



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE PUEBLA**

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**“INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS
DERIVADOS DE AMONIO CUATERNARIO EN
SISTEMAS CORROSIVOS DE ACERO API X52 EN
MEDIO ÁCIDO”**

TESIS

Que para obtener el Título de:

Maestro en Ingeniería Química

Presenta:

José Luis López Guiot

Director de Tesis:

Dr. Octavio Olivares Xómetl

Co director de Tesis:

Dra. Paulina Arellanes Lozada

Puebla, Pue. Octubre 2023

Dedicatorias

A Dios, por permitirme vivir esta etapa de mi vida, por guiarme e iluminarme.

A mis padres, quienes son mi soporte en mi vida diaria y mi ejemplo a seguir, quienes me ayuda e inspiran a superarme de forma profesional como personal.

A mis hermanas Marianna y Hania, quienes me acompañaron en este proceso.

A mis tías Virginia y Martha, por su gran apoyo.

A Gisel y Víctor, quienes me guiaron desde el primer momento en el laboratorio y me brindaron su apoyo y compañía en este posgrado.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto

A mis directores de tesis, el Dr. Octavio Olivares Xómetl y la Dra. Paulina Arellanes Lozada, quienes me brindaron su tiempo, apoyo incondicional, orientación profesional y todos los conocimientos que me formaron.

Resumen

En el presente trabajo se evaluaron dos líquidos iónicos a diferentes concentraciones: metilsulfato de N-dimetil-N-di (cocco-aquil) amonio (LI1) y metilsulfato de trimetildodecilamonio (LI2), como inhibidores de la corrosión del acero API X52 en un medio de H_2SO_4 1 M en régimen estacionario a temperatura de 25 °C.

Para conocer el efecto de los inhibidores se realizaron pruebas electroquímicas, en donde la eficiencia de inhibición fue obtenida mediante las técnicas de polarización de Tafel, Resistencia a la polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Los resultados de las técnicas empleadas indicaron que los LIs fueron capaces de bloquear las reacciones de oxido-reducción del proceso de corrosión del acero, así como procesos de adsorción de tipo físico y químico, los cuales se ajustaron a un modelo matemático mediante las isothermas de adsorción de Langmuir.

Se analizó la superficie usando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con el LI1, siendo este el más eficiente. En ausencia de este se observó una morfología irregular causada por el daño del medio ácido en la superficie del metal, mientras que al adicionar el LI se mostró una superficie más regular y protegida. La adsorción de los LIs pudo ser influida debido a su estructura química, la naturaleza del metal y el tipo de medio agresivo, favoreciendo el bloqueo de sitios activos en el acero, formando una película protectora en la superficie y protegiendo el metal de iones agresivos del medio ácido.

Abstract

Two ammonium derivatives ionic liquids were evaluated in different concentrations: N-dimethyl-N-di (cocco aquil) ammonium methylsulfate (LI1) and trimethyldececilammonium methylsulfate (LI2) as corrosion inhibitors on API X52 steel in H₂SO₄ 1 M at stationary state and 25 °C.

The behavior of the inhibitors was determined by electrochemical techniques. Inhibition efficiency was obtained through Tafel polarization, Polarization resistance and Electrochemical impedance spectroscopy. The results of the techniques indicated that the ILs blocked both oxidation and reduction reactions. The processes were physical and chemical adsorption, corroborated by Langmuir adsorption isotherms.

Superficial Scanning electron microscope test was used with the most efficient inhibitor, it was observed a damage on the metal because of the acid media in absence of inhibitor. When the IL was added the metal showed a more regular and protected surface. ILs could be influenced due to their chemical structure, nature of metal and the type of aggressive media, which favored the blocking of active sites on the steel, forming a protective film on the surface and protecting the metal from aggressive ions in the acid media.

Contenido

<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo 1. ANTECEDENTES</i>	4
1.1 Corrosión	4
1.2 Corrosión en acero	5
1.2.1 Factores que afectan la corrosión	6
1.2.2 Corrosión en medio ácido	7
1.3 Técnicas de análisis de corrosión	9
1.3.1 Polarización potenciodinámica	9
1.3.2 Resistencia a la polarización	11
1.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica	12
1.4 Inhibidores de corrosión del acero	15
1.5 Doble capa eléctrica	16
1.6 Isotermas de adsorción	17
1.6.1 Temkin	17
1.6.2 Freundlich	18
1.6.3 Langmuir	18
1.7 IC derivados de amonio	20
<i>Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	32
2.1 Pruebas electroquímicas	33
2.2 Análisis superficial	33
<i>Capítulo 3. RESULTADOS</i>	35
3.1 Resultados Rp	35
3.2 Resultados Tafel	37
3.3 Resultados EIS	40
3.4 Eficiencias de inhibición	46
3.5 Isotermas de adsorción	48
3.6 Análisis superficial	50
<i>Conclusiones</i>	52
<i>Referencias</i>	53

Índice de figuras

Figura 1. <i>Impacto de la corrosión por sector</i>	5
Figura 2. <i>Corrosión del metal M en una solución de HCl</i>	8
Figura 3. <i>Composición de la gráfica de Tafel</i>	10
Figura 4. <i>Composición de la gráfica de Rp</i>	11
Figura 5. <i>Diagrama de Nyquist</i>	13
Figura 6. <i>Circuito eléctrico equivalente</i>	14
Figura 7. <i>Diagrama de Bode</i>	14
Figura 8. <i>Representación de doble capa eléctrica</i>	16
Figura 9. <i>Isoterma de Langmuir</i>	19
Figura 10. <i>Gráfica de resistencia a la polarización del acero API X52 en H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI1</i>	36
Figura 11. <i>Gráfica de resistencia a la polarización del acero API X52 en H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI2</i>	36
Figura 12. <i>Gráfica de Tafel para la polarización del acero API X52 en medio de H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI1</i>	38
Figura 13. <i>Gráfica de Tafel para la polarización del acero API X52 en medio de H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI2</i>	39
Figura 14. <i>Gráfico de impedancia para el acero API X52 en medio de H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI1</i>	41
Figura 15. <i>Gráfico de impedancia para el acero API X52 en medio de H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI2</i>	41
Figura 16. <i>Respuesta de impedancia del acero API X52 en H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI1: diagrama de Bode</i>	42
Figura 17. <i>Respuesta de impedancia del acero API X52 en H₂SO₄ a diferentes concentraciones de LI2: diagrama de Bode</i>	43

Figura 18. Circuitos eléctricos equivalentes que describen el proceso de corrosión en acero API X52 en H_2SO_4 en ausencia y presencia de LI1 y LI2	44
Figura 19. Variación de la eficiencia de inhibición de los LIs en acero API X52 en H_2SO_4	47
Figura 20. Isotermas de adsorción de Lagmuir para LI1 y LI2	48
Figura 21. Imágenes de SEM 1000x del acero API X52 en H_2SO_4 a) en ausencia de LIS b) 130 ppm de LI1	51

Índice de tablas

Tabla 1. Valores de EI de LIs derivados de amonio cuaternario evaluados en diferentes medios y materiales	29
Tabla 2. Estructura química de los LIs derivados de amonio cuaternario	32
Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos por RP del acero API X52 en H_2SO_4 en presencia de LI1 y LI2	37
Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP del acero API X52 en medio de H_2SO_4 en presencia de LI1	40
Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP del acero API X52 en medio de H_2SO_4 en presencia de LI2	40
Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos por EIS del acero API X52 en medio de H_2SO_4 en presencia y ausencia de LI1	45
Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos por EIS del acero API X52 en medio de H_2SO_4 en presencia y ausencia de LI2	46
Tabla 8. Parámetros de adsorción de los LIs obtenidos mediante isoterma de Langmuir ..	49

Introducción

La industria del petróleo ha destacado en la generación de energía a nivel mundial, por lo que es de vital importancia que sus equipos e infraestructura se encuentren en condiciones óptimas para asegurar procesos eficientes. Un problema importante en este sector industrial es el daño por corrosión que pueden presentar tuberías, equipos y dispositivos que son sometidos a diversas sustancias y condiciones de operación [1].

La corrosión es un factor altamente influyente en la industria que genera diversas fallas, principalmente por la debilitación de tuberías, provocando problemas de fugas y derrames. Las técnicas de limpieza ácida y decapado son procedimientos que utilizan ácidos como el sulfúrico y clorhídrico, con el fin de remover productos de corrosión formados sobre la superficie metálica, los cuales afectan la funcionalidad de los equipos y maquinaria, así mismo, estas sustancias son empleadas para procesos de acidificación de los pozos, reestableciendo la permeabilidad de la roca en las zonas cercanas del pozo petrolero y de esta forma mejorando el flujo de crudo hacia la superficie [2]. Sin embargo, a pesar de las diversas ventajas que representa el uso de ácidos concentrados, estos pueden ocasionar la pérdida de propiedades en los metales, ya que son sustancias altamente corrosivas.

Los problemas corrosivos llegan a tener afectaciones en las industrias a nivel mundial, implicando pérdidas de millones de dólares [3], por lo que existe el interés en la investigación de métodos efectivos para la protección de metales ante la corrosión. El uso de inhibidores de corrosión (IC) es un método empleado para la protección de materiales metálicos al retardar los procesos corrosivos. Los IC pueden ser compuestos inorgánicos, tales como, sales de cromatos, derivados de arsénico, fosfatos y molibdatos. Sin embargo, estos IC presentan inconvenientes con el medio ambiente, por ejemplo, los inhibidores de arsénico en condiciones ácidas pueden producir gas arsénico, el cual se considera altamente tóxico [4].

Actualmente, debido a regularizaciones y protocolos ambientales, se ha buscado que los ICs no sólo sean eficientes para disminuir los problemas corrosivos, sino que también su impacto ecológico y económico sea considerablemente inferior a los métodos tradicionales. Ante esto surge como alternativa el uso de líquidos iónicos (LI) como inhibidores de la corrosión metálica, estos compuestos presentan diversas ventajas en su implementación debido a su baja toxicidad, alta eficiencia, estabilidad térmica, bajos costos, fácil aplicación,

entre otros. Estos compuestos están constituidos por un catión orgánico y un anión inorgánico en fase líquida, haciendo posible el diseño de un amplio rango de combinaciones entre cationes y aniones. Dentro de los LIs que han sobresalido por su efectividad anticorrosiva se encuentran los derivados de amonio cuaternario, los cuales deben su efectividad principalmente a su estructura química y su mecanismo de adsorción en la superficie metálica.

El presente trabajo evalúa el efecto anticorrosivo de dos líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario: metilsulfato de N-dimetil-N-di (cocco-aquil) amonio (LI1) y metilsulfato de trimetildecilamonio (LI2), como inhibidores de la corrosión del acero API X52 en medio de H_2SO_4 1M a diferentes concentraciones, analizando su comportamiento mediante técnicas electroquímicas y de análisis superficial.

Capítulo I

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1 Corrosión

La corrosión se define como el deterioro de metales y aleaciones, causado por reacciones químicas, bioquímicas y electroquímicas entre el medio y el metal. Involucra el desplazamiento de iones metálicos desde sus zonas más activas a las menos activas lo que provoca dilución y desgaste del material[5].

La exposición a medios corrosivos causa daños a estructuras y equipos, ya que los metales atacados por la corrosión pierden su funcionalidad en las aplicaciones para las que son empleados, lo cual conlleva a pérdidas económicas debido al mantenimiento, así como situaciones de riesgo en el ámbito laboral y ambiental[3].

Los problemas corrosivos causan un impacto económico en aspectos de la infraestructura global, a pesar de que los costos por la corrosión varían dependiendo de la industria, es posible reconocer algunos elementos comunes tales como las unidades de fabricación y operación que consumen energía, materiales y mano de obra. Los impactos económicos industriales se deben a las siguientes consecuencias[6]:

- Reemplazo de equipos corroídos
- Mantenimiento preventivo
- Paro de equipos por falla de corrosión
- Contaminación de producto
- Pérdida de eficiencia
- Daños al equipo debido a la corrosión

La Figura 1 muestra los sectores a nivel mundial más afectados por la corrosión, siendo la mayor parte a causa de la industria, tal como la; industria de manufactura, petrolera, plantas químicas, minera, eléctrica, la construcción, entre otras. En segundo lugar, se encuentran los servicios como el transporte y almacenamiento (ferrocarriles, carreteras, automóviles, etc.), de alimentación e información y comunicaciones; por último, se encuentran los sectores de agricultura y silvicultura.

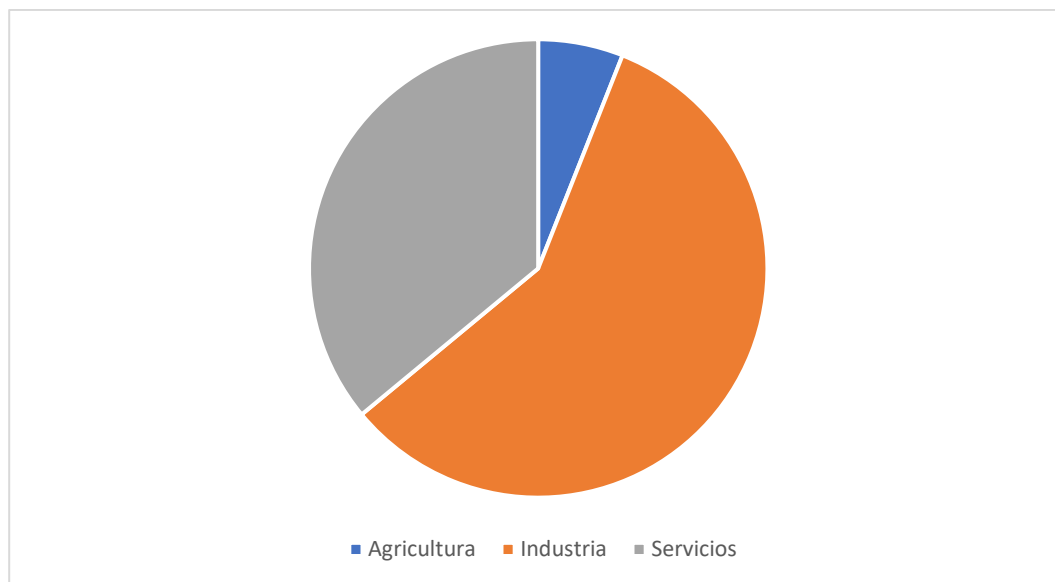


Figura 1. Impacto de la corrosión por sector. [7]

Al representar un problema económico, se estima un costo global de corrosión en aproximadamente 2.5 billones de dólares al año, representando del 1 al 5 % de su producto nacional bruto (PNB), esto sin contar costos de las consecuencias de los fallos por corrosión en seguridad y medio ambiente. A pesar de estas cifras, se ha reportado que dichos costos pueden reducirse entre 15 y 35% llevando a cabo prácticas para el control de la corrosión. Sin embargo, resulta difícil llevar un control sobre los costos indirectos, tales como costos de mantenimiento, el monitoreo o inspección y las emisiones al medio ambiente. Por ello, a pesar de existir técnicas para el control de la corrosión, surge la necesidad de implementar nuevas metodologías más económicas que ayuden a combatir dichos inconvenientes de forma eficiente[8].

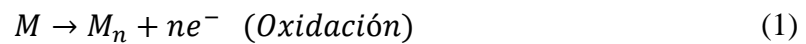
1.2 Corrosión en acero

El acero es un material metálico utilizado en diversos sectores industriales, tales como, la industria petrolera, la construcción, la ferroviaria, entre otras. Su amplia aplicación se debe a su buena elasticidad, plasticidad y alta resistencia mecánica, por ello, es empleado para la construcción de equipos, soportes, contenedores y estructuras para el manejo y transporte de sustancias. Sin embargo, esta infraestructura metálica se expone a un gran número de mecanismos de deterioro, siendo el más común la corrosión[1].

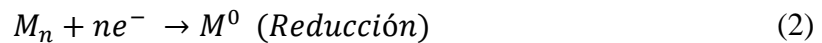
Dentro de la industria petrolera el acero API X52 es empleado para el transporte de petróleo, gas natural y agua, sin embargo, estas sustancias crean ambientes corrosivos que ocasionan desgaste de tuberías y equipos, considerándose un problema frecuente y peligroso. Por este motivo, la corrosión del acero en la industria del petróleo resulta de gran interés[9][10].

La corrosión del acero se puede llevar a cabo en un medio acuoso por un proceso electroquímico, donde se presenta una reacción de reducción y una de oxidación en la superficie del metal. Para que este proceso se lleve a cabo se requieren tres elementos: electrodos (cátodo y ánodo), una parte electrolítica y una parte eléctrica[11]. Las reacciones que ocurren en los electrodos son las siguientes:

En el ánodo



En el cátodo



Siendo M el metal empleado y e^- los electrones. En la reacción de oxidación se producen electrones que permanecen en el metal y son consumidos en la reacción de reducción. En un medio ácido, las reacciones de reducción (Ecuación 2) son:



1.2.1 Factores que afectan la corrosión

La temperatura es una variable que afecta la corrosión, con un aumento de temperatura, la resistencia a la corrosión disminuye y la densidad de corriente aumenta debido a que las velocidades de reacción están determinadas por la energía de activación, por lo que un aumento significativo de la temperatura provoca un aumento en la velocidad de corrosión[12].

La velocidad de flujo es otro factor que puede favorecer la corrosión. En flujo turbulento, aumenta la velocidad de corrosión al incrementar la turbulencia y el transporte de masa entre el medio hacia la superficie del metal. Al formarse una capa de productos corrosivos aumenta la fricción por la superficie rugosa generada, así cuanto mayor sea el flujo, mayor será la fricción generada[13]. Al igual que en flujo turbulento, un régimen laminar afecta significativamente la producción de material corrosivo, favoreciendo la formación de picaduras principalmente para Re de 2,000. En procesos en transición del flujo laminar hacia turbulento, el metal es susceptible a una corrosión por grietas debido al cambio de densidad de corriente en el caudal[14].

El fenómeno de la corrosión se desarrolla dependiendo del medio en el que está expuesto, por ejemplo, el agua de mar es considerada como uno de los medios naturales más agresivos debido a los iones cloruro que lo constituyen, provocando corrosión por picaduras principalmente. Generalmente los metales que producen óxidos anfóteros (que puede reaccionar como ácido o base) sujetos a disolución por sales, son propensos a la corrosión en soluciones básicas, la cual puede presentarse como corrosión localizada debido a la formación de picaduras y grietas[15].

1.2.2 Corrosión en medio ácido

El ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico son las principales sustancias empleadas en la industria química para remover productos corrosivos formados en superficies metálicas, en el proceso de decapado, remoción de incrustaciones y eliminación de óxido [16] ; así mismo en la industria petrolera, estas sustancias ácidas son empleadas en los pozos petroleros en procesos de acidificación con el fin de incrementar la producción de este recurso, sin embargo, estos procesos generan corrosión en las estructuras metálicas empleadas a causa de los iones presentes en el medio ácido[17].

En la Figura 2 se presenta una celda galvánica, en donde la disolución del metal activo ocurre en la zona anódica provocando la liberación de electrones, mientras que en la zona catódica se lleva a cabo la reducción del oxígeno o evolución del hidrógeno en la superficie del metal, provocando que la superficie del metal se degrade.

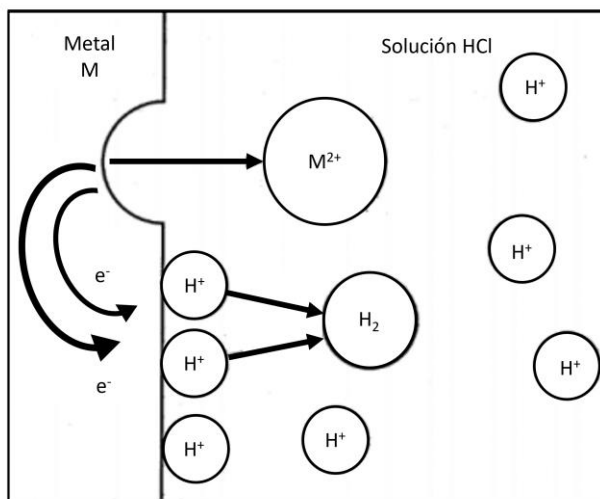
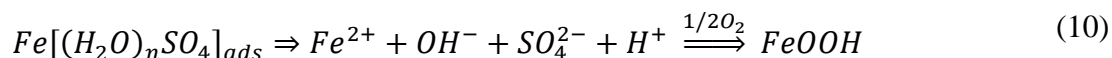
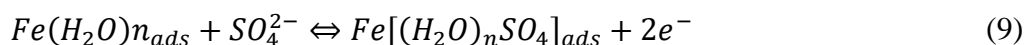
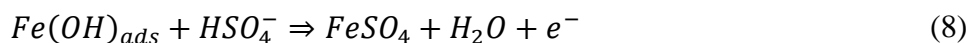
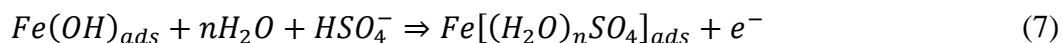
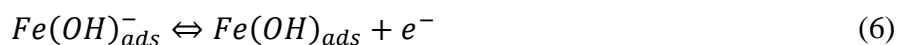
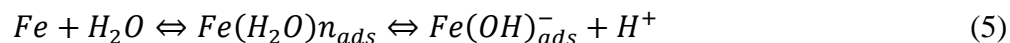
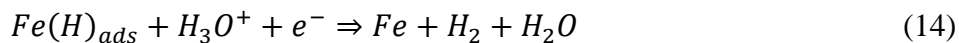
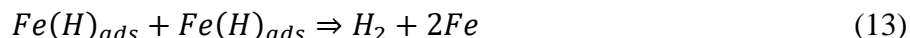
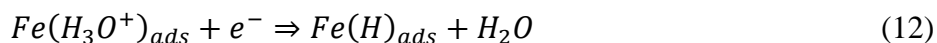


Figura 2. Corrosión del metal en una disolución de HCl. [18]

El mecanismo para la corrosión del acero en un medio de H_2SO_4 en los sitios anódicos se presenta a continuación, en donde el proceso de oxidación para el acero tiene su etapa inicial con la adsorción de moléculas de agua sobre los sitios activos de la superficie[19]:



Debido a que el $Fe(OH)_{ads}$ es inestable, puede reaccionar con bisulfatos, formando sulfatos de hierro, los cuales al sufrir oxidación por el oxígeno disuelto favorecen la formación de oxihidróxidos de hierro. Por otro lado, el proceso de adsorción que gobierna en la zona catódica está promovido principalmente por reacciones del ion hidronio y el desprendimiento de hidrógeno gaseoso como se muestra a continuación:



Mediante el uso de inhibidores en medios ácidos, se protege gran parte de la superficie metálica expuesta ocupando sitios que son electroquímicamente activos, reduciendo las reacciones anódicas y catódicas. La velocidad de corrosión disminuirá en proporción a los sitios activos bloqueados por la adsorción del inhibidor[20].

1.3 Técnicas de análisis de corrosión

1.3.1 Polarización potenciodinámica

La técnica de polarización potenciodinámica es una prueba empleada para la determinación de la densidad de corrosión de un sistema electroquímico, donde se aplica un potencial en un intervalo de -250 mV a +250 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr})[21]. Se analizan curvas de polarización y pendientes de Tafel para la obtención de parámetros cinéticos como las constantes de Stern-Geary junto con la velocidad de corrosión. La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se determina mediante la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c / 2.303(\beta_a + \beta_c)}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

La ecuación de Stern-Geary establece la relación entre la i_{corr} con la resistencia a la polarización (R_p). Donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente y la constante B para obtener una proporcionalidad en la igualdad. Esta ecuación representa una relación en el comportamiento de las pendientes de Tafel en un sistema electroquímico. Para la obtención de la velocidad de corrosión es necesario dividir la i_{corr} entre el área afectada[22].

$$i_{corr} = I_{corr}/\text{Área} \quad (9)$$

Siendo la ecuación de la velocidad de corrosión:

$$v_{corr} = (0.13 * i_{corr}(p. eq))/\rho \quad (10)$$

Donde v_{corr} es la velocidad de corrosión medida en mm/año; p. eq es el peso equivalente en gramos; i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y ρ es la densidad del material en g/cm^2 [23].

La Figura 3 muestra una gráfica de Tafel, donde se grafica el potencial vs la densidad de corriente. La dirección más positiva del potencial del electrodo de trabajo (E) corresponde a la zona anódica de la curva de polarización, en donde son llevados a cabo los procesos de oxidación, esta zona también es conocida como noble, debido a que los potenciales de corrosión de los metales más nobles son más positivos que los metales base no pasivos. Por otro lado, la zona catódica se encuentra en la dirección más negativa y está relacionada con los procesos de reducción, también es llamada dirección activa, teniendo los potenciales de corrosión de metales activos. De igual manera se observan las pendientes de Tafel β_c y β_a , las cuales están definidas por unidades de volts por década, donde la década es el orden de magnitud de la densidad de corriente[24].

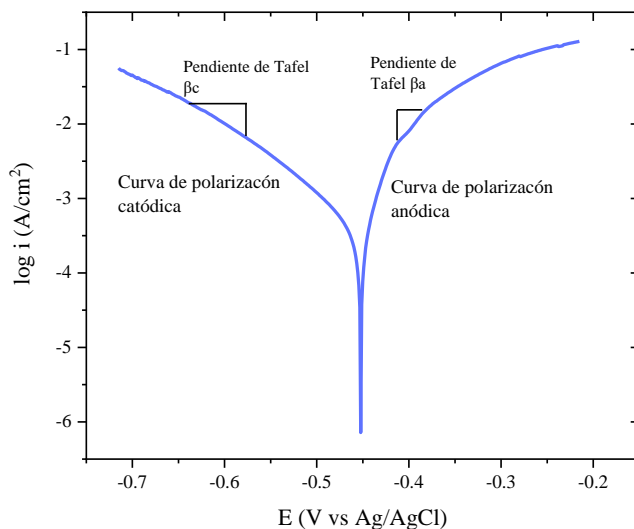


Figura 3. Composición de la gráfica de Tafel

1.3.2 Resistencia a la polarización

Esta técnica es empleada para medir la velocidad de corrosión uniforme mediante la R_p , la cual se define como la oposición de un metal a la oxidación al aplicarse un potencial de corriente. En la técnica de R_p se grafica el potencial aplicado y la corriente medida; es realizada en bajos intervalos de potencial respecto al E_{corr} , aplicados a una muestra metálica, dichos intervalos inician en -20 mV y terminan en +20 mV, por lo cual se considera como una prueba no destructiva[21].

La pendiente de una curva de polarización lineal se denota como el cambio del potencial dividido por el cambio en la densidad de corriente. Dicha pendiente es llamada resistencia a la polarización[25]:

$$\text{Pendiente} = R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (11)$$

La pendiente de esta ecuación es medida en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la densidad de corriente está dada por i .

En la Figura 4 se muestra la gráfica de R_p , donde la pendiente de la curva está relacionada con el valor de R_p , este valor puede definir la habilidad relativa de un material para resistir a la corrosión. Siendo que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, por lo tanto, materiales con valores de R_p más altos presentan una mayor resistencia a la corrosión.

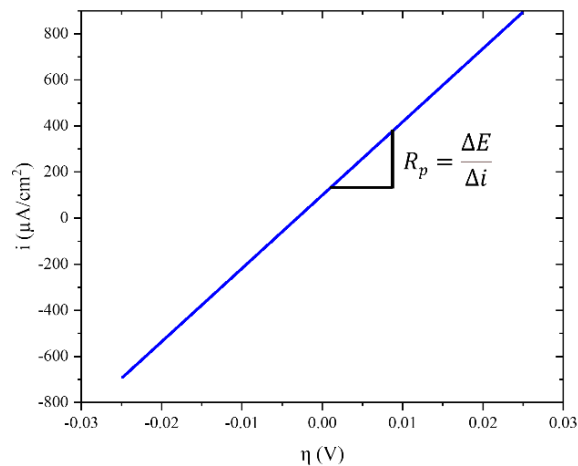


Figura 4. Composición de la gráfica de R_p

1.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La impedancia es definida como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida, siendo esta técnica la aplicación de una perturbación senoidal del potencial eléctrico de frecuencia al metal en cuestión. En los sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado a los materiales estudiados debido a la estructura física del material, los procesos electroquímicos involucrados, o ambos. Por lo tanto, al hacer mediciones de impedancia y representar los resultados en ejes de acuerdo con los datos obtenidos, es posible relacionar dichos datos con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. Mediante mediciones de desfase y amplitud de respuesta se obtiene la impedancia de transferencia electroquímica (Z^*):

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (12)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 la intensidad, ω la frecuencia y ϕ el desfase, por lo que la impedancia puede expresarse en función de Z_0 y un desfase ϕ . Dado que la impedancia es un número complejo es posible representarla mediante coordenadas polares y cartesianas. La conductancia (G) se puede calcular de la parte real Z' , mientras que la capacitancia (C) de la parte imaginaria Z'' [26]. La relación entre la forma polar y cartesiana se puede observar mediante las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (13)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (214)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (15)$$

La admitancia se define como la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema al superponer la perturbación senoidal al potencial aplicado en modo potenciostático, por otro lado, la impedancia representa la función de transferencia cuando la perturbación senoidal supere la intensidad aplicada en modo galvanostático.

La primera forma de representar la impedancia es mediante un diagrama de Nyquist como se muestra en la Figura 5. Este diagrama está compuesto por una parte real (Z') y una parte imaginaria (Z''). Cada punto del diagrama representa el valor de impedancia a una frecuencia, en la parte derecha del diagrama se encuentran los datos de bajas frecuencias, mientras que en el lado izquierdo las frecuencias altas[27].

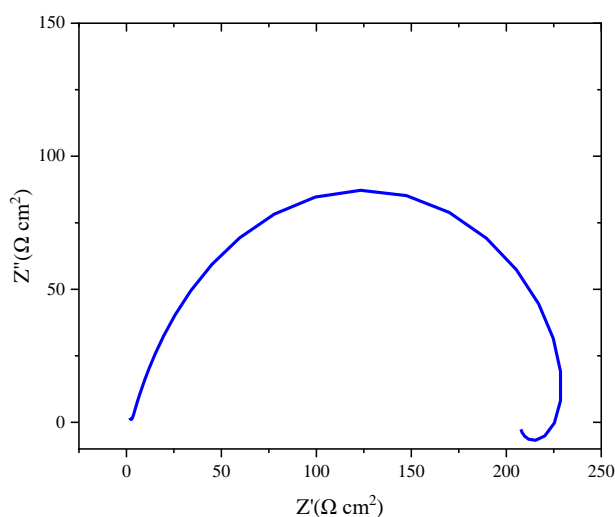


Figura 5. Diagrama de Nyquist

La interpretación del espectro de impedancia se realiza mediante un modelo eléctrico apropiado que ajuste con los datos experimentales, con ello se obtiene información relacionada con la resistencia a la disolución, la resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa eléctrica[26]. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos de bajas frecuencias proporcionan información de la cinética de la reacción. El tipo de modelo implementado comúnmente es un circuito eléctrico que brinda una respuesta equivalente a los datos experimentales.

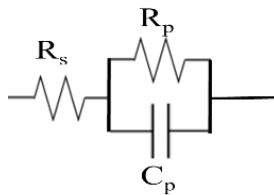


Figura 6. Circuito eléctrico equivalente

Siendo R_s la resistencia a la solución, R_p la resistencia a la transferencia de carga y C_p representa la capacitancia de la doble capa que se relaciona con las interacciones en la interfase metal-solución.

La impedancia también puede ser representada con un diagrama de Bode como se muestra en la Figura 7, donde se grafica el módulo de impedancia ($\log |Z|$) y desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$) [28].

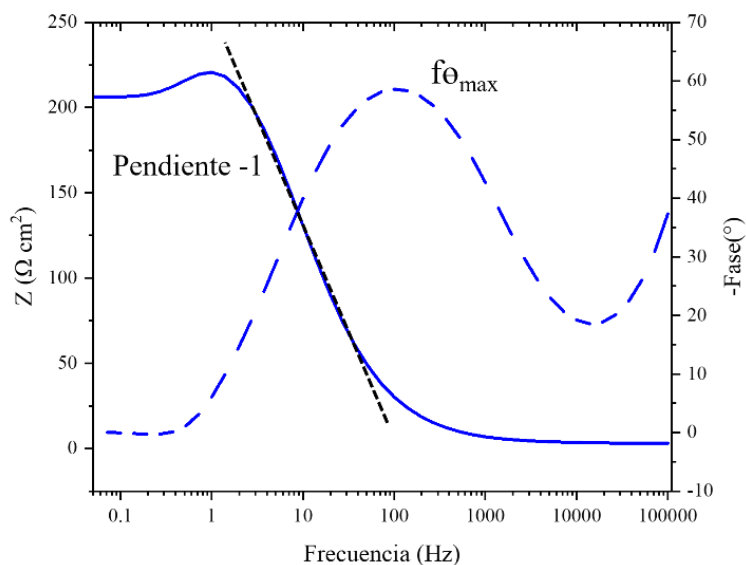


Figura 7. Diagrama de Bode

Mediante estos diagramas se detectan las regiones dominadas por los elementos capacitivos en donde la pendiente tiene un valor de -1. De igual forma mediante el desfase y el $\log f$ se determina el punto máximo de $f_{\theta_{max}}$, siendo la frecuencia en donde el desfase y los elementos resistivos y capacitivos son máximos.

1.4 Inhibidores de corrosión del acero

Actualmente el uso de inhibidores de corrosión (IC) es la técnica más empleada en la industria para proteger de forma eficiente los metales. Estos son sustancias que se adicionan al medio corrosivo en concentraciones bajas, en un rango de 1 a 100 partes por millón (ppm) y reducen la disolución del metal. La aplicación adecuada de IC como método de control es una ventaja económica comparada con el uso de aleaciones costosas. De acuerdo con los mecanismos de acción, los IC pueden clasificarse en anódicos, pasivación catódica, neutralizante y activo, fase vapor y formadores de película[29]. Existen compuestos como fenoles y naftoles sustituidos, tiourea y quinalizarina que han demostrado ser inhibidores eficientes en soluciones básicas, ya que son capaces de aumentar la estabilidad del pH de las capas de óxidos anfóteros e hidróxidos, disminuyendo la velocidad de difusión del medio hacia la superficie metálica. El mecanismo de inhibición de estos compuestos en metal se relaciona con: i) la estabilización de la capa de óxido pasivante al disminuir la velocidad de disolución, ii) la re-pasivación de la superficie metálica promoviendo la reformación de la película de óxidos, iii) reformación de la capa de óxidos debido a la formación de compuestos insolubles, iv) adsorción competitiva entre los iones del inhibidor y los iones agresivos del medio[30].

Los IC formadores de película actúan mediante la adsorción en la superficie del metal formando una capa protectora que bloquea las reacciones anódicas y/o catódicas, minimizando la reducción de especies oxidantes, para formar una capa impermeable o bien, formar una capa hidrófoba que impide que los agentes agresivos en el medio tengan contacto con el metal. El efecto inhibidor de estos compuestos se relaciona con la presencia de grupos funcionales, aromaticidad, efecto estérico, electrones donantes[31]. Algunos ICs están compuestos por una parte polar y un extremo hidrofóbico, actuando sobre la superficie del metal, proporcionando una película protectora entre el metal y el medio expuesto[32]. Estos IC pueden clasificarse en anódico, catódico o mixto. Los inhibidores anódicos forman películas pasivantes de óxidos, hidróxidos o sales en los sitios anódicos, por otro lado, los inhibidores catódicos forman una capa protectora en los sitios catódicos para evitar el paso de oxígeno en soluciones alcalinas o H^+ en condiciones ácidas[33].

Debido a las características de los IC, estos se pueden presentar mediante diferentes fenómenos de adsorción tales como la fisisorción, la quimisorción o una combinación de

ambas. La fisisorción también puede generarse como resultado de la interacción electrostática entre los cloruros adsorbidos en la superficie del metal y las moléculas inhibitoras protonadas, al ser exotérmica la fisisorción es inestable en altas temperaturas[34][35]. Por otro lado, en la quimisorción se da una transferencia de electrones entre el IC y la superficie del metal, con lo cual se forma un tipo de enlace coordinado como resultado de la interacción entre el orbital d del adsorbente metálico y los pares de electrones no compartidos del adsorbato inhibitor, reduciendo las velocidades de reacción anódica y/o catódica[33].

1.5 Doble capa eléctrica

La adición de un inhibidor en un sistema electrolítico produce la adsorción de las moléculas de inhibidor en la interfaz metal-solución, la cual es acompañada por una carga respecto a la diferencia de potenciales. La interfaz metal-electrolito puede describirse con la teoría de la doble capa eléctrica (Figura 8). En la primera sección (Región A) se encuentra la superficie metálica la cual contiene un exceso o deficiencia de electrones libres. La siguiente sección (Región B) es formada en el lado de la solución, principalmente por iones adsorbidos. Los aniones pierden sus moléculas de agua coordinadas y son desplazados de la superficie del metal hacia la Región C, en donde las cargas son balanceadas por iones hidratados.

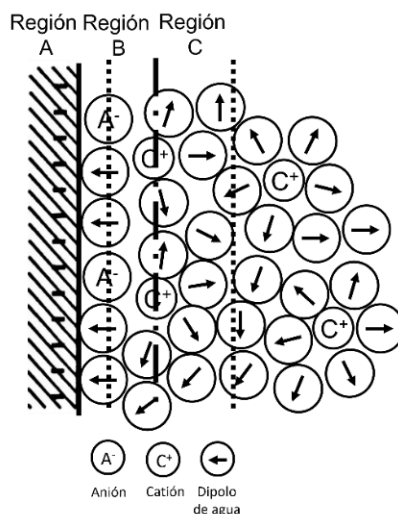


Figura 8. Representación de doble capa eléctrica. [30]

Los iones que forman la doble capa eléctrica no solo se distribuyen por su cinética o su campo eléctrico superficial, sino también debido a las interacciones entre los iones y la interfaz (Región B). Cuando un inhibidor es agregado, la composición y estructura de la doble capa eléctrica cambia, al ser representadas las Regiones B y C como placas paralelas de un capacitor, las mediciones de capacitancia pueden ser empleadas para monitorear la adsorción del inhibidor. Esta adsorción ocurre cuando la interacción entre el inhibidor y el metal es más favorable que la interacción entre el metal y las moléculas de agua[30].

Las propiedades dieléctricas del solvente también son afectadas con la adsorción de un inhibidor, ya que, en la doble capa eléctrica los dipolos de las moléculas de agua están orientadas, provocando una disminución en la constante dieléctrica.

1.6 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción definen la capacidad de adsorción de los IC en una disolución, ya que estas relacionan la dependencia de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio a una temperatura constante[36]. Se puede obtener información básica acerca de la interacción entre algún inhibidor y la superficie metálica mediante el uso de las isotermas de adsorción, para obtenerlas se requiere el grado de superficie cubierto (θ), a diferentes concentraciones del inhibidor[37]. El equilibrio de adsorción ha sido representado mediante diferentes modelos matemáticos de isotermas, relacionando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la fase solvente, dentro de los más comunes encontramos: Temkin, Freundlich y Langmuir.

1.6.1 Temkin

El modelo de Temkin supone que la adsorción es un proceso de múltiples capas en donde se ignoran los valores extremadamente altos y bajos del adsorbato en fase líquida[38]. Este modelo se describe mediante la siguiente ecuación:

$$e^{f\theta} = K_{ads}C \quad (16)$$

Siendo f el parámetro de interacción del inhibidor, C la concentración y K_{ads} la constante de adsorción.

1.6.2 Freundlich

El modelo de Freundlich es usado para representar los fenómenos de adsorción no lineal, así como para representar la adsorción multicapa en superficies heterogéneas, siendo uno de los modelos de isoterma más utilizados dado por la siguiente ecuación [39]:

$$\left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] e^{f\theta} = K_{ads} C \quad (17)$$

1.6.3 Langmuir

Por otra parte, el modelo de Langmuir ha sido empleado para representar algunos de los procesos de adsorción, de acuerdo con la isoterma de Langmuir, θ está relacionada con la concentración del inhibidor mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (18)$$

Siendo K_{ads} la constante del inhibidor en el proceso de adsorción y que es representada como la pendiente cuando se grafica C/θ vs C , tal como se muestra en la Figura 9. Se observa una línea recta que se ajusta con los datos experimentales, así como un coeficiente de correlación considerablemente alto (superior a 0.9). El modelo para esta isoterma asume que las moléculas adsorbidas ocupan solo un sitio en la superficie generando una adsorción homogénea, a su vez, excluye la interacción entre las especies adsorbidas[40].

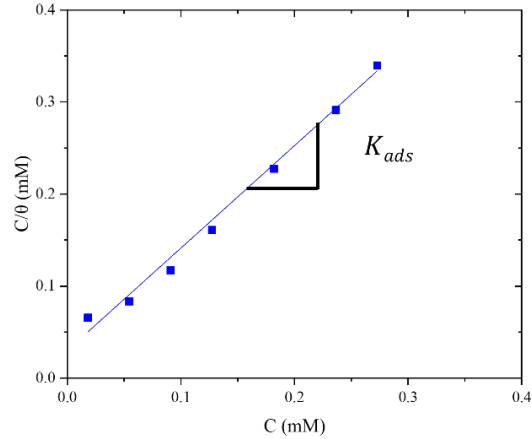


Figura 9. Isoterma de Langmuir

Mediante los valores de K_{ads} , se obtienen los valores de energía libre de adsorción (ΔG°_{ads}) mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (19)$$

El signo negativo de ΔG°_{ads} indica que el inhibidor se adsorbe espontáneamente en la superficie metálica. Los valores de la energía libre de -20 kJ mol^{-1} o menos negativos son relacionados con una interacción electrostática entre el inhibidor y la superficie metálica (fisisorción), mientras que valores de -40 kJ mol^{-1} o más negativos indican una transferencia de carga de las especies involucradas hacia la superficie del metal formando enlaces coordinados (quimisorción)[41].

La fisisorción se caracteriza por poseer fuerzas electrostáticas débiles, en donde las especies inhibitoras adsorbidas en el metal pueden ser desorbidas fácilmente, una característica principal de la adsorción electrostática es que los iones involucrados no están en contacto con la superficie metálica debido a una capa de moléculas de agua en la interfaz metal-solución. Este proceso de adsorción tiene una baja energía de activación y es independiente de la temperatura[30].

Por otro lado, en la quimisorción hay un contacto entre las especies adsorbidas y el metal, por lo que existen enlaces coordinados en la transferencia de iones en el proceso. Este proceso es más lento que la fisisorción, y tiene una energía de activación más alta, así como

una mejor eficiencia de inhibición a altas temperaturas[42]. La naturaleza del metal y del inhibidor afectan los enlaces formados, ya que la transferencia de electrones del inhibidor al metal se facilita cuando la molécula del compuesto tiene un par de electrones no compartidos en el grupo funcional. La presencia de múltiples enlaces o anillos aromáticos en las moléculas del inhibidor facilitan la transferencia de electrones en la interfaz metal-solución[43].

1.7 IC derivados de amonio

En medios ácidos puede producirse corrosión general y por entrada de hidrógeno hacia la superficie metálica, principalmente en soluciones de gas amargo[44]. Generalmente se emplean IC para combatir este problema, compuestos orgánicos formados por átomos de oxígeno, nitrógeno, sulfuro, entre otros. Una categoría de los IC son las sales de amonio cuaternario, imidazolinas, aldehídos y sulfóxidos, capaces de reducir la entrada de hidrógeno, siendo rentables para su aplicación en diversas industrias[45].

Debido al gran interés y al potencial de investigación de los IC, Fei *et al.*, (2014) evaluaron un IC de sal de amonio cuaternario de imidazolina (IQS) en un refuerzo de acero en una solución de NaCl al 3.5 % mediante mediciones electroquímicas y análisis de superficie. Se determinó que el efecto de inhibición de corrosión del IQS está relacionado con sus propiedades de adsorción, las cuales establecieron interacciones coordinadas entre los pares de electrones no compartidos en la molécula y el recubrimiento formado, creando una capa monomolecular que evita ataques de sustancias agresivas hacia el recubrimiento, mejorando la resistencia a la polarización y reduciendo la densidad de corriente de corrosión significativamente. La estructura molecular del IQS favoreció la capacidad de unión y estabilidad de adsorción en la superficie del recubrimiento proporcionando un efecto anticorrosivo considerable y obteniendo eficiencias del 97 % [46].

Zhang *et al.*, (2015) evaluaron el efecto de las sales de amonio biscuaternario a base de imidazolina (DBA) en combinación con tiourea (TU) en la corrosión de acero Q235 en un medio de agua saturada con CO₂ a altas temperaturas. Se realizaron mediciones de pérdida de peso, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica y observación morfológica de la superficie. Las mediciones de pérdida de peso mostraron que la DBA tuvo una inhibición deficiente a altas temperaturas, mientras que la TU tuvo un menor efecto

inhibidor, sin embargo, la combinación de DBA y TU generó resultados interesantes, ya que no solo compensó las deficiencias individuales, sino que fue capaz de reducir de forma significativa los efectos corrosivos. El DBA-TU actuó como inhibidor de tipo mixto, y a pesar de que la eficiencia de inhibición se redujo lentamente con el tiempo de inmersión, su comportamiento fue estable gracias a la formación rápida y eficiente de la capa protectora en el acero a altas temperaturas[47].

Minlan *et al.*, (2019) estudiaron el efecto de la cadena alquílica de tensoactivos catiónicos de amonio cuaternario: el cloruro de dodeciltrimetilamonio (DTAC), cloruro de tetradecilmetilamonio (TITAC), cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) y cloruro de octadeciltrimetilamonio (OTAC). Este trabajo se realizó en HCl al 5 % en acero A₃, analizando diferentes condiciones, tales como la concentración de IC, temperatura y acidez. Estos compuestos mostraron una alta inhibición de la corrosión, la cual dependió del tamaño de la cadena alquílica, ya que entre más larga es la cadena, mayor era el peso molecular y menor es la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie del metal, por lo tanto, la eficiencia de inhibición resulta más débil. A temperaturas bajas (303 K) los compuestos estudiados obtuvieron eficiencias similares (70 %), mientras que a temperaturas altas (343 K) las eficiencias variaron, siendo la mayor para DTCA (93.31 %). Así mismo, los resultados experimentales obtenidos muestran que la adsorción de los ICs en la superficie metálica obedece el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir[48].

En el mismo año, Lio *et al.*, (2019) evaluaron la sal de amonio cuaternario de hexametilentetramina (HQAS) como inhibidor de corrosión en un medio de HCl 30 % en acero QT800-2. Los resultados de las pruebas electroquímicas mostraron una eficiencia de inhibición de HQAS proporcional a su concentración, presentando un valor máximo de 92.95 % debido al efecto hidrofóbico de las cadenas de carbono. A esta concentración se observó un equilibrio de adsorción en la superficie del metal. Además, el incremento de la temperatura provocó una disminución de la eficiencia de corrosión, debido a la desorción física del IC de la superficie del metal. Mediante análisis de Tafel se observó que el HQAS se comportó como un inhibidor mixto el cual limita principalmente las reacciones electroquímicas del ánodo, formando una película protectora estable capaz de inhibir la superficie metálica[49].

Liu *et al.*, (2022) llevaron a cabo estudios de la sal de SiO₂-octadecilbisimidazolina de amonio cuaternario para el efecto corrosivo del acero N80 en HCl a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron que cuando la temperatura es constante, la velocidad de corrosión disminuye a medida que la concentración de la sal aumenta, esto gracias a que el inhibidor se adhirió a la superficie, formando una capa protectora para inhibir la corrosión del ácido. Así mismo se realizaron pruebas a una concentración constante del compuesto, en donde se observó que la velocidad de corrosión aumentó a medida que la temperatura aumentaba, pudiéndose atribuir al movimiento térmico de las moléculas del ácido. De acuerdo con la estructura del inhibidor, este posee una larga cadena de carbono, la cual provee al compuesto de hidrofobicidad en sus moléculas y mejora la densidad de la película sobre la superficie metálica, de igual manera provee una buena estabilidad térmica, haciendo al compuesto apto para manejo de altas temperaturas de hasta 180 °C[50].

Yoganand *et al.*, (2022) evaluaron la sal de bromuro de 1,4-bis (dimetildecilo) etileno diamonio como inhibidor de la corrosión en un medio de HCl 1 M para el acero dulce. Mediante los resultados es posible considerar una disminución en la velocidad de corrosión a medida que la concentración del inhibidor aumentaba, asumiendo el efecto de bloqueo en los sitios activos de la superficie metálica, teniendo mejores resultados a una concentración de 500 ppm. Así mismo analizaron como la temperatura influía sobre la velocidad de corrosión en un rango de 25 a 45 °C. Al variar la temperatura junto con la concentración del compuesto observaron que la eficiencia de corrosión incrementaba con la temperatura, teniendo la eficiencia más alta a 35 °C, sin embargo, para una concentración de 500 ppm, la eficiencia incrementó ligeramente a una temperatura de 45 °C, obteniendo un 77 %. La eficiencia en la adsorción del inhibidor puede deberse a la presencia tanto del ion Br⁻ como al ion de amonio cuaternario[51].

Zhang *et al.*, (2023) llevaron a cabo el estudio de un LI derivado de amonio cuaternario y uno de benciloquinolinio, en un medio de ácido láctico para el acero N80. Mediante pruebas de pérdida de peso se determinó que el compuesto de amonio obtuvo resultados superiores, con una eficiencia de inhibición de 99.38 % a una temperatura de 90 °C. A pesar de poseer estructuras similares, la diferencia entre estos compuestos puede radicar en las fracciones heterocíclicas, ya que, al poseer heteroátomos de N y S, se fortalece aún más la adsorción de moléculas inhibitoras en la superficie del metal por parte del LI de amonio, esto pudiéndose

comprobar mediante la isoterma de adsorción de Langmuir, en donde este compuesto tiene una mayor constante de adsorción, lo que indica una mejor adsorción en el metal. En las pruebas de EIS, se corrobora la adsorción del LI al aumentar los valores de R_{ct} y R_p , mostrando que el inhibidor se adsorbió para dificultar los procesos de transferencia de carga[52].

Los IC orgánicos son ampliamente utilizados en la industria en diferentes medios agresivos, sin embargo, algunos son altamente volátiles, no biodegradables y, por lo tanto, contaminantes para el medio ambiente[53]. Ante las regulaciones y protocolos ambientales, se ha fomentado el estudio de IC menos agresivos con el medio, tal es el caso de los LIs[54].

Los LIs son compuestos que tienen dentro de su estructura molecular un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, estos poseen propiedades de compuestos anfífilos o surfactantes, obteniendo una alta solubilidad en electrolitos polares (H_2O , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$, etc.)[55]. Debido a sus propiedades, los LIs son ampliamente usados en síntesis orgánica, biocatálisis, disolución, reacciones electroquímicas, así como inhibidores de corrosión para metales y aleaciones en diferentes medios. El funcionamiento de los LIs como IC se basa en su capacidad de bloquear los sitios anódicos y catódicos de la superficie metálica, reduciendo la velocidad de las reacciones de oxidación anódica y reducción catiónica[56].

Niu *et al.*, (2005) realizaron un estudio sobre la inhibición de corrosión de acero en un medio de H_2SO_4 al 0.5 M con haluros de amonio cuaternario de alquilo. Se elaboraron pruebas de polarización potenciodinámica, así como mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados muestran una relación entre la inhibición de los haluros y la adsorción de estos con la superficie metálica y su cobertura en la interfase metal-medio corrosivo, esto debido a la estructura de los grupos alquilo y a los haluros de los IC empleados. Se obtuvo una relación directamente proporcional entre la eficiencia de inhibición con la concentración de los compuestos, siendo el yoduro de tetrabutilamonio el que presenta los mejores resultados con un 76 % de eficiencia, por lo que, la sinergia entre los cationes de amonio cuaternario y los aniones de haluro resultaron ser eficientes y de interés para la investigación[4].

Hegazy *et al.*, (2014) estudiaron tres compuestos de amonio cuaternario en un medio de HCl 1 M, analizando la corrosión en acero API X65 mediante pruebas de impedancia electroquímica, polarización por Tafel y pérdida de peso. Se determinó que los compuestos actuaron como inhibidores de tipo mixto, bloqueando los sitios activos en la superficie metálica; así mismo, los resultados indicaron un incremento en la inhibición de la corrosión con el aumento de la concentración de los compuestos y disminución de la temperatura. La eficiencia obtenida en los compuestos se atribuye a la estructura de los tensoactivos dicuaternarios sintetizados, donde el compuesto con mayor densidad electrónica y anillo benceno mostró mejores resultados. Además, los autores concluyen que la posición de la cadena alifática respecto a la superficie del acero mejora su adsorción[57].

Atta *et al.* (2015) llevaron a cabo un análisis con LIs derivados de amonio cuaternario, tosilato de octadecil amonio (ODA-TS) y tosilato de oleilamonio (OA-TS), en una solución de ácido clorhídrico 1 M. Ambos compuestos actuaron como inhibidores de tipo mixto bloqueando los sitios catódicos y anódicos en la superficie metálica y desplaza moléculas de agua y otras especies corrosivas, formando así una película protectora. De igual manera se realizaron mediciones de la actividad superficial de los LIs mediante conductancia, tensión superficial y ángulo de contacto, con esto se determinó que la presencia de un doble enlace en la estructura química del OA-TS modificó su actividad superficial. Los análisis de SEM/EDS indicaron que los LIs empleados fueron capaces de formar una película sobre la superficie del acero, la cual retarda el efecto corrosivo. Los resultados de EIS mostraron un aumento de la resistencia a la transferencia de carga al aumentar la concentración del inhibidor, es decir, un aumento en la resistencia a la transferencia de electrones, llegando a obtener hasta un 98 % de eficiencia de inhibición al adicionar 150 ppm de los líquidos iónicos al medio corrosivo[58].

Posteriormente Arellanes-Lozada *et al.*, (2018) evaluaron las propiedades de inhibición de corrosión de dos LI derivados de amonio cuaternario en acero API X52 en un medio de HCL 1M mediante pruebas electroquímicas. Se mostró que los compuestos actúan como IC de tipo mixto y su eficiencia depende de la temperatura, el tiempo de inmersión y la concentración, así mismo, se observó que los procesos de adsorción involucraban fuertes interacciones electrostáticas entre el metal, los iones cloruro, los aniones sulfato de metilo y los cationes de amonio cuaternario en los LIs. La presencia de cadenas alifáticas de gran

longitud en los cationes de los IC les proporcionó propiedades hidrofóbicas, favoreciendo su adsorción y retardando la transferencia de iones Cl^- y H^+ a la superficie metálica. Además, ambos inhibidores tuvieron resultados favorables a $40^\circ C$, debido a la presencia de aniones metilsulfato que, al poseer un bajo carácter nucleofílico, les otorga una mayor estabilidad térmica[59].

Olivares-Xometl *et al.*, (2019) analizaron tres LIs derivados de amonio cuaternario con el fin de estudiar el efecto de la cadena alquílica del anión carboxilato en la inhibición de la corrosión del acero API X52 en un medio de H_2SO_4 1M. Los resultados de pérdida de peso mostraron que los LIs obtuvieron una mejor eficiencia a una concentración de 100 ppm, en un rango de 67 a 80%. La capacidad de adsorción y reordenamiento sobre la superficie metálica de cada compuesto empleado permitió el desplazamiento de iones agresivos (H_3O^+/H^+ y SO_4^{2-}), reduciendo la cinética de las reacciones redox en los sitios activos, disminuyendo así la corrosión en el metal. Los resultados electroquímicos mostraron que los LIs actúan como IC de tipo mixto con preferencia a la rama catódica, además, se mostró un efecto hidrofílico de la cadena alquílica sobre el medio corrosivo propiciando un efecto de inhibición de la corrosión. El incremento en la concentración de los LIs modificó la respuesta de R_p , como resultado de la adsorción de moléculas de los IC y el incremento de la resistencia a la transferencia de carga en la interfase metal-solución[60].

En 2019 Likhanova *et al.*, evaluaron dos líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario como IC del acero API X60 en un medio ácido de H_2SO_4 1 M: adipato de N-etil-N, N, N-trihexilamonio (CPA_6) y sulfato de etilo de N-etil-N, N, N-trioctilamonio (ESA_8). Se mostró por polarización potenciodinámica un comportamiento típico de Tafel de las ramas catódicas, sin embargo, para las ramas anódicas los cambios en presencia de ICs fueron mínimos, debido a las impurezas de la matriz del acero, así como la posible desorción del inhibidor o productos de corrosión de baja solubilidad de sulfatos de hierro y oxihidróxidos. A pesar de esto, los LIs fueron capaces de bloquear los sitios activos en la superficie metálica reduciendo la velocidad de corrosión, alcanzando eficiencias de 83% para ESA_8 y 70% con CPA_6 . Se concluyó que el anión sulfato de etilo presentó mejores propiedades de inhibición que el anión que adipato[61].

Kannan *et al.*, (2020) sintetizaron tetracloroaluminato de benciltributilamonio con el fin de estudiar su efecto de inhibidor de la corrosión del acero al carbono en HCl 2M.

Mediante los análisis de impedancia se demostró que el LI es capaz de retardar considerablemente el proceso de corrosión en la interfase metal-solución sin alterar el mecanismo de corrosión. Afirmaron que la carga superficial positiva del acero permitió la atracción de iones Cl^- y aniones del inhibidor a través de un proceso de fisorción, aunado a quimisorción de los cationes mediante donación de electrones π al orbital d vacante. Los resultados de SEM confirmaron el carácter inhibidor del LI, el cual obtuvo una eficiencia del 97% a una concentración de 400 ppm. Concluyen que el amonio $[BTBA]^+$ del LI se adsorbe en la superficie metálica a través del $[AlCl_4]^-$, que sirve de puente entre la superficie metálica cargada y el inhibidor[62].

Nesane *et al.*, (2020) llevaron a cabo un estudio con 4-metilbencenosulfonato de 1-(benciloxi)-1-oxopropan-2-aminio (BOPAMS) y 4-metilbencenosulfonato de 4-(benciloxi)-4-oxobutan-1-aminio (BOBAM) para ser evaluados como IC del aluminio en HCl 1 M. Ambos compuestos obedecen la isoterma de adsorción de Langmuir, obteniendo una eficiencia de 97.57 y 97.48 % para BOPAMS y BOBAMS, respectivamente. Los estudios de polarización revelaron que ambos LIs actúan en reacciones tanto de oxidación como de reducción en aluminio, debiendo su eficiencia de inhibición a la transferencia de carga. A pesar de que el incremento de la temperatura redujera la inhibición de los compuestos, el aumento en la resistencia a la polarización aumentó con el incremento de la concentración de los LIs, sugiriendo una adsorción en la superficie metálica que aumenta debido a la disponibilidad de las moléculas de los inhibidores al aumentar su concentración[63].

Likhanova *et al.*, (2020) evaluaron tres LIs derivados de trietilmetil amonio como inhibidores de corrosión en acero API X52 en un medio de 0.5M H_2SO_4 bajo régimen estacionario y turbulento. Los resultados mostraron que los valores de R_p aumentaron con la concentración de IC, obteniendo los valores más altos a 100 ppm, indicando que el proceso de inhibición ocurre a través de dos fenómenos que se relacionan entre sí y los sitios activos del metal, por lo que, en un ambiente de flujo turbulento el esfuerzo cortante en la superficie del acero reduce la acumulación de productos de corrosión, sumado a la aplicación de los IC. La mejor eficiencia de inhibición en régimen de $N_{RE}=4500$ fue de 78 %. A partir de los resultados se estableció que la adsorción de los LIs ocurre en sitios anódicos, reduciendo la concentración de iones HSO_4^- y SO_4^{2-} en las zonas activas del acero, aunado a un bloqueo en sitios anódicos, sin embargo, debido a la naturaleza catiónica de los compuestos, se

identificaron sitios activos no inhibidos. La estructura química del anión de los LIs jugó un papel importante en el desempeño de estos, donde su efecto inhibitor se atribuyó a su adsorción a la superficie metálica, presentando una relación directamente proporcional entre la concentración y la eficiencia de inhibición en un régimen estacionario y turbulento[19].

Kannam *et al.*, (2021) llevaron a cabo el estudio de tetracloroaluminato de feniltrimetilamonio como IC de acero al carbón en HCl 1 N. Mediante análisis de pérdida de peso se determinó que la mayor eficiencia de 96 % fue a la concentración de 1.3 mM, sin embargo, al aumentar la concentración del compuesto, su eficiencia empezó a descender, hasta 80% a 1.6 mM, debido a un proceso de desorción del inhibidor ya que se excede la concentración óptima de la película creada en la superficie del metal. La adsorción del LI se llevó a cabo por los electrones transferidos de los heteroátomos a la superficie metálica, bloqueando sitios activos y formando una película protectora en la superficie del metal. Los resultados de Tafel indican que no hubo un desplazamiento considerable en el potencial de corrosión, reflejando un comportamiento de tipo mixto con tendencia anódica. La disminución de la velocidad de corrosión fue proporcional a la concentración de IC en el medio[64].

Zheng *et al.*, (2022) realizaron estudios de la corrosión en acero Q235 mediante la aplicación de dos LIs derivados de amonio cuaternario, así como tiourea en un medio de H₂SO₄. Los resultados de las pruebas electroquímicas indicaron que los LIs actuaron sobre la evolución catódica de hidrógeno y la disolución de acero. Así mismo se observó un notable decrecimiento de la densidad de corrosión con el incremento de la concentración del inhibidor. De igual manera observaron que al mezclar la tiourea con los LIs los grupos hidrofílicos de estos se adsorbían primero en la superficie metálica, posteriormente se adsorbían las cadenas de alquilo debido a la reducción de impedimento estérico, la tiourea, debido a su capacidad de adsorción, compiten con las partículas corrosivas y se difunden preferentemente en la película protectora, lo cual aumenta la efectividad de la película e incrementa la resistencia del acero a los ácidos en el medio, alcanzando hasta un 94 % de eficiencia, pudiéndose atribuir este fenómeno al modo de adsorción de los LIs con la tiourea[65].

Odewunmi *et al.*, (2022) evaluaron la actividad anticorrosiva de tres LIs de 1,12-dodecildiil-bis (bromuro de dimetilalquilamonio) en acero C1018 en HCl al 15 %. Mediante

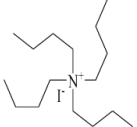
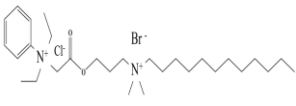
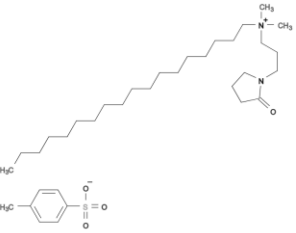
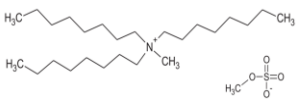
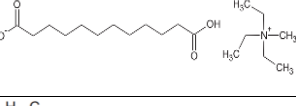
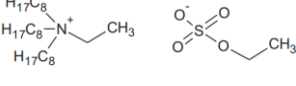
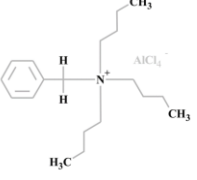
los resultados de las pruebas electroquímicas se pudo observar que los tres compuestos produjeron un cambio en la pendiente anódica de Tafel, lo que puede ser atribuido a un cambio en el proceso de corrosión en la superficie del metal. Esto pudo ser comprobado mediante la representación de un circuito equivalente, en el cual, en ausencia de inhibidor se presenta una constante de tiempo, mientras que al adicionar el LI se presentan dos constantes de tiempo. Mediante una simulación molecular se observó que el compuesto 1,12-docecildilbis (bromuro de dimetildocecilamonio) mostró una mejor orientación horizontal en la superficie metálica, pudiéndose atribuir a la longitud de sus cadenas alquílicas (12 C) en comparación de los otros dos compuestos (8 y 16 C), lo cual permitió una mejor adsorción, obedeciendo el modelo de monocapa del modelo de Langmuir, en el cual se sugiere la predominancia de una adsorción física, de igual forma su efecto hidrofóbico propició la formación de una película protectora que disminuyó la actividad corrosiva del medio[66].

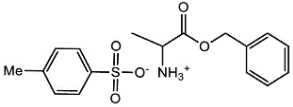
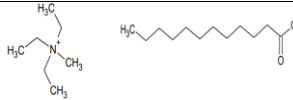
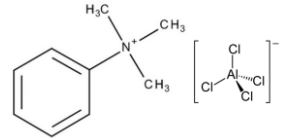
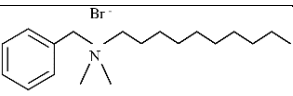
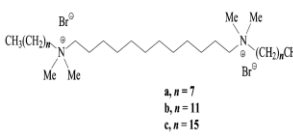
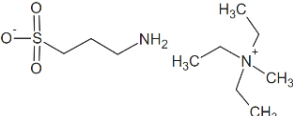
Benbouzid *et al.*, (2022) estudiaron el efecto de tres líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario como inhibidores de la corrosión en una aleación de aluminio (AA2024-T6). Los resultados de las pruebas electroquímicas indicaron que había una disminución de transferencia de carga hacia la superficie del metal al incrementar la concentración de los LIs, con ello la formación de una capa protectora la cual, al bloquear los sitios activos del metal, retarda la actividad corrosiva. De igual manera se pudo observar que, para el caso de los tres compuestos, la longitud de la cadena alquílica tuvo un efecto poco significativo sobre las pendientes y catódicas, indicando que no hubo una afectación para las reacciones de óxido-reducción. Mediante las pruebas de impedancia, se observó la formación de dos bucles capacitivos con la adición de los LIs, siendo más evidente al aumentar la longitud de la cadena alquílica de los compuestos, en este caso del nitrato de butilamonio, pudiéndose sugerir este comportamiento a la implementación del catión de amonio y la longitud de la cadena en el mecanismo de inhibición[67].

Arellanes-Lozada *et al.*, (2023) realizaron la evaluación de tres líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario como inhibidores de la corrosión para el acero API X52 en un medio de HCl 1 M, a temperaturas de 25 a 40 °C. Mediante los resultados de las pruebas electroquímicas se pudo determinar que, sin la presencia de los compuestos hubo un aumento en la densidad de corrosión en el metal al incrementar la temperatura del sistema, sin embargo, al adicionar los LIs, se mostró un aumento proporcional entre la concentración de

los IC y la eficiencia de inhibición, lo cual demuestra una estabilidad de los compuestos en un rango de temperaturas de 25 a 40 °C. Los resultados indicaron que se obtuvo un 88 % de eficiencia para el LI con anión de amonio-1-propanosulfato, siendo este anión linear y más pequeño en comparación a los otros dos, promoviendo una mejor distribución de moléculas en la superficie metálica, lo cual lo hace superior a los otros dos compuestos con anión amonio-benceno[21].

Tabla 1. Valores de EI de LIs derivados de amonio cuaternario evaluados en diferentes medios y materiales

Nombre del LI	Estructura	Tipo de medio	Tipo de material	Eficiencia (%)	Referencia
Yoduro de tetrabutilamonio		H ₂ SO ₄ 0.5 M	Hierro	76	[4]
Bromuro de cloruro de N-(3-(2-(fenildietilamonio) acetoxi) propil)-N, N-dimetildodecan-1-aminio		HCl 1 M	Acero API X65	97.7	[57]
Tosilato de octadecildimetil [3-(2-pirrolidonil) propil]amonio		HCl 1 M	Acero al carbono	98	[58]
Metilsulfato de metiltrioctilamonio		HCL 1 M	Acero API X52	94	[59]
Dodecanodioato de metiltrietilamonio		H ₂ SO ₄ 1 M	Acero API X52	83	[60]
Etilsulfato de N-etil-N, N, N-trioctilamonio		H ₂ SO ₄ 1 M	Acero API X60	83	[61]
Tetracloroaluminato de benciltributilamonio		HCl 2 M	Acero al carbono	97	[62]

4-metilbencenosulfonato de 1-(benciloxi)-1-oxopropan-2-amonio		HCl 1 M	Aluminio	97.5	[63]
Laurato de trietilmetilamonio		0.5 M H2SO4	Acero API X52	78	[19]
Tetracloroaluminato de feniltrimetilamonio		HCl 1 N	Acero al carbono	96	[64]
Bromuro de dodecildimetilencilamonio		H2SO4 0.05 mol/L	Acero Q235	75.9	[65]
Bromuro de 1,12-dodecildil-bis (dimetildodecilamonio)		HCl al 15 %	Acero C1018	98.9	[66]
Trietilmetilamonioamino-1-propanosulfonato		HCl 1 M	Acero API X52	88	[21]

Los líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario han presentado efectos anticorrosivos favorables tal como se ha mostrado, además de poseer características que los hacen más atractivos que los IC tradicionales, como sus propiedades tensoactivas y su facilidad de producción y aplicación. Sin embargo, aún existe una gran variedad de LI que es posible formar para diversos escenarios. Por lo tanto, en el presente trabajo se realizó el estudio de dos LI derivados de amonio cuaternario como inhibidores de corrosión en el acero API X52 en un medio de H₂SO₄ 1 M. Estos compuestos fueron evaluados mediante pruebas electroquímicas y análisis superficial.

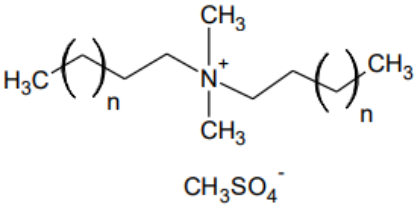
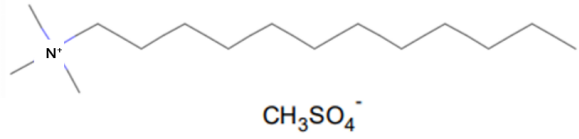
Capítulo II

Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la elaboración del electrodo de trabajo empleado, el acero API X52 fue ensamblado en un cilindro de teflón, la superficie entre el teflón y el acero se saturó de resina epóxica, delimitando el área de trabajo de 0.2893 cm². Para la preparación del electrodo de trabajo, se desbastó la superficie metálica con lijas de papel de SiC No. 600 y 1200 hasta obtener una superficie homogénea, posterior a esto se enjuagó la superficie expuesta con etanol para eliminar impurezas del metal pulido y/o productos de corrosión generados en la prueba anterior. Las pruebas electroquímicas fueron realizadas por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Los LIs evaluados fueron los siguientes: metilsulfato de N-dimetil-N-di(cocoalquil)-amonio (LI1) y metilsulfato de trimetildodecilamonio (LI2), tal como se muestra en la Tabla 2. Se preparó una solución madre de 1000 ppm de los LIs en isopropanol y posteriormente se aforaron a 100 ml. Las concentraciones a las cuales fueron evaluados los compuestos fueron 10, 30, 50, 70, 100, 130 y 150 ppm en un medio de H₂SO₄ 1M, el cual se preparó mediante ácido H₂SO₄ grado reactivo.

Tabla 2. Estructura química de los LIs derivados de amonio cuaternario

Nombre y abreviación	Estructura química
metilsulfato de N-dimetil-N-di(coco-alquil)-amonio (LI1)	
metilsulfato de trimetildodecilamonio (LI2)	

2.1 Pruebas electroquímicas

La realización de las pruebas electroquímicas se llevó a cabo mediante una celda de vidrio Pyrex de análisis electroquímico, en ella se utilizaron electrodos conectados a un potencióstato-galvanostato Metrohm Autolab PSGTAT302N, mediante el software Nova 2.1.4. Se empleó un electrodo de trabajo del acero API X52, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl colocado dentro de un capilar de Luggin para reducir la caída óhmica.

Las pruebas electroquímicas se realizaron respecto al potencial de circuito abierto (E_{ocp}), determinado tras someter el electrodo de trabajo a inmersión en solución de prueba por 20 min. Las mediciones electroquímicas de Tafel se llevaron a cabo mediante un barrido de -250mV a $+250\text{ mV}$ respecto al E_{ocp} a una velocidad de 1 mV/s . Para las pruebas de resistencia a la polarización (R_p), se realizó un barrido de sobrepotenciales de -20 mV a $+20\text{ mV}$ respecto al E_{ocp} con una velocidad de 0.166 mV/s . Para las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en un intervalo de frecuencia de 120 kHz a 5 kHz , usando una señal de corriente alterna (CA) con una amplitud de 5 mV .

2.2 Análisis superficial

La superficie del acero API X52 se analizó mediante SEM, sometiendo las muestras a inmersión en $\text{H}_2\text{SO}_4\ 1\text{M}$ en presencia y ausencia de inhibidor durante 4 h a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Las micrografías se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV.

Capítulo III

Capítulo 3. RESULTADOS

3.1 Resultados Rp

Para conocer el comportamiento de los LIs como inhibidores de corrosión, se evaluó el efecto de estos en un medio de H₂SO₄ 1 M en presencia y ausencia de inhibidor a diferentes concentraciones. Las Figura 10 muestran los resultados obtenidos mediante Rp para el LI1 y LI2, al graficar la densidad de corriente (i , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) como función del sobrepotencial (η , V) para la superficie del acero API X52 a diferentes concentraciones. Los datos obtenidos tienden a tener un comportamiento lineal con un cambio de pendiente notorio, la cual disminuye a medida que aumenta la concentración del inhibidor. Debido a que el comportamiento de la pendiente implica un proceso de transferencia de carga eléctrica en la interfaz metal-solución, es común considerar que el inverso de la pendiente es proporcional a la resistencia a la polarización (R_p , $\Omega \cdot \text{cm}^2$). De acuerdo con las Figura 10, con el incremento en la concentración de los LIs se incrementó Rp, fenómeno que pudo ser asociado con la adsorción molecular del inhibidor sobre la superficie del acero. La Tabla 3, muestra que a mayores valores de Rp la eficiencia de inhibición (IE_{Rp}) incrementa, corroborando que la adición de los LIs retarda la velocidad de corrosión, al actuar como una barrera entre metal y medio corrosivo. La IE_{Rp} se determinó con los valores obtenidos de Rp con el uso de la ecuación (1):

$$EI_{Rp} (\%) = \left[\frac{R_p^i - R_p^0}{R_p^i} \right] * 100 \quad (20)$$

Donde R_p^i y R_p^0 son las mediciones de Rp obtenidas en presencia y en ausencia de inhibidor respectivamente.

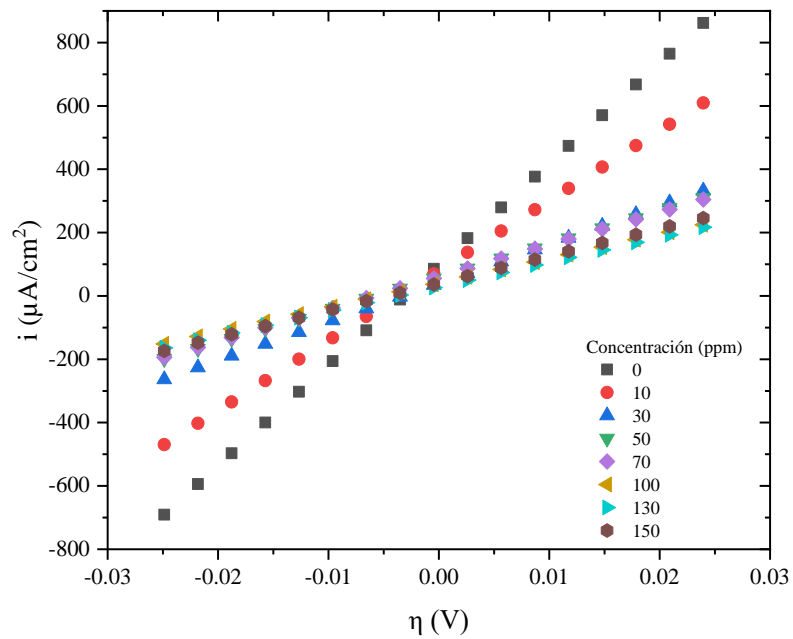


Figura 10. Gráfica de resistencia a la polarización del acero API X52 en H_2SO_4 a diferentes concentraciones de L11

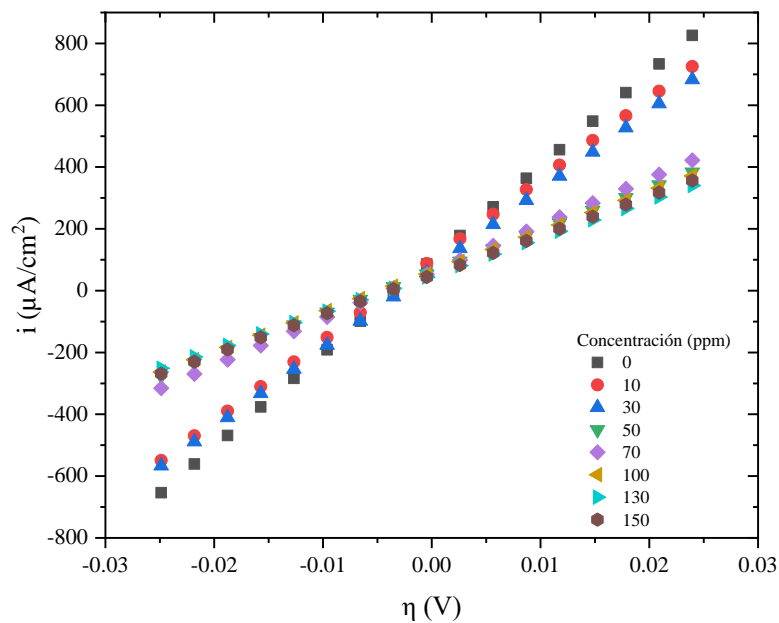


Figura 11. Gráfica de resistencia a la polarización del acero API X52 en H_2SO_4 a diferentes concentraciones de L12

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos por RP del acero API X52 en H₂SO₄ en presencia de LI1 y LI2

C (ppm)	LI1		LI2	
	R _p (Ω cm ²)	EI _{RP} (%)	R _p (Ω cm ²)	EI _{RP} (%)
0	130.2 ± 5.1	-	202.8 ± 7.1	-
10	177.6 ± 1.4	26.6 ± 2.9	206.7 ± 0.8	1.8 ± 3.4
30	352.8 ± 2.3	63.0 ± 1.4	209.8 ± 2.5	3.3 ± 3.5
50	555.3 ± 3.1	76.5 ± 0.9	304.6 ± 5.1	33.4 ± 2.5
70	588.3 ± 5.8	77.8 ± 0.8	348.0 ± 11	41.7 ± 2.8
100	606.0 ± 4.6	78.5 ± 0.8	413.2 ± 7.0	50.9 ± 1.9
130	630.6 ± 5.3	79.3 ± 0.8	455.3 ± 11	55.4 ± 1.9
150	598.1 ± 5.2	78.2 ± 0.8	413.5 ± 10	50.9 ± 2.0

El comportamiento para ambos LIs es similar al disminuir sus pendientes, por consiguiente, un aumento de R_p genera una mayor eficiencia al incrementar la concentración, sin embargo, la mayor eficiencia a la corrosión se observa para la concentración de 130 ppm en ambos inhibidores. Esto podría deberse a que el medio alcanza un estado de saturación del LI, ocasionando que no aumente la eficiencia a la corrosión sin importar el aumento de la concentración de los inhibidores, siendo 130 ppm el límite de concentración para ambos LIs. Otra causa de este comportamiento puede atribuirse a la concentración micelar crítica en el medio, en este las partes hidrofílicas del inhibidor tienden a ir a la superficie metálica, mientras que las cadenas alquílicas son orientadas hacia el medio ácido formando una película protectora. Cuando la superficie metálica está totalmente ocupada por las moléculas del inhibidor, las moléculas que aún están en el medio forman micelas en donde los grupos polares se reúnen adoptando formas esféricas sobre las cadenas[42].

3.2 Resultados Tafel

El comportamiento de la polarización de la superficie del metal para el LI1 y el LI2 se muestran en la Figura 12, respectivamente. En ambas gráficas se observa un comportamiento similar en el blanco como en las muestras con inhibidor. Así como un desplazamiento en E_{corr} respecto al blanco hacia el lado derecho (zona anódica). Además, al ser un desplazamiento menor a ± 0.85 mV se considera que ambos inhibidores actuaron sobre las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente, es decir, inhibidores de tipo mixto con preferencia anódica[33]. De igual manera, se observó un desplazamiento en la densidad de

corrosión (i_{corr}) con el incremento de la concentración de los LIs para ambas ramas, catódica y anódica, comprobando así, que los dos LIs inhibieron al metal de la corrosión. Se empleó la ecuación (2) para calcular el porcentaje de eficiencia de inhibición con el método de Tafel.

$$EI_T (\%) = \left[\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \right] * 100 \quad (21)$$

Donde el superíndice 0 indica la ausencia de LI mientras que i representa la presencia del inhibidor. Para el LI1 se observa un desplazamiento mayor de i_{corr} respecto al blanco, obteniendo su valor más alto a 130 ppm con un 83 %, efecto similar a R_p , donde esta concentración fue la que presentó una mayor inhibición. Este comportamiento es similar para el LI2, presentando su mayor eficiencia de inhibición a 130 ppm con 57 %, coincidiendo con los resultados de resistencia a la polarización. Este resultado obtenido por técnicas diferentes, confirman que las moléculas del inhibidor se adsorben sobre la superficie del acero y actúan sobre los sitios activos de las zonas anódicas y catódicas.

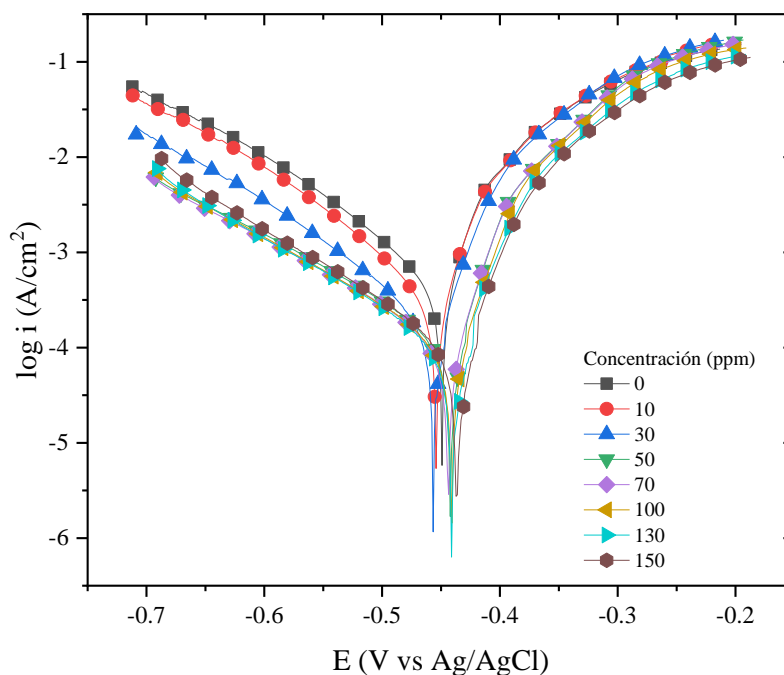


Figura 12. Gráfica de Tafel para la polarización del acero API X52 en medio de H_2SO_4 a diferentes concentraciones de LI

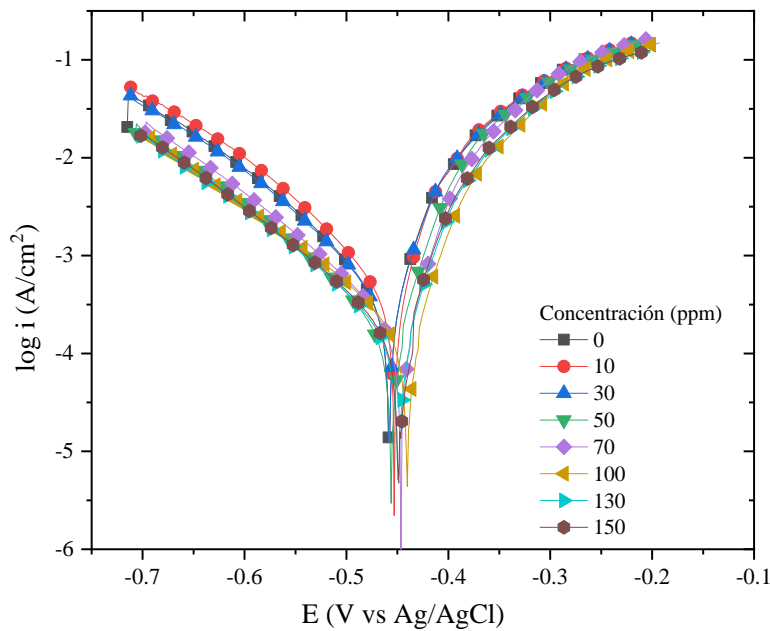


Figura 13. Gráfica de Tafel para la polarización del acero API X52 en medio de H_2SO_4 a diferentes concentraciones de LI2

Las Tabla 4 muestran los datos obtenidos para el LI1 y LI2, en donde los resultados de eficiencia coinciden con el comportamiento de las curvas de Tafel mostrados anteriormente, reflejando una disminución de la velocidad de corrosión para ambos LIs al incrementar la concentración de estos. De igual manera en las Tablas anteriores se muestran datos de las pendientes anódica (β_a) y catódica ($-\beta_c$) las cuales fueron calculadas por la técnica de extrapolación de Tafel en cada una de las respectivas curvas. En ambos casos existe un desplazamiento más sobresaliente en la β_c en comparación con la β_a , la cual se asocia a las reacciones de reducción, atribuyendo una mayor presencia del inhibidor en este tipo de procesos. Para ambos LIs el comportamiento de las pendientes fue similar, indicando que el mecanismo de corrosión del acero no fue afectado con la adición de los inhibidores, sin embargo, fueron capaces de bloquear sitios activos en la superficie metálica, retardando la velocidad de corrosión, reduciendo la oxidación anódica (disolución del acero) y retrasando la reducción catódica.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP del acero API X52 en medio de H₂SO₄ en presencia de LI1

Tafel						
C (ppm)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI_{PDP} (%)
0	47.1 ± 1.8	120.5 ± 2.8	454.5	565.7 ± 0.3	7.16	-
10	46.8 ± 1.3	116.7 ± 1.6	454.0	402.5 ± 2.1	4.92	28.8 ± 6.2
30	40.7 ± 0.6	112.7 ± 3.9	456.6	180.8 ± 4.5	2.52	68.0 ± 2.3
50	36.9 ± 0.9	147.7 ± 4.8	442.3	119.5 ± 0.7	1.44	78.8 ± 1.9
70	38.2 ± 0.5	146.9 ± 5.3	443.9	110.4 ± 0.8	1.40	80.4 ± 2.0
100	39.8 ± 1.0	139.3 ± 3.7	441.0	104.7 ± 0.9	1.25	81.4 ± 2.0
130	38.7 ± 2.0	134.2 ± 4.3	440.9	95.85 ± 0.1	1.10	83.0 ± 1.2
150	38.4 ± 1.2	131.6 ± 2.4	436.7	99.98 ± 0.5	1.17	82.3 ± 1.5

Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP del acero API X52 en medio de H₂SO₄ en presencia de LI2

Tafel						
C (ppm)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm año ⁻¹)	EI_{PDP} (%)
0	51.2 ± 1.6	123.0 ± 2.0	458.7	523.6 ± 2.6	6.68	-
10	51.7 ± 0.9	125.7 ± 0.3	454.8	500.8 ± 2.8	5.89	4.3 ± 6.8
30	47.7 ± 0.6	121.4 ± 1.6	458.2	498.7 ± 2.8	5.54	4.7 ± 7.8
50	46.2 ± 1.0	129.8 ± 1.7	456.2	280.3 ± 1.4	2.91	46.4 ± 5.5
70	43.1 ± 2.8	126.9 ± 6.5	446.5	273.9 ± 1.5	2.71	47.6 ± 8.5
100	48.9 ± 1.4	146.2 ± 5.2	440.5	265.8 ± 1.5	2.82	49.2 ± 5.5
130	46.5 ± 0.7	135.5 ± 2.5	449.0	222.5 ± 1.1	2.48	57.5 ± 3.7
150	50.7 ± 1.7	142.1 ± 6.3	449.1	280.5 ± 1.4	2.79	46.4 ± 6.5

3.3 Resultados EIS

Con el fin de analizar las propiedades en la interfaz metal-medio, así como en la película formada en la superficie metálica, se realizaron diagramas de Nyquist. En estos diagramas se observa la formación de un semicírculo tanto para el blanco, como para las diferentes concentraciones de inhibidor observándose que, a mayor concentración de inhibidor, aumenta el diámetro de los semicírculos, tal como se muestra en las Figura 14 para el LI1 y LI2. El valor de Z' a bajas frecuencias incrementa, indicando que la respuesta a la impedancia del acero cambia con la adición de los LIs en el medio corrosivo, los cuales

forman una capa protectora que reduce la velocidad de transferencia de carga eléctrica en la interfase metal-solución.

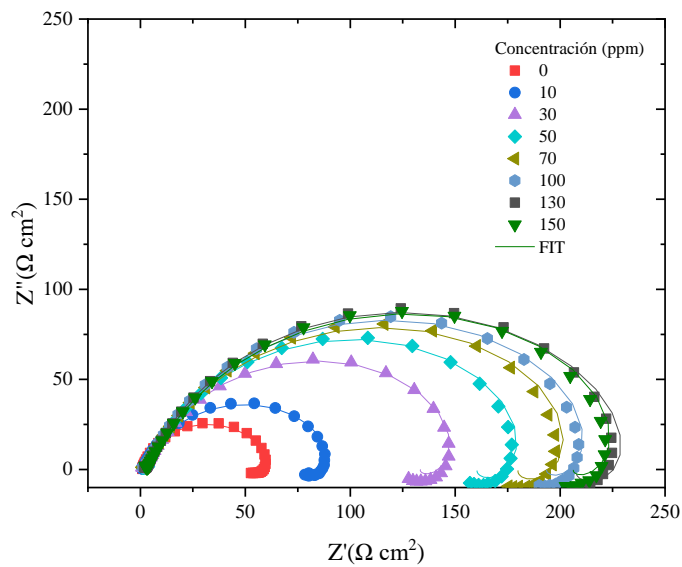


Figura 14. Gráfico de impedancia para el acero API X52 en medio de H_2SO_4 a diferentes concentraciones de LI1

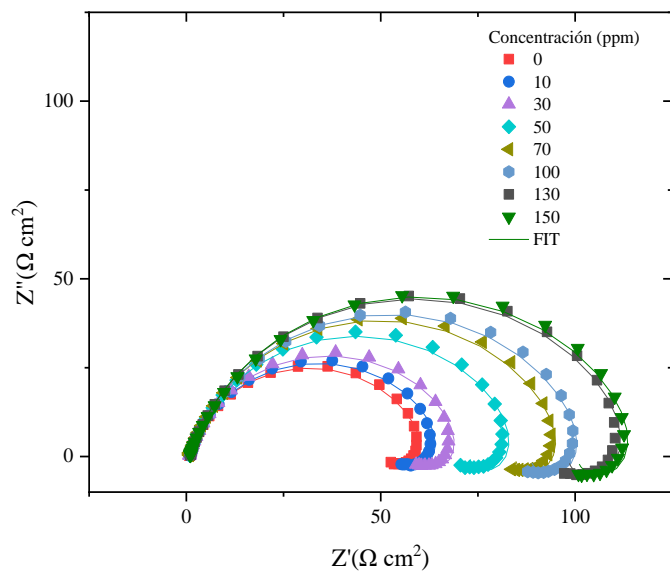


Figura 15. Gráfico de impedancia para el acero API X52 en medio de H_2SO_4 a diferentes concentraciones de LI2

Las Figura 16 presentan las gráficas de Bode del acero API X52 a diferentes concentraciones en presencia y ausencia de LI1 y LI2, respectivamente. En ambas Figuras en la región de bajas frecuencias, el módulo de impedancia es directamente proporcional a la concentración de los inhibidores, dicha variación es más notoria para el LI1, coincidiendo así con las bajas frecuencias mostradas en los diagramas de Nyquist, confirmando que el incremento de la concentración del inhibidor mejora las propiedades corrosivas. A su vez, en estas mismas figuras se observa una constante de tiempo a frecuencias medias (100 a 1000 Hz), la cual se relaciona con las propiedades eléctricas de un elemento de fase constante que relaciona los productos adsorbidos, tales como productos de corrosión y/o moléculas de inhibidor[68]. Adicionalmente se observa el inicio de la formación de otra constante de tiempo a altas frecuencias (100000 Hz) relacionada con la formación de una película protectora sobre la superficie metálica.

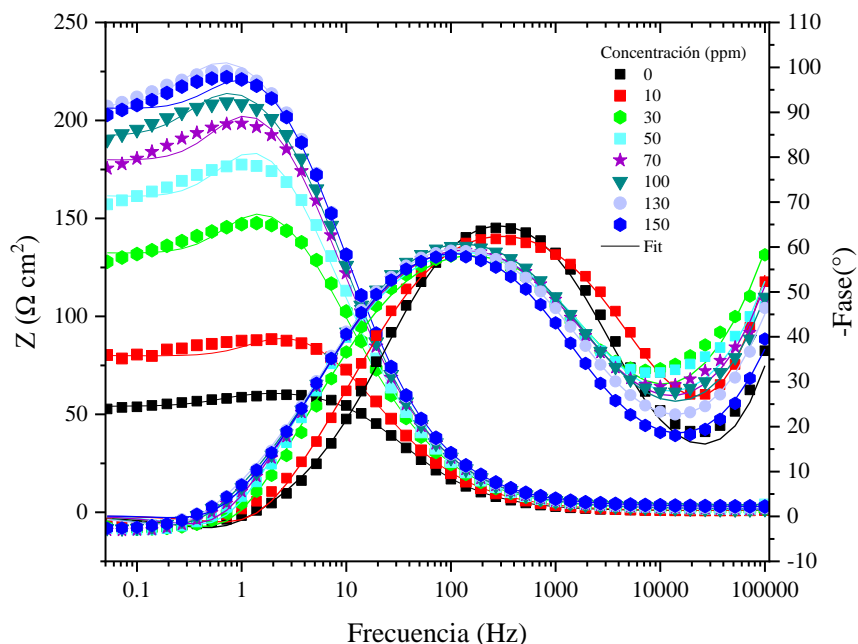


Figura 16. Respuesta de impedancia del acero API X52 en H_2SO_4 a diferentes concentraciones de LI1: diagrama de Bode

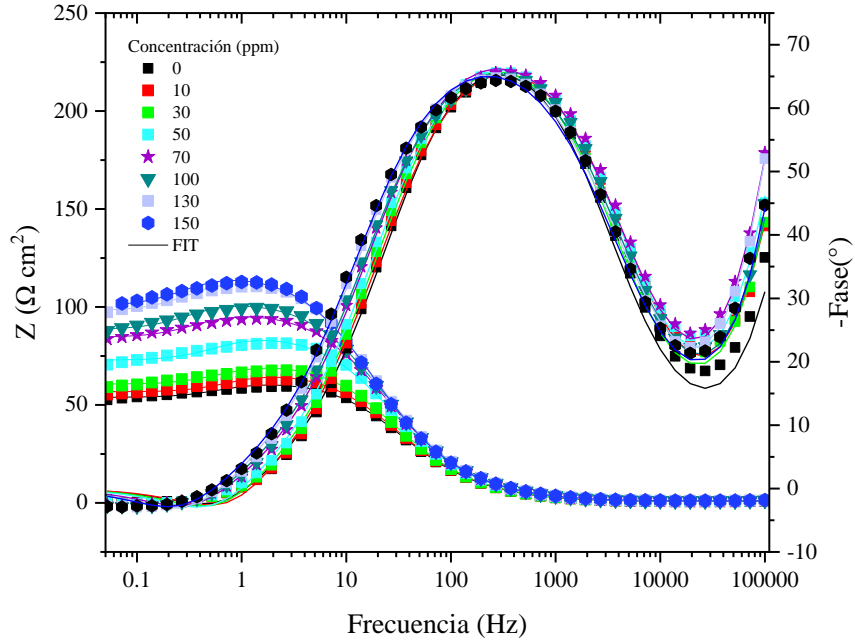


Figura 17. Respuesta de impedancia del acero API X52 en H_2SO_4 a diferentes concentraciones de LI2: diagrama de Bode

Con el fin de analizar y dar una interpretación física a los datos experimentales obtenidos de las pruebas EIS, se emplearon circuitos eléctricos equivalentes (CEE). En la Figura 18 (a) y (b) se muestra el CEE empleado para ajustar los datos experimentalmente del espectro obtenido para el acero sin inhibidor (blanco) y en presencia de inhibidores a diferentes concentraciones. El CEE (a) está compuesto por una resistencia a la solución (R_s) y una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Así mismo, está presente un elemento de fase constante de la doble capa eléctrica (CPE_{dl}), una resistencia inductiva (R_L) y un elemento inductor (L), siendo estos dos últimos elementos que representan el proceso de relajación de los intermediarios involucrados en las reacciones de oxidación, produciendo especies adsorbidas como H^+ y SO_4^{2-} . Por otro lado, la presencia de IC generó un cambio en la impedancia del sistema a concentraciones altas de inhibidor, implicando la modificación del CEE con la adición de una resistencia (R_f) y un elemento de fase constante (CPE_f), los cuales representan la formación de una película protectora sobre la superficie metálica generada por la adsorción de ambos LIs.

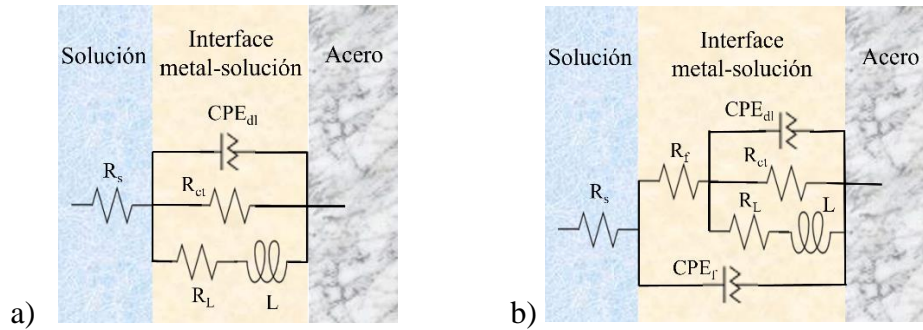


Figura 18. Circuitos eléctricos equivalentes que describen el proceso de corrosión en acero API X52 en H_2SO_4 en ausencia y presencia de LI1 y LI2

En ambos CEE se emplea un elemento de fase constante (CPE) que considera el comportamiento electroquímico de los sistemas, sin embargo, no es llegado a ser considerado como una capacitancia debido al comportamiento electroquímico de dichos sistemas. Está compuesto por los parámetros de admitancia (Q) y el exponente angular de la frecuencia ω (n), este último parámetro está relacionado en términos de fenómenos de difusión, morfología de la superficie y procesos disipativos[69]. A su vez, dependiendo de los valores de n , puede representar: a) resistencia, con $n = 0$, b) impedancia de Warburg, $n = 0.5$ y c) capacitor con $n = 1$. La interfase entre la superficie metálica y la solución puede considerarse como un capacitor por sus propiedades eléctricas, por lo que la pseudocapacitancia de los CPEs se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$C = (Y_0 R^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (22)$$

Siendo donde R corresponde a la resistencia acoplada y Y_0 un factor de proporcionalidad. En las Tabla 6 se muestran los valores de los componentes electrónicos que conforman los CEE en ausencia y presencia del LI1 y LI2. En ambas Tablas se observa que los valores de C_{dl} disminuyen al incrementar la concentración de los inhibidores, lo que refleja una modificación en la capacitancia de la interfase metal-solución, es decir, la velocidad de carga y descarga de corriente en dicha interfase. El efecto de la constante dieléctrica del metal y la capacitancia de la interfase se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta} \quad (23)$$

Donde δ corresponde al espesor de la película, ϵ es la corriente dieléctrica del metal y ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$). Por ende, el aumento de la concentración de los LIs reduce el efecto dieléctrico en la interfase metal-solución, relacionado con un aumento en el espesor de la doble capa eléctrica, por lo que existe un aumento en los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), mientras C_{dl} disminuye. Adicionalmente, considerando que la corriente dieléctrica de la mayoría de los inhibidores ($\epsilon=10-12$) es menor que la del agua ($\epsilon=34-78$), es posible que se promueva una adsorción de los LIs en la superficie metálica, reemplazando las moléculas de agua y los iones corrosivos, retardando la velocidad de corrosión hacia el metal. Mediante los valores de R_{ct} es posible obtener el porcentaje de eficiencia de inhibición de EIS con la siguiente ecuación:

$$EI_{EIS} (\%) = \left[\frac{R_{ct}^0 - R_{ct}^{inh}}{R_p^0} \right] * 100 \quad (24)$$

Donde R_{ct}^0 y R_{ct}^{inh} son los valores de la resistencia a la transferencia de carga en ausencia y presencia de inhibidor respectivamente.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos por EIS del acero API X52 en medio de H_2SO_4 en presencia y ausencia de LII

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_f		R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl}		R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (μF)	R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	L (H)	χ^2	EI_{EIS} (%)
		Y_0 ($\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n		Y_0 ($\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n						
0	1.3	-	-	-	207	0.86	62	30.1	364	318	0.117	
10	1.9	32.7	0.99	2.7	273	0.79	100	31.6	381	165	0.036	37.5
30	0.8	32.7	0.69	3.1	256	0.76	175	29.3	509	399	0.169	64.4
50	2.3	65.3	0.56	4.7	240	0.77	217	29.4	607	520	0.599	71.2
70	6.3	43.2	0.49	9.0	223	0.78	232	28.1	766	770	0.050	73.1
100	4.3	11.4	0.62	6.2	219	0.78	233	28.1	1015	1100	0.433	73.6
130	17.3	10.4	0.50	14.4	203	0.79	246	26.8	1223	2380	0.009	74.6
150	12.7	14.9	0.54	9.3	200	0.79	245	27.8	1217	1210	0.018	74.4

Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos por EIS del acero API X52 en medio de H₂SO₄ en presencia y ausencia de LI2

C (ppm)	R _s (Ω cm ²)	CPE _f		R _f (Ω cm ²)	CPE _{dl}		R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} (μF)	R _L (Ω cm ²)	L (H)	χ ²	EI _{EIS} (%)
		Y ₀ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n		Y ₀ (μS s ⁿ cm ⁻²)	n						
0	1.1	-	-	-	211	0.86	61	31.0	378	360	0.146	
10	3.1	0.0	1.14	3.8	230	0.84	67	31.5	344	274	0.016	7.3
30	1.6	0.04	1.10	2.5	214	0.85	71	31.4	378	364	0.049	13.7
50	2.1	0.03	1.07	3.0	198	0.85	85	28.1	445	491	0.032	28.4
70	1.5	0.06	1.10	2.3	197	0.84	97	27.9	581	997	0.048	36.8
100	2.7	0.02	1.10	3.6	203	0.83	103	28.0	575	1130	0.046	40.0
130	2.1	0.01	1.16	3.1	214	0.83	116	29.4	604	1140	0.010	46.3
150	1.3	0.06	1.10	2.3	218	0.83	117	30.3	659	1430	0.077	47.4

En las Tabla 7 se muestran los valores de R_s y R_f para los LIs, en ambos casos los valores de estos elementos son menores en comparación con las otras resistencias, indicando que la resistencia que aportan al sistema podría considerarse no significativa. Sin embargo, debido al aumento en la concentración de los LIs, los valores de R_{ct} incrementaron, confirmando la acción inhibidora de estos, obteniendo eficiencias de hasta 74.6 % para el LI1 y 47.4 % para el LI2. A pesar de obtener eficiencias menores respecto al primer inhibidor, el LI2 refleja un aumento en los valores de R_{ct}, siendo evidente su acción inhibidora y retardando la acción corrosiva del medio electrolítico.

3.4 Eficiencias de inhibición

En la Figura 19 se pueden observar las gráficas de eficiencia para los LIs obtenidos en las pruebas electroquímicas. Para el LI1 la eficiencia incrementó rápidamente, manteniéndose casi constante a partir del 77 %, presentando un comportamiento casi lineal respecto al eje de la concentración, lo cual pudiera ser atribuido a que el medio estaba alcanzando un estado de saturación, provocando que las moléculas del LI alcanzaran la máxima capacidad adsorbida en la superficie metálica. Mientras que, para el LI2, a pesar de que también se incrementaron los valores de eficiencia, este cambio no fue tan notorio en las primeras concentraciones. El LI1 obtuvo el rendimiento más alto con 79 %, ambos LIs alcanzaron su máxima eficiencia a 130 ppm, siendo que, al incrementar su concentración, incrementó su eficiencia de inhibición, sin embargo, cuando se incrementó la concentración

a 150 ppm, el rendimiento de ambos compuestos tuvo una disminución, pudiéndose atribuir a la saturación del LI en el medio electrolítico, así como a la concentración micelar crítica[42].

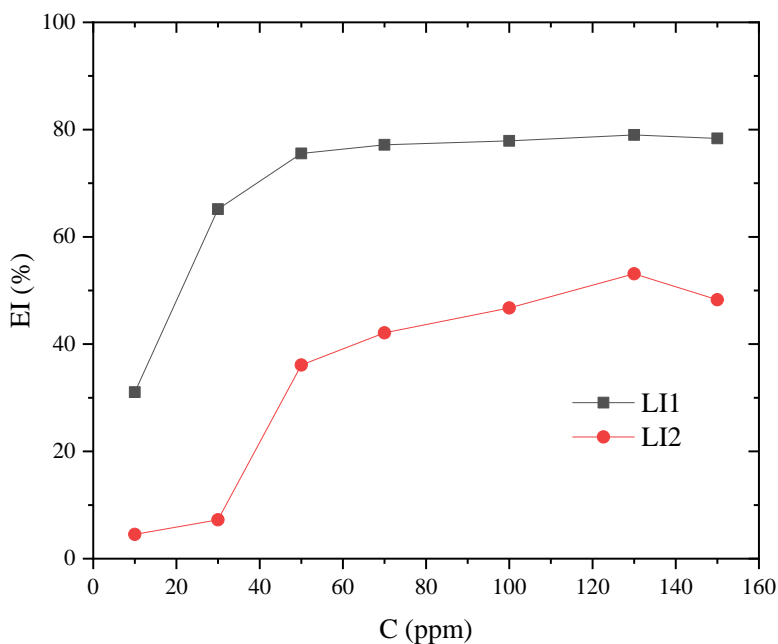


Figura 19. Variación de la eficiencia de inhibición de los LIs en acero API X52 en H_2SO_4

La diferencia de eficiencias entre los LIs puede deberse principalmente a la estructura de los compuestos, puesto que las cadenas alquílicas que los componen tienen propiedades hidrófobas, que disminuyen la cantidad de moléculas de agua disponibles para interactuar, así mismo el aumento en la longitud de las cadenas alquílicas en el catión de amonio eleva la eficiencia de inhibición debido a las interacciones laterales de las cadenas entre los cationes cercanos, promoviendo la formación de una película protectora sobre la superficie metálica y reduciendo la velocidad de corrosión, bloqueando los sitios activos del acero, por lo tanto, disminuyen la cantidad de iones transferidos del medio ácido a la superficie metálica[70]. El fenómeno de adsorción de los derivados de amonio es principalmente mediante un proceso, en donde los aniones tienden a ser adsorbidos sobre la superficie del metal, siendo un medio de anclaje para el catión de amonio[48].

3.5 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción de los LIs sobre la superficie metálica puede ser expresado mediante isotermas de adsorción, con el fin de conocer el mecanismo de acción de los inhibidores, proporcionando información sobre los procesos de adsorción y desorción, así como la interacción entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica.

Con la concentración de inhibición (C_{inh}) y el grado de la superficie cubierta (θ) a diferentes concentraciones de IC, los datos experimentales fueron ajustados a diferentes modelos de isoterma de adsorción. Para obtener θ se empleó la ecuación (6), la cual relaciona a la eficiencia de inhibición, siendo esta última el promedio de ellas obtenidas por las diferentes técnicas empleadas:

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (325)$$

Mediante los valores de C_{inh} y θ se llevaron a cabo los ajustes de los datos experimentales a modelos matemáticos de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin. La isoterma de Langmuir presentó el mejor comportamiento lineal con respecto a los datos experimentales como se muestra en la Figura 20, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.99 para el LI1 y 0.94 para el LI2.

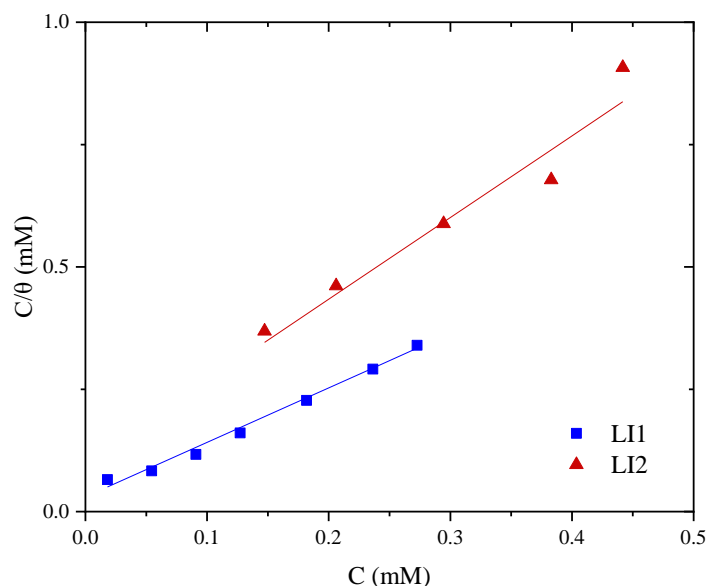


Figura 20. Isotermas de adsorción de Lagmuir para LI1 y LI2

Empleando el método de mínimos cuadrados se calcularon los valores de la constante de equilibrio de adsorción (K_{ads}), la cual representa la fuerza de adsorción de los LIs sobre la superficie metálica. La isoterma de Langmuir se muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (26)$$

Dicha constante de adsorción alcanza su valor más alto con el LI1 (33 kmol^{-1}), corroborando su alta capacidad adsorbente. Mediante este parámetro fue posible calcular la energía libre de Gibbs de adsorción (ΔG_{ads}) a través de la expresión (8):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 \cdot K_{ads}) \quad (27)$$

Donde R es la constante universal de los gases ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$), T es la temperatura absoluta (K) del sistema corrosivo y 55.5 es la concentración de moléculas de agua en solución mol/L . Los valores de ΔG_{ads} se reportan en la Tabla 8, al ser negativos, indican que la adsorción de los LIs ocurrió de forma espontánea.

Tabla 8. Parámetros de adsorción de los LIs obtenidos mediante isoterma de Langmuir

	a	b	R²	K_{ads} (kmol⁻¹)	-ΔG_{ads} (kJ mol⁻¹)
LI1	1.1138	3.00E-05	0.99	33.33	35.77
LI2	1.6696	1.00E-04	0.94	10.00	32.78

Mediante los valores de ΔG_{ads} es posible conocer el tipo de adsorción de las moléculas sobre la superficie del acero. Para ello, valores alrededor de -20 kJ/mol son atribuidos a procesos de fisisorción, es decir, el proceso de adsorción relacionado con la interacción electrostática entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica. Por otra parte, para valores cercanos a -40 kJ/mol , implican una transferencia de cargas de las moléculas con el metal para formar enlaces coordinados, también llamado quimisorción. Los valores de ΔG_{ads} obtenidos para ambos LIs fueron -35.77 y -32.78 kJ/mol respectivamente, encontrándose en el intervalo entre la fisisorción y quimisorción, indicando la formación de enlaces coordinados y la presencia de interacciones electrostáticas en la interfase metal-solución.

Este fenómeno está relacionado con la configuración química de la molécula, es decir, la localización de sus orbitales moleculares de alta y baja energía[4].

Para comprender de mejor manera la importancia de la isoterma de Langmuir, esta se caracteriza con tres postulados que describen la adsorción en la superficie: 1) La formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, 2) Todos los sitios activos de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados y 3) No existe interacción entre moléculas adsorbidas. Con esto puede inferirse que el mecanismo de acción de los inhibidores es mediante un proceso de adsorción, en donde las moléculas del LI en la superficie metálica desplazan las moléculas de agua y de iones corrosivos como H^+ y SO_4^{2-} , formando una monocapa que protege la superficie metálica, y que retrasa la pérdida de material, es decir físicamente implica un reacomodo de moléculas de inhibidor a la superficie, con fenómenos de adsorción y desorción de sitios activos, así como de posibles impedimentos estéricos de moléculas cercanas a la superficie.

Los valores de K_{ads} obtenidos de las isotermas de Langmuir, en donde para ambos LIs evaluados, se implicó una rápida adsorción en la superficie metálica debido a la configuración química del anión que posee átomos que son poseedores de una alta densidad electrónica. Adicionalmente, la estructura química del catión que posee cadenas alquílicas grandes también tiene un rol importante en la estabilidad química sobre la superficie del acero, por poseer propiedades hidrófobas que brindan una protección al acero.

3.6 Análisis superficial

Con el fin de analizar el cambio morfológico en la superficie del acero API X52 después de 4 h de inmersión en H_2SO_4 1 M, se empleó un microscopio electrónico de barrido, para un análisis en presencia y ausencia de LIs, las micrografías se realizaron con un grado de amplificación de 1000x. La Figura 21 (a) representa la superficie del acero sin inhibidor, mostrando una morfología irregular correspondiente al desgaste de la superficie, indicado en las zonas con el número 1, así como la presencia de productos de corrosión marcados con el número 2. La formación de esta capa corrosiva facilita la difusión de iones agresivos hacia la superficie del metal, por lo que el proceso corrosivo se lleva a cabo en los sitios activos del acero. En la Figura 21 (b) se muestra la micrografía de la superficie del acero en presencia del LI1 a 130 ppm. Se puede observar en los sitios con el número 1 que la capa formada por

productos de corrosión en la superficie del acero es menos notoria en comparación a la Figura 21 (a), así como que el daño es menor en presencia de LI. De igual manera, las zonas con productos de corrosión (número 2) son menores en comparación a la superficie metálica sin inhibidor, lo cual confirma que el LI1 protegió el metal expuesto bloqueando los sitios activos en donde las reacciones de oxido-reducción se llevaban a cabo.

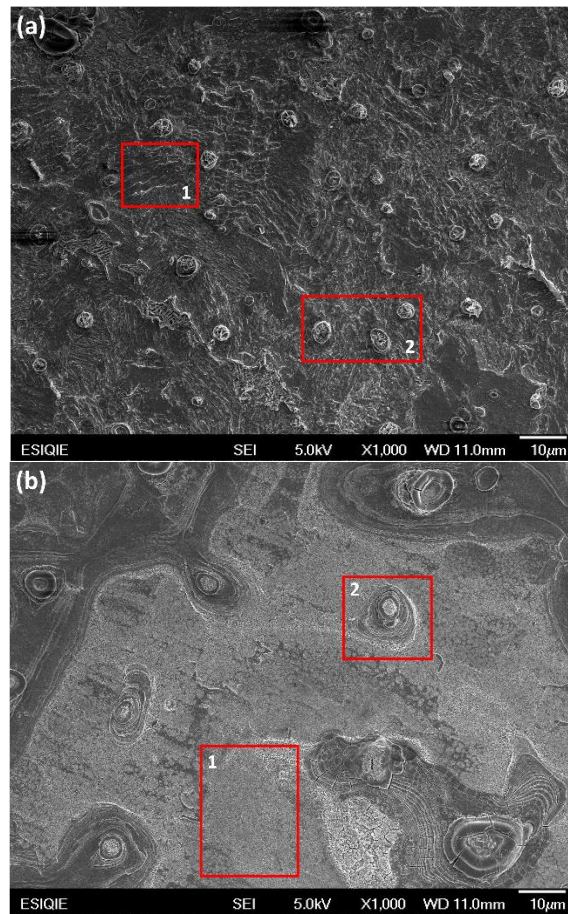


Figura 21. Imágenes de SEM 1000x del acero API X52 en H_2SO_4 a) en ausencia de LIs b) 130 ppm de LI1

Conclusiones

En el presente estudio se evaluó el efecto de inhibición de la corrosión de los LIs derivados de amonio cuaternario en acero API X52 en un medio de H_2SO_4 1 M. Los resultados de las pruebas electroquímicas indicaron que la disminución de la velocidad de la corrosión con la adición de los LIs se debe a la formación de una película protectora en la superficie metálica, además ambos compuestos fueron capaces de actuar como IC del acero en medio ácido, bloqueando los sitios activos tanto anódicos como catódicos de la superficie metálica, y debido al desplazamiento del E_{corr} , ambos son considerados de tipo mixto con tendencia anódica.

La eficiencia de los LIs se favoreció con el aumento de la concentración de los compuestos hasta un máximo de 130 ppm alcanzando una eficiencia de inhibición de 79 %.

La adsorción de los LIs sobre la superficie metálica se ajustó al modelo de adsorción de Langmuir. Los valores de K_{ads} corroboran una rápida adsorción de los inhibidores en la superficie metálica, siendo más notorio para el LI1. Así mismo, los valores de ΔG_{ads} indican que el proceso se llevó a cabo mediante adsorción física y química.

Los análisis superficiales de acero API X52 inmerso en una concentración de 130 ppm del LI1, revelaron una disminución del daño y las picaduras sobre la superficie metálica, corroborando su protección. En general ambos LIs mostraron un efecto anticorrosivo en un medio ácido, con lo cual cumplen la función de IC al proteger la superficie metálica.

Referencias

- [1] U.M. Angst, Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*. 51 (2018) 1–20.
- [2] S. Mo, H.Q. Luo, N.B. Li, Plant extracts as “green” corrosion inhibitors for steel in sulphuric acid, *Chemical Papers*. 70 (2016) 1131–1143.
- [3] O.S.I. Fayomi, I.G. Akande, S. Odigie, Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview, *J Phys Conf Ser*. 1378 (2019) 022037.
- [4] L. Niu, H. Zhang, F. Wei, S. Wu, X. Cao, P. Liu, Corrosion inhibition of iron in acidic solutions by alkyl quaternary ammonium halides: Correlation between inhibition efficiency and molecular structure, *Appl Surf Sci*. 252 (2005) 1634–1642.
- [5] M. Abdullah Dar, A review: Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media, *Industrial Lubrication and Tribology*. 63 (2011) 227–233.
- [6] A.R. Prasad, A. Kunyankandy, A. Joseph, Corrosion Inhibition in Oil and Gas Industry, *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*. (2020) 135–150.
- [7] E. Bowman, N. Thompson, D. Gl, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, *NACE International Impact*. (2016).
- [8] Y.T. Al-Janabi, An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry, *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*. (2020) 1–39.
- [9] E. Arzaghi, B.H. Chia, M.M. Abaei, R. Abbassi, V. Garaniya, Pitting corrosion modelling of X80 steel utilized in offshore petroleum pipelines, *Process Safety and Environmental Protection*. 141 (2020) 135–139.
- [10] I. Politécnico, N. México Martínez-Ortiz, P.; Espina-Hernández, J.H. Hallen, J.M.; Linares, R. Miranda, Caracterización de aceros API-5L por medio de la medición de ruido magnético Barkhausen, *Redalyc.Org*. 14 (2010) 81–87.
- [11] M.G. Ordóñez, Evaluación de la oxidación del acero de refuerzo en elementos estructurales de concreto reforzado Sector Bahía de Caráquez, (2018).
- [12] J. Qiu, Y. Li, Y. Xu, A. Wu, D.D. Macdonald, Effect of Temperature on Corrosion of Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution under Anoxic Conditions, *Corros Sci*. 175 (2020) 108886.
- [13] Q.J.M. Saimana, B.O. Hasan, Study on corrosion rate of carbon steel pipe under turbulent flow conditions, *Can J Chem Eng*. 88 (2010) 1114–1120.
- [14] J.A. Wharton, R.J.K. Wood, Influence of flow conditions on the corrosion of AISI 304L stainless steel, *Wear*. 256 (2004) 525–536.
- [15] G. Acosta, L. Veleza, Mapping initial stages of localized corrosion of AA6061-T6 in diluted substitute ocean water by LEIS and SKP, *Revista de Metalurgia*. 54 (2018) 134–134.
- [16] B. Tan, S. Zhang, H. Liu, Y. Guo, Y. Qiang, W. Li, L. Guo, C. Xu, S. Chen, Corrosion inhibition of X65 steel in sulfuric acid by two food flavorants 2-isobutylthiazole and 1-(1,3-Thiazol-2-yl) ethanone as the green environmental corrosion inhibitors: Combination of experimental and theoretical researches, *J Colloid Interface Sci*. 538 (2019) 519–529.
- [17] T.K. Sarkar, V. Saraswat, R.K. Mitra, I.B. Obot, M. Yadav, Mitigation of corrosion in petroleum oil well/tubing steel using pyrimidines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation, *Mater Today Commun*. 26 (2021) 101862.

- [18] R. Veracruz, D.E. Cabrera Artieda, Análisis del proceso de corrosión de un acero API X100 inmerso en salmuera NACE mediante ruido electroquímico a condiciones de flujo turbulento, (2022).
- [19] N. V Likhanova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, I. V Lijanova, J. Arriola-Morales, J. Carlos Mendoza-Hernández, G. Corro, Electrochemical Science Ionic Liquids with Carboxylic-Acid-Derived Anions Evaluated as Corrosion Inhibitors under Dynamic Conditions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 2655–2671.
- [20] B. Tan, S. Zhang, J. He, W. Li, Y. Qiang, Q. Wang, C. Xu, S. Chen, Insight into anti-corrosion mechanism of tetrazole derivatives for X80 steel in 0.5 M H₂SO₄ medium: Combined experimental and theoretical researches, *J Mol Liq.* 321 (2021) 114464.
- [21] P. Arellanes-Lozada, H. Hernández-Cocoletzi, I. V. Lijanova, J.C. Olivares-Cuapa, J.M. Olivares-Cuapa, E.Y. Calvillo-Muñoz, N. V. Likhanova, Effect of sulfonate anions on the performance of triethylmethylammonium-derived ionic liquids as corrosion inhibitors, *J Adhes Sci Technol.* (2023) 1–25.
- [22] F. Mansfeld, Fundamental aspects of the polarization resistance technique-the early days, *Journal of Solid State Electrochemistry.* 13 (2009) 515–520.
- [23] M. Galicia, Estudio del proceso de corrosión y pasivación de Ti-6Al-4V en NaCl y H₂SO₄ utilizando polarización potencio dinámica, *Theorema.* (2018) 144–149.
- [24] G. Rocchini, The determination of tafel slopes by the successive approximation method, *Corros Sci.* 37 (1995) 987–1003.
- [25] M. Alvarez, W. Aperador, O. Fernandez, C. Ortiz, E.V. Físico, P. Asociado, Desarrollo de la técnica de pulso galvanostático para medición de corrosión sobre la interfase concreto-acero, *Scientia et Technica.* 1 (2007).
- [26] E.P. Randviir, C.E. Banks, Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications, *Analytical Methods.* 5 (2013) 1098–1115.
- [27] Metrohm Autolab, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles, (2011).
- [28] J. Huang, Z. Li, B.Y. Liaw, J. Zhang, Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations, *J Power Sources.* 309 (2016) 82–98.
- [29] R. Puthalath, P. Rajeev, A.O. Surendranathan, C.S.N. Murthy, Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review, *J. Mater. Environ.* 3 (2012) 856–869.
- [30] V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 49 (2002).
- [31] F. Cotting, I.V. Aoki, Octylsilanol and Ce(III) ions – Alternative corrosion inhibitors for carbon steel in chloride neutral solutions, *Journal of Materials Research and Technology.* 9 (2020) 8723–8734.
- [32] B.B. David Tiu, R.C. Advincula, Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism, *React Funct Polym.* 95 (2015) 25–45.
- [33] C.G. Dariva, A.F. Galio, Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, *Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications.* (2014) 1–161.
- [34] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1–28.

- [35] A. Singh, Y. Lin, W. Liu, D. Kuanhai, J. Pan, B. Huang, C. Ren, D. Zeng, A study on the inhibition of N80 steel in 3.5% NaCl solution saturated with CO₂ by fruit extract of *Gingko biloba*, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 45 (2014) 1918–1926.
- [36] C.F. Rivas, O. Núñez, F. Longoria, L. Gonzalez, Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃, *Saber.* 26 (2014) 43–49.
- [37] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J Chem.* 2017 (2017).
- [38] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere.* 258 (2020) 127279.
- [39] Z. Zaheer, A. AL-Asfar, E.S. Aazam, Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms, *J Mol Liq.* 283 (2019) 287–298.
- [40] P.S. Ghosal, A.K. Gupta, Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited, *J Mol Liq.* 225 (2017) 137–146.
- [41] Y. Liu, Some consideration on the Langmuir isotherm equation, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 274 (2006) 34–36.
- [42] B.J. Usman, S.A. Ali, Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors: A review Abbreviations AFM Atomic frequency modulation CI Corrosion inhibitor CR Corrosion rate CS Carbon steel CMC Critical micelle concentration EDX Energy-dispersive X-ray EIS Electrochemical impedance spectroscopy, *Arab J Sci Eng.* 43 (2018) 1–22.
- [43] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review, *J Environ Chem Eng.* 5 (2017) 246–273.
- [44] M.J.K. Lodhi, K.M. Deen, W. Haider, Corrosion behavior of additively manufactured 316L stainless steel in acidic media, *Materialia (Oxf).* 2 (2018) 111–121.
- [45] M. Askari, M. Aliofkhaezaei, S. Ghaffari, A. Hajizadeh, Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review, *J Nat Gas Sci Eng.* 58 (2018) 92–114.
- [46] F.L. Fei, J. Hu, J.X. Wei, Q.J. Yu, Z.S. Chen, Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor, *Constr Build Mater.* 70 (2014) 43–53.
- [47] J. Zhang, X. Sun, Y. Ren, M. Du, The Synergistic Effect Between Imidazoline-Based Dissymmetric bis-Quaternary Ammonium Salts and Thiourea Against CO₂ Corrosion at High Temperature, *J Surfactants Deterg.* 18 (2015) 981–987.
- [48] M. Gao, J. Zhang, Q. Liu, J. Li, R. Zhang, G. Chen, Effect of the alkyl chain of quaternary ammonium cationic surfactants on corrosion inhibition in hydrochloric acid solution, *Comptes Rendus Chimie.* 22 (2019) 355–362.
- [49] D. Liu, X. Qiu, M. Shao, J. Gao, J. Xu, Q. Liu, H. Zhou, Z. Wang, Synthesis and evaluation of hexamethylenetetramine quaternary ammonium salt as corrosion inhibitor, *Materials and Corrosion.* 70 (2019) 1907–1916.
- [50] Y. Liu, L. Chen, Y. Tang, X. Zhang, Z. Qiu, Synthesis and characterization of nano-SiO₂@octadecylbisimidazoline quaternary ammonium salt used as acidizing corrosion inhibitor, *Reviews on Advanced Materials Science.* 61 (2022) 186–194.

- [51] K.S. Yoganand, M. Meena, M.J. Umapathy, Corrosion inhibition efficiency of newly synthesized quaternary ammonium salt in 1M HCl, *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*. 29 (2022) 68–74.
- [52] X. Zhang, Y. Su, Y. Zhang, S. Guan, X. Wang, Y. He, A quinoline-based quaternary ammonium salt dimer as corrosion inhibitor for N80 steel in lactic acid solution, *J Mol Struct.* 1290 (2023) 135914.
- [53] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*. 3 (2001) 156–164.
- [54] T. Nesane, S.S. Mnyakeni-Moleele, L.C. Murulana, Exploration of synthesized quaternary ammonium ionic liquids as unarmful anti-corrosives for aluminium utilizing hydrochloric acid medium, *Heliyon*. 6 (2020).
- [55] C. Verma, I.B. Obot, I. Bahadur, E.-S.M. Sherif, E.E. Ebenso, Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steel surface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo simulation studies, *Appl Surf Sci.* 457 (2018) 134–149.
- [56] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, C.M. Hussain, Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications, *Mater Adv.* 2 (2021) 3806–3850.
- [57] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results, *Corros Sci.* 81 (2014) 54–64.
- [58] A.M. Atta, G.A. El-Mahdy, H.A. Al-Lohedan, A.R.O. Ezzat, A New Green Ionic Liquid-Based Corrosion Inhibitor for Steel in Acidic Environments, *Molecules* 2015, Vol. 20, Pages 11131–11153. 20 (2015) 11131–11153.
- [59] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, I. V. Lijanova, J.R. Vargas-García, R.E. Hernández-Ramírez, Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel, *J Mol Liq.* 265 (2018) 151–163.
- [60] O. Olivares-Xometl, I. V. Lijanova, N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, H. Hernández-Cocolezzi, J. 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, *J Mol Liq.* 318 (2020) 114075.
- [61] N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, H. Hernández-Cocolezzi, I. V. Lijanova, J. Arriola-Morales, J.E. Castellanos-Aguila, Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution, *J Mol Liq.* 279 (2019) 267–278.
- [62] P. Kannan, A. Varghese, K. Palanisamy, A.S. Abousalem, Evaluating prolonged corrosion inhibition performance of benzyltributylammonium tetrachloroaluminate ionic liquid using electrochemical analysis and Monte Carlo simulation, *J Mol Liq.* 297 (2020) 111855.
- [63] T. Nesane, S.S. Mnyakeni-Moleele, L.C. Murulana, Exploration of synthesized quaternary ammonium ionic liquids as unarmful anti-corrosives for aluminium utilizing hydrochloric acid medium, *Heliyon*. 6 (2020).

- [64] P. Kannan, A. Varghese, K. Palanisamy, A.S. Abousalem, Probing the effect of newly synthesized phenyltrimethylammonium tetrachloroaluminate ionic liquid as an inhibitor for carbon steel corrosion, *Applied Surface Science Advances*. 6 (2021).
- [65] T. Zheng, J. Liu, M. Wang, Q. Liu, J. Wang, Y. Chong, G. Jia, Synergistic corrosion inhibition effects of quaternary ammonium salt cationic surfactants and thiourea on Q235 steel in sulfuric acid: Experimental and theoretical research, *Corros Sci*. 199 (2022) 110199.
- [66] N.A. Odewunmi, M.A.J. Mazumder, S.A. Ali, I.B. Obot, 1,12-Dodecyldiyl-bis(dimethylalkylammonium bromide) compounds anticorrosion property on C1018/15% HCl solution interface: Experimental, molecular dynamics simulation, and DFT studies, *J Mol Liq*. 346 (2022) 118332.
- [67] A.Z. Benbouzid, O. Gharbi, N. Sidi-Yakoub, M.T.T. Tran, M. Turmine, V. Vivier, Ionic liquid route for the corrosion inhibition of Al alloys: the effect of butylammonium nitrate on the corrosion of AA2024-T6, *Corrosion Communications*. 9 (2023) 57–64.
- [68] M. Corrales Luna, T. Le Manh, R. Cabrera Sierra, J. V. Medina Flores, L. Lartundo Rojas, E.M. Arce Estrada, Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor, *J Mol Liq*. 289 (2019) 111106.
- [69] N. V. Likhanova, N. López-Prados, D. Guzmán-Lucero, O. Olivares-Xometl, I. V. Lijanova, P. Arellanes-Lozada, J. Arriola-Morales, Some polymeric imidazoles from alkylimidazolium as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in production water, *J Adhes Sci Technol*. 36 (2022) 845–874.
- [70] M. Ontiveros-Rosales, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, I. V. Lijanova, D. Guzman-Lucero, M. Del Consuelo Mendoza-Herrera, Use of the ionic liquid trioctylmethyl ammonium dodecanedioate as a corrosion inhibitor of steel in production water, *Research on Chemical Intermediates*. 43 (2017) 641–660.