BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ADSORCIÓN Y CONTROL DE LA CORROSIÓN CON EL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN ACERO API 5L X60 EN SOLUCIÓN DE H_2SO_4

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

EDITH DEL ROSARIO ÁLVAREZ ÁLVAREZ

ASESOR:

OCTAVIO OLIVARES XOMETL

AGOSTO DEL 2016

A mi familia y amigos, por tener las palabras adecuadas siempre que las necesité.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de Teis, Dr. Octavio Olivares por compartir sus conocimientos y su experiencia. Por ser un excelente guía y un buen amigo; por su apoyo y comprensión; y sobre todo por tener la paciencia necesaria cuando incluso yo me quedaba sin ella.

A la Dra. Irina Likhanova y a los miembros del comité de revisión de tesis por el tiempo dedicado y por las sugerencias aportadas para enriquecer el trabajo desarrollado.

A mis padres, Jorge y Vianey, pues con su amor he logrado alcanzar las metas que me he propuesto, ellos me enseñaron que incluso cuando el camino parece difícil, con empeño y dedicación se puede llegar al final.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS ..... **iii**
ÍNDICE DE TABLAS ..... **v**
RESUMEN ..... **vi**
INTRODUCCIÓN ..... **vii**
OBJETIVOS ..... **viii**

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Corrosión 1
1.2 Clasificación de la corrosión 2
1.3 Causas de la corrosión en la industria petrolera 4
1.4 Costos de la corrosión 5
1.5 Acero API 5L X60 6
1.6 Métodos y técnicas empleados para el estudio de la corrosión 8
1.6.1 Técnica gravimétrica (Pérdida de masa) 8
1.6.2 Métodos electroquímicos 9
1.7 Métodos de prevención de la corrosión 12
1.7.1 Inhibidores de la corrosión 13
1.7.2 Líquidos iónicos 17
1.7.3 Líquidos iónicos como IC para acero al carbono 19

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los testigos de acero API 5L X60 27
2.2 Preparación de los inhibidores de corrosión y medio ácido 28
2.3 Evaluación de los inhibidores de la corrosión 29
2.3.1 Método gravimétrico 29
2.3.2 Métodos electroquímicos 30
2.4 Caracterización por técnicas de análisis superficial SEM/EDS 31

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Polarización Tafel 31
3.2 Resistencia a la polarización 38
3.3 Pérdida de peso 44
3.4 Isotermas de Adsorción 48
3.5 Análisis Superficial 52
CONCLUSIONES 55
ANEXO A: Gráficas de Polarización Tafel 60
ANEXO B: Gráficas de Resistencia a la Polarización 65

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Esquema de un proceso de corrosión electroquímica de acero en H_2SO_4 2

Fig. 2 Diagramas esquemáticos de las formas comunes de la corrosión 4

Fig. 3 Gráfico de costos por corrosión en miles de millones USD/año 6

Fig. 4 Precio en US$/ton de acero al carbono y acero tipo UNS S304 y UNS S316 correspondiente al año 2015 7

Fig. 5 Pendientes Tafel 11

Fig. 6 Gráfica de Resistencia a la Polarización 12

Fig. 7 Clasificación de los inhibidores de corrosión. 15

Fig. 8 Cationes más comunes (R, R1, R2 y R4 son grupos alquílicos).....18

Fig. 9 Líquidos iónicos con la estructura $Ph_3P^+Y\ X^-$ 23

Fig. 10 Líquidos iónicos: G2IL, G3IL y G6IL.....26

Fig. 11 Probetas utilizadas para las pruebas electroquímicas 27

Fig. 12 Curvas de polarización Tafel para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 en ausencia y presencia de a) DiMEN-C_{11}, b) DimEC_{16} y c) EDiC_8 37

Fig. 13 Eficiencias de inhibición obtenidas por polarización Tafel sobre acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M de: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}; b) DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16}; c) EDiC_8 y EDiC_6 38

Fig. 14 Gráficas de Resistencia a la polarización en acero API 5L X60: a) DiMEN-C_{11}, b) TrimC_{16} y c) EDiC_8, en H_2SO_4 1.0 M 42

Fig. 15 Eficiencias de inhibición obtenidas por Resistencia a la Polarización para: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}; b) DimEC12, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16}; c) EDiC_8 y EDiC_6. 43

Fig. 16 Eficiencias de inhibición obtenidas por pérdida de peso en probetas de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M para: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}, b) DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16}; c) EDiC_6 y EDiC_8.....48

Fig. 17 Isotermas de Adsorción de Langmuir sobre acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M para: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN- C_{11}; b) DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16}; c) EDiC_8 y EDiC_6.....50

Fig. 18 Superficie expuesta a H_2SO_4 1.0 M por 6 h sin inhibidor a 25°C 53

Fig. 19 Superficie expuesta a H_2SO_4 1.0 M por 6 h con inhibidor DimEC_{16} a 25°C 54

Fig. 20 Superficie expuesta a H_2SO_4 1.0 M por 6 h con inhibidor TrimC_{16} a 25°C.....54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición química y propiedades mecánicas del acero API 5L X60 8
Tabla 2 Líquidos iónicos derivados de ammonium cuaternario con grupo carboxílico como anión. 28
Tabla 3 Líquidos iónicos derivados de ammonium cuaternario con grupo sulfato como anión. 28
Tabla 4 Líquidos iónicos derivados de ammonium con aniones distintos 29
Tabla 5 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Polarización Tafel 32
Tabla 6 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16} para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Polarización Tafel.....34
Tabla 7 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de EDiC_6 y EDiC_8 para acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Polarización Tafel.....35
Tabla 8 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Resistencia a la Polarización. .38
Tabla 9 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16} para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Resistencia a la Polarización. 39
Tabla 10 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de EDiC_6 y EDiC_8 para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Resistencia a la Polarización. 40
Tabla 11 Eficiencia de inhibición para DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} como IC en testigos de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M.....44
Tabla 12 Eficiencia de inhibición para para DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16} como IC en testigos de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M.....45
Tabla 13 Eficiencia de inhibición para para EDiC_6 y EDiC_8 como IC 46
Tabla 14 Coeficientes de regresión (R^2) para las diferentes isotermas utilizadas 49
Tabla 15 Parámetros termodinámicos de adsorción 51

RESUMEN

Nueve líquidos iónicos (LI's) a base de amonio cuaternario fueron evaluados como inhibidores de la corrosión (IC) del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0.M por técnicas de Polarización Tafel, y Resistencia a la Polarización, así como por la técnica gravimétrica de pérdida de peso. Las tres técnicas utilizadas confirmaron que los LI's evaluados disminuyen el proceso de corrosión del acero, impidiendo que las reacciones de óxido-reducción tomarán lugar. De acuerdo a los resultados potenciodámicos estos compuestos fueron clasificados como inhibidores de tipo mixto. Los resultados indicaron que la eficiencia de inhibición (EI) de los nueve LI's se relacionó con su estructura molecular y la concentración dentro de la solución. El LI $TrimC_{16}$ presentó la máxima eficiencia de inhibición con un 87%, mientras que DiMEN-C_5 proporcionó la menor que fue de 72%, por lo tanto, la EI de todos compuestos estuvo dentro de este intervalo. El proceso de adsorción de los IC derivados de amonio cuaternario sobre la superficie del acero API 5L X60 obedeció la isoterma de Langmuir, mediante el cálculo de la energía libre de adsorción, se determinó que la inhibición de la corrosión ocurrió por adsorción física y química de los compuestos evaluados sobre el Acero API 5L X60. Los análisis SEM/EDS mostraron superficies menos dañadas en comparación con la superficie sometida al medio ácido sin adición de IC y confirmaron la protección del acero en el medio corrosivo.

INTRODUCCIÓN

El uso de soluciones ácidas es una práctica común en las diferentes industrias, donde estas pueden ser el medio desincrustante, también son frecuentes los procesos de decapado con ácido en la limpieza de aleaciones metálicas. En muchas industrias la formación de medios corrosivos también es muy común y origina importantes pérdidas económicas[1,2]. La prevención de la corrosión es vital, no solamente para incrementar la vida de los equipos y sistemas de transporte, sino también para el medio ambiente a través de la disminución de la disolución de metales pesados[3]. En ambientes acuosos corrosivos es común el uso de inhibidores de corrosión (IC) debido a su bajo costo, fácil aplicación y no interfieren en los procesos que ocurren en el medio agresivo. El desarrollo de inhibidores orgánicos es muy amplio, su mecanismo de inhibición ha sido descrito en base a su configuración atómica y sus propiedades de adsorción sobre la superficie del metal[4]. Estos conocimientos previos, han permitido que en los últimos años la búsqueda de nuevos IC se enfoque en los LI´s, que son sales que contienen un catión de tipo orgánico; por sus propiedades son amigables al medio ambiente. Al ser agregadas en pequeñas concentraciones al medio hostil disminuyen el proceso de corrosión en las superficies metálicas. Los LI's aplicados como inhibidores del acero pueden ser derivados de diferentes grupos como: imidazolio, piridinio, fosfonio, entre otros, observando que actúan formando una capa fílmica adsorbida que evita que la sustancia corrosiva dañe la superficie.

Por lo anterior, nueve LI's derivados de amonio cuaternario fueron sintetizados y evaluados como IC del acero API 5L X60 en ácido sulfúrico 1.0 M. Para determinar la eficiencia de inhibición los estudios fueron realizados con técnicas de polarización potenciodinámica y gravimétrica. Mientras que la caracterización de la superficie del acero fue realizada por SEM/EDX.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la eficiencia de inhibición de líquidos iónicos derivados de amonio cuaternario como inhibidores de corrosión del acero API 5L X60 en ácido H_2SO_4 1.0 M mediante el uso de técnicas electroquímicas.

Objetivos Específicos

- Realizar la evaluación de nueve LI's como inhibidores de corrosión a diferentes concentraciones: 10, 30, 50, 75 y 100 ppm en H_2SO_4 1.0 M.

- Determinar la eficiencia de inhibición de los LI´s por técnicas potenciodinámicas: Polarización de Tafel y Resistencia a la Polarización, así como por la técnica gravimétrica de pérdida peso.

- Determinar el mecanismo de interacción de los LI´s sobre la superficie del acero a través de isotermas de adsorción

- Efectuar un análisis morfológico de la superficie por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS) la superficie del acero API 5L X60, en ausencia y presencia de IC.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Corrosión

El proceso de corrosión es definido como una interacción fisicoquímica entre un metal y el medio que lo rodea, cuyo resultado es el cambio de las propiedades del metal, deterioro y disminución de su funcionalidad[5]. El proceso de corrosión puede ser de naturaleza química, un líquido corrosivo interactúe con el material hasta que lo consuma totalmente o el líquido se sature; o bien de naturaleza electroquímica debida al transporte de electrones mediante un electrolito.

El medio en que se encuentra inmerso el metal puede ser líquido, gas o sólido-líquido; estos medios son llamados electrolitos y poseen su propia conductividad para la transferencia de electrones. El electrolito contiene iones libres (cationes y aniones), que se comportan como un medio conductor eléctrico.

El proceso de corrosión electroquímico involucra reacciones anódicas y catódicas, ambas reacciones deben ocurrir al mismo tiempo y velocidad global, para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal. La pérdida del electrón es la manifestación usual del proceso de corrosión (oxidación) y es el resultado de la reacción anódica (1) en el cual el metal, M, pierde electrones originando un ion metálico como sigue:

$$\mathbf{M \rightarrow M^{+n} + ne^{-}} \qquad (1)$$

Estos electrones pueden ser transferidos a una especie activa en el electrolito produciéndose las reacciones catódicas (reducción), la cual puede ser la reacción de evolución de hidrógeno o la reacción de reducción de oxígeno. La reacción de evolución de hidrógeno (2) es la reacción catódica predominante cuando la reacción ocurre a pH bajos, mientras que la reacción de reducción de oxígeno es predominante a pH neutros (3) o en medios alcalinos (4).

$$\mathbf{2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2} \qquad (2)$$

$$\mathbf{O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O} \qquad (3)$$

$$\mathbf{O_2 + 2H_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-} \qquad (4)$$

Cuando el electrolito es ácido sulfúrico la reacción catódica que ocurre es la siguiente:

$$\mathbf{zH^+ + zSO_4^- + ze^- \rightarrow \frac{z}{2}H_2SO_4} \qquad (5)$$

La Fig. 1 representa el proceso de corrosión electroquímica correspondiente al acero en H_2SO_4 como electrolito:

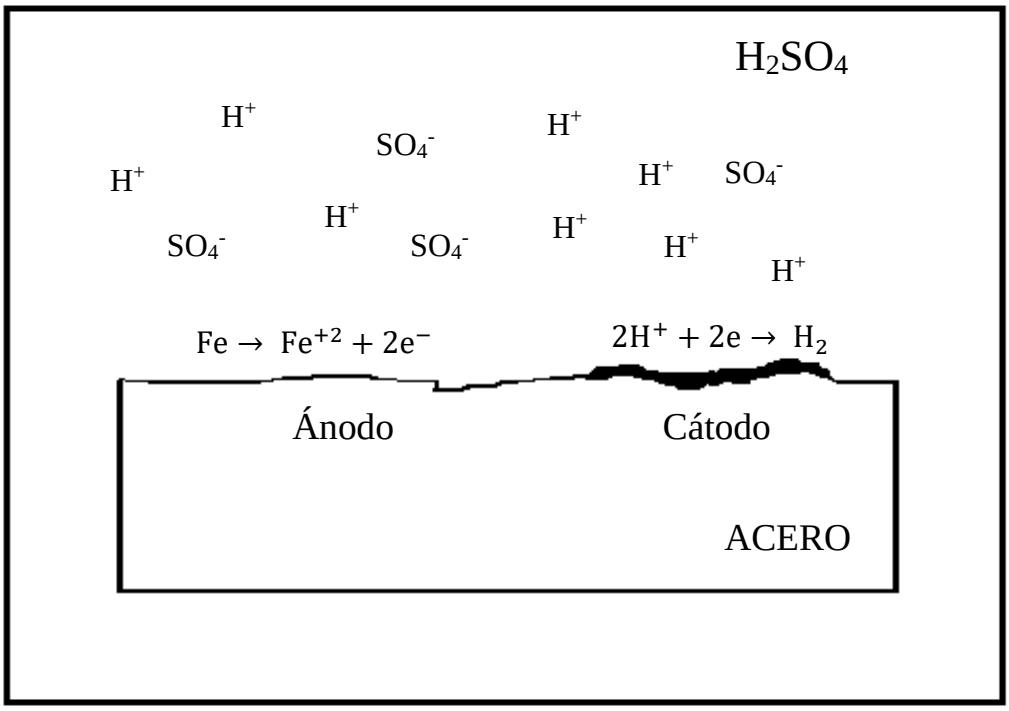


Fig. 1 Esquema de un proceso de corrosión electroquímica de acero en H_2SO_4

1.2 Clasificación de la corrosión

El proceso de corrosión ocurre de diferentes formas, su clasificación se basa usualmente en tres factores[6]:

- Naturaleza del medio corrosivo: La corrosión puede ser clasificada como “húmeda” o “seca”. Un líquido es necesariamente del primer tipo, mientras que la corrosión “seca” usualmente se relaciona con gases a altas temperaturas.
- Mecanismo de corrosión: Puede tratarse de corrosión electroquímica o corrosión química.
- Apariencia del metal corroído: Puede tratarse de corrosión uniforme cuando el metal se corroe a la misma velocidad sobre toda la superficie metálica, o bien, corrosión localizada donde solo pequeñas áreas son afectadas.

La clasificación por apariencia, observada en la Fig. 2, es ampliamente usada en el análisis de daños superficiales, se basa en la identificación de las formas de corrosión por observación visual, a simple vista o apoyados de un microscopio. La morfología del ataque es la base de la clasificación. De este modo, siete formas de corrosión húmeda (acuosa) han sido identificadas:

- Corrosión uniforme
- Corrosión por picadura
- Corrosión por agrietamiento
- Corrosión galvánica
- Corrosión por erosión
- Corrosión intergranular
- Corrosión bajo tensión

En la práctica hay casos de corrosión que entran en más de una categoría, pero existen otros casos que no son fácilmente clasificables. Sin embargo, este sistema de clasificación es útil en el estudio de los problemas por corrosión. A continuación, se presentan esquemáticamente las formas de corrosión mencionadas.

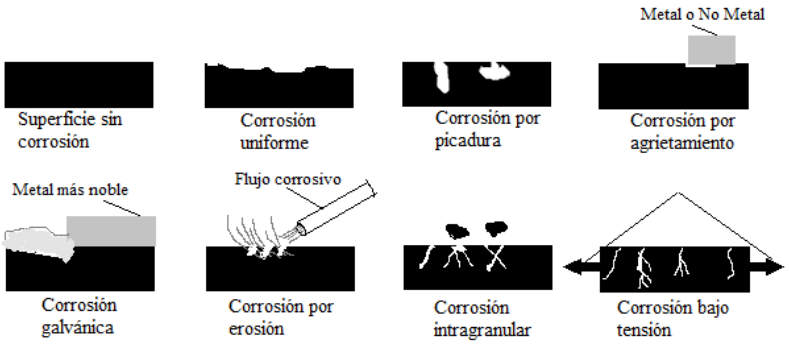


Fig. 2 Diagramas esquemáticos de las formas comunes de la corrosión

1.3 Causas de la corrosión en la industria petrolera

Durante la exploración, producción y transporte de productos derivados del petróleo y gas natural pueden ser arrastrados productos con altas impurezas los cuales son inherentemente corrosivos, entre ellas el dióxido de carbono (CO_2), el ácido sulfhídrico (H_2S) y el agua[7]. Estos medios son responsables del fenómeno de corrosión de ductos, tuberías y unidades de procesamiento, y trae consigo el deterioro de las propiedades mecánicas; ningún equipo puede estar exento de la corrosión interna y/o externa. La corrosión externa se refiere a los efectos causados por el medio ambiente sobre las partes metálicas, ésta puede ser reducida con el uso de la aleación metálica correcta contra efectos adversos como: altas temperaturas, alta concentración de sales, humedad excesiva, y ambientes fuertemente ácidos; una forma de mitigar este tipo de corrosión consiste en el uso de materiales como revestimientos que se adhieren al metal y forman una capa protectora. Por otro lado, la corrosión interna está relacionada con el transporte de líquidos o gases; es causada por la exposición continua al fluido, y puede ser de naturaleza aeróbica o anaeróbica. La mayoría de las fases de hidrocarburos son emulsiones complejas que contienen agua, oxígeno y otros gases corrosivos disueltos[8], sustancias que al entrar en contacto con superficies metálicas conducen a la existencia de superficies severamente corroídas.

Otra forma de propiciar la corrosión en las unidades industriales, es mediante el uso de ácidos para la limpieza y decapado químico con la finalidad de eliminar escamas de laminación de la superficie metálica; soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) son generalmente usadas para eliminar incrustaciones indeseables y productos de corrosión sobre las superficies metálicas[9]. La corrosión es un serio problema en tuberías de acero, remplazarlas, repararlas y darles mantenimiento puede ser extremadamente costoso y además provocar paros en la producción.

El control de la corrosión permite prevenir y reducir implicaciones potenciales como: fugas en ductos, disminución de eficiencia de producción, sobrediseños, entre otras. Así, como repercusiones económicas indirectas como contaminación al medio ambiente y pérdidas de vidas humanas. Como claro ejemplo de las consecuencias causadas por corrosión podemos citar el evento registrado en Guadalajara, México en abril de 1992, la explosión causada por una alcantarilla corroída provocó la muerte de 200 personas, dañó 1600 edificios e hirió a 1500 personas; los costos estimados causados por los daños fueron de 75 millones de dólares (USD)[10].

1.4 Costos de la corrosión

Algunos métodos desarrollados previamente han permitido conocer los gastos por corrosión, entre ellos, se destaca el reporte realizado por Uhlig, el estudio de Battelle-NBS (National Bureau of Standards), Método Hoar, por mencionar algunos. Investigaciones importantes se han realizado para determinar los costos por corrosión de algunos países como Estados Unidos, Reino Unido, Japón, Australia, Alemania, Finlandia, Suecia, China e India. A partir de ellos, se ha estimado que los costos atribuidos a los daños por corrosión oscilan entre 1 a 5% del producto interno bruto (PIB) de cada nación[11].

Los gastos anuales por corrosión son desglosados en la Fig. 3, la cual muestra que en la industria de exploración y producción de aceite y gas natural, estos ascienden a 1.4 mil millones de dólares (USD), la industria de refinación de petróleo a 3.7 mil millones de dólares (USD) y la industria de manufactura química/petroquímica a 1.7 mil millones de dólares (USD)[8,12]. Los 1.4 miles de millones de dólares mencionados anteriormente son divididos en tres categorías: $589 millones correspondientes a costos de tuberías e instalaciones superficiales, $463 millones para

tuberías de fondo de pozos y 320 millones en gastos de capital relacionados con la corrosión[10]. Debido al manejo de compuestos y condiciones de operación que favorecen el proceso de corrosión, en la industria petroquímica los métodos de protección contra la corrosión son ampliamente utilizados con la finalidad de reducir la velocidad de corrosión incrementando la vida útil de los materiales y equipos utilizados.

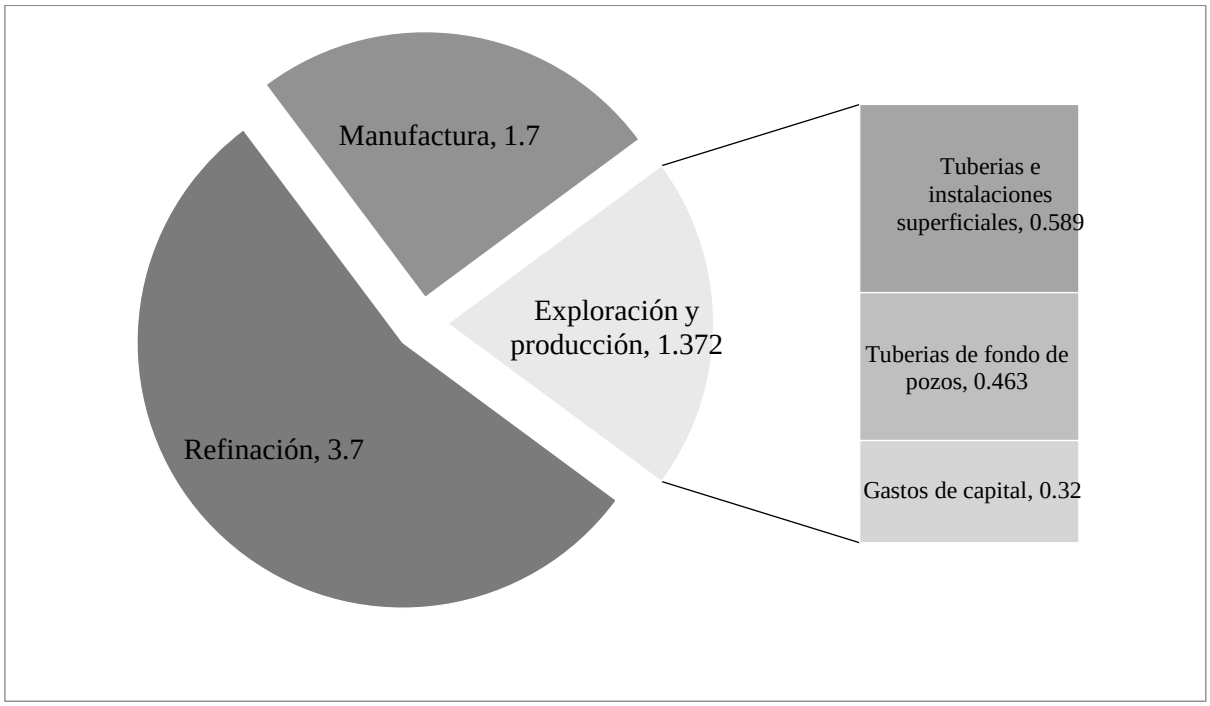


Fig. 3 Gráfico de costos por corrosión en miles de millones USD/año[8,10]

1.5 Acero API 5L X60

Se denomina acero a la mezcla de hierro con una cantidad de carbono que puede variar entre 0.03% y 2.14% (%, masa) de su composición. Contiene otros elementos entre ellos manganeso, cromo, molibdeno, níquel, vanadio, entre otros, que mejoran su dureza, maleabilidad u otras propiedades.

El acero al carbono es preferido por muchas industrias como un material de construcción. El acero al carbono tiene mayor velocidad de corrosión que los aceros inoxidables UNS S304 y

UNS S316[13], sin embargo su costo es mucho más bajo comparado con el precio de los aceros inoxidables anteriormente mencionados, la diferencia de precios entre los aceros al carbono y los aceros UNS S304 y UNS S316 es sustancial[14,15] tal como se puede observar en la Fig. 4. El éxito de esta elección dependerá de la adopción de medidas adecuadas de prevención de la corrosión.

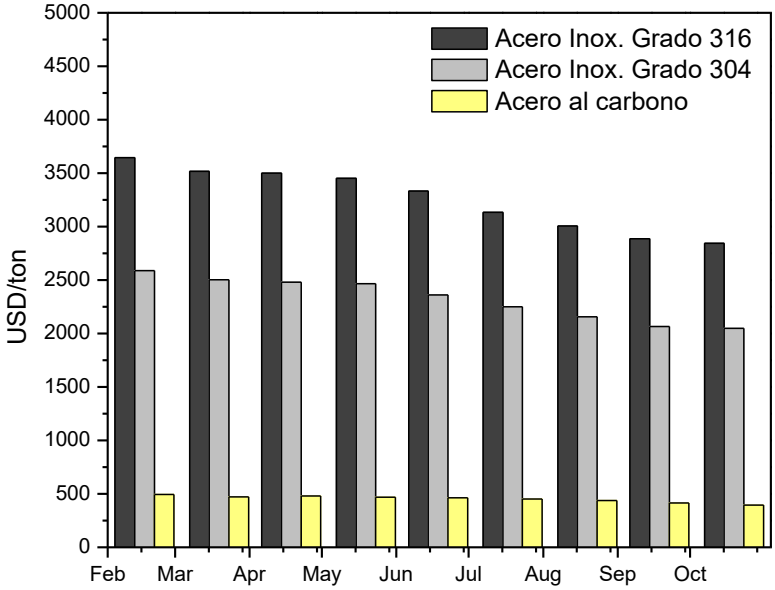


Fig. 4 Precio en US$/ton de acero al carbono y acero tipo UNS S304 y UNS S316 correspondiente al año 2015[14,15]

El acero API 5L es un acero al carbono comúnmente usado para la fabricación de tuberías en la industria de petróleo y gas[5]; este tipo de aceros son materiales que presentan una mayor resistencia a la corrosión que, sin embargo, están sometidos a condiciones extremas de flujo del proceso, así como a temperaturas de transporte altas.

La norma API 5L establece dos niveles de especificación, PSL 1 y PSL 2 (Product Specification Level, PSL por sus siglas en inglés). Estas dos designaciones definen diferentes niveles de requerimientos de especificaciones técnicas; PSL 1 es una calidad estándar para tubería de línea mientras que PSL 2 contiene la prescripción de pruebas adicionales, exámenes físico-químicos más estrictos, diferentes límites máximos de propiedades mecánicas, así como pruebas de condiciones de impacto Charpy. Estas especificaciones cubren grados como: A25, A, B, X42,

X46, X52, X56, X60, X65, X70 y X80. Los dos dígitos escritos después de la "X" indican el límite elástico mínimo (en psi de 000) de la tubería para cada grado. La Tabla 1 muestra la composición química y propiedades mecánicas del acero API 5L X60.

Tabla 1 Composición química y propiedades mecánicas del acero API 5L X60 [16,17]

Composición Química								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Otros
0.26 Máx.	-	1.35 Máx.	0.03 Máx.	0.03 Máx.	-	-	0.005 Máx.	V 0.005 Máx. Ti 0.005 Máx.
Esfuerzo mínimo de deformación				**Resistencia a la tracción**				
60,000 psi				75,000 psi				

1.6 Métodos y técnicas empleados para el estudio de la corrosión

1.6.1 Técnica gravimétrica (Pérdida de masa)

La evaluación de inhibidores de corrosión mediante técnicas gravimétricas se realiza siguiendo la norma ASTM G 31-72[18]. Consiste en pesar la muestra metálica al inicio y al final de la exposición al medio corrosivo; por diferencia de masa, se determina la velocidad promedio de pérdida de masa durante un tiempo establecido. La velocidad se obtiene mediante la siguiente ecuación[19]:

$$\mathbf{V_{Corr}} = \frac{\mathbf{KW}}{\mathbf{ATD}} \qquad (6)$$

donde V_{Corr} corresponde a la velocidad de corrosión (mm/año), K es una constante ($8.76X10^4$), W es el peso perdido (g), T es el tiempo de exposición de la muestra al medio corrosivo (h), A

es el área superficial del metal que fue expuesta al medio (cm^2) y D es la densidad del metal (g/cm^3).

La técnica de pérdida de masa es ampliamente utilizada en el estudio de la corrosión debido a que es relativamente sencilla y precisa; es de suma importancia la completa eliminación de los productos corrosivos para asegurar la valides y confianza de la técnica.

1.6.2 Métodos electroquímicos

El proceso de corrosión implica reacciones REDOX debido al transporte de electrones, que ocurren en la interfase metal-electrolito. Por ello, para estudiar el fenómeno de corrosión podemos auxiliarnos de técnicas electroquímicas que permitan evaluar los parámetros eléctricos (voltaje o corriente eléctrica) asociados a esos procesos de transporte de cargas. Entre estos métodos encontramos: Resistencia a la polarización y polarización Tafel.

La ecuación que relaciona la corriente eléctrica con cambios en el potencial del metal causados por una fuente externa es la ecuación de Butler-Volmer (7), cuya forma matemática es[20]:

$$\mathbf{i = i_{corr}\left\{exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)_d - exp\left(-\frac{(1-\alpha)z'F\eta}{RT}\right)_i\right\}} \quad (7)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, z corresponde al número de electrones en el proceso anódico y z´ al número de electrones en el proceso catódico, F es la constante de Faraday, “i” es densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo, i_{corr} corresponde a la densidad de corriente de corrosión, α es el coeficiente de transferencia y η el sobrepotencial aplicado.

El término $\exp\left(-\frac{(1-\alpha)z'F\eta}{RT}\right)$ corresponde a la corriente catódica y el término $\exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)$ a la corriente anódica. Esta ecuación se puede representar como voltaje en función de corriente.

1.6.2.1 Técnica de polarización Tafel

Este método emplea potenciales superiores o iguales a ±120 mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP).

A partir de la ecuación (6) se obtienen individualmente las pendientes de Tafel[2] considerando que $\exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) >> \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n'F\eta}{RT}\right)$ para el análisis de la polarización anódica, donde $i_a \gg |i_c|$ y $\eta_a \gg \eta_c$. Por otro lado, se hace la consideración que $\exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) << \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z'F\eta}{RT}\right)$ para la polarización catódica cuando $|i_c| \gg i_a$ y $\eta_c \gg \eta_a$. Bajo estas condiciones, obtenemos las expresiones para la polarización anódica (8) y para la polarización catódica (9):

$$\mathbf{i_a = i_{corr} exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)} \qquad \text{Para } \mathbf{i_a \gg |i_c|, \eta_a \gg \eta_c} \qquad (8)$$

$$\mathbf{i_c = -i_{corr} exp\left(-\frac{(1-\alpha)z'F\eta}{RT}\right)} \qquad \text{Para } \mathbf{|i_c| \gg i_a, \eta_c \gg \eta_a} \qquad (9)$$

Resolviendo las ecuaciones (8) y (9) para los sobrepotenciales dados se obtiene:

$$\mathbf{\eta_a = \beta_a log\left(\frac{i_a}{i_{corr}}\right)} \qquad (10)$$

$$\mathbf{\eta_c = -\beta_c log\left(\frac{i_c}{i_{corr}}\right)} \qquad (11)$$

Donde β_a y β_c representadas en la ecuación 11, son conocidas como pendientes de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente. Estas pendientes son definidas como:

$$\mathbf{\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha zF}} \text{ y } \mathbf{\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)z'F}} \qquad (12)$$

Si graficamos η frente a log i se obtiene una representación como indica la Fig. 5. Las pendientes de Tafel tienen unidades de volt/década.

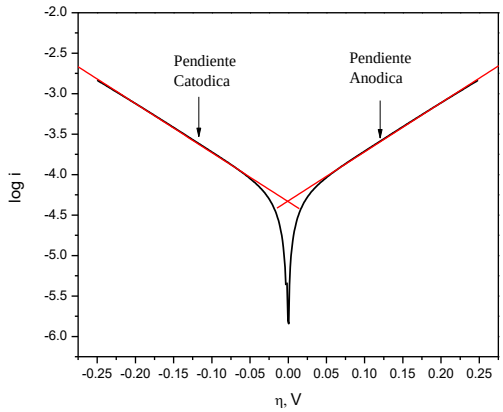


Fig. 5 Pendientes Tafel

1.6.2.2 Técnica de resistencia a la polarización (Rp)

La ecuación (7) fue simplificada en 1957, por Stern-Geary, desarrollando una nueva ecuación que lleva su nombre (13) y es aplicada a campo bajo con valores de polarización de ≤20 mV, lo que hace que la muestra a evaluar no sea dañada gravemente.

$$\mathbf{i_{corr}} = \frac{\boldsymbol{\beta}}{\mathbf{R_p}} \qquad (13)$$

$$\boldsymbol{\beta} = \frac{\boldsymbol{\beta_a \beta_c}}{\mathbf{2.303(\beta_a + \beta_c)}} \qquad (14)$$

Donde $\beta = f(\beta_a, \beta_c)$, β_a y β_c son tomados como parámetros cinéticos positivos para determinar i_{corr} de un material metálico corroído u oxidado. Este método requiere el conocimiento de la curva de Tafel anódica y catódica a fin de calcular β y posteriormente poder calcular i_{corr}.

La Fig. 6 muestra el comportamiento lineal a una variación de voltaje cercano al origen. El alcance de la linealidad depende de las pendientes de Tafel seleccionadas. La supuesta linealidad entre el potencial y la corriente en realidad no existe; sin embargo es una aproximación bastante correcta y no implica errores en la técnica[21].

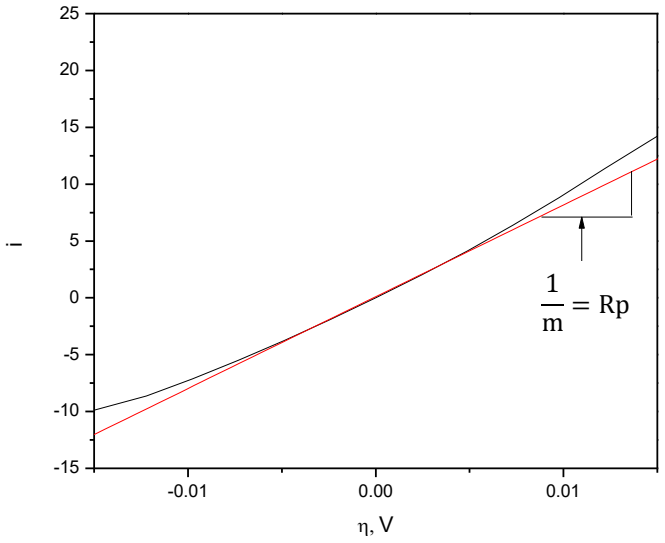


Fig. 6 Gráfica de Resistencia a la Polarización

La estimación de las velocidades instantáneas de corrosión a través de la medición de la resistencia de polarización, reúne ventajas prácticas por lo que se ha convertido en un método ampliamente utilizado, a pesar de que se trata de un procedimiento inexacto. Este método se basa en una relación aproximadamente lineal entre la polarización aplicada y la respuesta en corriente, en el entorno del potencial de corrosión, E_{corr}[22], de ahí el nombre de "método de polarización lineal", con el que también es conocido.

1.7 Métodos de prevención de la corrosión

Existen muchos métodos de protección contra la corrosión y combinaciones de métodos diferentes, entre ellos el uso de recubrimientos, aleaciones más resistentes, protección catódica e inhibidores de corrosión. Con la finalidad de minimizar la corrosión interna de equipos industriales, es de suma importancia la protección interna de las superficies, para ello destaca el uso de inhibidores de corrosión (IC)[23,24]. La aplicación industrial de IC es una buena solución para prevenir el fenómeno de corrosión y proveer un tiempo de vida más aceptable para las estructuras metálicas.

1.7.1 Inhibidores de la corrosión

La inhibición de la corrosión en medios acuosos consiste en la disminución de la velocidad de disolución del metal, producida por la adición de sustancias orgánicas e inorgánicas denominadas inhibidores de la corrosión (IC).

Los IC son sustancias que se introducen en pequeñas concentraciones (ppm) al medio corrosivo y reducen sustancialmente la velocidad de corrosión sobre la superficie metálica; actúan sobre la interfase metal-medio corrosivo, dificultando el proceso de corrosión, por precipitación de compuestos insolubles sobre la superficie metálica o por formación de capas absorbidas. Las propiedades que deben ser cumplidas por un IC son:

a. Capacidad de reducir la velocidad de corrosión.
b. Capacidad de adsorberse al metal a proteger.
c. No debe interferir con el proceso.

Los IC normalmente están constituidos por dos partes esenciales, una parte polar rica en electrones capaz de adherirse a una superficie metálica, a través de enlaces de coordinación, y una parte hidrofóbica que puede repeler de manera eficiente a los contaminantes presentes en el medio agresivo[8,25]. Algunos IC poseen en su estructura dos acciones polarizantes, tanto anódicas como catódicas y son conocidos como inhibidores mixtos, la acción anódica inhibe la oxidación del metal mientras que la catódica inhibe la reducción de oxígeno. Estos inhibidores son de los más eficientes, en cuanto a protección de superficies metálicas, ya que forman una capa fílmica muy bien adsorbida[26]. La adsorción puede ser física (electrostática, fuerzas de Vander Waals) o puede tratarse de un proceso de adsorción química, la cual ocurre cuando hay formación de enlaces químicos entre metal-inhibidor, a través, de los átomos comúnmente de oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, o bien por la presencia de grupos con alta densidad electrónica

(grupos NH_2, OH- y anillos aromáticos)[27]. Entre los compuestos orgánicos comúnmente empleados se encuentran los alquiltriazoles, benzimidazoles, aminoamidas, imidazolinas, anilinas, polisulfuros, entre otros[28,29,30].

Un inhibidor puede ser eficiente en un sistema, mientras que en otro no lo es; por lo tanto, es conveniente tener en cuenta los siguientes factores[31]:

- Estructura química del componente inhibidor.
- Composición química del medio corrosivo.
- Naturaleza de la superficie metálica.
- Las condiciones de operación (temperatura, presión, pH, etc.).
- La estabilidad térmica del inhibidor. Los inhibidores de corrosión tienen límites de temperatura por encima de la cual pierden su eficiencia debido a que sufren la degradación de los componentes que contienen.
- Solubilidad del inhibidor en el sistema. La solubilidad del inhibidor en el sistema es requerida para conseguir resultados óptimos en la protección de la superficie de metal; esto depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

En la Fig. 7 se observa la clasificación de los inhibidores de corrosión según diversos criterios:

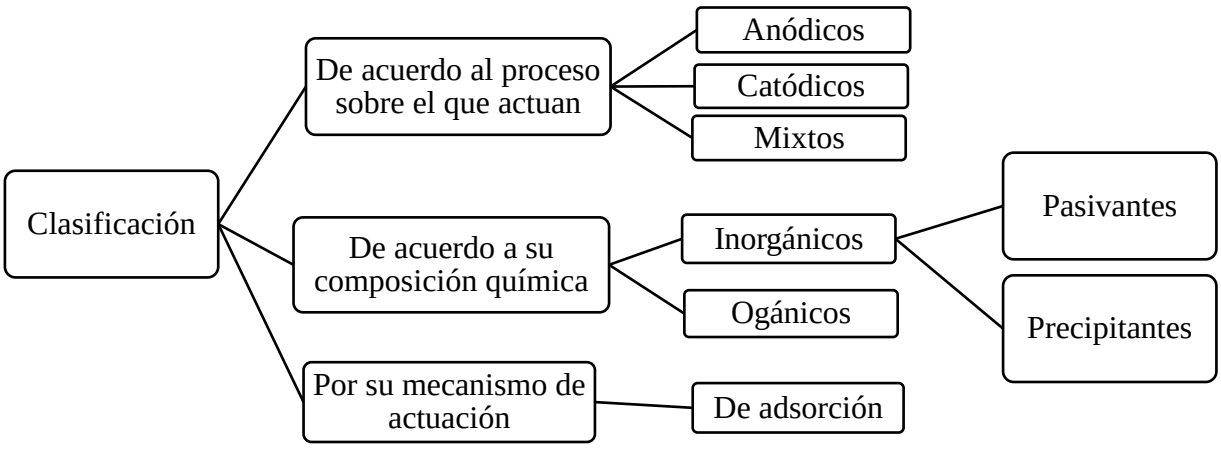


Fig. 7 Clasificación de los inhibidores de corrosión.

Inhibidores anódicos: Llevan este nombre aquellos inhibidores que tienden a oponerse a la reacción anódica; estos inhibidores se conocen también como pasivantes, por dar lugar a la formación de una capa pasiva. Algunos de estos inhibidores son oxidantes, como: cromatos, nitritos y molibdatos, mientras que otros requieren la presencia de oxígeno disuelto en el medio, como: fosfatos, benzoatos, silicatos y boratos, carbonatos e hidróxidos alcalinos. Los inhibidores anódicos oxidantes pueden, a la par detener la reacción anódica, pero favorecer la reacción catódica, precisamente por el hecho de aportar el oxígeno necesario para dicho proceso. Deben utilizarse en concentraciones no muy pequeñas dependiendo de factores como la temperatura, el pH y la presencia de sales; de lo contrario podrían acelerar el proceso de corrosión. Los cromatos o nitratos son ejemplos de estos compuestos, actúan como inhibidores anódicos en donde los átomos metálicos están rodeados por una película de estos compuestos, mejorando de esa manera la resistencia a la corrosión[32]; el cromato es el más eficiente para el hierro (incorpora óxidos de cromo a la película de óxido de hierro, estabilizándola), pero es muy tóxico.

Inhibidores catódicos: Dificultan el transcurso de la reacción catódica desplazando su potencial hacia valores más negativos. Son menos eficientes, pero más seguros; si se usan en dosis

insuficientes no incrementan los riesgos de corrosión como los inhibidores anódicos. Se utilizan polifosfatos, fosfonatos, Zinc. También se utilizan compuestos orgánicos con grupos polares que se absorben sobre la superficie del metal[33]. La velocidad de corrosión puede ser disminuida debido a la recombinación de hidrógeno atómico a molecular, la precipitación en las áreas catódicas, captación de oxígeno preciso para el proceso catódico en soluciones neutras o alcalinas.

Inhibidores mixtos: Son compuestos que afectan las dos reacciones que involucra el proceso de corrosión. Disminuye la velocidad de reacción de oxidación en el ánodo y retarda la reacción de reducción de hidrógeno en la rama catódica.

Inhibidores inorgánicos: Pueden ser de dos tipos, de pasivación o de precipitación. Los inhibidores precipitantes depositan una película adherente más o menos continua sobre el metal, protegiéndolo por aislamiento del entorno corrosivo; entre ellos se encuentran compuestos como: $CaCO_3$, polifosfatos y polisilicatos. Los pasivantes son agentes oxidantes que pueden reducirse; forman un oxido pasivante asociado muchas veces con la formación de trazas de hidróxido. Los inhibidores de corrosión orgánicos son más eficientes que los compuestos inorgánicos para la protección de acero en medio ácido[10].

Inhibidores orgánicos: El proceso de inhibición de corrosión mediante la aplicación de compuestos orgánicos se basa comúnmente en la adsorción de la molécula sobre la superficie del metal, y la subsecuente formación de una capa protectora que minimiza el acceso de iones corrosivos a la superficie metálica[34]. Muchos compuestos con grupos polares (conteniendo átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre, etc. y/o electrones π) actúan como inhibidores de corrosión eficientes[35]. Este grupo de compuestos es muy amplio, entre ellos se encuentran: coloides, aminas, amidas, hidrazina, aldehídos, tioderivados, polialcoholes, aminoalcoholes, benzoatos, salicilatos, por mencionar algunos.

Inhibidores de adsorción: Estos inhibidores son compuestos orgánicos polares, capaces de adsorberse molecularmente sobre la superficie del metal. Estos inhibidores producen a veces espumas, emulsiones o lodos por desprendimiento de suciedades u óxidos. Por tal motivo, y para evitar estos problemas, es deseable, a menudo, adicionar al inhibidor agentes antiespumantes, antiemulgentes y dispersantes[36].

Los IC juegan un papel muy importante en la protección de los metales en la ingeniería. El uso de algunos IC inorgánicos como son fosfatos, cromatos, vanadio y sales inorgánicas, se ha vuelto restrictivo debido a las repercusiones ambientales. Por lo anterior, surge una necesidad de desarrollo de inhibidores ecológicamente amigables, como es el caso de los inhibidores de corrosión orgánicos. Actualmente, el comportamiento de la corrosión de materiales y el mecanismo de adsorción de inhibidores orgánicos son temas ampliamente estudiados.

1.7.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LI's) son compuestos que han atraído mucha atención para su investigación en las dos últimas décadas, por sus interesantes propiedades físicas y químicas; además tienen aplicación tanto en catálisis, síntesis orgánica, en procesos de separación, extracción así como en electroquímica[37].

Un LI es una sal en estado líquido con la ventaja de que su punto de fusión es mayor a 100°C[38], poseen una viscosidad relativamente baja y excelentes propiedades como disolventes, además de baja toxicidad. Las propiedades químicas de los líquidos iónicos se pueden diseñar mediante la selección apropiada de combinaciones de cationes/aniones[39]. Su estructura comúnmente está formada por un catión orgánico y un anión de tipo orgánico o inorgánico.

En la Fig. 8 se presentan las estructuras de los cationes más comunes[40] que pueden estar presentes en un inhibidor de corrosión:

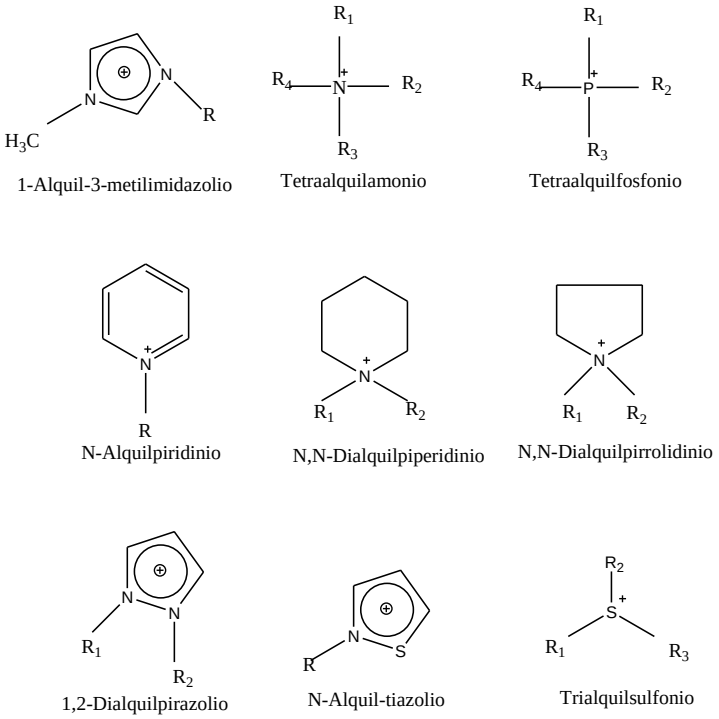


Fig. 8 Cationes más comunes (R, R1, R2 y R4 son grupos alquílicos)

Algunos de los aniones más comunes son[40]: cloruro Cl^-, bromuro Br^-, nitrato $[NO_3]^-$, hexafluorofosfato $[PF_6]^-$, tetrafluoroborato $[BF_4]^-$, alquilsulfatos $[RSO_4]^-$, cloroaluminatos $[AlCl_4]^-$, nitrito $[NO_2]^-$, entre otros.

Desde finales de 1990s, los LI's han atraído la atención alrededor del mundo por varias razones[40]:

- Tienen una presión de vapor despreciable, por consiguiente no se evaporan bajo condiciones normales.
- Son generalmente no inflamables y muchos permanecen estables a altas temperaturas.
- Tienen un amplio rango de solubilidad y miscibilidad. Por ejemplo, algunos líquidos iónicos son hidrófilos mientras otros hidrófobos.
- Tienen una amplia ventana electroquímica.

- Pueden ser usados como medio de reacción y/o catalizadores para una gran variedad de reacciones químicas.
- Pueden ser usados para separación y extracción de sustancias químicas atrapadas en solventes orgánicos acuosos o moleculares.
- Pueden ser fácilmente reciclados.
- Poseen propiedades anticorrosivas convirtiéndolos en una alternativa para sustituir a los inhibidores de corrosión inorgánicos actualmente empleados.
- Pueden contribuir significativamente al desarrollo de químicos verdes y tecnología amigable al ambiente, por ejemplo:

  a) Reemplazar solventes orgánicos tóxicos, inflamables y volátiles.

  b) Reducir o prevenir el desperdicio y contaminación química.

  c) Mejorar la seguridad en procesos químicos.

1.7.3 Líquidos iónicos como IC para acero al carbono

Estudios previos[41-50] han demostrado que compuestos como imidazolio, amonio, piridinio y fosfonio presentan un buen efecto sobre la inhibición del proceso de corrosión de metales en medios agresivos. Por otra parte, estos compuestos pueden presentar efectos sinérgicos entre el catión y el anión. La diversidad de LI's es enorme, presentando así un gran potencial para ser evaluados como inhibidores de corrosión ecológicos.

Zheng y col.[41] estudiaron dos nuevos líquidos iónicos como inhibidores de corrosión sobre acero dulce en presencia de H_2SO_4 0.5 M mediante la técnica gravimétrica, mediciones electroquímicas, microscopía electrónica de barrido (SEM) y cálculos de simulación molecular. Los compuestos evaluados fueron: 1-octil-3-metilimidazolio bromuro ([OMIM]Br) y 1-alil-3-octilimidazolio bromuro ([AOIM]Br). [OMIM]Br y [AOIM]Br actuaron como inhibidores catódicos y se encontró que la eficiencia de inhibición fue proporcional a la concentración siendo significativamente afectados por la temperatura. Los cationes de OMIM y AOIM presentaron principalmente una absorción física sobre la superficie del acero dulce a través de la carga positiva en el átomo N-heterocíclico en el anillo imidazol, la adsorción siguió el modelo

termodinámico-cinético EI-Awady. [AOIM]Br mostró una mejor eficiencia de inhibición que [OMIM]Br debido al fuerte efecto del electrón-donador del grupo alil.

A. Popova y col.[42] evaluaron cuatro bromuros de amonio cuaternario de diferentes compuestos heterocíclicos como inhibidores de corrosión en acero dulce en HCl y H_2SO_4 1.0 M. Los compuestos fueron: 1-(Carbamoiletil)-4-metilpiridinio bromuro [CP], 1-(Carbomoiletil)-4-metilquinolinio bromuro [CQ], 3-(Carbomoiletil)-2-metilbenzotiazolio bromuro [CT], y 3-(3-propilpiridinio)-2-metilbenzotiazolio bromuro [DBr]. La evaluación se realizó mediante curvas de polarización, resistencia a la polarización y método gravimétrico para el rango de concentraciones de los inhibidores de $1x10^{-5}$ a $2x10^{-2}$ M. Se encontró que la eficiencia de inhibición fue función de la concentración y de la temperatura. En presencia de los bromuros de amonio cuaternario evaluados la pendiente de Tafel anódica presentó un mayor incremento con la concentración en comparación con la pendiente de Tafel catódica. Esto significa que el inhibidor aumenta en mayor medida la barrera energética para la transferencia de átomos de hierro en forma iónica de la red cristalina a la solución, en comparación con la barrera de la formación de protones; los inhibidores fueron considerados inhibidores de tipo mixto, influenciando principalmente el proceso anódico. El proceso de adsorción de los inhibidores sobre el metal fue descrito por las isotermas de Frumkin y Langmuir para ambos medios ácidos. La influencia de las estructuras moleculares se discutió tomando en cuenta la diferencia en el número de cargas positivas y los diferentes heterociclos. 1-(Carbamoiletil)-4-metilpiridinio bromuro [CP] presentó mejores propiedades de protección contra la corrosión.

Xianghong Li y col.[43] determinaron el efecto de inhibición de tiazolilo tetrazolio bromuro (TBTB) sobre la corrosión de acero laminado en frío en presencia de HCl y H_2SO_4. Los métodos empleados fueron: técnica gravimétrica, curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. La eficiencia de inhibición incrementó con la concentración del inhibidor. Los resultados mostraron que TBTB fue un buen inhibidor, la mayor eficiencia obtenida fue de 95.1% y 88.2% para HCl 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M, respectivamente. Las curvas de polarización revelaron que TBTB actuó como un inhibidor de tipo mixto en ambos medios ácidos. La adsorción sobre la superficie metálica fue descrita mediante la isoterma de adsorción de Langmuir; la energía libre de adsorción calculada mostró

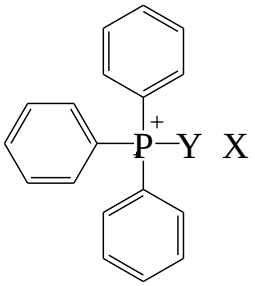
que la adsorción de TBTB implica procesos de adsorción física y química. La adsorción pudo ocurrir de tres maneras posibles:

1. Por la atracción electrostática entre aniones (Cl^-, SO_4^{-2}) y las moléculas protonadas del inhibidor
2. Debido al compartimiento de electrones entre los átomo de N, S y Fe
3. Como resultado de las interacciones entre donador-aceptor y π-electrones del anillo aromático.

Xingwen Zheng y col.[44] evaluaron el compuesto 1-Butil-3-metil-1H-benzimidazolio yoduro (BMBIMI) como inhibidor de corrosión en acero dulce en solución de H_2SO_4 0.5 M, usando la técnica gravimétrica, las técnicas de microcopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica así como cálculos teóricos, este último con el fin de entender el efecto de la estructura molecular del inhibidor en la inhibición de la corrosión. La técnica gravimétrica fue realizada a diferentes temperaturas (298-328 K), la eficiencia de inhibición fue proporcional a la concentración del inhibidor. La eficiencia de BMBIMI fue ≤ 97.8%, a la concentración de 5 mM de inhibidor. Sin embargo, las eficiencias de inhibición disminuyeron cuando se incrementó la temperatura para las concentraciones más bajas de BMBIMI (0.25 a 0.5 mM) pero aumentaron con la temperatura a las concentraciones mayores de BMBIMI (1-5 mM), lo que implica la diferente naturaleza en el modo adsorción sobre la superficie de acero dulce en diferentes concentraciones. Las mediciones potenciodinámicas fueron realizadas a 298 K; las curvas de polarización catódicas paralelas sugirieron que la adición del inhibidor no cambia el mecanismo de reacción de reducción de iones hidrógeno. Las moléculas de BMBIMI fueron absorbidas sobre la superficie del electrodo y bloquearon los sitios activos sobre la superficie metálica, entonces disminuyó el área superficial disponible para los iones H^+. En la rama anódica de las curvas, se observó un efecto de inhibición en sobrepotenciales anódicos bajos, lo que indicó que la inhibición de BMBIMI estuvo relacionada con su adsorción y la formación de una capa protectora sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, cuando el potencial de polarización se movió a valores más positivos, fue visible la desorción de inhibidor, sobre todo cuando fue mayor la concentración del inhibidor. BMBIMI inhibió tanto los procesos anódicos como los catódicos sobre el acero dulce por lo que se clasificó como un inhibidor de tipo mixto.

La adsorción de BMBIMI siguió la isoterma de adsorción de Langmuir y el proceso de adsorción se trató de un proceso exotérmico. Cálculos teóricos indicaron que el catión del inhibidor se adsorbe sobre la superficie metálica a través del anillo bencimidazol.

Se determinó el efecto de inhibición de la corrosión de compuestos con un catión fosfonio con la estructura $Ph_3P^+Y\ X^-$[45], los cuales se pueden observar en la Fig. 9. Ph corresponde a un grupo fenil, X=Br o Cl; y Y=propil, propargil, ciclopropil, alil, 1,3-dioxolanilo y cinamilo. Los compuestos se evaluaron sobre el proceso de corrosión de acero dulce en condiciones aereadas en solución de HCl 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M, mediante técnicas potenciodinámicas y por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Los resultados obtenidos por polarización Tafel mostraron que en solución de H_2SO_4, los compuestos aceleraron la disolución anódica del hierro mientras inhibieron fuertemente la reacción de evolución de hidrógeno en las zonas catódicas como resultado de un efecto de bloqueo geométrico; la presencia de los compuestos evaluados disminuyó la velocidad de corrosión en ambos medios ácidos; ATPhBr fue el más eficiente mientras que TBuPBr proporcionó una menor eficiencia de protección. En solución de HCl, los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) se movieron a potenciales más anódicos mientras que en H_2SO_4 no influenciaron significativamente en los valores de E_{corr}. En solución de HCl, los compuestos de naturaleza aromática actuaron como inhibidores de tipo mixto, pero en H_2SO_4 como inhibidores catódicos. De acuerdo a los resultados obtenidos por EIS, la corrosión del acero en ambas soluciones ácidas, excepto en la solución de HCl que contenía PgTPhPBr, es controlada por el proceso de transferencia de carga. En la solución de HCl con PgTPhPBr, el proceso de corrosión fue resultado de la transferencia de carga así como del proceso de difusión de las especies.



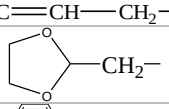
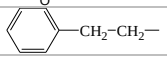
Y	X^-	Nombre	Abreviación
$H_3C—CH_2—CH_2—$	Br	Propiltrifenilfosfonio bromuro	PrTPhPBr
$HC≡C—CH_2—$	Br	Propargiltrifenilfosfonio bromuro	PgTPhPBr
	Br	Ciclopropiltrifenilfosfonio bromuro	CpTPhPBr
$H_2C=CH—CH_2—$	Br	Aliltrifenilfosfonio bromuro	ATPhPBr
	Br	1,3-dioxolan-2-ilmetultrifenilfosfonio bromuro	DTPhPBr
	Cl	Cinamiltrifenilfosfonio cloruro	CTPhPCl
$CH_3(CH_2)_3$-	Br	Tetrabutilfosfonio bromuro	TBuPBr

Fig. 9 Líquidos iónicos con la estructura $Ph_3P^+Y\ X^-$

Ben Aoun[46] investigó el efecto de inhibición de 1 –benzilpiridazin-1-io bromuro (MS20) mediante la técnica gravimétrica, además fueron obtenidos los parámetros cinéticos y termodinámicos para acero al carbono en solución acuosa de HCl 1.0 M. Se observó un notable cambio en la velocidad de corrosión en función de la concentración de MS20 adicionado, la concentración varió en el rango de 10^{-6} a 10^{-3} M. Para la concentración de 1 mM de inhibidor presente en el medio ácido se obtuvo una eficiencia de inhibición de 91.3%. La temperatura varió de 296 a 343 K y se determinó que el incremento favorece la acción del inhibidor pues la eficiencia incrementa a 97.5% a 343 K. MS20 ocupó los sitios catódicos y anódicos reduciendo la evolución de hidrógeno y simultáneamente evitando la disolución del acero. Mediante la isoterma de Langmuir se observó que el proceso de adsorción de MS20 correspondió a una adsorción química sobre el acero dando lugar a la formación de enlaces coordinados.
Rafat y col.[47] estudiaron el efecto de protección sobre acero al carbono de líquidos iónicos con cationes fosfonio y amonio en solución de monoetanolamina (MEA). Los compuestos evaluados fueron acetilcolina [ChAc] y metil fosfonio acetato [P4441Ac]. La solución de MEA presentó la mayor corriente de corrosión, la corriente disminuyó en el orden MEA > MEA/[ChAc] > MEA/[P441Ac]. La corriente de corrosión observada es proporcional a la eficiencia de protección de los compuestos, los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas mostraron que [P441Ac] con el grupo funcional fosforo mostró una mejor inhibición comparada con [ChAc] que posee un grupo funcional nitrógeno. Los resultados indicaron que el uso estos líquidos iónicos en mezclas con aminas disminuyeron la corrosión del metal.

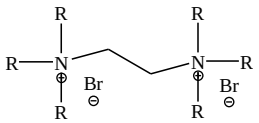
Ortega Vega y col.[48] estudiaron la inhibición de la corrosión de dos líquidos iónicos próticos en acero API 5L X70. Cada líquido iónico estuvo compuesto por una amina como anión y un grupo carboxílico (ácido fórmico y butírico) como catión, la longitud cadena del catión fue distinta con la finalidad de observar el efecto que causa en el proceso de corrosión. 2HEAF (ácido fórmico) y 2HEABu (ácido butírico) se evaluaron por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y analizadas morfológicamente por SEM. Las imágenes observadas por SEM mostraron que el acero en contacto con 2HEAF no sufrió un fuerte ataque corrosivo por

el medio electrolítico, las superficies son muy similares a la superficie original (sin someter al electrolito) excepto por la presencia de protuberancias de productos de corrosión; por EIS se observó una baja tendencia a la corrosión confirmando así las imágenes obtenidas por SEM. Para 2HEABu los espectros obtenidos mostraron que la adsorción del LI incrementa con el tiempo lo cual coincide con las superficies observadas por SEM, el espectro de impedancia cambia con el tiempo revelando la formación de una capa absorbida sobre el metal que permite la protección del metal ante el proceso de corrosión.

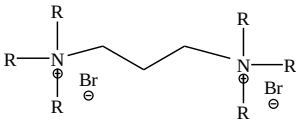
Wang y col.[49] investigaron el efecto de nuevos líquidos iónicos sobre varios metales (acero al carbono, acero inoxidable 304, Ti, Mg, Al y Cu) en solución acuosa de NaCl 3.5% en peso. Los compuestos evaluados fueron 1-etil-3-metilimidazolio-dicianamida (EMI-DCA), butilmetil pirrodilinio-dicianamida (BMP-DCA) y 1-etil-3-metilimidazolio cloruro-cloroaluminato (EMIC-AlCl3), la eficiencia ante la corrosión se determinó por seguimiento del OCP así como por técnicas de polarización electroquímica. Mediante la medición del OCP se observó que la presencia de los aniones, DCA y $AlCl_4^-$, muestran un efecto distinto la actividad de los metales; cuando DCA^- fue adicionado al medio el acero al carbono fue el metal más noble mientras que el más activo fue el Mg; cuando DCA^- fue remplazado por $AlCl_4^-$ se observó un cambio en la secuencia del OCP de los metales, es decir, el acero al carbono fue relativamente activo mientras que el acero inoxidable 304 fue el más noble. Un metal noble es aquel que es menos susceptible a intervenir en reacciones químicas, es decir, tienden a corroerse en menor proporción. Las curvas de polarización obtenidas en EMI-DCA y BMP-DCA fueron similares, pero totalmente distintas en EMIC-$AlCl_3$ lo que sugiere que el comportamiento del material es gobernado por los aniones presentes en las moléculas de los LI's evaluados. Por la técnica de polarización Tafel se encontró que los valores de i_{corr} en los dos LI's basados en DCA^- estaban muy cercanos uno del otro y considerablemente inferiores a los encontrados en EMIC-$AlCl_3$ y NaCl (en solución acuosa), excepto las de acero al carbono y acero inoxidable 304. Los iones DCA^- parecen tener una alta reactividad con el Fe ya que la i_{corr} mostró ser considerablemente mayor que la i_{corr} observada en EMIC-$AlCl_3$. Ni, acero inoxidable 304, Ti y Al presentaron una buena resistencia a la corrosión cuando fueron adicionados los LI's que contenían dicianamida como catión, pero los últimos dos metales no pueden resistir la polarización anódica en EMIC-$AlCl_3$. El uso de

Mg, acero al carbono y Cu en LI's con DCA^- debe evitarse debido la alta corriente de corrosión observada, especialmente bajo condiciones de polarización anódica.

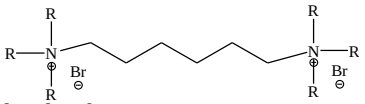
Tawfin[50] estudió tres nuevos líquidos iónicos como inhibidores de corrosión en medio ácido, HCl 1.0 M, para acero al carbono; las estructuras químicas se presentan en la Fig. 10 y fueron nombrados como IL2, IL3 y IL6; fueron adicionados al medio a diferentes concentraciones desde $5X10^{-5}$ hasta $5X10^{-3}$ M, y se evaluaron por técnicas electroquímicas, espectroscopia de impedancia electroquímica y por mediciones de pérdida de peso. Las mediciones de polarización Tafel indicaron que los compuestos proporcionaron una buena protección de la superficie, las eficiencias obtenidas fueron de 89.18% para IL2, 90.82% para IL3 y 93.0% para IL6. De acuerdo a los resultados obtenidos por la técnica de pérdida de peso, la eficiencia de inhibición incrementó con la concentración pero disminuyó cuando la temperatura del medio se incrementó de 25 °C hasta 60°C, la eficiencia más alta fue de 93.2% para IL6 a 25°C, lo cual sugiere que la capa protectora absorbida sobre el metal tiende a ser más estable cuando la concentración es más alta, además el incremento de tamaño de la cadena hidrofílica en los inhibidores disminuye la densidad de corriente lo que fue confirmado por la eficiencia de inhibición ya que incrementó en el siguiente orden: IL6 > IL3 > IL2 observando claramente el efecto favorable del incremento de la cadena alquílica. Los compuestos actuaron como inhibidores de tipo mixto como resultado del bloqueo geométrico de los sitios activos anódicos y catódicos. De EIS se observó la existencia de un semicírculo en el diagrama de Nyquist, en presencia y ausencia de LI's, lo que indica la existencia de un proceso de transferencia de carga (solamente) durante la disolución anódica del hierro; la resistencia a la transferencia de carga (Rct) en presencia del inhibidor fue mayor que en ausencia del mismo, lo que indicó que la inhibición en el proceso de corrosión se debió a un proceso de adsorción de los compuestos evaluados sobre la superficie del acero. De acuerdo a la técnica de pérdida de peso IL6 mostró una mejor eficiencia de protección lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante las otras técnicas empleadas. La energía libre de adsorción calculada varió entre -33.7 kJ/mol y -38 kJ/mol lo cual sugiere que se trata de un proceso mixto de adsorción física y química sobre la superficie del acero.



R=12: N^1, N^1, N^1, N^2, N^2, N^2-hexadodeciletano-1,2-diaminio bromuro



R= 12: N^1, N^1, N^1, N^3, N^3, N^3-hexadodecilpropano-1,3-diaminio bromuro



R= 12: N^1, N^1, N^1, N^6, N^6, N^6-hexadodecilhexano-1,6-diaminio bromuro

Fig. 10 Líquidos iónicos: IL2, IL3 y IL6

Existe una diversidad de LI's que han sido estudiados como IC y poseen características que los diferencian unos de otros, y a la vez limitan su eficiencia en la aplicación a ciertos materiales como inhibidor de corrosión.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los testigos de acero API 5L X60

La evaluación de los inhibidores de corrosión se realizó en acero API 5L X60. En la Fig. 11 se muestran las probetas o electrodos de trabajo que fueron maquiladas de una placa tomada de un ducto en desuso de acero API 5L X60. Estas fueron embebidas en una barra circular de teflón y curados con resina epoxica con la finalidad de asegurar un área de contacto constante de 0.3117 cm^2. Antes y después de cada prueba la superficie del electrodo fue desbastada con lijas de papel de carburo de sílice No. 600, 1500 y 2000 para obtener superficies de trabajo homogéneas. Finalmente, la superficie de trabajo fue lavada con agua desionizada y acetona para evitar la presencia de impurezas.

Fig. 11 Probetas utilizadas para las pruebas electroquímicas

2.2 Preparación de los inhibidores de corrosión y medio ácido

Los inhibidores de corrosión evaluados se presentan en la Tabla 2-4**,** indicando el nombre, estructura y peso molecular. Cada inhibidor de corrosión fue disuelto en alcohol isopropílico grado reactivo y dosificado al medio ácido en concentraciones de 10, 30, 50, 75 y 100 ppm. Se consideraron estas concentraciones debido a que la dosificación de IC en PEMEX normalmente es de 5 a 25 ppm para oleogasoductos y oleoductos; de 150 a 250 ppm para gasoductos y para pozos de producción de hasta las 100 ppm. El medio corrosivo consistió en ácido sulfúrico 1.0 M preparado a partir de ácido sulfúrico grado reactivo y agua desionizada.

Tabla 2 Líquidos iónicos derivados de ammonium cuaternario con grupo carboxílico como anión.

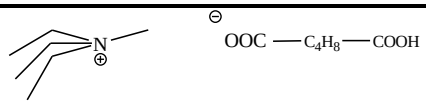
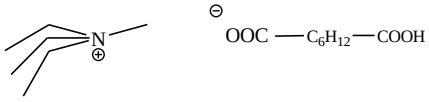
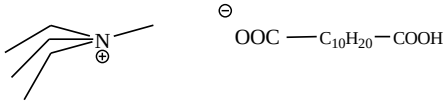
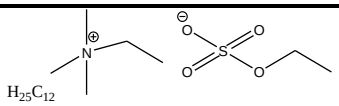
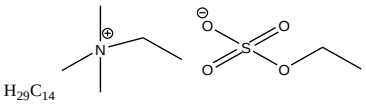
Nombre	Abreviación	Estructura	Peso Molecular (g/mol)
N,N-dietil-N-metiletanamonio 5-carboxipentanoato	DiMEN-C_5		261.36
N,N-dietil-N-metiletanamonio 7-carboxiheptanoato	DiMEN-C_7		289.41
N,N-dietil-N-metiletanamonio 11-carboxiundecanoato	DiMEN-C_{11}		345.52

Tabla 3 Líquidos iónicos derivados de ammonium cuaternario con grupo sulfato como anión.

Nombre	Abreviación	Estructura	Peso Molecular (g/mol)
N-etil-N,N-dimetildodecan-1-amonio etil sulfato	DimEC$_{12}$		367.59
N,N,N-dimetiletiltetradecil amonio etil sulfato	DimEC$_{14}$		395.64

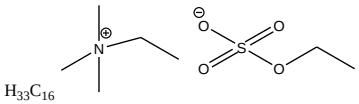
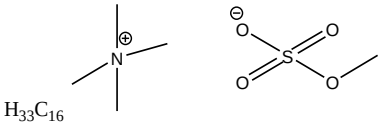
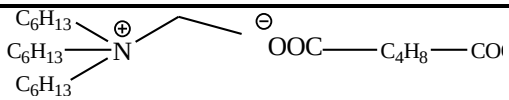
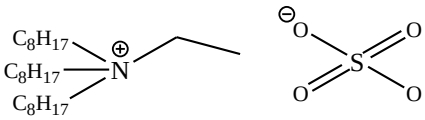
N,N,N-dimetiletilhexadecilamonio etil sulfato	$DimEC_{16}$		423.70
N,N,N-trimetil-hexadecilamonio metil sulfato	$TrimC_{16}$		395.64

Tabla 4 Líquidos iónicos derivados de ammonium con aniones distintos

Nombre	Abreviación	Estructura	Peso Molecular (gr/mol)
N-etil-N,N-dihexilhexan-1-amonio 5-carboxipentanoato	$EDiC_6$		443.70
N-etil-N,N-dioctiloctan-1-amonio etil sulfato	$EDioC_8$		507.86

2.3 Evaluación de los inhibidores de la corrosión

Los líquidos iónicos fueron evaluados por diferentes técnicas con la finalidad obtener su eficiencia de inhibición en el medio corrosivo para la protección del acero API X60; a continuación son descritos.

2.3.1 Método gravimétrico

Se utilizaron probetas de acero API 5L X60 las cuales fueron desbastadas con carburo de sílice de diferentes grados (600 a 2000). Para realizar las pruebas de pérdida de peso estas fueron sumergidas en el medio ácido, sin y con inhibidor a las concentraciones de 10, 30, 50, 75 y 100 ppm. Posteriormente los testigos metálicos fueron retirados de las soluciones evaluadas e inmediatamente inhibidos en agua regia por 15 segundos. Las probetas fueron pesadas antes y después de la exposición al medio corrosivo, con la finalidad de determinar la pérdida de peso en cada muestra. El tiempo de exposición al medio ácido fue de 6 horas.

2.3.2 Métodos electroquímicos

Las mediciones electroquímicas, curvas de polarización Tafel y Resistencia a la polarización, se realizaron en una celda estándar con tres electrodos. Como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino de alta pureza (99.9 %), el electrodo de referencia fue un electrodo de Calomel saturado (SCE); y para el electrodo de trabajo se utilizó acero API 5L X60. El electrodo de trabajo fue preparado de acuerdo a la metodología antes mencionada, posteriormente se realizaron las mediciones a 23±2 °C, exponiendo el acero al medio ácido en ausencia y presencia del inhibidor a las concentraciones de 10, 30, 50, 75 y 100 ppm.

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvonostato Autolab modelo PGSTAT302N acoplado a una PC, empleando el software Nova 2.0. Las mediciones de la resistencia a la polarización (Rp) se realizaron en el rango de –20 mV a +20 mV con respecto al potencial de circuito abierto (vs OCP), mientras que las mediciones de las curvas de Tafel se realizaron en el rango de -250 mV a 250 mV (vs. OCP) a una velocidad de barrido de 2 mV/s. Las pruebas se realizaron por triplicado con la finalidad de confirmar la reproducibilidad de los procesos corrosivos observados.

2.4 Caracterización por técnicas de análisis superficial SEM/EDS

Los testigos de acero API 5L X60 fueron analizados después de 6 horas de inmersión en 100 mL de H_2SO_4 1.0 M, en ausencia y presencia de los LI's a las concentraciones de 10, 30, 50, 75 y 100 ppm, a la temperatura de 23±2°C. Las probetas de acero fueron previamente desbastadas con hojas de carburo de sílice No. 600 a 2000 y por último pulidas con alúmina; posteriormente fueron lavadas con agua desionizada por ultrasonido y secadas con isopropanol grado reactivo. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JEOL-JSM-6300 equipado con un módulo de espectroscopia de Energía Dispersa (EDS).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Polarización Tafel

La Tabla 5 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos del trazo de las pendientes de Tafel de las curvas de polarización del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M en ausencia y presencia de DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} a distintas concentraciones, los tres compuestos poseen un grupo amonio como catión y grupos carboxílicos como anión. Los valores de la densidad de corriente fueron obtenidos por extrapolación de las rectas anódica y catódica al potencial de corrosión. El compuesto DiMEN-C_5 mostró un desplazamiento de E_{corr} hacia valores menos negativos es decir se observó un cambio de 19 mV con respecto al blanco hacia la zona anódica; DiMEN-C_7 presentó preferencia hacia ambas zonas, el cambio fue de 1 mV hacia la zona anódica y de 7 mV hacia la zona catódica; DiMEN-C_{11} mostró un desplazamiento de E_{corr} hacia valores menos negativos con una variación de 14 mV con respecto al blanco. De acuerdo a investigaciones previas se ha determinado que un inhibidor es solamente anódico o catódico cuando se observa un desplazamiento de al menos 85 mV en la E_{corr} con respecto al blanco[51], el cambio observado en E_{corr} fue inferior a 85 mV, por lo cual, los tres LI's fueron clasificados como inhibidores de tipo mixto. Los valores de i_{corr} disminuyen en función

de la concentración de LI adicionado al medio ácido; provocando que la velocidad de corrosión también disminuyera, lo que indica una protección de la superficie metálica, atribuida a la adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del acero API 5L X60. DiMEN-C_{11} proporcionó la menor intensidad de corriente observada, 219 µA/cm^2 para 100 ppm mientras que para DiMEN-C_5 y DiMEN-C_7 se obtuvieron 239 y 356 µA/cm^2, respectivamente. La intensidad de corriente medida se relaciona con la eficiencia de protección y es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{EI_{PT}} = \frac{\mathbf{i_{corr} - i_{LI}}}{\mathbf{i_{corr}}}\mathbf{x100} \qquad (15)$$

donde i_{corr} e i_{LI} son las densidades de corriente en ausencia y en presencia de inhibidor. Se observó que con el incremento en la concentración también incrementa la eficiencia de inhibición. La eficiencia máxima se obtuvo a la concentración de 100 ppm, para DiMEN-C_{11} con 83%, DiMEN-C_5 muestra una menor capacidad de protección con un 72% de eficiencia de inhibición, esto se relaciona con la característica hidrofóbica que presenta DieMEN-C_{11} al poseer la cadena alquílica más larga en comparación con los otros dos compuestos evaluados.

Tabla 5 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Polarización Tafel

LI	C	$-E_{corr}$	i_{corr}	β_a	β_c	EI_{PT}
	ppm	mV	µA/cm^2	mV/dec	mV/dec	%
BLANCO	0	458	1293	145	62	0
DiMEN-C_5	10	462	537	136	58	58
	30	457	515	130	56	60
	50	457	494	125	52	62
	75	459	451	132	52	65
	100	465	356	121	47	72
DiMEN-C_7	10	474	459	103	40	64
	30	477	321	94	37	75
	50	473	325	92	35	75

	75	474	296	92	36	77
	100	470	239	95	39	82
DiMEN-C_{11}	10	472	524	110	47	59
	30	471	398	105	40	69
	50	465	293	92	38	77
	75	469	256	91	33	80
	100	469	219	88	32	83

Los parámetros electroquímicos obtenidos son reportados en la Tabla 6, de acuerdo con Cao's[56] la pequeña magnitud de la variación de E_{corr} en presencia de los LI's con respecto al blanco (Sin LI), indica que la protección del acero API 5L X60 se debe a un bloqueo geométrico de las moléculas de los compuestos sobre los sitios activos del acero. La eficiencia de inhibición observada incrementó con la concentración del LI adicionado al medio ácido, este efecto fue atribuido a la formación de una capa estable de LI adsorbida sobre la superficie metálica, así como la formación de un recubrimiento por sulfato de hierro hidratado como Szomolnokite $Fe(H_2O)SO_4$ (producto de corrosión intermiedio)[52], que en conjunto permitieron la formación una capa protectora que evita que la disolución del metal continúe, como resultado del bloqueo de sitios activos sobre la superficie[53]. Para $DimEC_{12}N$-ES el desplazamiento de E_{corr} con el respecto al blanco fue de 8 mV hacia la zona catódica y de 2 mV hacia la zona anódica mientras que $DimEC_{14}N$-ES, $DimEC_{16}N$-ES y $TrimC_{16}N$-MS mostraron desplazamientos de E_{corr} respecto al blanco hacia la zona menos negativa con una variación de 30 mV, 22 mV y 24 mV, respectivamente. Los cuatro compuestos evaluados actúan como inhibidores de tipo mixtos, porque sus desplazamientos fueron menores a 85 mV con respecto al E_{corr} sin inhibidor. Solamente $DimEC_{12}N$-ES tuvo preferencias hacia la zona catódica y anódica, mientras que el resto de los compuestos mostraron preferencia a la zona anódica. Los valores de i_{corr} indican que es función de la concentración, a mayor concentración de compuesto adicionado al medio ácido la densidad de corriente es menor, lo que puede suceder, como resultado de la adsorción de los LI's sobre la superficie del metal. A 100 ppm se obtuvieron las densidades de corriente más bajas: 348 $\mu A/cm^2$ para $DimEC_{12}$, 267 $\mu A/cm^2$ para $DimEC_{14}$, 136 $\mu A/cm^2$ para $DimEC_{16}$ y 163 $\mu A/cm^2$ para $TrimC_{16}$.

Tabla 6 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de $DimEC_{12}$, $DimEC_{14}$, $DimEC_{16}$ y $TrimC_{16}$ para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Polarización Tafel

LI	C ppm	$-E_{corr}$ mV	i_{corr} $\mu A/cm^2$	β_a mV/dec	β_c mv/dec	EI_{PT} %
BLANCO	0	458	1293	145	62	0
$DimEC_{12}$	10	462	633	106	44	51
	30	457	636	113	44	51
	50	463	579	118	44	55
	75	456	439	136	45	66
	100	466	348	116	41	73
$DimEC_{14}$	10	443	350	106	43	73
	30	432	329	129	40	75
	50	428	295	150	46	77
	75	432	282	133	46	78
	100	430	267	135	47	79
$DimEC_{16}$	10	454	376	115	38	71
	30	449	303	117	34	77
	50	445	203	125	33	84
	75	444	154	116	35	88
	100	436	136	123	37	89
$TrimC_{16}$	10	439	224	129	41	83
	30	434	201	112	38	84
	50	438	172	114	42	87
	75	435	163	119	43	87
	100	445	163	107	47	87

Los compuestos evaluados de la Tabla 7 también son derivados de amonio cuaternario, pero tienen la característica de poseer cadenas alquílicas sustituyentes de mayor longitud en comparación con los LI's anteriormente mencionados. En la Tabla 7 se pueden observar los parámetros electroquímicos obtenidos para $EDiC_6$ y $EDiC_8$. Al analizar nuevamente el

comportamiento del E_{corr}, $EDiC_6$ mostró un desplazamiento hacia la zona catódica con una variación de 7 mV respecto al blanco, mientras que $EDiC_8$ solamente se desplazó 3 mV hacia la zona catódica y 8 mV hacia la zona anódica. Debido al pequeño cambio observado en E_{corr}, ambos LI's fueron clasificados como inhibidores de tipo mixto. Se observa un cambio tanto en las pendientes anódicas como catódicas, pero dicho cambio no es función de la concentración ya que varía aleatoriamente. La densidad de corriente también disminuyó en función de la concentración de LI adicionado al medio ácido, lo cual sugiere la formación de una barrera protectora sobre el acero API 5L X60, que retarda el proceso de corrosión incrementando la vida útil del mismo; para 100 ppm se obtuvieron 343 $\mu A/cm^2$ y 218 $\mu A/cm^2$ para $EDiC_6$ y $EDiC_8$, respectivamente.

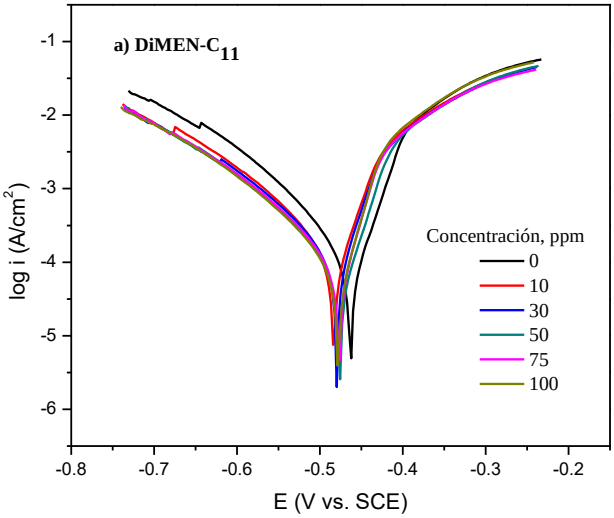
Tabla 7 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de $EDiC_6$ y $EDiC_8$ para acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Polarización Tafel

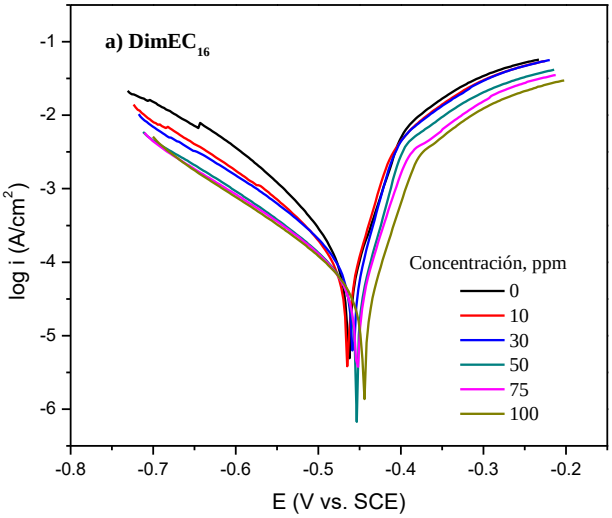
LI	C ppm	$-E_{corr}$ mV	i_{corr} $\mu A/cm^2$	β_a mV/dec	β_c mv/dec	EI_{PT} %
BLANCO	0	458	1293	145	62	0
$EDiC_6$	10	462	591	139	58	54
	30	465	572	134	59	56
	50	459	517	140	53	60
	75	459	384	136	49	70
	100	459	343	118	43	73
$EDiC_8$	10	461	562	132	48	57
	30	460	474	128	44	63
	50	458	440	126	43	66
	75	459	375	124	41	71
	100	450	218	131	38	83

En las tablas 5-7 se observa que los valores de βa y βc no muestran un orden con el incremento de la concentración, esto indica que el proceso de inhibición ocurre solo por un mecanismo de bloqueo de sitios activos en función del grado de superficie cubierta.

En la Fig. 12 se muestran las curvas de polarización para DiMEN-C_{11}, $DimEC_{16}$ y $EDiC_8$. DiMEN-C_{11} proporcionó una eficiencia de 83%, $DimEC_{16}$ un 89% y $EDiC_8$ un 83% para la

concentración de 100 ppm. Se observan curvas de polarización paralelas al blanco, lo que indica que la presencia del compuesto no modificó el mecanismo de las reacciones ocurridas sobre la superficie del acero API 5L X60. La reacción anódica de disolución del metal y la reacción catódica de evolución de hidrógeno, fueron inhibidas después de la adición de los compuestos al medio ácido, debido al bloqueo de los sitios activos. Sin embargo, este bloqueo de sitios activos es más eficiente con el incremento de la concentración de LI's.





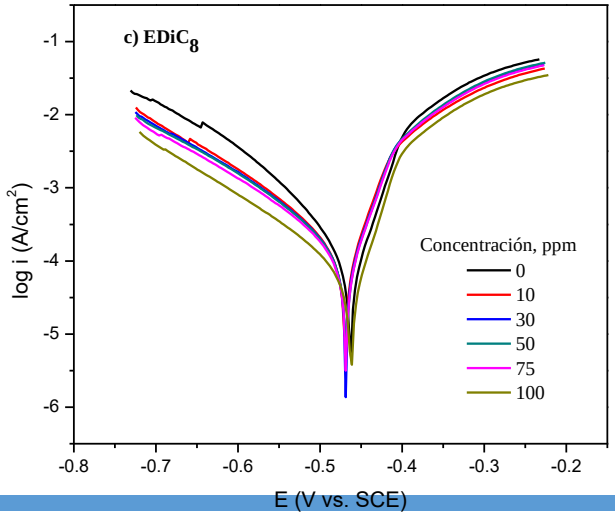


Fig. 12 Curvas de polarización Tafel para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 en ausencia y presencia de a) DiMEN-C_{11}, b) DimEC$_{16}$ y c) EDiC$_8$

En la Fig. 13 se puede observar claramente que la eficiencia de inhibición de los compuestos evaluados es función de su concentración en el medio ácido, la máxima eficiencia fue obtenida a la concentración de 100 ppm, lo que sugiere que a esta concentración se tiene el mayor grado de superficie cubierta de los sitos activos; formando así una película delgada que protege al acero API 5L X60 y retarda el proceso de corrosión.

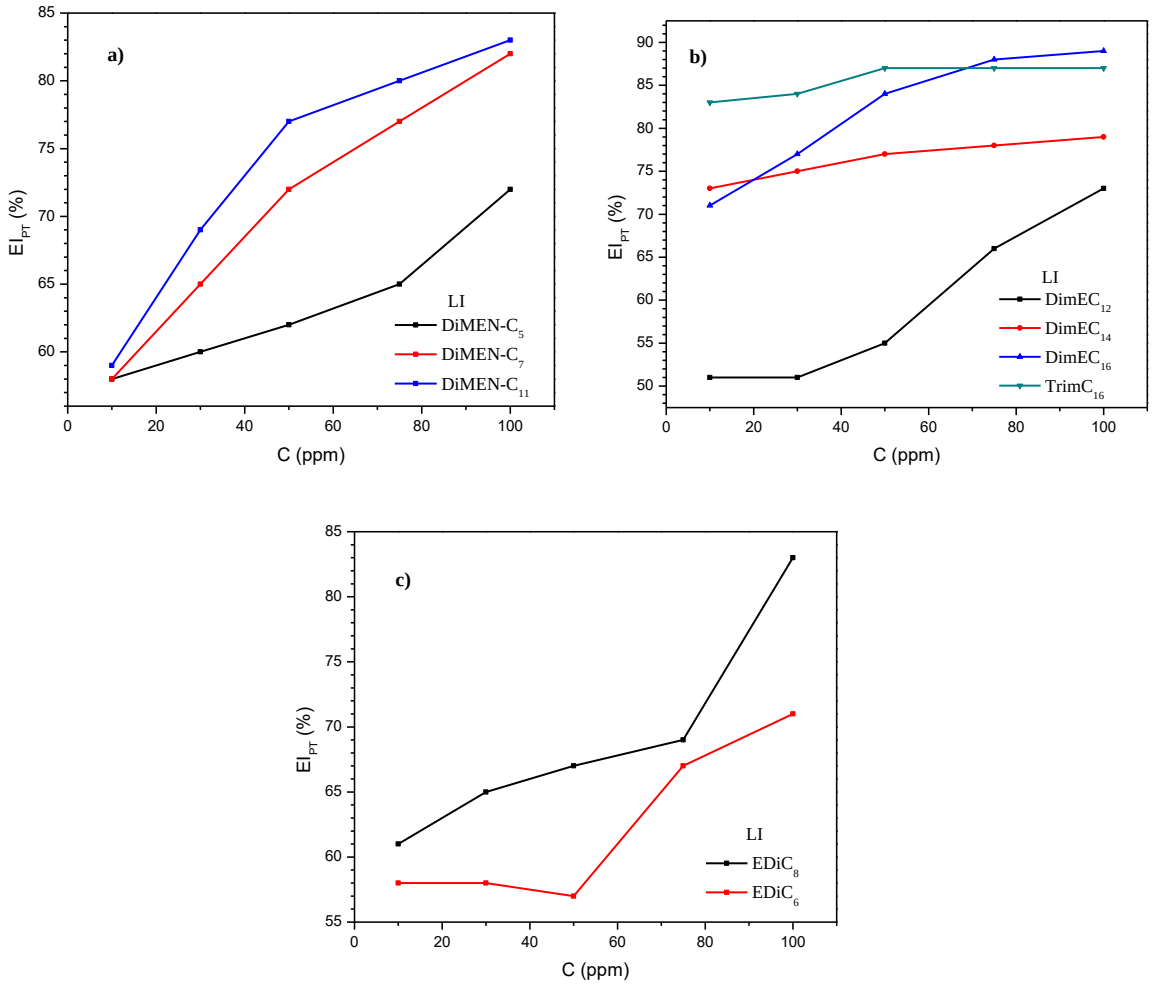


Fig. 13 Eficiencias de inhibición obtenidas por polarización Tafel sobre acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M de: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}; b) DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC$_{16}$; c) EDiC$_8$ y EDiC$_6$

3.2 Resistencia a la polarización

Los líquidos iónicos fueron evaluados mediante la técnica de Resistencia a la Polarización (Rp). La eficiencia de inhibición se relaciona con la resistencia a la polarización mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{EI_{RP}} = \frac{\mathbf{Rp_0 - Rp_{LI}}}{\mathbf{Rp_0}}\mathbf{x100} \qquad (16)$$

Donde Rp_0 y Rp_{LI} son los valores para la resistencia a la polarización en ausencia y presencia de líquidos iónicos.

La Tabla 8 muestra los valores obtenidos de la Rp para DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}, adicionados a diferentes concentraciones. El incremento en la concentración de LI en el medio ácido provocó un incremento en los valores de Rp, lo que indica una disminución en la velocidad de corrosión[54]. DiMEN-C_{11} proporcionó la mejor eficiencia de inhibición ante el proceso de corrosión con 79% a 100ppm, DiMEN-C_5 y DiMEN-C_7 proporcionaron eficiencias de 72 y 76% respectivamente para la misma concentración.

Tabla 8 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Resistencia a la Polarización.

LI	C	$-E_{corr}$	R_p	EI_{RP}
	ppm	mV	$\Omega\ cm^2$	%
BLANCO	0	458	35	-
DiMEN-C_5	10	462	80	56
	30	457	77	55
	50	454	83	58
	75	459	94	63
	100	464	126	72
DiMEN-C_7	10	474	108	68
	30	477	110	68
	50	473	111	69
	75	474	124	72
	100	470	145	76
DiMEN-C_{11}	10	472	101	66
	30	471	125	72
	50	465	132	74
	75	469	135	74
	100	469	165	79

La Tabla 9 muestra los parámetros obtenidos para $DimEC_{12}$, $DimEC_{14}$, $DimEC_{16}$ y $TrimC_{16}$. Se observó un aumento en los valores de Rp, debido a la reorientación de las moléculas de inhibidor hacia la superficie del acero. Esto impidió que en los sitos protegidos el proceso de corrosión tomara lugar al evitar el intercambio iónico entre el metal y el medio agresivo (H_2SO_4 1.0 M).

Tabla 9 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de $DimEC_{12}$, $DimEC_{14}$, $DimEC_{16}$ y $TrimC_{16}$ para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Resistencia a la Polarización.

LI	C	$-E_{corr}$	R_p	EI_{RP}
	ppm	mV	$\Omega\ cm^2$	%
BLANCO	0	458	35	-
$DimEC_{12}$	10	462	78	55

	30	457	79	56
	50	463	87	60
	75	456	109	68
	100	466	130	73
$DimEC_{14}$	10	443	122	72
	30	432	150	77
	50	428	189	82
	75	432	203	83
	100	430	197	82
$DimEC_{16}$	10	454	98	65
	30	449	124	72
	50	445	186	81
	75	444	212	84
	100	436	231	85
$TrimC_{16}$	10	439	195	82
	30	434	179	81
	50	438	260	87
	75	435	266	87
	100	445	232	85

Finalmente la Tabla 10 resume los valores de Rp de $EDiC_6$ y $EDiC_8$. Los valores máximos alcanzados fueron 120 Ω cm^2 para $EDiC_6$ y 209 Ω cm^2 para $EDiC_8$ a 100 ppm nuevamente indica que el valor de Rp es directamente proporcional a la concentración. Por lo tanto, al haber un mayor número de moléculas en el medio corrosivo se incrementa el área de superficie cubierta. Este fenómeno fue observado en todos los compuestos evaluados.

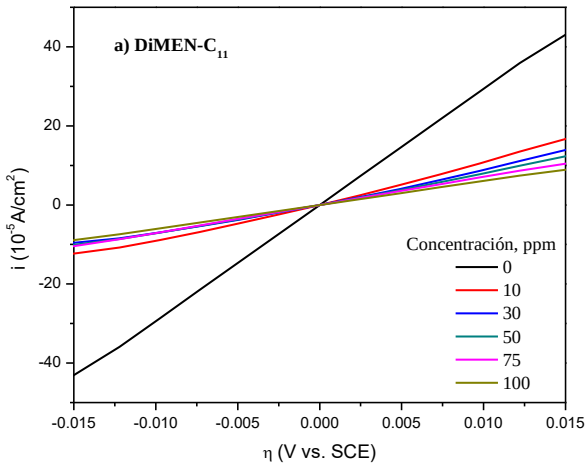
Tabla 10 Parámetros electroquímicos y eficiencias de inhibición de $EDiC_6$ y $EDiC_8$ para Acero API 5L X60 en H_2SO_4 obtenidos por Resistencia a la Polarización.

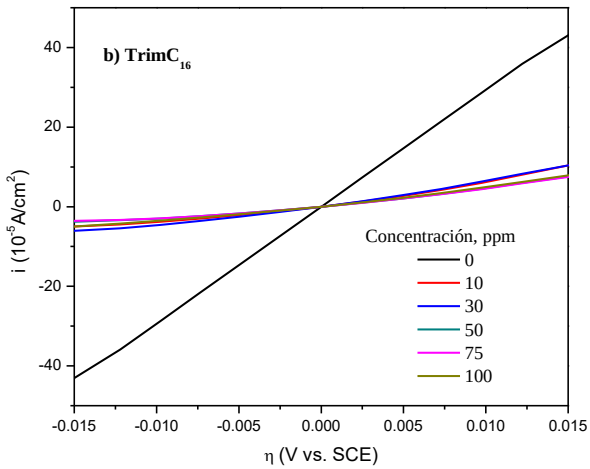
LI	C ppm	$-E_{corr}$ mV	R_p Ω cm^2	EI_{RP} %
BLANCO	0	458	35	-

EDiC$_6$	10	462	82	58
	30	465	82	58
	50	459	80	57
	75	459	104	67
	100	459	120	71
EDiC$_8$	10	461	89	61
	30	460	99	65
	50	458	105	67
	75	459	114	69
	100	450	209	83

La Fig. 14 muestra el cambio en la pendiente en presencia de DiMEN-C$_{11}$, TrimC$_{16}$ y EDiC$_8$ a diferentes concentraciones; la curva que describe el proceso en ausencia de inhibidor presenta una mayor pendiente. La presencia de los LI's en el medio ácido modificó el comportamiento de las pendientes de las gráficas.

La resistencia a la polarización se define como el inverso de la pendiente de la recta obtenida al representar la densidad de corriente en función del sobrepotencial aplicado, si la pendiente disminuye la Rp aumenta, indicando que el metal se ha protegido contra el proceso de corrosión. El incremento en la concentración de los LI's provocó la disminución en la pendiente de las gráficas obtenidas, por lo tanto, la resistencia a la polarización incrementó. Esto indica que la superficie metálica fue protegida debido a la disminución de la disolución del metal por la formación de una capa fílmica del LI absorbido sobre el acero API 5L X60.





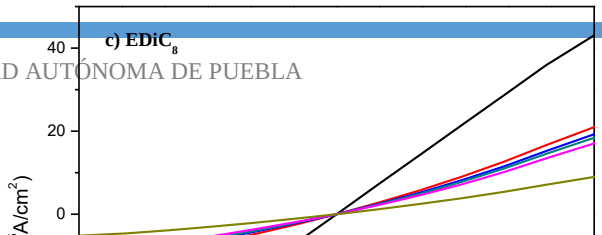
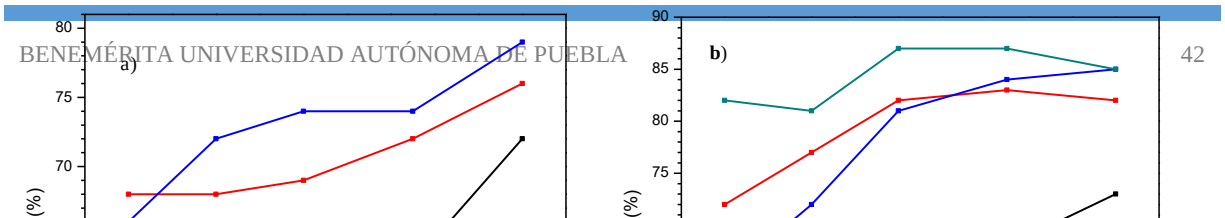


Fig. 14 Gráficas de Resistencia a la polarización en acero API 5L X60: a) DiMEN-C_{11}, b) TrimC_{16} y c) EDiC_8, en H_2SO_4 1.0 M

La Fig. 15 muestra el comportamiento de la eficiencia de inhibición para todos los compuestos evaluados. De esta figura se puede observar, que el compuesto que presento las mejores propiedades como IC fue TrimC_{16}; debido a que su rango de eficiencia estuvo entre 82 a 87%. Confirmando que una mayor longitud de la cadena alquílica favorece la inhibición del proceso de corrosión sobre el acero API 5L X60. Este comportamiento en la estructura química también ha sido reportado en otros LI's evaluados. De manera general la eficiencia de inhibición es función de la concentración, resaltándose que la configuración atómica del inhibidor es un paramento importante en la selección de un IC.

A la concentración máxima adicionada, 100 ppm, se obtuvo la mayor capacidad protectora de los compuestos sobre la superficie del metal. En la Fig. 15 a) se puede observar que DiMEN-C_{11} proporcionó una eficiencia de 79% mientras que DiMEN-C_7 y DiMEN-C_5 alcanzaron eficiencias ligeramente menores con 72 y 76% respectivamente. b) DimEC_{16} y TrimC_{16} alcanzaron la eficiencia máxima de inhibición de 85% a 100 ppm pero TrimC_{16} presentó una mayor protección ante los demás compuestos evaluados, desde la concentración de 10 ppm proporcionó una eficiencia de 82% y a 50 ppm mostró un ligero incremento a 87%. DimEC_{12} proporcionó una menor eficiencia para todas las concentraciones evaluadas. c) EDiC_8 alcanzó un 83% de EI mientras que EDiC_6 solamente logró proteger un 71% de la superficie del acero.



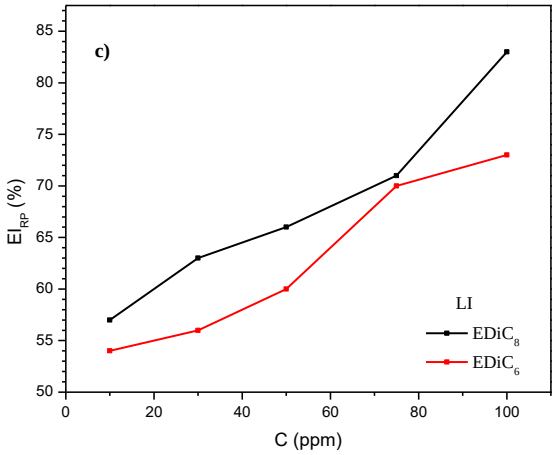


Fig. 15 Eficiencias de inhibición obtenidas por Resistencia a la Polarización para: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}; b) DimEC12, DimEC$_{14}$, DimEC$_{16}$ y TrimC$_{16}$; c) EDiC$_8$ y EDiC$_6$.

3.3 Pérdida de peso

Las eficiencias de inhibición fueron calculadas mediante la ecuación 17, donde V^0_{corr} y V_{corr} son las velocidades de corrosión en ausencia y presencia del inhibidor de corrosión:

$$\mathbf{EI_{WL}} = \frac{\mathbf{V^0_{corr} - V_{corr}}}{\mathbf{V^0_{corr}}} \mathbf{x\ 100} \qquad (17)$$

De acuerdo a la Tabla 11 las velocidades de corrosión disminuyeron cuando los LI's fueron adicionados al medio ácido, se observó que la eficiencia de inhibición obtenida fue función de la concentración de LI y siguieron el orden: DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} para la concentración de 100 ppm, confirmando que la longitud de la cadena alquílica tiene un efecto importante en la inhibición del proceso de corrosión.

Tabla 11 Eficiencia de inhibición para DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11} como IC en testigos de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M

LI	Concentración (ppm)	V_{corr} (mm/año)	EI_{WL} (%)
Blanco	-	34.247	
DiMEN-C_5	10	16.858	51
	30	15.716	54
	50	15.411	55
	75	13.171	62
	100	11.457	67
DiMEN-C_7	10	16.045	53

	30	14.416	58
	50	9.957	71
	75	8.908	74
	100	8.339	76
DiMEN-C_{11}	10	17.241	50
	30	11.079	68
	50	10.143	70
	75	9.999	71
	100	6.842	80

De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 12, se observa claramente que los compuestos se adsorben sobre la superficie del acero y mitigan las reacciones de óxido-reducción en las zonas activas del acero[55–57]. Para la máxima concentración evaluada se obtuvieron las eficiencias de inhibición en el siguiente orden: $DimEC_{16}$>$TrimC_{16}$>$DimEC_{14}$ >$DimEC_{12}$, confirmándose la importancia de la estructura química de estos LI's que fueron evaluados como IC's.

Tabla 12 Eficiencia de inhibición para para $DimEC_{12}$, $DimEC_{14}$, $DimEC_{16}$ y $TrimC_{16}$ como IC en testigos de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M

LI	Concentración (ppm)	V_{corr} (mm/año)	EI_{WL} (%)
BLANCO	0	34.247	-
$DimEC_{12}$	10	16.079	53
	30	15.570	55
	50	14.867	57
	75	11.768	66
	100	7.982	77
$DimEC_{14}$	10	9.589	72
	30	7.436	78
	50	7.294	79

	75	6.684	80
	100	5.829	83
$DimEC_{16}$	10	10.061	71
	30	7.534	78
	50	4.982	85
	75	2.937	91
	100	2.936	91
$TrimC_{16}$	10	7.495	78
	30	5.815	83
	50	5.797	83
	75	5.117	85
	100	3.748	89

Los datos reportados en la Tabla 13 muestran las velocidades de corrosión obtenidas. $EDiC_8$ proporcionó eficiencias más altas que $EDiC_6$ para todas las concentraciones evaluadas. $EDiC_8$ posee en su estructura átomos de N y S que incrementan la densidad electrónica y facilitan la adsorción del compuesto sobre la superficie metálica, al mismo tiempo en el catión posee sustituyentes alquílicos más largos que los que presenta $EDiC_6$, está característica incrementa la característica hidrofóbica de la molécula y favorece que el agua y los contaminantes sean repelidos.

Tabla 13 Eficiencia de inhibición para para $EDiC_6$ y $EDiC_8$ como IC en testigos de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M

LI	Concentración (ppm)	V_{corr} (mm/año)	EI_{WL} (%)
Blanco		34.247	-
$EDiC_6$	10	17.877	48
	30	17.621	49
	50	16.597	52
	75	11.849	65
	100	10.933	68

EDiC8	10	16.631	51
	30	14.469	58
	50	13.805	60
	75	11.000	68
	100	7.988	77

En la Fig. 16 pueden observarse las eficiencias de inhibición obtenidas por pérdida de peso en función de la concentración de LI en el medio ácido. Se observa que $TrimC_{16}$ presentó mejores eficiencias de inhibición, que van desde 78% hasta 89% en el rango de concentraciones evaluadas, aunque es ligeramente superado por $DimEC_{16}$ con un 90% de EI a 100 ppm pero se observa que a concentraciones más bajas las EI son menores que para $TrimC_{16}$.

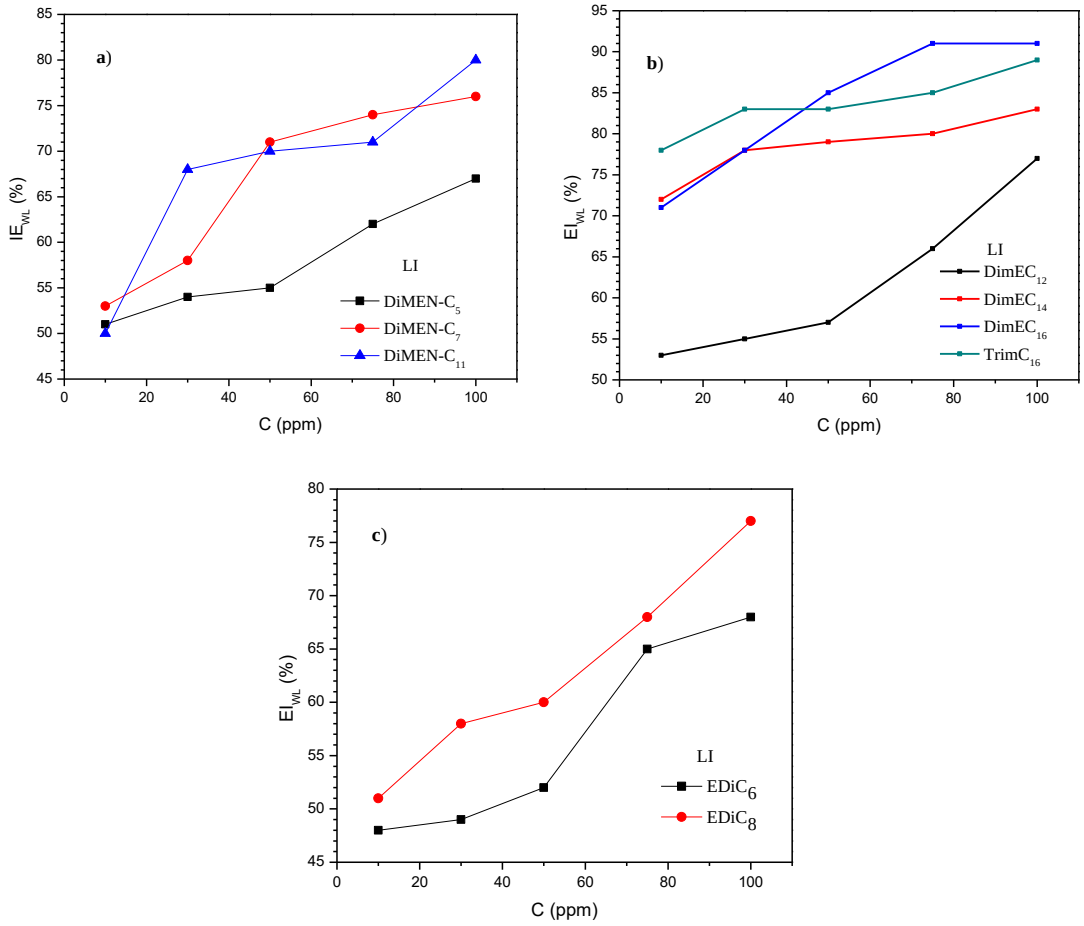


Fig. 16 Eficiencias de inhibición obtenidas por pérdida de peso en probetas de acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M para: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN-C_{11}, b) DimEC_{12}, DimEC_{14}, DimEC_{16} y TrimC_{16}; c) EDiC_6 y EDiC_8

3.4 Isotermas de Adsorción

Al adsorberse los LI's sobre la superficie metálica, la interface metal/solución es modificada y las propiedades de resistencia a la corrosión del metal cambian notablemente. La adsorción toma lugar a través del remplazamiento de las moléculas de agua por las moléculas del inhibidor orgánico. La eficiencia protectora de un LI depende de su capacidad de adsorberse sobre la superficie metálica, por ello, es de suma importancia entender el proceso de adsorción que ocurre entre el metal y los IC's. Las isotermas de adsorción proporcionan información valiosa sobre la interacción entre el metal y el inhibidor, permitiendo conocer el tipo de adsorción que ocurre con el fin de determinar la naturaleza del proceso de adsorción.

Para describir la adsorción de los LI's sobre el Acero API 5L X60 hacemos uso de isotermas de adsorción[58]: Temkin (18) , Flory-Huggins (19), Frumkin (20), Freundlich (21) y Langmuir (22).

$$\mathbf{exp(-2a\theta) = KC} \qquad (18)$$

$$\mathbf{log\left(\frac{\theta}{C}\right) = log\,K + xlog(1-\theta)} \qquad (19)$$

$$\mathbf{log\left\{[C]x\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\right\} = 2.303\,log\,K + 2\alpha\theta} \qquad (20)$$

$$\mathbf{KC = \theta} \qquad (21)$$

$$\mathbf{\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C} \qquad (22)$$

K representa la constante de equilibrio de adsorción. Para obtener las isotermas de adsorción, se calculó el grado de superficie cubierta (θ) apoyándonos de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{\theta = \frac{EI_{PT}}{100}} \qquad (23)$$

La Tabla 14 muestra los coeficientes de regresión calculados para las isotermas de adsorción antes mencionada, el mejor ajuste se obtuvo con el uso de la isoterma de adsorción de Langmuir.

Tabla 14 Coeficientes de regresión (R^2) para las diferentes isotermas utilizadas

LI	Isoterma de Lagmuir	Isoterma de Temkin	Isoterma de Flory-Huggings	Isoterma de Frumkin
DiMEN-C_5	0.9886	0.7408	0.6464	0.8346
DiMEN-C_7	0.9957	0.9602	0.8891	0.9874
DiMEN-C_{11}	0.9987	0.9908	0.9716	0.9958
DimEC_{12}	0.9679	0.691	0.551	0.8483
DimEC_{14}	0.9997	0.9468	0.9326	0.961
DimEC_{16}	0.9987	0.9605	0.9178	0.9862
TrimC_{16}	0.9999	0.9538	0.9453	0.968
EDiC_8	0.9855	0.8147	0.6295	0.9347
EDiC_6	0.9756	0.5773	0.2985	0.8615

Como se muestra en la Fig. 20, el grado de superficie cubierta y la concentración fueron ajustadas a isotermas de adsorción de Langmuir. Los parámetros termodinámicos también fueron calculados y se muestran en la Tabla 15.

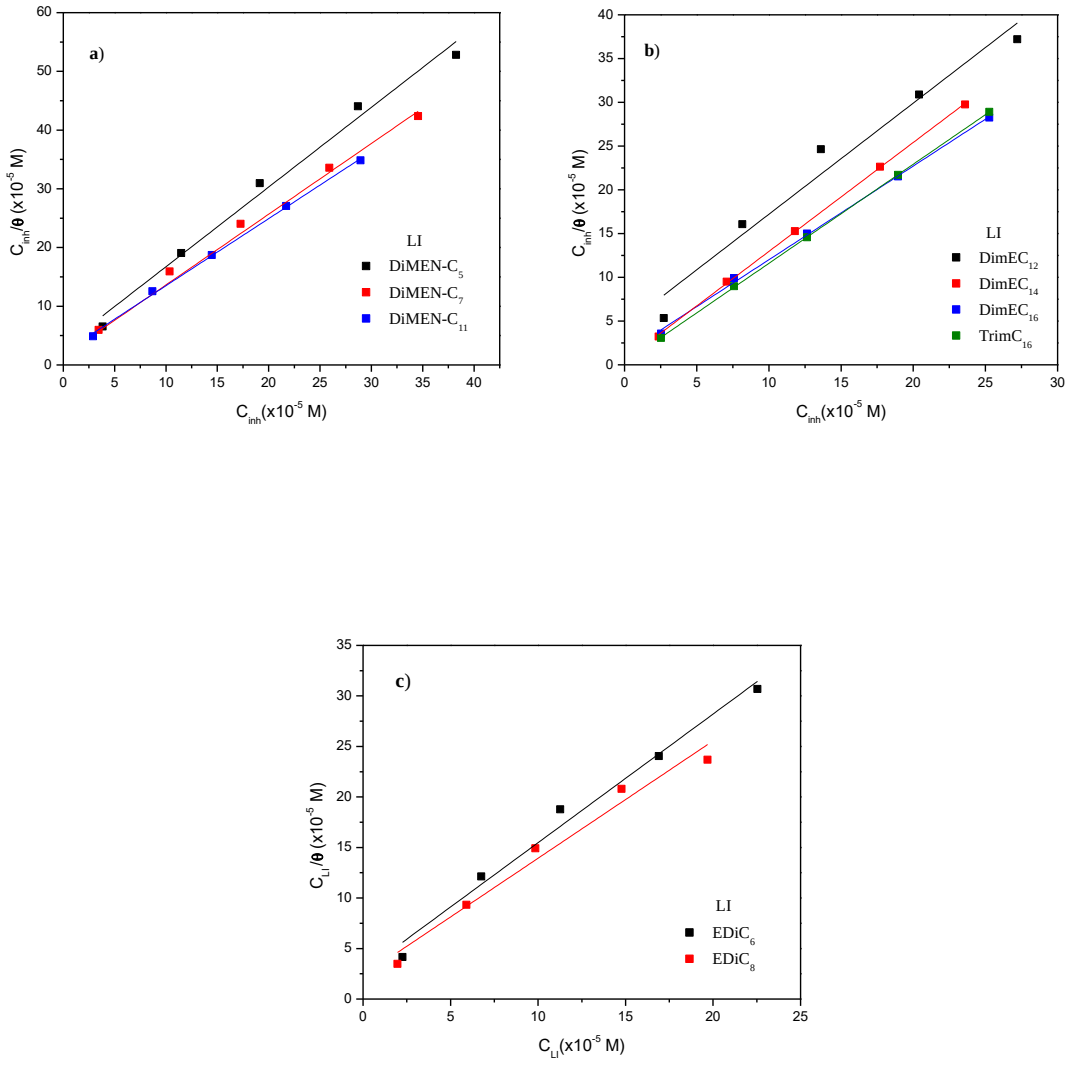


Fig. 17 Isotermas de Adsorción de Langmuir sobre acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M para: a) DiMEN-C_5, DiMEN-C_7 y DiMEN- C_{11}; b) DimEC$_{12}$, DimEC$_{14}$, DimEC$_{16}$ y TrimC$_{16}$; c) EDiC$_8$ y EDiC$_6$

La energía libre de Gibbs de adsorción se calculó mediante la ecuación (24):

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln(55.5K_{ads}) \qquad (24)$$

donde R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol K), T es la temperatura absoluta del medio ácido, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción y 55.5 es la concentración molar de agua en disolución.

El valor negativo de la energía libre de Gibbs indica que el proceso de adsorción ocurre de manera espontánea, mediante la formación de una capa adsorbida sobre la superficie del acero API 5L X60. Esto ocurre debido a que antes de la adición del inhibidor sobre la superficie del acero, las moléculas de agua se mueven aleatoriamente sobre la superficie, cuando el inhibidor es agregado las moléculas son absorbidas ordenadamente sobre la superficie del acero, ocurriendo una disminución en la entropía[59].

Se ha reportado que valores iguales a -20 kJ/mol o menos negativos corresponden a un proceso de adsorción física, es decir, la adsorción entre las moléculas del LI y el acero ocurre a través de atracciones electrostáticas o por fuerzas de Van der Waals. Valores de -40 kJ/mol o más negativos corresponden a un proceso de adsorción química, lo que significa que las moléculas del LI interactúan con el acero al compartir o transferir electrones formando enlaces coordinados[60–62]. Los valores de ΔG negativos indican que el proceso de adsorción de los LI's sobre el acero API 5L X60 se trató de un proceso espontáneo.

El rango de ΔG_{ads} va de -34.4 a -41.5 kJ/mol, tal como se reporta en la Tabla 15; los LI's se adsorbieron sobre la superficie como resultado de un proceso mixto de adsorción física y química, a excepción de $TrimC_{16}$ que alcanzó una ΔG_{ads} de -41.5 kJ/mol y fue el único compuesto que presentó un proceso de adsorción química, es decir, las moléculas del LI se adsorben sobre la superficie metálica a través de la formación de enlaces químicos por compartimiento o transferencia de electrones.

K_{ads} se relaciona con la facilidad de los compuestos a adsorberse sobre la superficie metálica. $TrimC_{16}$ fue más fácilmente absorbible sobre la superficie metálica ya que presentó una K_{ads} mayor.

Tabla 15 Parámetros termodinámicos de adsorción

LI	K_{ads} ($mmol^{-1}$)	$-\Delta G_{ads}$ ($kJ\ mol^{-1}$)
DiMEN-C_5	54.8	36.6
DiMEN-C_7	31.0	35.5

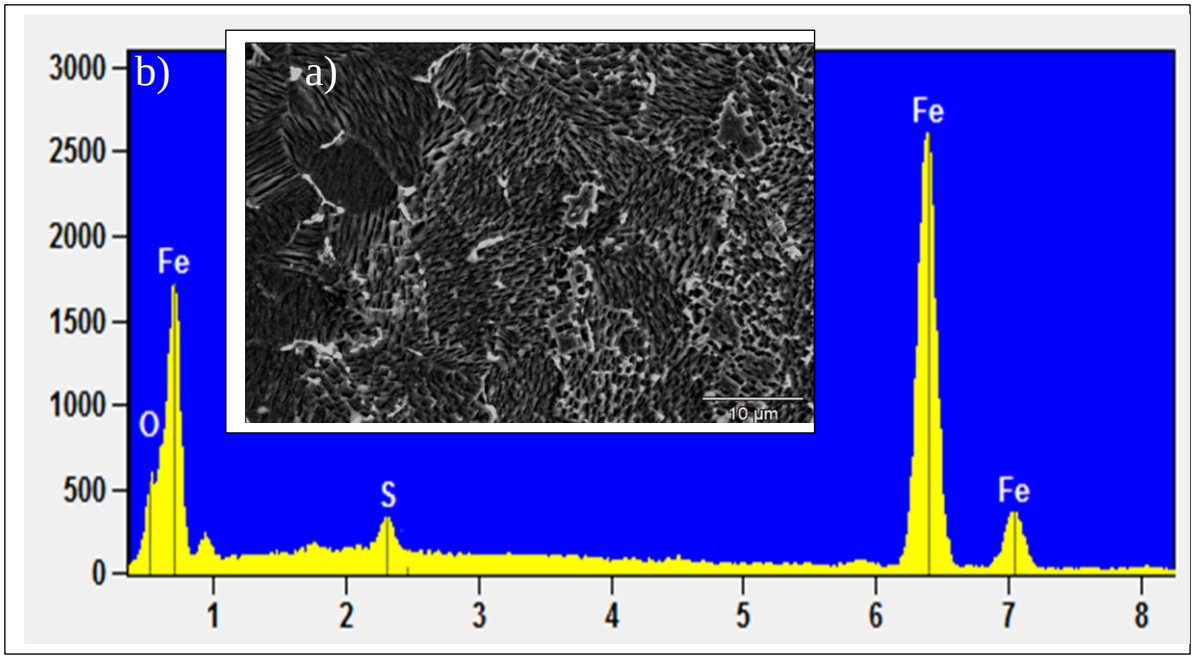
DiMEN-C_{11}	47.9	36.3
DimEC_{12}	22.2	34.4
DimEC_{14}	197.8	39.9
DimEC_{16}	76.8	37.5
TrimC_{16}	368.6	41.5
EDiC_6	36.4	35.6
EDiC_8	43.1	36.0

3.5 Análisis Superficial

La cuantificación de los elementos presentes en la superficie del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M en ausencia y presencia de LI's fue realizada por SEM/EDX. Los LI's adicionados fueron: DimEC_{16} y Trim$C_{16;}$ el primero presentó la máxima EI para 100 ppm, pero TrimC_{16} presentó un mejor comportamiento ya que desde la concentración más baja, 10 ppm, presentó una EI de 83% y alcanzó un 87% para 100 ppm.

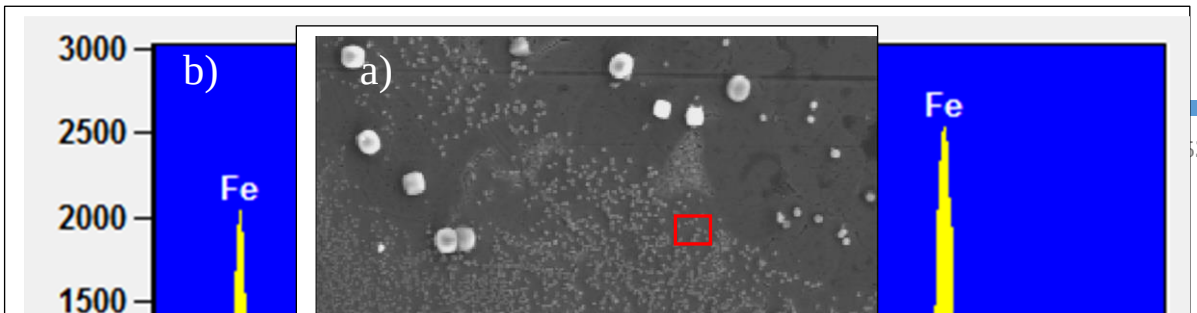
La Fig. 18(a) muestra un daño severo sobre la superficie del acero después de dos horas de exposición en H_2SO_4 1.0 M. Se puede observar que el tipo de corrosión que presenta el acero es de tipo generalizada con claras evidencias de pérdida de masa. El análisis EDX del área de la Fig. 18(b) muestra las señales de los elementos oxígeno, hierro y azufre sus intensidades en el espectro están asociadas a la presencia de productos de corrosión del tipo oxihidroxidos y sulfuros de hierro. En la Fig. 19(a) se observa que en presencia de DimEC_{16} se inhibe la corrosión del acero API 5L X60 en el medio ácido. La micrografía de la Fig. 19(a) muestra la presencia productos de corrosión sobre la superficie del acero, sin embargo, esta no presenta un daño severo por corrosión. El análisis EDX de la Fig. 19(b) corresponde al área de la zona enmarcada con el rectángulo presente en la figura 19(a), donde además de la presencia de los elementos oxígeno, hierro y azufre, el espectro muestra una cuarta señal correspondiente al

elemento carbono, que bien puede deberse a su presencia en la estructura molecular del inhibidor $DimEC_{16}$. Finalmente, la Fig. 20(a) corresponde a la superficie del acero que fue protegida con $TrimC_{16}$, en esta micrografía se observa escasa presencia de productos de corrosión. El análisis EDX de la Fig. 20(b) de la zona enmarcada en rectángulo azul de la Fig. 20(a), muestra dos señales importantes la del carbono presente en la estructura molecular de $TrimC_{16}$ y la del hierro, elemento predominante en la matriz del acero API 5L X60.



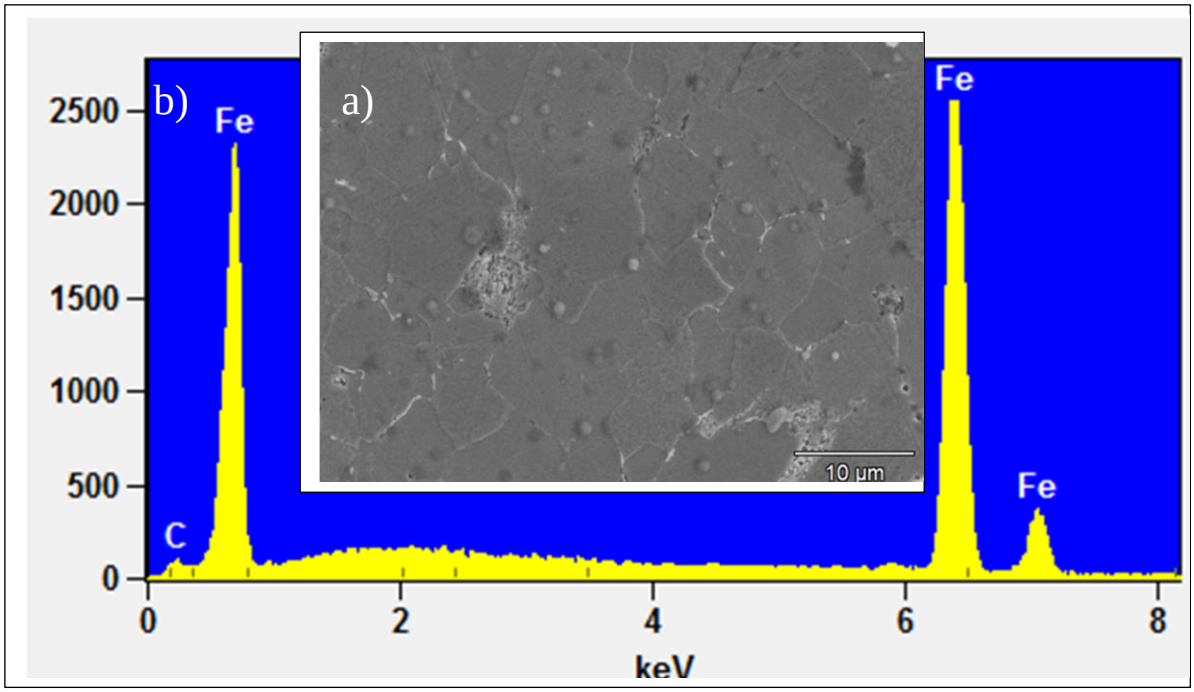
Voltaje de aceleración: 15.0 kV Magnificación: 2000

Fig. 18 Superficie expuesta a H_2SO_4 1.0 M por 6 h sin inhibidor a 25°C



Voltaje de aceleración: 15.0 kV Magnificación: 2000

Fig. 19 Superficie expuesta a H_2SO_4 1.0 M por 6 h con inhibidor $DimEC_{16}$ a 25°C



Voltaje de aceleración: 15.0 kV Magnificación: 2000

Fig. 20 Superficie expuesta a H_2SO_4 1.0 M por 6 h con inhibidor $TrimC_{16}$ a 25°C

CONCLUSIONES

- Los resultados de las pruebas de Polarización Tafel mostraron que los LI's disminuyen la densidad de corriente, es decir, disminuyen la velocidad de corrosión del Acero API 5L X60 y actúan como inhibidores de tipo mixto. Además, se observó que la EI fue función de la concentración.

- Las pruebas de Resistencia a la polarización demostraron que la adición de los compuestos modifica la interfase metal/solución incrementando la trasferencia de carga y disminuyendo así la velocidad en la que el proceso de corrosión toma lugar.

- Las pruebas de pérdida de peso también mostraron una protección del Acero API 5L X60, la disolución del metal en el medio agresivo disminuyó cuando la concentración de LI presente es mayor.

- La adsorción de los LI's sobre la superficie del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M fue descrita mediante la isoterma de Langmuir. Los valores de la constante de equilibrio de

adsorción (K_{ads}) y la energía libre de adsorción ($\Delta G°_{ads}$) indicaron un proceso espontáneo de adsorción mixta, una combinación entre física y química, para los compuestos evaluados, con excepción de $TrimC_{16}$ el cual se adsorbió químicamente sobre la superficie del metal.

- Los resultados del análisis superficial en presencia de $DimC_{16}$ y $TrimC_{16}$ mostraron superficies más homogéneas en comparación con el blanco (sin LI). Además, se observó la presencia de O, S y Fe indicando la presencia de productos de corrosión y adicionalmente C que puede corresponder a los LI's adsorbidos sobre la superficie del Acero API 5L X60.

REFERENCIAS

1. Obot, I. B., Macdonald, D. D. & Gasem, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors: Part 1: An overview. *Corros. Sci.* **99,** 1–30 (2015).
2. Cole, I. S. & Marney, D. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. *Corros. Sci.* **56,** 5–16 (2012).
3. Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B. & Eseola, A. O. Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of 2-(6-methylpyridin-2-yl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroline on mild steel in sulphuric acid. *Arab. J. Chem.* **7,** 197–207 (2014).
4. Finšgar, M. & Jackson, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corros. Sci.* **86,** 17–41 (2014).
5. Heydari, M. & Javidi, M. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO2-saturated solution and synergistic effect of iodide ions. *Corros. Sci.* **61,** 148–155 (2012).
6. Davis, J. R. *Corrosion: Understanding the basics.* (ASM International, 2000).
7. Corbin, D. & Willson, E. New technology for real-time corrosion detection. in *Tri-service corrosion conference, USA* (2007).
8. Tiu, B. D. B. & Advincula, R. C. Polymeric Corrosion Inhibitors for the Oil & Gas

Industry: Design Principles and Mechanism. *React. Funct. Polym.* **95,** 25–45 (2015).

9. Qian, B., Wang, J., Zheng, M. & Hou, B. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H2SO4. *Corros. Sci.* **75,** 184–192 (2013).

10. Popoola *et al.* Corrosion Problems During Oil And Gas Production And Its Mitigation. *Int. J. Ind. Chem.* **4,** 35 (2013).

11. Pierre R., R. *Corrosion Inspection And Monitoring*. (Wiley-Interscience, 2007).

12. Gerhardus H. Koch, M. P. H. & Brongers, and N. G. T. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. *Summ. Shute. Inst.* 1–12 (2002). doi:FHWA-RD-01-156

13. Panossian, Z., Almeida, N. L. de, de Sousa, R. M. F., Pimenta, G. de S. & Marques, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. *Corros. Sci.* **58,** 1–11 (2012).

14. MEPS - World Stainless Steel Prices. Available at: http://www.meps.co.uk/Stainless Prices.htm.

15. World Carbon Steel Prices. Available at: http://www.meps.co.uk/World Carbon Price.htm.

16. *API Spec citation 5L*. (American Petroleum Institute, 2004).

17. Unicon. Especificaciones de producto. Tubos para Gasoductos/ Oleoductos/ Acueductos, Revestimiento y producción de pozos pretroleros. Available at: http://www.unicon.com.ve/petroleo_tubos_de_linea.html.

18. *ASTM G 31-72 "Standard practice for laboratory immersion corrosión testing of metals (re aproved 1995) 03-02 (1990)).*

19. Baboian, R., Dean, S. W., Jr. Hack, H. P., Hibner, E. L. & Scully, J. R. *Corrosion Tests and Standards*. (ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005).

20. Perez, N. *Electrochemistry And Corrosion Science*. (Kluwer Academic Publishers, 2004).

21. Rocchini, G. Experimental verification of the validity of the linear polarization method. *Corros. Sci.* **39,** 877–891 (1997).

22. González, J. A., Albéniz, J. & Feliú, S. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes. *Rev. Metal.* **32,** 10–17 (1996).

23. Bregman, J. I. *Corrosion Inhibitors*. (1963).

24. Sastri, V. S. *Corrosion Inhibitors: Principles and Application*. (John Wiley & Sons, 1998).

25. Kong, D.-S. *et al.* Self-assembled monolayer of a Schiff base on Au(111) surface: electrochemistry and electrochemical STM study. *Electrochim. Acta* **48,** 303–309 (2002).

26. Hidalgo, P. J. *Lelectroquímica y Corrosión Metálica*. (1992).

27. Martinez, R., V. Likhanova, N. & Olivares, O. in *Developments In Corrosion Protection* 431–465 (2015).

28. Chebabe, D., Ait Chikh, Z., Hajjaji, N., Srhiri, A. & Zucchi, F. Corrosion inhibition of Armco iron in 1 M, HCl solution by alkyltriazoles. *Corros. Sci.* **45,** 309–320 (2003).

29. Zhang, L. *et al.* A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment. *Petroleum* **1,** 1–7 (2015).

30. Cao, Z. *et al.* Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. *Corros. Sci.* **83,** 292–298 (2014).

31. Sastri, V. S. Environmentally friendly corrosion inhibitors. *Green Corros. Inhib. theory Pract.* 257–303 (2011). doi:10.1002/9781118015438.ch7

32. Rosero-Navarro, N. C. *et al.* Electrochemical techniques for practical evaluation of corrosion inhibitor effectiveness. Performance of cerium nitrate as corrosion inhibitor for AA2024T3 alloy. *Corros. Sci.* **52,** 3356–3366 (2010).

33. Pancorbo Floristán, F. J. *Corrosión, Degradación Y Envejecimiento De Los Materiales Empleados En La Edificación*. (Marcombo, S. A., 2011).

34. Ghareba, S. & Omanovic, S. 12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel. *Electrochim. Acta* **56,** 3890–3898 (2011).

35. Moretti, G., Guidi, F. & Fabris, F. Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole. *Corros. Sci.* **76,** 206–218 (2013).

36. González Fernández, J. A. *Teoría Y Práctica De La Lucha Contra La Corrosión*. (1984).

37. Kokorin, A. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*. (InTech, 2011, 2011).

38. Caporali, S., Fossati, A. & Bardi, U. Oxidative post-treatments for enhanced corrosion resistance of aluminium electrodeposited from ionic liquids. *Corros. Sci.* **52,** 235–241 (2010).

39. Wasserscheid, Peter, and T. W. *Ionic Liquids In Synthesis*. (Wiley-VCH, 2003).

40. Freemantle, M. *An Introduction To Ionic Liquids*. (RSC Publishing, 2010).

41. Zheng, X., Zhang, S., Li, W., Gong, M. & Yin, L. Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution. *Corros. Sci.* **95,** 168–179 (2015).

42. Popova, A., Christov, M. & Vasilev, A. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results. *Corros. Sci.* **49,** 3276–3289 (2007).

43. Li, X., Deng, S. & Fu, H. Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H2SO4 solutions. *Corros. Sci.* **53,** 302–309 (2011).

44. Zheng, X. *et al.* Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as

inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Corros. Sci.* **80,** 383–392 (2014).

45. Morad, M. S. An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions. *Corros. Sci.* **42,** 1307–1326 (2000).

46. Ben Aoun, S. Highly efficient corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with a pyridazinium-based ionic liquid. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8,** 10788–10804 (2013).

47. Rafat, A., Atilhan, M. & Kahraman, R. Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO 2 Saturated Amine and Imidazolium-, Ammonium-, and Phosphonium-Based Ionic Liquid Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55,** 446–454 (2016).

48. Maria Rita Ortega Vega, Sandra Raquel Kunst, Tiago Lemos Menezes, Silvana Mattedi, Miguel Iglesias, C. de F. M. Electrochemical Behavior of API x70 Steel Plates in Two Protic Ionic Liquids. *Int. Conf. Energy* (2014).

49. Wang, Y.-C., Lee, T.-C., Lin, J.-Y., Chang, J.-K. & Tseng, C.-M. Corrosion properties of metals in dicyanamide-based ionic liquids. *Corros. Sci.* **78,** 81–88 (2014).

50. Taw, S. M. Ionic liquids based gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **216,** 624–635 (2016).

51. Likhanova, N. V. *et al.* The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corros. Sci.* **52,** 2088–2097 (2010).

52. Yıldırım, a., Öztürk, S. & Çetin, M. Long-Chain Alkylthia-Benzimidazoles as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in H 2 SO 4 Solution. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **188,** 855–863 (2013).

53. Pourghasemi Hanza, A., Naderi, R., Kowsari, E. & Sayebani, M. Corrosion behavior of mild steel in H2SO4 solution with 1,4-di [1′-methylene-3′-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid. *Corros. Sci.* **107,** 96–106 (2016).

54. Arellanes-Lozada, P. *et al.* The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate). *Materials (Basel).* **7,** 5711–5734 (2014).

55. Olivares-Xometl, O. *et al.* Adsorption and corrosion inhibition performance by three new ionic liquids on API 5L X52 steel surface in acid media. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53,** 9534–9543 (2014).

56. Vashisht, H., Kumar, S., Bahadur, I. & Singh, G. Evaluation of (2-hydroxyethyl) triphenyl phosphonium bromide as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9,** 684–699 (2014).

57. Arellanes-lozada, P., Olivares-xometl, O., Likhanova, N. V & Lijanova, I. Evaluation of the Corrosion Inhibiting Effect of an Ionic Liquid (N -dimethyl- N -di (cocoalkyl) Ammonium Methyl Sulfate) on API 5L X52 Steel in Hydrochloric Acid. **10,** 2776–2790

(2015).

58. Nwabanne, J. T. & Okafor, V. N. Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel in H 2 SO 4 Medium Using Vernonia amygdalina. **2012,** 885–890 (2012).

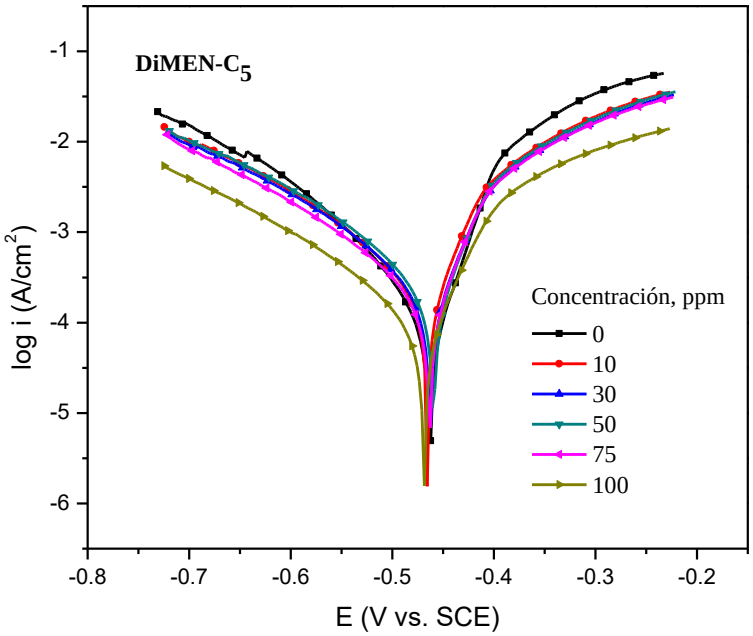
59. Mu, G. & Li, X. Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: Weight loss, electrochemical and AFM approaches. *J. Colloid Interface Sci.* **289,** 184–192 (2005).

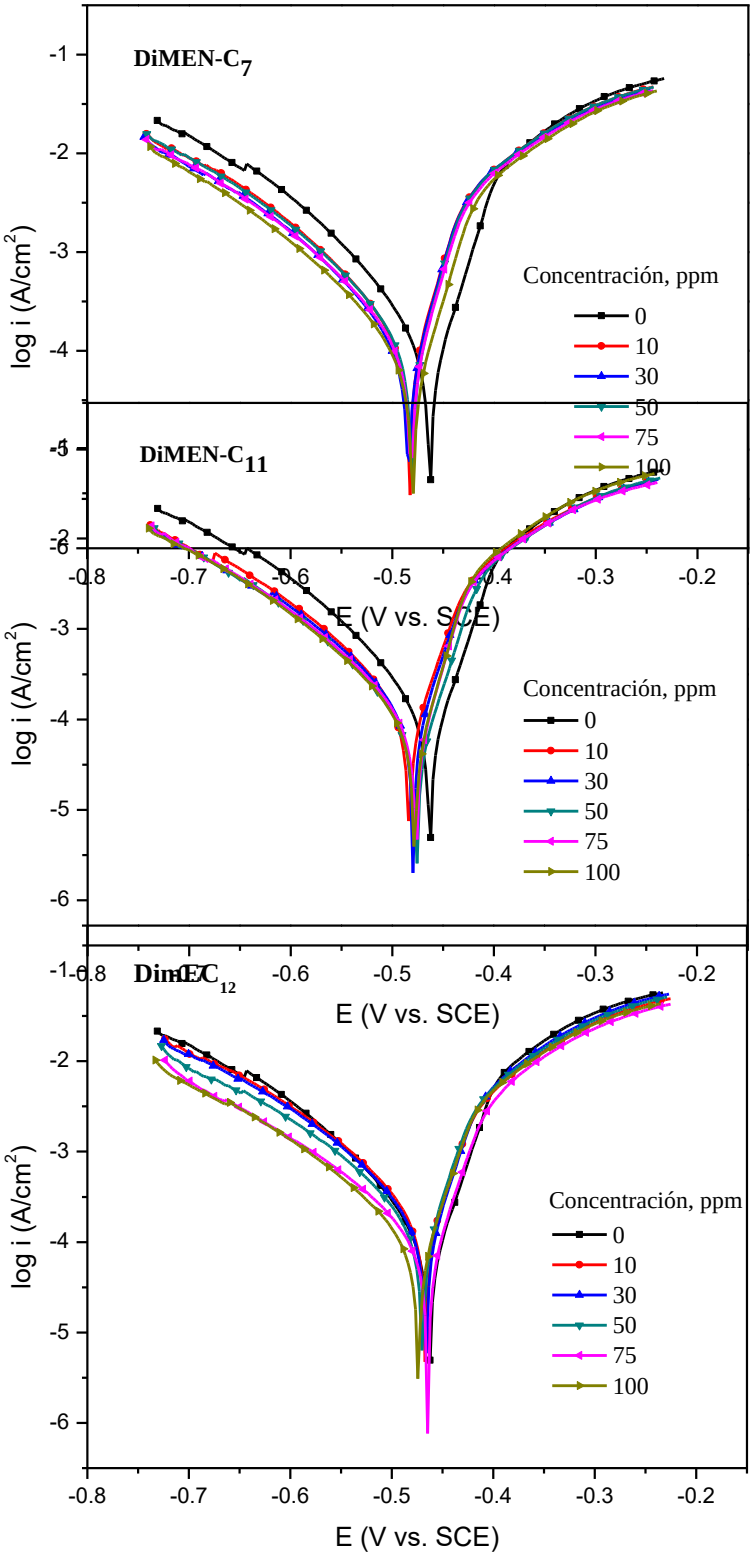
60. Mobin, M., Zehra, S. & Aslam, R. L-Phenylalanine methyl ester hydrochloride as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution and the effect of surfactant additive. *RSC Adv.* **6,** 5890–5902 (2016).

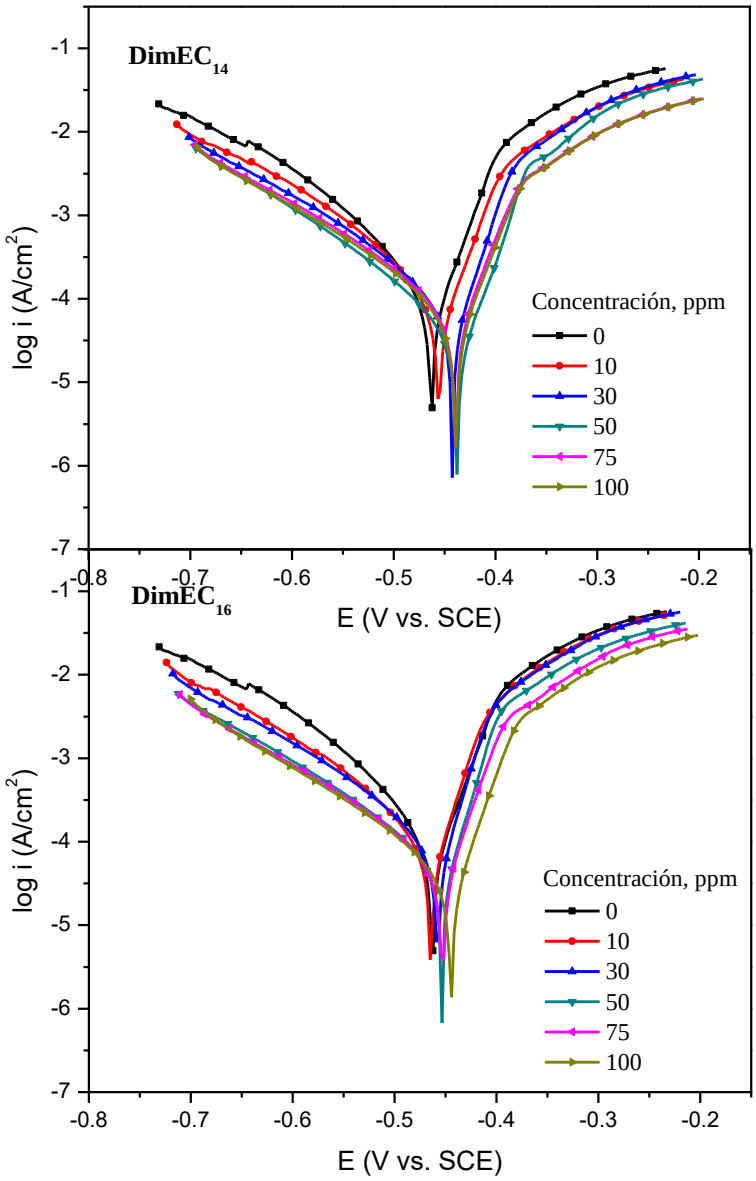
61. Murulana, L. C., Kabanda, M. & Ebenso, E. E. RSC Advances Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of mild steel by some sulphonamides in aqueous HCl. *RSC Adv.* **5,** 28743–28761 (2015).

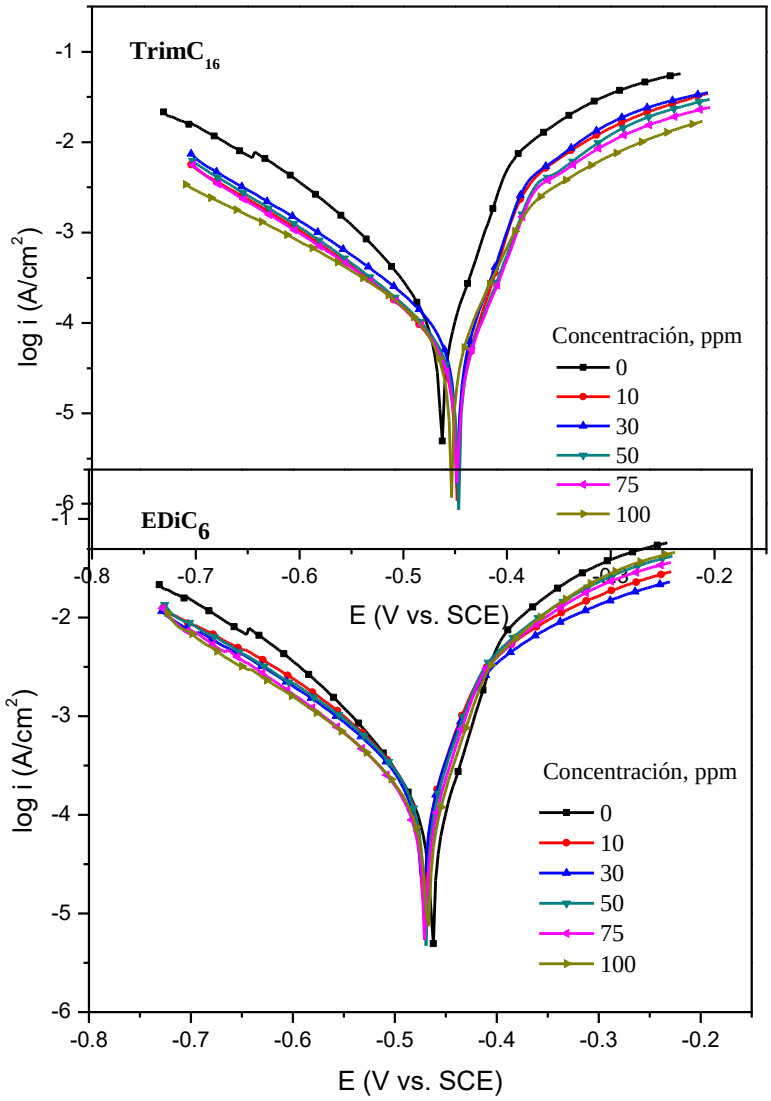
62. Kumar, S. H. & Karthikeyan, S. Torsemide and Furosemide as Green Inhibitors for the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52,** 7457–7469 (2013).

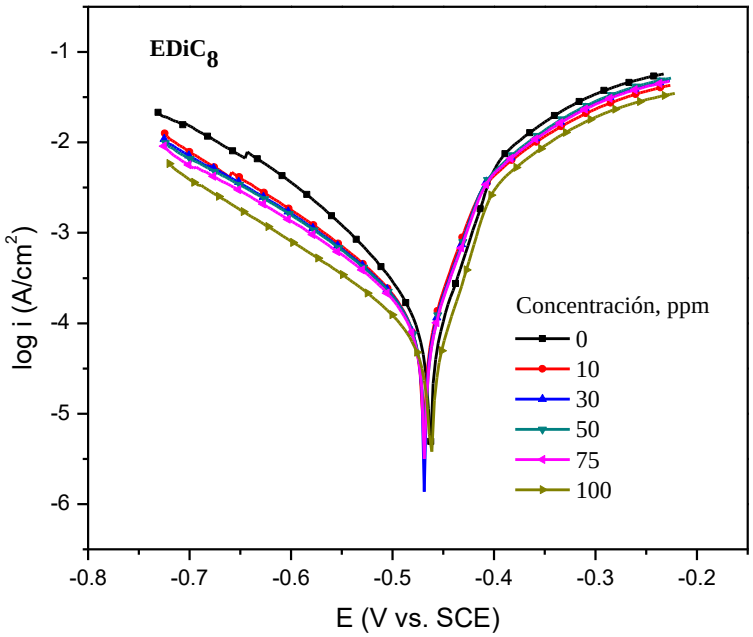
ANEXO A: GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN TAFEL



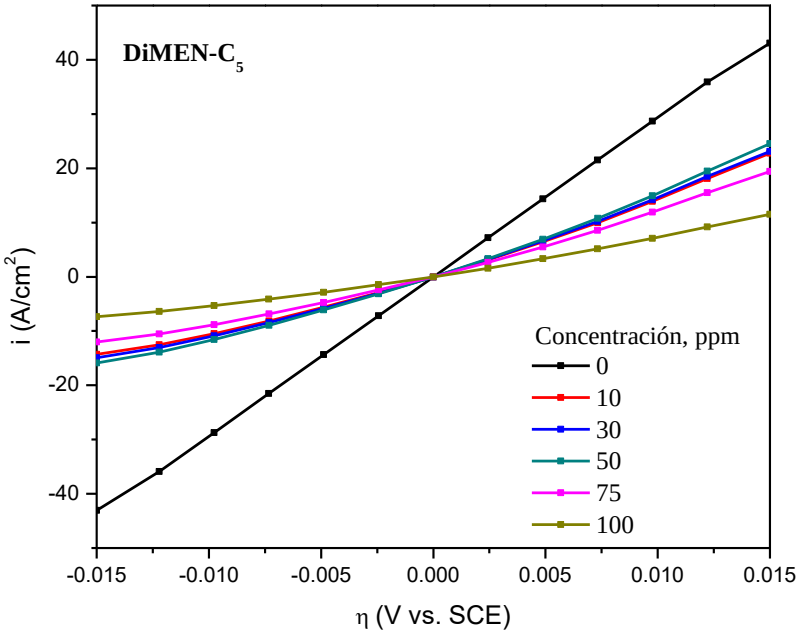

DiMEN-C7
DiMEN-C11
DiMEN-C12
log i (A/cm2)
E (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100

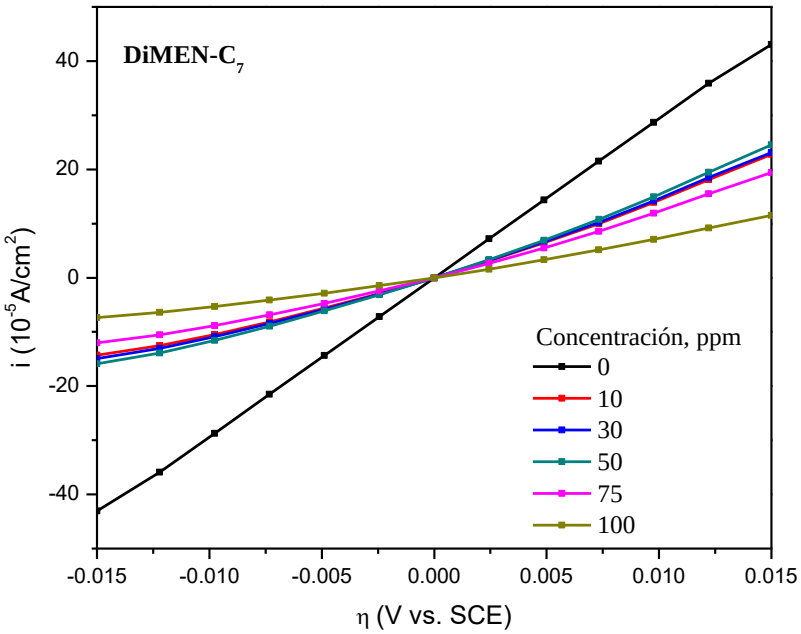

DimEC14
log i (A/cm2)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100
E (V vs. SCE)
DimEC16
log i (A/cm2)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100
E (V vs. SCE)

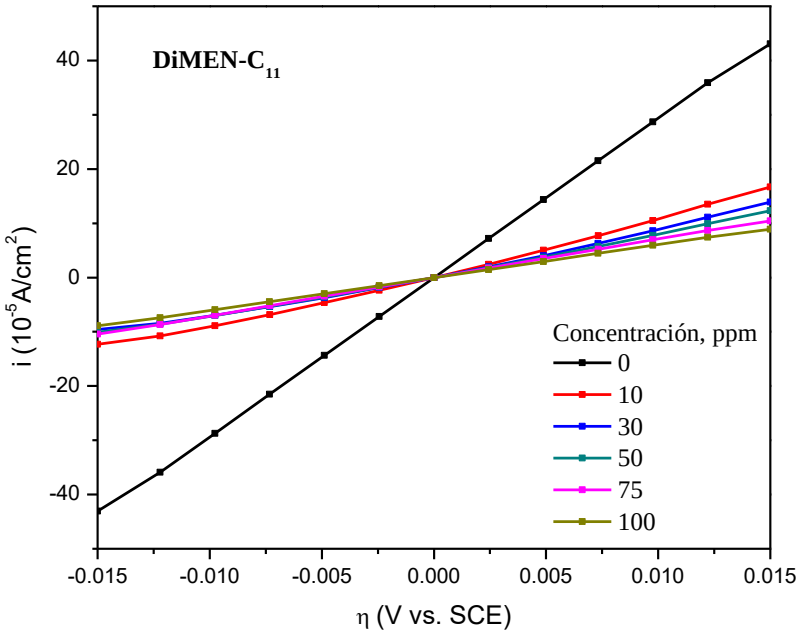

TrimC16
EDiC6
log i (A/cm2)
E (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-0.8
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2

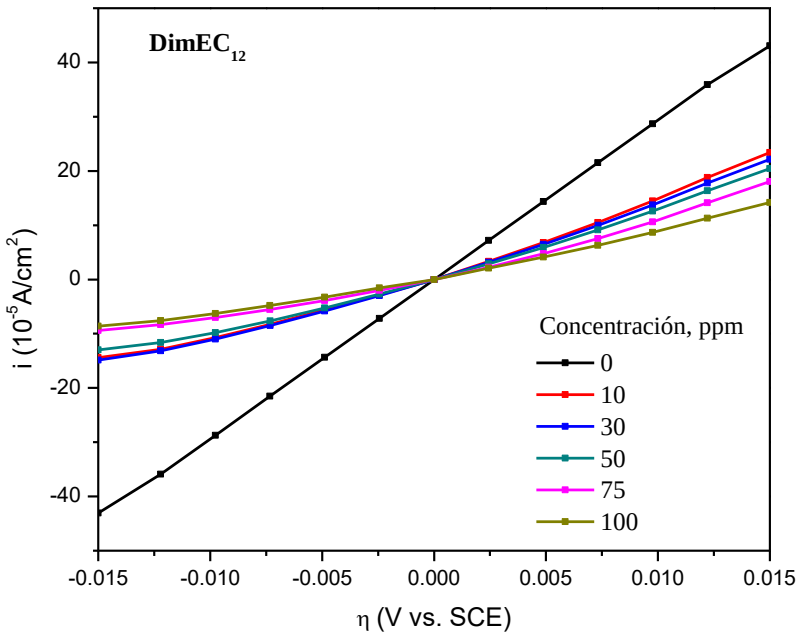

EDiC8
log i (A/cm2)
E (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-0.8
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2

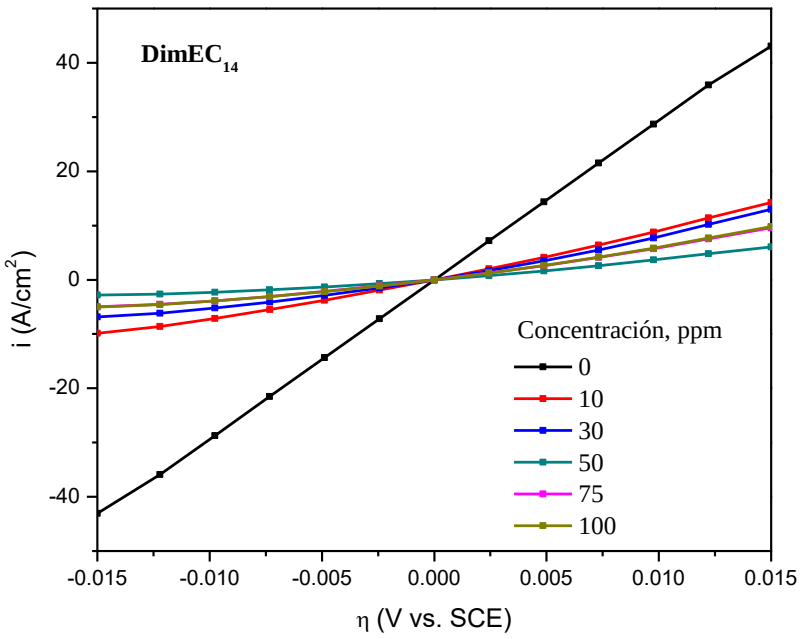
ANEXO B: GRÁFICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

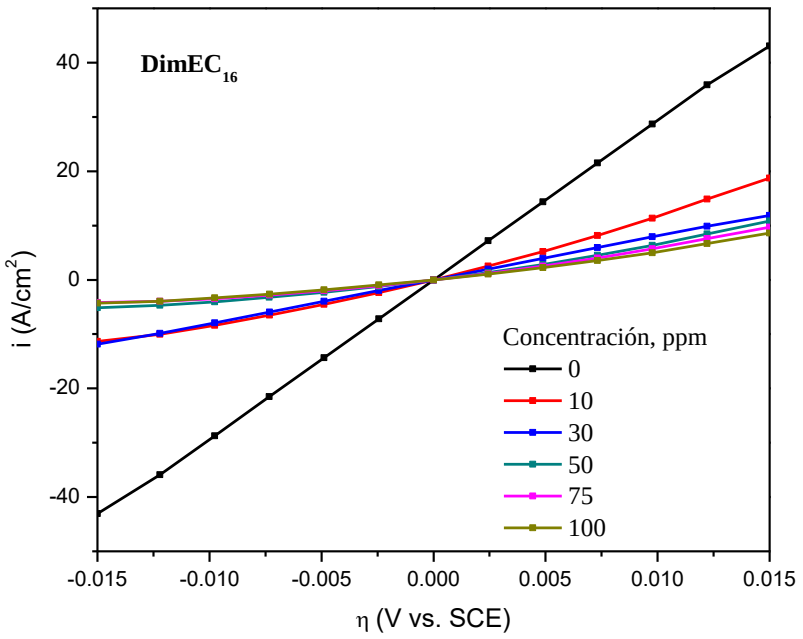


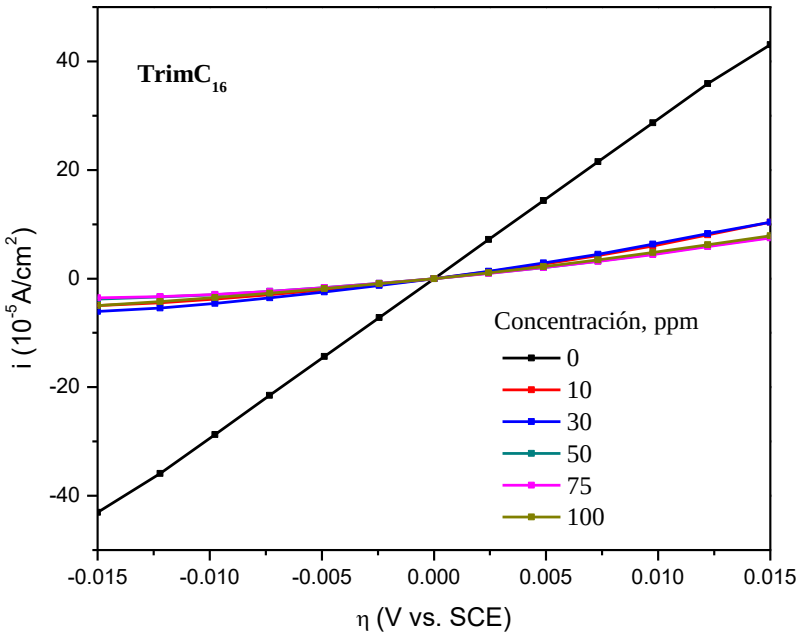

DiMEN-C7
40
20
0
-20
-40
i (10-5A/cm2)
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100

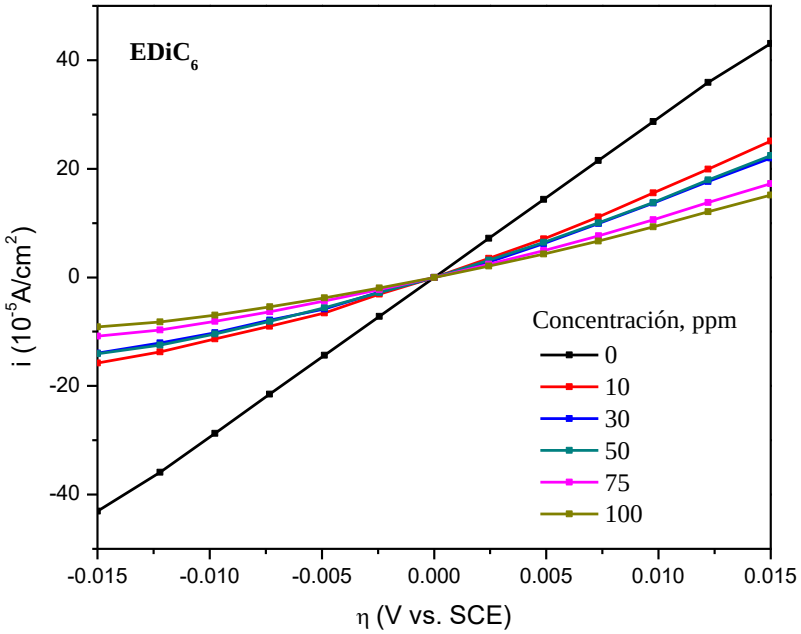

DiMEN-C11
40
20
0
-20
-40
i (10-5A/cm2)
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100

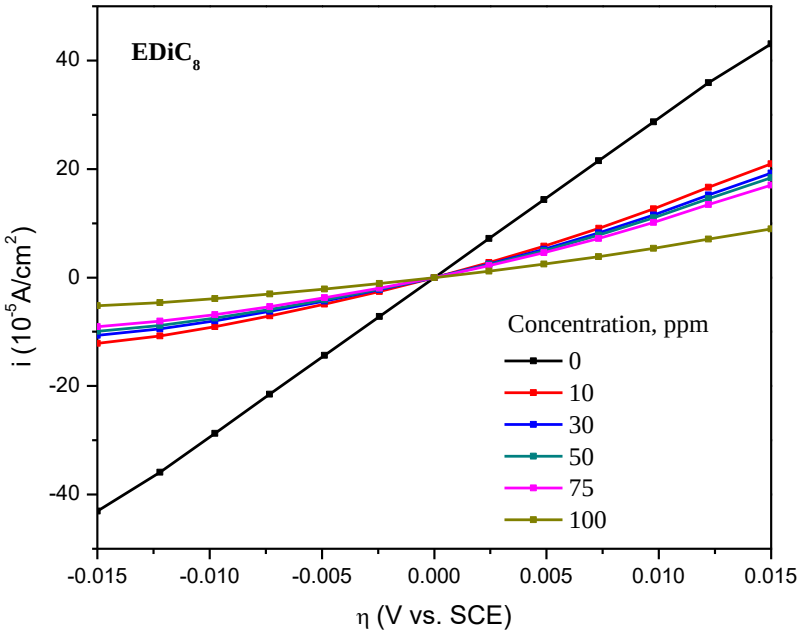

DimEC12
40
20
0
-20
-40
i (10-5A/cm2)
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100


DimEC14
40
20
0
-20
-40
i (A/cm2)
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100


DimEC16
40
20
0
-20
-40
i (A/cm2)
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100


TrimC16
i (10-5A/cm2)
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100
40
20
0
-20
-40
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015


EDiC6
i (10-5A/cm2)
η (V vs. SCE)
Concentración, ppm
0
10
30
50
75
100
40
20
0
-20
-40
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015


EDiC8
40
20
0
-20
-40
i (10-5A/cm2)
-0.015
-0.010
-0.005
0.000
0.005
0.010
0.015
η (V vs. SCE)
Concentration, ppm
0
10
30
50
75
100