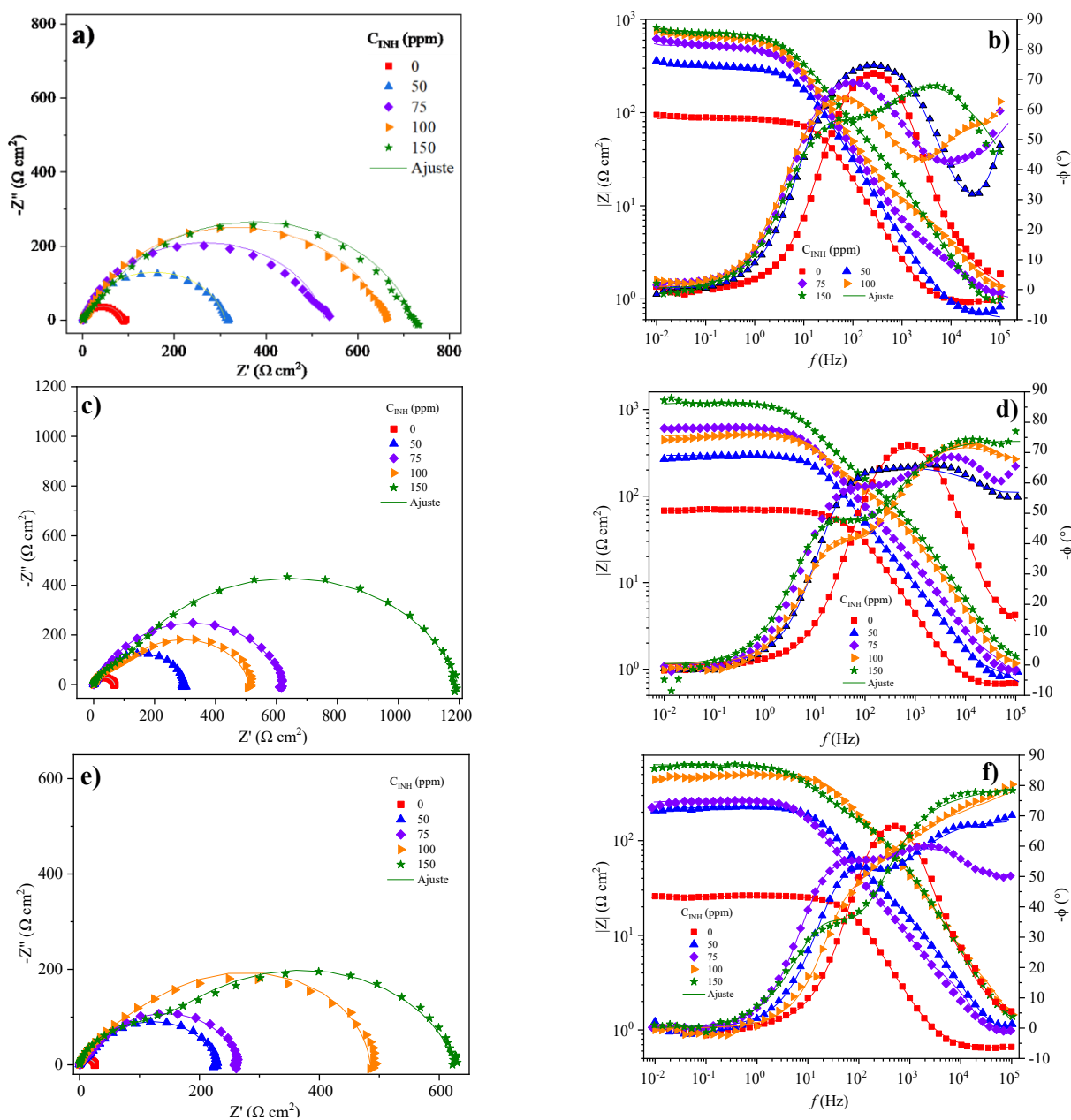


Figura 10. Espectros de impedancia del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de TTADC: a) Nyquist – 25 °C, b) Bode – 25 °C, c) Nyquist – 35 °C, d) Bode – 35 °C, e) Nyquist – 45 °C, y f) Bode – 45 °C

Tabla 4. Parámetros EIS obtenidos para acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M con TTADC a diferentes temperaturas.

T (°C)	C (ppm/mM)	R_s (Ω cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	C_{dl} (μF cm ⁻²)	R_f (Ω cm ²)	C_f (μF cm ⁻²)	χ²	R_{pEIS} (Ω cm ²)	EI_{EIS} (%)
25	0	0.84 ± 5	86 ± 5	91.62 ± 2			0.036	86 ± 5	-
	50/0.1043	1 ± 1	346 ± 1	66.3 ± 2.3	8 ± 0.23	14.73 ± 0.02	0.054	355 ± 1	75 ± 1.4
	75/0.1565	0.23 ± 0.43	541 ± 2	59.0 ± 2.0	15 ± 0.31	4.46 ± 0.03	0.032	556 ± 2	84 ± 0.9
	100/0.2086	0.22 ± 0.21	652 ± 1	56.3 ± 3.0	26 ± 0.42	5.04 ± 0.07	0.036	678 ± 1	87 ± 0.7
	150/0.3130	1 ± 2	703 ± 1	43.4 ± 3.0	123 ± 1	22.25 ± 3.01	0.050	825 ± 1	89 ± 0.6
35	0	0.50 ± 4	68 ± 4	50.25 ± 3			0.019	68 ± 4	-
	50/0.1043	0.12 ± 0.04	283 ± 0.4	50.4 ± 1.0	15 ± 1	71.39 ± 0.004	0.031	298 ± 0.4	77 ± 1.3
	75/0.1565	0.23 ± 0.10	531 ± 0.1	37.9 ± 1.9	106 ± 2	22.15 ± 0.004	0.030	637 ± 0.1	89 ± 0.6
	100/0.2086	0.19 ± 0.01	581 ± 8	39.8 ± 2.0	38 ± 1	7.51 ± 1.00	0.023	619 ± 8	89 ± 0.7
	150/0.3130	0.01 ± 0.01	1001 ± 2	28.3 ± 6.2	104 ± 0.33	6.6 ± 0.05	0.036	1105 ± 2	94 ± 0.4
45	0	0.56 ± 11	25 ± 5	99.49 ± 2			0.058	25 ± 5	-
	50/0.1043	0.26 ± 0.43	229 ± 1	42.6 ± 1.9	15 ± 1	14.53 ± 0.14	0.019	244 ± 1	89 ± 2.0
	75/0.1565	0.14 ± 0.21	280 ± 1	35.8 ± 2.5	40 ± 1	20.57 ± 0.02	0.027	320 ± 1	92 ± 1.5
	100/0.2086	0.17 ± 0.25	450 ± 0.3	39.2 ± 0.5	99 ± 2	8.4 ± 0.14	0.127	548 ± 0.3	95 ± 0.9
	150/0.3130	0.06 ± 0.02	538 ± 2	36.4 ± 1.0	140 ± 1	4.59 ± 0.04	0.064	678 ± 2	96 ± 0.7

El cálculo de los parámetros electroquímicos mediante la técnica EIS se realizó ajustando los datos experimentales a un *EEC*, mostrado en la **Figura 11**. Debido a la heterogeneidad superficial de las muestras de acero, se empleó un *CPE* en lugar de una capacitancia ideal. Los elementos eléctricos que forman parte del *EEC* se describen a continuación: R_s es la resistencia a la solución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga en la superficie y depende de la transferencia de carga entre la región de conducción electrónica (metal) y el electrolito, CPE_{dl} es el elemento de fase constante asociado a la doble capa eléctrica y describe la acumulación de carga en la interfase metal-solución, CPE_f y R_f son el elemento de fase constante y la resistencia relacionada con la adsorción de moléculas de TTADC en la superficie del metal [41]. El cálculo de la pseudocapacitancia o capacitancia no ideal se realizó con la siguiente ecuación:

$$C = (Y_0 R^{1-n})^{1/n} \quad (6)$$

donde Y_0 es el factor proporcional y n es el exponente empírico entre 0 y 1, que está relacionado con la heterogeneidad de la superficie.

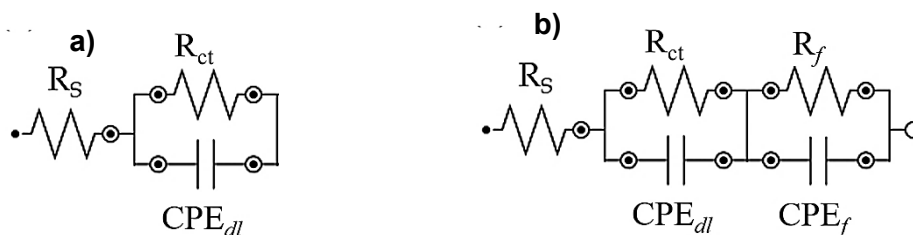


Figura 11. EEC para el ajuste de datos experimentales EIS del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M: a) ausencia y b) presencia de TTADC

Los valores obtenidos del ajuste de los *EEC* se reportan en la **Tabla 4**. El proceso metodológico adecuado para la realización de los experimentos electroquímicos fue revelado por los bajos valores de R_s , que indicaron que la resistencia óhmica fue mínima en todos los sistemas corrosivos. En cuanto a los valores correspondientes a R_{ct} y pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}), se observa que aumentaron y disminuyeron con la concentración de TTADC, respectivamente. Esto último sugiere que la resistencia a la transferencia de carga se incrementa por la formación de una capa protectora constituida por moléculas de TTADC, permitiendo un menor almacenamiento-liberación de electrones/carga. Los valores de R_f y C_f , en general, son mucho menores que los de R_{ct} y C_{dl} , confirmando la modificación de las propiedades electrónicas de la superficie del metal por la presencia de moléculas de TTADC adsorbidas. Diferentes estudios han reportado que un elemento eléctrico capacitivo adicional a C_{dl} sugiere que la adsorción de *IC* permite la formación de una capa homogénea adicional con diferente espesor y propiedades dieléctricas [31, 42, 43]. En este estudio, se observa que a pesar de que la contribución de R_f y C_f es menor que la de R_{ct} y C_{dl} , la presencia de estos elementos eléctricos en los *EEC* empleados indica que TTADC se adsorbe de manera homogénea sobre la superficie del metal, generando el bloqueo de los sitios activos donde ocurren las reacciones de evolución de hidrógeno y disolución de hierro. Adicionalmente, la eficiencia de inhibición establecida con los datos de EIS (EI_{EIS}) se muestra en la **Tabla 4** y se calculó con la **Ecuación 7**:

$$EI (\%) = \left(\frac{Rp_{corr}^{inh} - Rp_{corr}^0}{Rp_{corr}^{inh}} \right) * 100 \quad (7)$$

donde Rp^{inh} y Rp^0 son la resistencia a la polarización con y sin IC , respectivamente. Los valores de Rp se obtuvieron sumando R_{ct} y R_f [44].

3.2. Comportamiento de las eficiencias de inhibición por técnicas electroquímicas

La adición de TTADC al medio corrosivo provoca, a cualquier temperatura, una disminución de los valores de i_{corr} , y, por tanto, una reducción de la degradación del hierro incluso con el aumento de la temperatura. Estos resultados concuerdan bien con los valores de EI_{PDP} , ver **Tabla 3** y **Figura 12**, donde se observa que el aumento de la concentración y la temperatura provocan un patrón creciente en la eficiencia de inhibición de TTADC. El valor máximo de EI_{PDP} obtenido con 150 ppm de TTADC en H_2SO_4 1 M a 45 °C fue del 95 %. Diferentes trabajos de investigación, que evalúan los IC , han afirmado que la desorción molecular de la superficie del metal ocurre con el aumento de la temperatura, y la han asociado con la adsorción de IC de tipo físico. En contraste, otros autores han sugerido que el aumento de EI es posible con mayor temperatura cuando hay formación de enlaces químicos entre la molécula inhibidora y la superficie del metal [45]. Esto último podría revelar que los valores de EI más altos a 45 °C se deben a un proceso de adsorción química entre TTADC y la superficie del acero, sin embargo, los resultados de otras técnicas ayudarán a aclarar este hecho.

Los valores de EI_{EIS} concuerdan con los obtenidos por la técnica PDP, que confirmó que el aumento de la concentración y la temperatura mejoraron la efectividad del TTADC inhibiendo la corrosión del acero API 5L X60 en medio ácido.

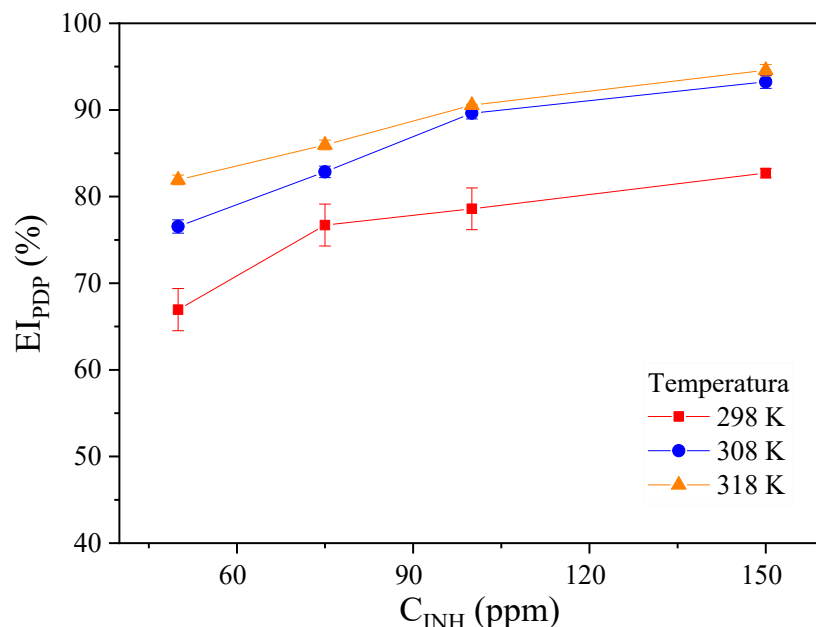


Figura 12. EI_{PDP} de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de TTADC.

3.3. Isotermas de adsorción y parámetros termodinámicos

Como se ha comentado, el compuesto TTADC funciona como *IC* a través de un proceso de adsorción sobre la superficie metálica, donde son posibles dos mecanismos: fisisorción o quimisorción. Uno de los métodos para clarificar la interacción existente entre las moléculas de *IC* (adsorbato) y un sustrato metálico es el uso de isotermas de adsorción. En el área de los *ICs*, se han empleado diferentes modelos de isotermas de adsorción para ajustar los resultados experimentales, siendo los modelos matemáticos de Langmuir, Temkin, Frumkin y Freundlich los más utilizados [46]. En el cálculo de las isotermas de adsorción, el grado de cobertura superficial (θ) representa la fracción superficial metálica protegida por las moléculas de *IC* y es una función de su concentración. En el presente trabajo, los valores de θ se calcularon con el valor promedio entre EI_{PDP} e EI_{EIS} por $\theta = EI/100$ [47]. La **Figura 13 a** presenta el ajuste de los datos

experimentales a la isoterma de adsorción de Langmuir modificada cuya expresión lineal es la siguiente [48, 49]:

$$\frac{C_{INH}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{INH} \quad (8)$$

donde C_{INH} es la concentración de TTADC, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción y n está relacionada con los sitios de adsorción ocupados por una molécula inhibidora. Se puede observar un excelente ajuste de los datos experimentales a la isoterma de adsorción, mientras que los valores de R^2 iguales a 0,999 (**Tabla 5**) indican que los parámetros termodinámicos obtenidos a partir del modelo de Langmuir son altamente confiables. La selección de esta versión modificada de la ecuación original de Langmuir se realizó debido a la ligera desviación de 1 de las pendientes (**Tabla 5**), que está asociada con interacciones inter-adsorbato, adsorción multisitio o heterogeneidad superficial [49]. Además, a 35 y 45 °C, los valores de $n < 1$ indican que el aumento de temperatura provoca ligeras interacciones atractivas entre las moléculas de TTADC [49].

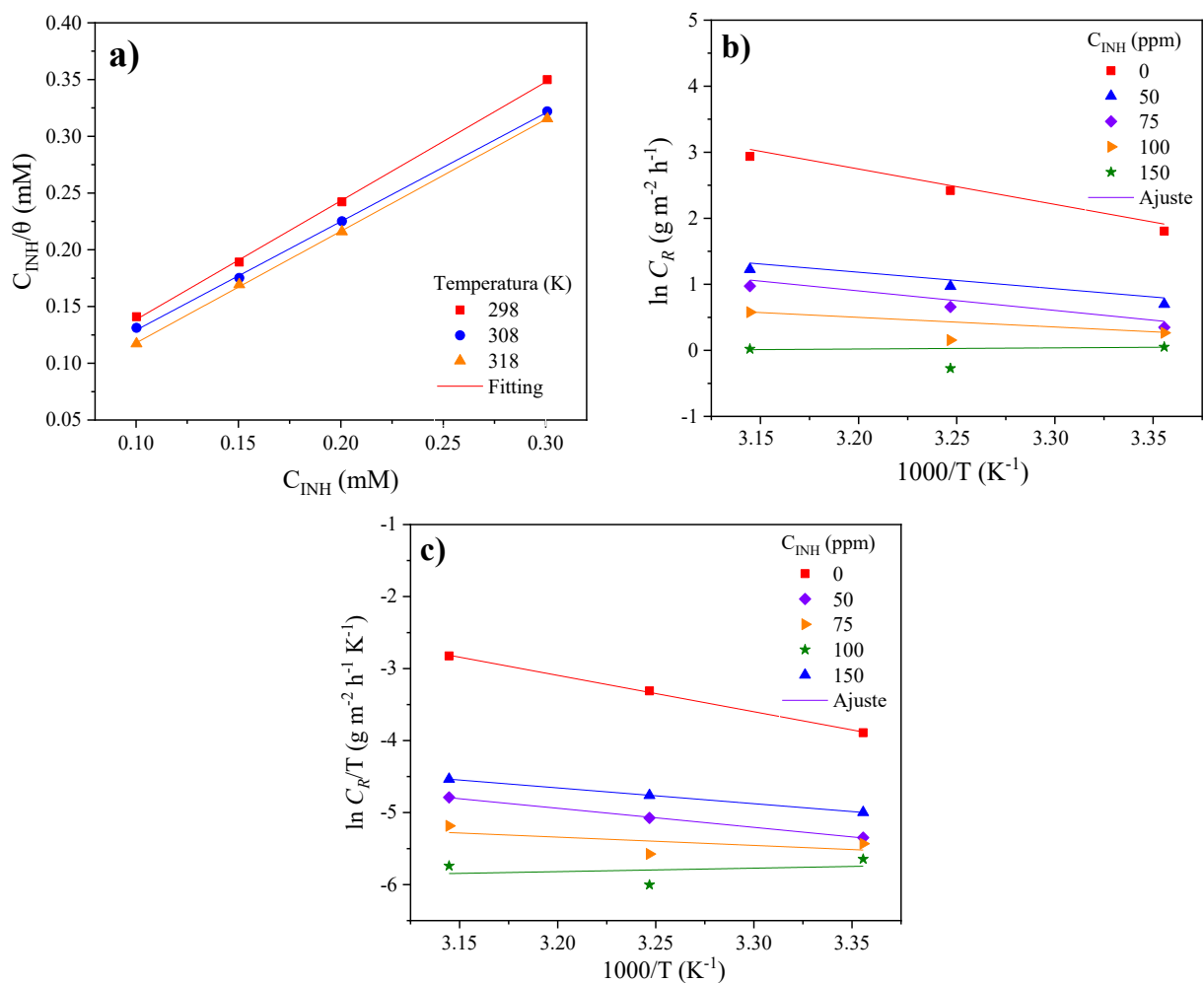


Figura 13. a) Isotherma de adsorción de Langmuir, b) estado de transición y c) diagrama de Arrhenius del acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M con TTADC.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos del acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M con TTADC.

T (°C)	R ²	<i>n</i>	<i>K_{ads}</i> (L mol ⁻¹)	-Δ <i>G</i> ^o _{ads} (kJ mol ⁻¹)
25	0.9995	1.05	32326	35.7
35	0.9996	0.96	28799	36.6
45	0.9998	0.98	50193	39.2

La **Tabla 5** muestra los valores de *K_{ads}* obtenidos a partir de la relación *n*/intersección de los gráficos C_{INH}/θ versus C_{INH}. Estos altos valores evidencian la fuerte adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal [50]. Por otro lado, los valores de la energía libre de Gibbs estándar de adsorción (Δ*G*^o_{ads}) (**Tabla 5**) se calcularon a través de la siguiente expresión [51].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (9)$$

donde R es la constante de los gases ideales (8.314×10^{-3} kJ mol⁻¹ K⁻¹), T es la temperatura absoluta en K, y 55.5 es la concentración de agua en mol L⁻¹ [38, 52]. Se puede observar que los valores están dentro del intervalo que va de -40 a -20 kJ mol⁻¹, es decir, no se trata de un proceso exclusivo de fisisorción o quimisorción, sugiriendo que el proceso de adsorción de TTADC sobre la superficie del acero en H₂SO₄ 1 M ocurre mediante un mecanismo fisicoquímico [38, 53, 54]. Según diferentes trabajos de investigación, el proceso de quimisorción está relacionado con la formación de enlaces covalentes entre los orbitales d vacantes de los átomos de hierro y los pares de electrones libres presentes en los heteroátomos de oxígeno, así como con un proceso de retrodonación de electrones entre el acero y los ciclos aromáticos [32, 39, 55, 56]. En el caso de TTADC, estas interacciones podrían ocurrir en anillos aromáticos y el grupo carboxílico del anión. En cuanto a la adsorción física, es

posible por interacciones electrostáticas débiles, así como por enlaces de Van der Waals entre el heteroátomo de nitrógeno del grupo funcional amonio cuaternario en el catión de TTADC y la superficie metálica [32, 42, 53, 54, 56]. Debido a que en los últimos años ha habido controversia sobre cómo la interpretación de los valores de ΔG_{ads}^o establece el mecanismo de adsorción de un IC [49, 57, 58].

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre el mecanismo de inhibición de TTADC frente a la corrosión del acero, se determinaron la energía de activación y los parámetros termodinámicos a partir de los resultados del PDP. La energía de activación (E_a) del medio corrosivo en presencia de *LI* se calculó con la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 10**), empleando los valores de velocidad de corrosión C_R (**Ecuación 11**) [25, 26]. Los resultados se muestran en la **Figura 13** y la **Tabla 6**.

$$\ln C_R = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (10)$$

$$C_R = \frac{3.27 \times 10^{-3} i_{corr} EW}{\rho} \quad (11)$$

donde A , EW y ρ son el factor preexponencial, el peso equivalente y la densidad de la aleación, respectivamente [59]. La **Tabla 6** muestra que los valores de E_a disminuyen con el aumento de la cantidad de TTADC desde 44,6 J/mol en ausencia de IC hasta 24,6 J/mol en presencia de 75 ppm de TTADC. Este hecho sugiere que la transferencia de carga ocurre desde el inhibidor a la superficie del metal para formar enlaces covalentes coordinados, es decir, a través de un proceso de quimisorción [25, 60, 61].

Tabla 6. Parámetros cinéticos del proceso de inhibición del acero API 5L X60 en H₂SO₄ con y sin IC.

C_{INH} (ppm)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
0	42.0	-88.8	44.6
50	18.2	-178.0	20.8
75	22.0	-168.1	24.6

Por otra parte, la entalpía estándar de adsorción (ΔH°_{ads}) y la entropía estándar de adsorción (ΔS°_{ads}) se calcularon a partir de la expresión del estado de transición de acuerdo con la siguiente ecuación [62, 63]:

$$\ln\left(\frac{C_R}{T}\right) = \ln\left(\frac{R}{N_A h}\right) + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (12)$$

donde h y N_A son la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s) y la constante de Avogadro (6.022×10^{23} mol⁻¹), respectivamente. La **Figura 13 c** muestra un ajuste lineal adecuado de los datos experimentales al estado de transición, principalmente a concentraciones inferiores a 100 ppm, donde la pendiente, obtenida por regresión lineal, es equivalente al valor $-\Delta H^{\circ}_{ads}/R$ y la intersección en $\ln(R/N_A h) + (\Delta S_a/R)$. Los valores obtenidos de dichos parámetros termodinámicos se muestran en la **Tabla 6**. Se observan valores positivos de ΔH°_{ads} , que indican la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción de TTADC sobre la superficie del acero, es decir, hay un proceso de adsorción de calor [27, 62]. Además, con la adición de 75 ppm de TTADC, se obtienen valores inferiores a -41.8 kJ mol⁻¹, indicando la absorción fisicoquímica de las moléculas de TTADC [62]. Se ha reportado que, según la ecuación unimolecular, es posible un proceso de cuasi-sustitución entre moléculas orgánicas y de agua en la interfase metálica si el valor de $E_a - \Delta H^{\circ}_{ads}$ es aproximadamente igual al valor medio de RT dentro del mismo intervalo de

temperatura [64, 65]. En el presente estudio, a 75 ppm de TTADC, el valor de $E_a - \Delta H_{ads}^\circ$ es 2.6 kJ mol⁻¹, mientras que el valor de RT es 2.56 kJ mol⁻¹, sugiriendo que, a esta concentración, podría tener lugar el proceso de cuasi-sustitución. Por otro lado, los valores negativos de ΔS_{ads}° indican que la adsorción de TTADC provoca la disminución de la entropía del sistema [61]. En ausencia de *LI*, los sitios de acero altamente reactivos generan una superficie con mayor grado de caótica, revelando que puede estar relacionado con la alta evolución de hidrógeno en la interfaz metal-medio provocada por el aumento de la cinética de las reacciones electroquímicas, no obstante, en presencia de *IC*, la adsorción de TTADC en la superficie del metal reduce la cinética y promueve una mayor estabilidad termodinámica al bloquear los sitios activos. El análisis de los parámetros cinéticos y termodinámicos confirma que la capacidad protectora de TTADC contra la corrosión del acero mejora a temperaturas más altas, porque la presencia de enlaces químicos entre el *IC* y el metal permite una mayor estabilidad de la monocapa molecular incluso con el aumento de la energía interna del medio.

3.5. Análisis superficial

3.5.1. XPS

La **Figura 14** muestra los espectros de alta resolución de Fe 2p_{3/2}, S 2p, O 1s, C 1s y N 1s del acero API 5L X60 después de ser sumergido durante 4 h en H₂SO₄ 1 M a 150 ppm de TTADC. La **Tabla 7** presenta los valores de energía de enlace, FWHM y asignaciones correspondientes de las señales XPS obtenidas. El espectro de Fe 2p_{3/2} (**Figura 14 a**) muestra la señal de Fe⁰ a 707.5 eV, relacionada con Fe en estado elemental [66]; además, muestra múltiples especies asignadas Fe²⁺/Fe³⁺ con cuatro picos en las posiciones 710.0, 711.3, 712.2 y 713.7 eV, así como el pico satélite correspondiente. La señal intensa a

710.0 eV está asociada con “óxido verde”, mientras que las señales a 711.3, 712.2 y 713.7 eV están relacionadas con la presencia de sulfatos de hierro como melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que son los productos de corrosión característicos en ácido sulfúrico acuoso en presencia de *IC* [67]. Además, los picos a 170.3 y 169.1 eV del espectro S 2p (asignados a $\text{S}^{6+} 2p_{1/2}$ y $\text{S}^{6+} 2p_{3/2}$, respectivamente) mostrados en la **Figura 14 b**), así como el pico a 532.4 eV del espectro O 1s ($\text{O}^{2-} 1s$), **Figura 14 c**) confirman la presencia de sulfatos de hierro (II) en la superficie del acero, que son productos de corrosión característicos del sistema corrosivo acero-ácido sulfúrico [68], **Tabla 7** [69, 70]. Un segundo pico de menor intensidad a 533.6 eV para el oxígeno se atribuye a los grupos carboxilato o al oxígeno presente en las moléculas de H_2O adsorbidas en la superficie del metal [31, 33]. En la **Figura 14 d**), el espectro de C 1s muestra dos picos: el primero, con mayor intensidad a 284.8 eV, fue asignado a enlaces C-C/C-H, y un segundo pico, a mayores energías de enlace (286.8 eV), fue asignado a C-O/C-N [31, 69, 71]. El primer pico puede estar relacionado con el carbono presente en la larga cadena alquílica de 14 átomos de carbono en la parte catiónica de TTADC o con el carbono en los anillos aromáticos aniónicos, mientras que el segundo pico puede representar los enlaces C-O/C-N en la parte aniónica (grupo carboxílico) y en la parte catiónica (amonio cuaternario) de la molécula de *IC*. Finalmente, el espectro N 1s confirma la presencia de TTADC en la superficie del metal: se muestra un pico a 402.1 eV (N1), con mayor intensidad y relacionado con el grupo polar amonio cuaternario presente en el catión TTADC, mientras que a mayor energía de enlace (400.4 eV (N2)), aparece un segundo pico. La presencia de este último puede deberse a diferentes asignaciones: i) en primer lugar, como ha sido reportado por diferentes autores, esta señal proviene de enlaces N-Fe que indican la quimisorción de la molécula inhibidora en la superficie del metal [26, 42, 66, 72]; ii) también, se ha atribuido a enlaces $\text{C}=\text{N}-\text{C}/-\text{NH}_2$ [71, 73]. Además,

la elevada relación atómica N1/N2 de 5.9 apoya la hipótesis de que el catión derivado del amonio cuaternario interactúa con la superficie del acero principalmente a través de interacciones electrostáticas o interacciones de Van der Waals.

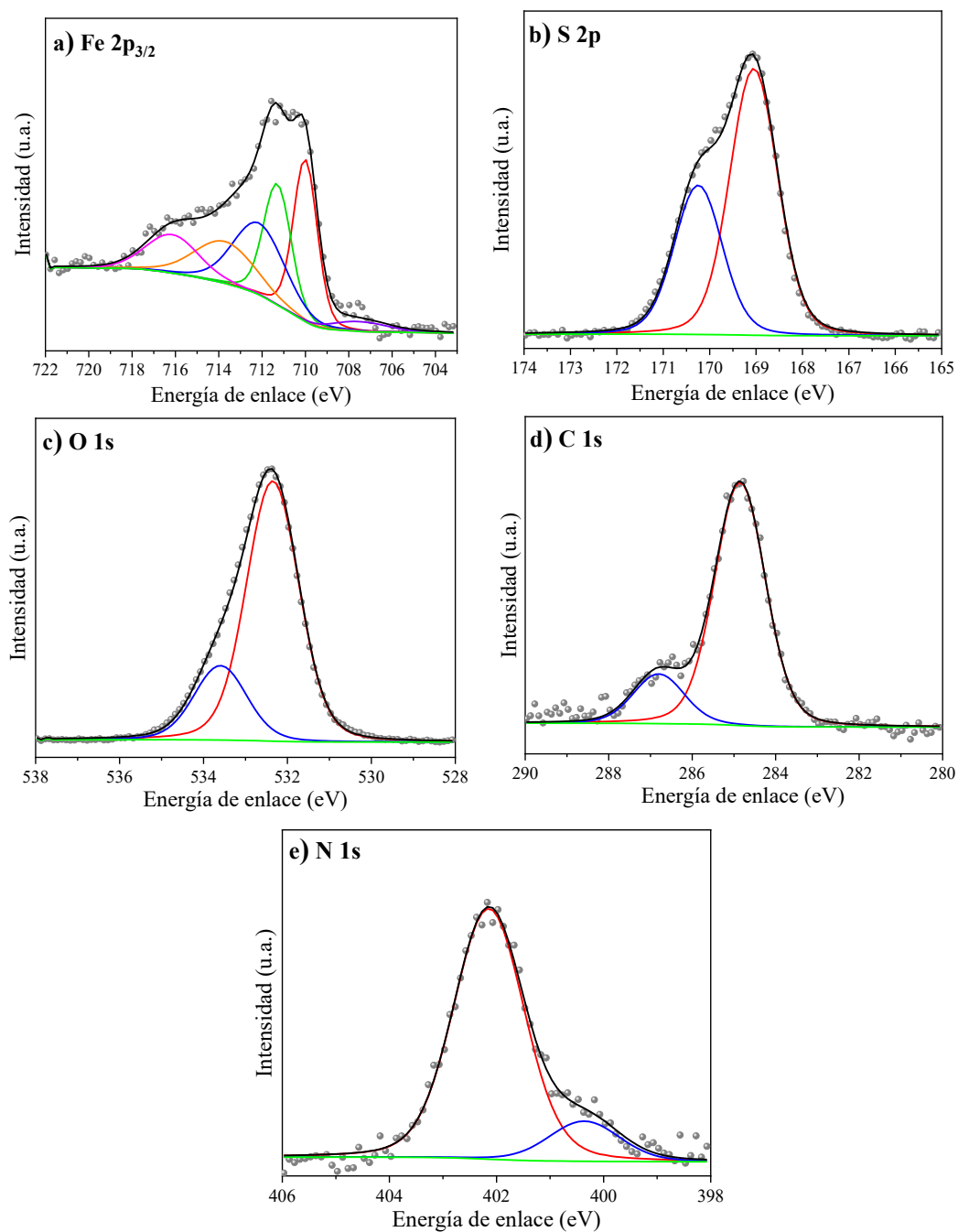


Figura 14. Espectros XPS de alta resolución de la superficie de acero API 5L X60 sumergida en H₂SO₄ 1 M que contiene 150 ppm de TTADC: a) Fe 2p_{3/2}, b) S 2p, c) O 1s, d) C 1s y e) N 1s.

Tabla 7. Energía de enlace XPS de la superficie de acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M que contiene 150 ppm de TTADC

Elemento	Asignación	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)
C	C-O/C-N	286.8	1.4
	C-H/C-C	284.8	1.4
Fe	Fe ²⁺ 2p _{3/2} Satellite	716.2	2.9
	Fe ²⁺ 2p _{3/2} (IV) (FeSO ₄ ·H ₂ O)	713.7	3.3
	Fe ²⁺ 2p _{3/2} (III) (FeSO ₄ ·4H ₂ O)	712.2	2.8
	Fe ²⁺ 2p _{3/2} (II) (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	711.3	1.5
	Fe ²⁺ 2p _{3/2} (I) [(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (OH) ₈) ⁺	710.0	1.3
	Fe ⁰ 2p _{3/2} (metal)	707.5	3.1
N	- ⁺ N-R ₄ (N1)	402.1	1.6
	=N-Fe (N2)	400.4	1.6
O	O ²⁻ (adsorbed H ₂ O)	533.6	1.5
	O ²⁻ (FeSO ₄ ·xH ₂ O; Fe-O)	532.4	1.5
S	S ⁶⁺ 2p _{1/2} (FeSO ₄ ·xH ₂ O)	170.3	1.2
	S ⁶⁺ 2p _{3/2} (FeSO ₄ ·xH ₂ O)	169.1	1.2

3.5.2. SEM-EDS

Las **Figuras 15 a y b** muestran las micrografías del acero API 5L X60 después de 4 h de inmersión en H₂SO₄ 1 M a 25 °C en ausencia y presencia de 150 ppm de TTADC, respectivamente. La muestra de acero sin *IC* presenta una morfología superficial heterogénea con evidente daño superficial. Se revela una amplia degradación en la superficie metálica y los límites de grano del acero API son claramente visibles y actúan como sitios preferenciales de ataque, posiblemente facilitados por diferencias microestructurales o por la segregación de impurezas, que pueden ser la evidencia de dos tipos de corrosión: general e intergranular. Por otro lado, en la micrografía con presencia de TTADC, **Figura 15 b**, la superficie muestra una apariencia más homogénea con menor cantidad

de productos de corrosión, los cuales están representados por rozenita, melanterita y ‘óxido verde’. Se observan límites de grano aún visibles, pero sin signos evidentes de ataque. Esto significa que la presencia de *IC* no sólo disminuye la velocidad de corrosión del acero (confirmado por las pruebas electroquímicas), sino que también cambia la ruta de formación de los productos de corrosión más hacia los sulfatos de hierro hidratados que hacia los oxihidróxidos de hierro.

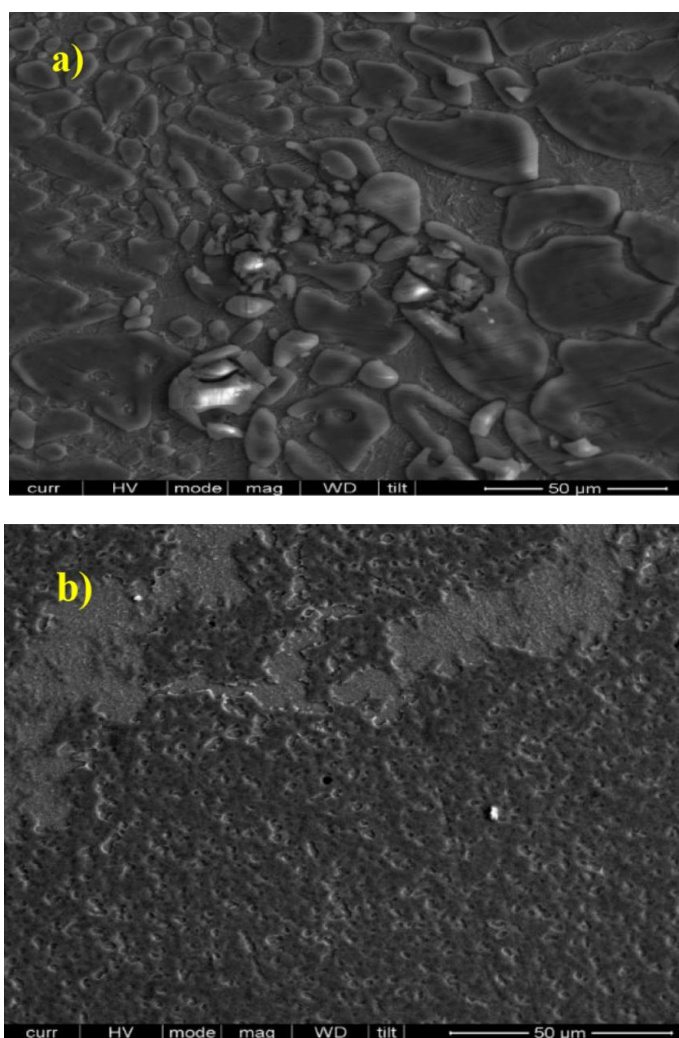


Figura 15. Imágenes SEM del acero API 5L X60 después de 4 h de inmersión en H_2SO_4 1 M en a) ausencia y b) presencia de TTADC a 150 ppm

3.6. Mecanismo de corrosión e inhibición

Con base en los resultados obtenidos en los experimentos, es posible proponer un mecanismo de corrosión. Las moléculas de *IC*, que se disocian en la disolución acuosa de ácido sulfúrico, se aproximan a los sitios activos superficiales funcionando como un inhibidor de tipo mixto en los sitios catódicos y anódicos de la superficie del metal. La parte aniónica de la molécula cambia su orientación de tal manera que ambos anillos aromáticos pasan a orientarse en paralelo a la superficie del metal, facilitando así la retrodonación de electrones en los sitios anódicos del metal y formando enlaces químicos entre la parte aniónica de *IC* y la superficie del metal. Los valores correspondientes a la inhibición y activación de la corrosión y las energías de Gibbs libre aumentan con la temperatura hasta $39,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, confirmando así que el proceso de adsorción de las moléculas de *IC* se produce a través de una tendencia de quimisorción, formándose una capa dieléctrica según los resultados de EIS. Además de los resultados de XPS y SEM, donde no solo se detectó la presencia de *IC* a través de las señales de C y N, sino también la aparición de ‘óxido verde’ y sulfatos de hierro hidratados como melanterita y rozenita, sin presencia de goethita, se propone que las moléculas de *IC* en los sitios anódicos retardan la disolución y desorción de productos de corrosión como sulfatos de hierro y ‘óxido verde’ sobre/desde la superficie del metal al medio ácido acuoso. En ausencia de *IC*, los cationes de hierro (Fe^{2+}) se desprenden de la superficie del metal debido a que los sulfatos de hierro se disuelven en el medio acuoso, provocando la formación de oxihidróxidos ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), principalmente goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). En los sitios catódicos, la parte catiónica de *IC* se acerca a la superficie, desplazando las moléculas de agua y compitiendo con el catión hidronio por los sitios activos, ocupando el espacio geométrico que es mucho mayor que él mismo, ralentizando así la reacción en cadena de

evolución de hidrógeno en la superficie del metal. Este mecanismo de acción de IC confirma que TTADC es un inhibidor de tipo mixto.

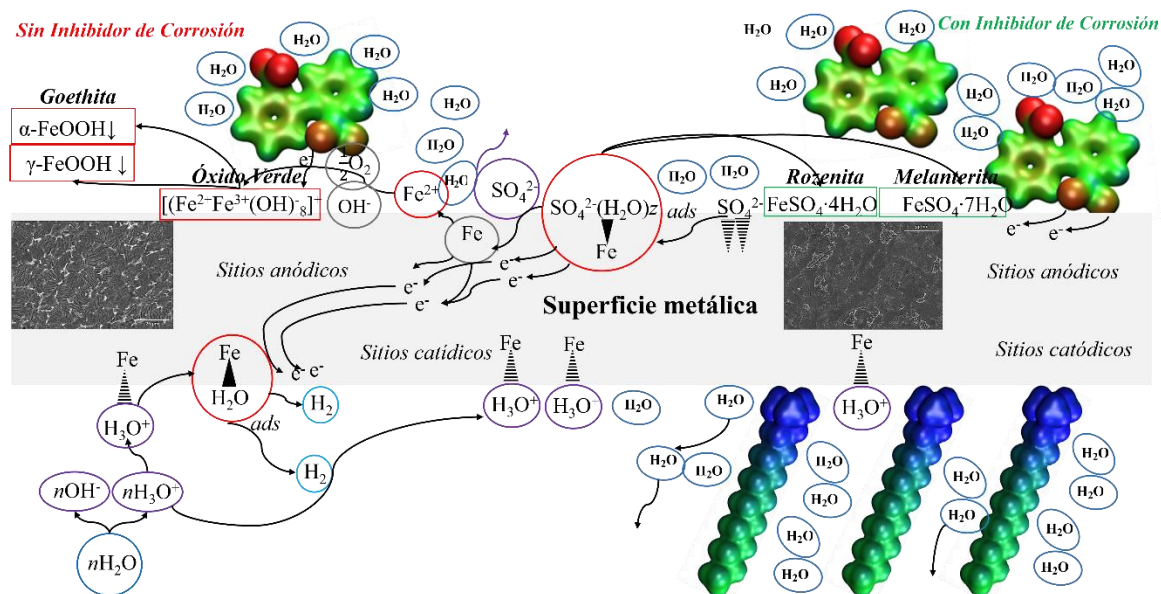


Figura 16. Mecanismo de inhibición de la corrosión llevado a cabo por TTADC.

CONCLUSIONES

El difenil-2,2'-dicarboxilato de trimetildodecil(tetradecil)amonio *LI* sintetizado es capaz de reducir el proceso de corrosión del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1 M, logrando eficiencias de 84, 94 y 96 % a 25, 35 y 45 °C, respectivamente, según las técnicas electroquímicas PDP y EIS.

Los parámetros cinéticos del proceso de inhibición indican la existencia de un proceso de cuasi-sustitución entre el inhibidor y las moléculas de agua sobre la superficie del metal. Los parámetros termodinámicos obtenidos a partir del modelo de Langmuir revelando la formación de una monocapa sobre la superficie del metal; además, muestran que, al aumentar la temperatura de 25 a 45 °C, la energía de Gibbs libre se eleva de 35,7 a 39,1 kJ mol^{-1} , indicando que, con el aumento de la temperatura, el proceso de adsorción de moléculas de *IC* sobre la superficie del metal también crece; en el caso del catión, ocurre por fisisorción y en el del anión, por quimisorción.

La adsorción de *IC* se confirma mediante el análisis de superficie (XPS y SEM), mostrando que, en presencia de *IC*, los productos de corrosión como los sulfatos de hierro (melanterita y rozenita) no se desprenden de la superficie del metal, protegiéndolo, mientras que, en ausencia de *IC*, los principales productos de corrosión son oxihidróxidos de hierro tipo goethita.

BIBLIOGRAFÍA

1. Schweitzer, P. A., *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. 2006, UK: McGraw-Hill.
2. Protection, Association for Materials, in *Recognizes World Corrosion Awareness Day, Impact of Corrosion Control*. 2023.
3. Fadoua, H.; S. Raajae; E. Elhachmia; T. Abderrahim; M. Mousslim; K. Savas; I. Brahim El, and T. Mustapha, *New imidazolium ionic liquids as ecofriendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid (1 M): Experimental and theoretical approach*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. **123**: p. 346-362.
4. Zaki, A., *Chapter 1 - Introduction to corrosion*. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, 2006: p. 1-8.
5. Damaskin, Boris B. and Oleg A. Petrii, *Historical development of theories of the electrochemical double layer*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(7-8): p. 1317-1334.
6. Jürgen, G., *Electrochemical Theory | Corrosion*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009: Germany.
7. Salwa, Al-Moubaraki; Aisha & Ganash; Aisha & Al-Malwi, *Investigation of the Corrosion Behavior of Mild Steel/H₂SO₄ Systems* 2020. **8**: p. 264-279.
8. Zheng, Xingwen; Shengtao Zhang; Wenpo Li; Min Gong, and Linliang Yin, *Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution*. Corrosion Science, 2015. **95**: p. 168-179.
9. Palanisamy, G., *Corrosion Inhibitors*, in *Uhlig's Corrosion Handbook*, IntechOpen, Editor. 2019: India. p. 1-25.
10. Kruger, J. and S. Begum, *Corrosion of Metals: Overview*. 2016.
11. G, Camila and Alexandre F, *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*. 2014.
12. Gobara, Mohamed ; Ahmed Saleh, and Ibrahim Naeem, *Synthesis, characterization and application of acrylate-based poly ionic liquid for corrosion protection of C1020 steel In hydrochloric acid solution*. Materials Research Express, 2019. **7**(1): p. 016517.
13. Jarman, G. T. Burstein ; L. L. Shreir ; R. A., *Corrosion: Corrosion Control*. Third Edition ed. Vol. 2. 1963: Butterworth Heinemann.
14. Oguzie, E. E.; Y. Li, and F. H. Wang, *Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion*. J Colloid Interface Sci, 2007. **310**(1): p. 90-8.
15. Mansfeld, Florian B., *Corrosion Mechanisms*. 1986: CRC Press.
16. Noor, Ehteram A. and Aisha H. Al-Moubaraki, *Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **110**(1): p. 145-154.

17. Reddy, J. M. Bockris; A.K.N., *Modern Electrochemistry*. Vol. 2. 1980, New York.
18. Elboudjaini, V. S. Sastri; Edward Ghali; Mimoun, *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*. 2007: John Wiley & Sons.
19. Myers, Drew, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 2nd Edition ed. 1999: WILEY.
20. Bentiss, M. Bouklah; B. Hammouti; M. Lagrenée; 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*. *Corrosion Science*, 2006. **48**(9): p. 2831-2842.
21. Chiou, Cary T., *Fundamentals of the Adsorption Theory*. 2002: p. 39-52.
22. O, Duran-Avendaño; Ramírez-Martín C; Téquita O; Figueredo D, and Cavieles N.J, *Implementation of an Impedance Spectroscopy Equipment for the Measurement of Electrochemical Parameters*. *International Journal of Engineering and Technology*, 2018. **10**(5): p. 1310-1320.
23. Díaz-Baizán, Patricia, *Supercondensadores Híbridos Asimétricos con Especies Redox Inorgánicas*, in *Ciencia y Tecnología de Materiales*. 2016, Universidad de Oviedo: España.
24. Soleimani, O, *Properties and Applications of Ionic Liquids*. *Journal of Chemical Reviews*, 2020. **2**(3): p. 169-181.
25. Zhang, Fengrunze; Siyuan Liu; Xianli Zhang; Chunxia Xu; Shanghao Liu; Jiaqin Wang; Siwei Xian; Peng Zhang, and Junhong Liu, *Research on 1,10-phenanthroline quaternary ammonium salt composite corrosion inhibitors for oilfield acidizing at high temperatures and high HCl concentrations*. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023. **225**: p. 211663.
26. Wang, Ge; Wentao Li; Xuan Wang; Shumei Fan, and Huaiyu Yang, *Experimental and theoretical investigations of three Mannich-base imidazoline quaternary ammonium salts as efficient inhibitors for Q235 steel in sulfuric acid*. *Applied Surface Science*, 2023. **638**: p. 157946.
27. Shahi, Neelam; Sujit Kumar Shah; Sanjay Singh; Chandradip Kumar Yadav; Brahamdeo Yadav; Amar Prasad Yadav, and Ajaya Bhattarai, *Comparison of dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) and cetylpyridinium chloride (CPC) as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024. **19**(5): p. 100575.
28. Wang, Luntao; Huiru Wang; Antoine Seyeux; Sandrine Zanna; Alain Pailleret; Srdjan Nesic, and Philippe Marcus, *Adsorption mechanism of quaternary ammonium corrosion inhibitor on carbon steel surface using ToF-SIMS and XPS*. *Corrosion Science*, 2023. **213**: p. 110952.
29. Alahiane, M. ; R. Oukhrib; Y. A. Albrimi; H. A. Oualid; H. Bourzi; R. A. Akbour; A. Assabbane; A. Nahle, and M. Hamdani, *Experimental and theoretical investigations of benzoic acid derivatives as corrosion inhibitors for AISI 316 stainless steel in hydrochloric acid medium: DFT and Monte Carlo simulations on the Fe (110) surface*. *RSC Adv*, 2020. **10**(67): p. 41137-41153.
30. Nesane, T.; S. S. Mnyakeni-Moleele, and L. C. Murulana, *Exploration of synthesized quaternary ammonium ionic liquids as unarmful anti-corrosives*

- for aluminium utilizing hydrochloric acid medium. *Heliyon*, 2020. **6**(6): p. e04113.
31. Jia, Haidong ; Han Jia; Yi Lu; Xiaowei Li; Chunping Guo; Chuanqi Li; Zhihao Shen; Pingan Pei; Han Sun; Kaihe Lv, and Pan Huang, *Experimental and theoretical investigation of novel ammonium-derived dihydroxyl ionic liquid as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Effects of dihydroxyl and head groups*. *Journal of Molecular Liquids*, 2024. **402**: p. 124777.
 32. Gao, Shuai ; Yafei Huang; Ye Xiong; Xugeng Guo; Jinglai Zhang, and Li Wang, *Assessment of corrosion inhibition performance of quaternary ammonium based dicationic ionic liquids for AZ91D magnesium alloy in NaCl solution*. *Journal of Molecular Liquids*, 2023. **386**: p. 122467.
 33. Olivares-Xometl, O.; Irina V. Lijanova; Natalya V. Likhanova; P. Arellanes-Lozada; H. Hernández-Cocoletzi, and Janette Arriola-Morales, *Theoretical and experimental study of the anion carboxylate in quaternary-ammonium-derived ionic liquids for inhibiting the corrosion of API X60 steel in 1 M H₂SO₄*. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. **318**: p. 114075.
 34. Boumhara, K. ; M. Tabyaoui; C. Jama, and F. Bentiss, *Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. **29**: p. 146-155.
 35. Hamdy, A. and Nour Sh El-Gendy, *Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium*. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2013. **22**(1): p. 17-25.
 36. Likhanova, Natalya V.; P. Arellanes-Lozada; O. Olivares-Xometl; H. Hernández-Cocoletzi; Irina V. Lijanova; Janette Arriola-Morales, and J. E. Castellanos-Aguila, *Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution*. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **279**: p. 267-278.
 37. McCafferty, E., *Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method*. *Corrosion Science*, 2005. **47**(12): p. 3202-3215.
 38. Mubarak, Ghadeer; Chandrabhan Verma; Mohammad Aj Mazumder; Imad Barsoum, and Akram Alfantazi, *Corrosion inhibition of P110 carbon steel useful for casing and tubing applications in 3.5% NaCl solution using quaternary ammonium-based copolymers*. *Journal of Molecular Liquids*, 2024. **402**: p. 124691.
 39. Benhiba, F. ; Benzekri, Z. ; Kerroum, Y. ; Timoudan, N. ; Hsissou, R. ; Guenbour, A. ; Belfaquir, M. ; Boukhris, S. ; Bellaouchou, A. ; Oudda, H. ; Zarrouk, A. , *Assessment of inhibitory behavior of ethyl 5-cyano-4-(furan-2-yl)-2-methyl-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-3-carboxylate as a corrosion inhibitor for carbon steel in molar HCl: Theoretical approaches and experimental investigation*. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2023. **100** (2): p. 100916.
 40. Iravani, Danial ; Naser Esmaeili; Avni Berisha; Esmaeil Akbarinezhad, and Maryam Hosseini Aliabadi, *The quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for X65 carbon steel under sour environment in NACE ID182*

- solution: Experimental and computational studies*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023. **656**: p. 130544.
41. Corrales-Luna, Mónica ; O. Olivares-Xometl; Natalya V. Likhanova; Raquel E. Hernández Ramírez; Irina V. Lijanova; P. Arellanes-Lozada, and Elsa Arce Estrada, *Influence of the Immersion Time and Temperature on the Corrosion of API X52 Steel in an Aqueous Salt Medium*. International Journal of Electrochemical Science, 2017. **12**(7): p. 6729-6741.
 42. Zhang, Xiaoyun; Yuxin Su; Yinhang Zhang; Shuo Guan; Xiaoyang Wang, and Yanping He, *A quinoline-based quaternary ammonium salt dimer as corrosion inhibitor for N80 steel in lactic acid solution*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1290**: p. 135914.
 43. Martinović, Ivana; Zora Pilić; Gloria Zlatić; Vedran Soldo, and Martina Šego, *N-Acetyl cysteine and d-penicillamine as green corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl*. International Journal of Electrochemical Science, 2023. **18**(9): p. 100238.
 44. Mozghan H, Arash F, Hassan E, Omid I., *Corrosion and Antibacterial Behavior of CrN Single layer Coating and CrN/Cu Multilayer Nanostructured Coatings Applied by Cathodic Arc Evaporation Technique*. Iran J Mater Sci Eng, 2022. **19**.
 45. Solomon, Moses M.; Saviour A. Umoren; Mumtaz A. Quraishi; Divya B. Tripathy, and Ekaette J. Abai, *Effect of alkyl chain length, flow, and temperature on the corrosion inhibition of carbon steel in a simulated acidizing environment by an imidazoline-based inhibitor*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020. **187**: p. 106801.
 46. Ogunleye, O. O.; A. O. Arinkoola; O. A. Eletta; O. O. Agbede; Y. A. Osho; A. F. Morakinyo, and J. O. Hamed, *Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment*. Heliyon, 2020. **6**(1): p. e03205.
 47. Gómez-Sánchez, Giselle ; Natalya V. Likhanova; Paulina Arellanes-Lozada; Janette Arriola-Morales; Noel Nava; Octavio Olivares-Xometl; Irina V. Lijanova, and Grisel Corro, *Electrochemical, Surface and 1018-steel Corrosion Product Characterization in Sulfuric Acid with New Imidazole-Derived Inhibitors*. International Journal of Electrochemical Science, 2019. **14**(9): p. 9255-9272.
 48. Ech-chihbi, Elhachmia ; Bouchra Es-Sounni; Chaimae Kerdoune; Ayoub Mouhib; Mohamed Bakhouch; Rajae Salim; Rachid Salghi; Belkheir Hammouti; Noureddine Mazoir; Maryam Chafiq; Abdelkarim Chaouiki, and Young Gun Ko, *Corrosion inhibition performance and adsorption mechanism of new synthesized symmetrical diarylidenacetone-based inhibitor on C38 steel in 15 % HCl medium: Theoretical insight and experimental validation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024. **702**: p. 135073.
 49. Kokalj, Anton *On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition*. Corrosion Science, 2023. **217**: p. 111112.
 50. Wahba, Ahmed M. and Mohamed M. I. Helal, *Synthesis, characterization and*

- application of two metal-organic frameworks (MOF) as a corrosion inhibitor for aluminium in a hydrochloric acid environment.* Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2024. **10**: p. 100805.
51. Yadav, Dileep Kumar; B. Maiti, and M. A. Quraishi, *Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution.* Corrosion Science, 2010. **52**(11): p. 3586-3598.
 52. Wang, Jing; Yefei Wang; Zhen Yang; Lei Guo; Jiang Yang; Qiuwen Yang, and Jiajia Wu, *Synthesis of a novel fused heterocyclic quaternary ammonium salt and its performance in ultra-low dosage as acidizing corrosion inhibitor.* Journal of Molecular Structure, 2024. **1303**: p. 137571.
 53. Chauhan, Dheeraj Singh. ; Mumtaz A. Quraishi; Mohammad A. Jafar Mazumder; Shaikh A. Ali; Norah A. Aljeaban, and Bader G. Alharbi, *Design and synthesis of a novel corrosion inhibitor embedded with quaternary ammonium, amide and amine motifs for protection of carbon steel in 1 M HCl.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **317**: p. 113917.
 54. El-Tabei, A. S. ; O. E. El-Azabawy; N. M. El Basiony, and M. A. Hegazy, *Newly synthesized quaternary ammonium bis-cationic surfactant utilized for mitigation of carbon steel acidic corrosion; theoretical and experimental investigations.* Journal of Molecular Structure, 2022. **1262**: p. 133063.
 55. My, Bach Thi Dieu; Dinh Tuan, and Dinh Quy Huong, *Mild steel corrosion inhibition comparison between indole-5-carboxylic acid and benzofuran-5-carboxylic acid: An integrated experimental and theoretical study.* Journal of Molecular Structure, 2024. **1296**: p. 136905.
 56. Liu, Shitao ; Jun Zhou; Guangchuan Liang; Sizhou Peng; Xidi Lyu, and Feilong Zhou, *Evaluation of corrosion inhibition efficiency of chitosan oligosaccharide-derived quaternary ammonium vanillyl aldehyde oligosaccharide derivative for CO₂ corrosion control.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024. **683**: p. 133061.
 57. Walczak, Monika S.; Perla Morales-Gil, and Robert Lindsay, *Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach?* Corrosion Science, 2019. **155**: p. 182-185.
 58. Kokalj, Anton *Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?* Corrosion Science, 2022. **196**: p. 109939.
 59. G102-89, ASTM, *Standard practice for calculation of corrosion rate and related information from electrochemical measurements.* ASTM Standards: p. 417.
 60. Shivakumar, S. S. and K. N. Mohana, *Corrosion Behavior and Adsorption Thermodynamics of Some Schiff Bases on Mild Steel Corrosion in Industrial Water Medium.* International Journal of Corrosion, 2013. **2013**: p. 1-13.
 61. Idouhli, R. ; Y. Koumya; M. Khadiri; A. Aityoub; A. Abouelfida, and A. Benyaich, *Inhibitory effect of Senecio anteuphorbium as green corrosion inhibitor for S300 steel.* International Journal of Industrial Chemistry, 2019. **10**(2): p. 133-143.
 62. Ikeuba, Alexander I. ; Omang B. John; Victoria M. Bassey; Hitler Louis;

- Augustine U. Agobi; Joseph E. Ntibi, and Fredrick C. Asogwa, *Experimental and theoretical evaluation of Aspirin as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*. Results in Chemistry, 2022. **4**: p. 100543.
63. Luo, X. ; B. Chen; J. Li; C. Zhou; M. Guo; K. Peng; H. Dai; B. Lan; W. Xiong, and Y. Liu, *Zwitterion modified chitosan as a high-performance corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*. Int J Biol Macromol, 2024. **267**(Pt 2): p. 131429.
 64. Eddahhaoui, Fatima-Zahra ; Ayoub Najem; Maha Elhawary; Maria Boudalia; Othon S. Campos; Mohamed Tabyaoui; Anton José Garcia; Abdelkbir Bellaouchou, and Hatem M. A. Amin, *Experimental and computational aspects of green corrosion inhibition for low carbon steel in HCl environment using extract of Chamaerops humilis fruit waste*. Journal of Alloys and Compounds, 2024. **977**: p. 173307.
 65. El-Sayed, A. R. ; M. M. El-Hendawy; M. S. El-Mahdy; F. S. M. Hassan, and A. E. Mohamed, *The inhibitive action of 2-mercaptobenzothiazole on the porosity of corrosion film formed on aluminum and aluminum-titanium alloys in hydrochloric acid solution*. Sci Rep, 2023. **13**(1): p. 4812.
 66. Fu, Shulei ; Shengtao Zhang; Qin Xiang; Weiya Tan; Wenpo Li; Shijin Chen, and Lei Guo, *Experimental and Theoretical Investigation of Corrosion Inhibition Effect of Multi-Active Compounds on Mild Steel in 1 M HCl*. International Journal of Electrochemical Science, 2019. **14**(7): p. 6855-6873.
 67. Likhanova, Natalya V. ; Marco A. Domínguez-Aguilar; Octavio Olivares-Xometl; Noel Nava-Entzana; Elsa Arce, and Hector Dorantes, *The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment*. Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 2088-2097.
 68. Grosvenor, A. P. ; B. A. Kobe; M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, *Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds*. Surface and Interface Analysis, 2004. **36**(12): p. 1564-1574.
 69. Zhang, Fu; Shuduan Deng; Gaofei Wei, and Xianghong Li, *Alternanthera philoxeroides extract as a corrosion inhibitor for steel in Cl₃CCOOH solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2023. **18**(3): p. 100057.
 70. Zhou, Zongyi; Xuehong Min; Shan Wan; Jinhang Liu; Bokai Liao, and Xingpeng Guo, *A novel green corrosion inhibitor extracted from waste feverfew root for carbon steel in H₂SO₄ solution*. Results in Engineering, 2023. **17**: p. 100971.
 71. Moshtaghi, Masoud; Magdalena Eškinja; Gregor Mori; Thomas Griesser; Mahdieh Safyari, and Ivan Cole, *The effect of HPAM polymer for enhanced oil recovery on corrosion behaviour of a carbon steel and interaction with the inhibitor under simulated brine conditions*. Corrosion Science, 2023. **217**: p. 111118.
 72. Du, Chunlong ; Xiaoming Wang; Yanyun Chen; Xiao Lu, and Hu Wang, *Synergistic effect between two quaternary ammonium salts and thiourea as corrosion inhibitors for X70 steels in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2024. **19**(1): p. 100443.

73. Sun, Zhongwen; Hao Wu; Gaofei Wei; Ruilin Zhang; Shuduan Deng; Ran Lei; Dake Xu, and Xianghong Li, *Adsorption and inhibition of rosin thiourea imidazole quaternary ammonium salt on steel surface in HCl solution*. Colloid and Interface Science Communications, 2024. **60**: p. 100788.