



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN H_2SO_4 1.0 M
A FLUJO LAMINAR EN ACERO API 5L X52**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

Ing. Carolina Osnaya Gamboa

ASESOR:

Dr. Octavio Olivares Xometl

COASESORA:

Dra. Natalya Victorovna Likhanova

Enero 2016



BUAP

Dedicatoria

*Al ser humano que me hizo
la mujer más feliz del universo
Mi pequeña Yareli*

Agradecimientos

A mis padres, que me sacaron del hoyo cada que me daba por vencida al atorarme en medio del camino que ahora culmino.

A mi esposo Gerardo, por ayudarme y brindarme su apoyo, así como darme ánimos y fuerzas para no quedarme a medio camino.

A mis colegas, Anahi, Gerardo, Mafer, Alberto y Cesar por compartir sus conocimientos y por compartir gratos momentos juntos. Masters for ever!!

A mi amigo, colega y asesor, el Dr. Octavio Olivares, por creer y confiar nuevamente en mí, por ayudarme, comprenderme y tolerarme una vez más y por ser quien me guiara en esta etapa de mi vida. Gracias!!

A la Dra. Natalya Victorovna por todas sus atenciones al responder mis dudas por mínimas que fueran y por proveerme los medios para la realización de este trabajo.

A la Dra. Gabriela Pérez Osorio y al Dr. Jenaro Varela Caselis por sus atenciones y colaboración para la revisión de este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado para la elaboración de este trabajo.

Índice

Dedicatoria	i
Agradecimientos.....	ii
Índice de Figuras.....	3
Índice de Tablas.....	5
Resumen.....	6
Introducción.....	8
Capítulo 1. Antecedentes	10
1. Definición de corrosión	10
2. Formas de corrosión.....	11
3. Reacciones presentes en el proceso de corrosión	11
4. Corrosión en la industria del petróleo	16
5. Costo generado por la corrosión	17
6. Inhibidores de la corrosión (IC´s).....	18
a. Los Biocidas.....	20
b. Inhibidores inorgánicos	21
c. Inhibidores orgánicos.	21
7. Influencia del flujo laminar y turbulento en los inhibidores de corrosión	26
8. Líquidos iónicos (LI's).....	27
a. Cationes en LI	28
b. Aniones en LI	28
Capítulo 2. Metodología Experimental	31
1. Preparación del medio ácido e inhibidores de corrosión.	31
2. Preparación de probetas metálicas de acero API 5L X52	32
3. Pruebas electroquímicas	32
4. Método gravimétrico	34
5. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y EDS	35
Capítulo 3. Resultados	36
1. Polarización potenciodinámica en estado estacionario	36

2. Polarización potenciodinámica en condiciones dinámicas	43
3. Método gravimétrico	49
4. Determinación de las isothermas de adsorción	54
5. Análisis superficial por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	59
Conclusiones.....	63
Anexos	65
A. Curvas de polarización potenciodinámica	65
B. Parámetros electroquímicos.....	71
Bibliografía	74

Índice de Figuras

Figura 1. Tipos de corrosión.....	11
Figura 2. Celda electroquímica.....	12
Figura 3. Cationes empleados como LI.....	28
Figura 4. Aniones empleados como LI.....	29
Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H ₂ SO ₄ 1.0 M.....	37
Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H ₂ SO ₄ 1.0 M.....	38
Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H ₂ SO ₄ 1.0 M.....	39
Figura 8. Porcentaje de eficiencia de inhibición (<i>EI%</i>) de los LI's en H ₂ SO ₄ 1.0M	42
Figura 9. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, <i>Re</i> : 250 (100 rpm).....	45
Figura 10. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, <i>Re</i> : 750 (300 rpm).....	45
Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, <i>Re</i> : 250 (100 rpm).....	46
Figura 12. Eficiencias de inhibición para LI1, obtenidas por polarización de Tafel a diferentes velocidades de flujo.	48
Figura 13. Eficiencias de inhibición para LI2, obtenidas por polarización de Tafel a diferentes velocidades de flujo.	48
Figura 14. Eficiencias de inhibición para LI3, obtenidas por polarización de Tafel a diferentes velocidades de flujo.	49
Figura 15. Eficiencias de inhibición de los LI's, para un tiempo de inmersión de 2 h.	50
Figura 16. Eficiencias de inhibición de los LI's, para un tiempo de inmersión de 4 h.	50
Figura 17. Eficiencias de inhibición de los LI's, para un tiempo de inmersión de 6 h	51
Figura 18. Eficiencias de inhibición para LI1, obtenidas por el método gravimétrico a temperatura ambiente.	53
Figura 19. Eficiencias de inhibición para LI2, obtenidas por el método gravimétrico a temperatura ambiente.	53
Figura 20. Eficiencias de inhibición para LI3, obtenidas por el método gravimétrico a temperatura ambiente.	54
Figura 21. Isotermas de adsorción de Langmuir para LI1 en acero API 5L X52 a 25 °C	56
Figura 22. Isotermas de adsorción de Langmuir para LI2 en acero API 5L X52 a 25 °C	57

Figura 23. Isotermas de adsorción de Langmuir para LI3 en acero API 5L X52 a 25 °C	57
Figura 24. Superficie del acero API 5L X52 pulida.	60
Figura 25. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo H ₂ SO ₄ 1.0 M.	60
Figura 26. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo, 100 ppm de LI1.	61
Figura 27. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo 100 ppm de LI2.	62
Figura 28. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo 100 ppm de LI3.	62
Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 300 rpm (<i>Re</i> =750)	65
Figura 30. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 500 rpm (<i>Re</i> =1250)	66
Figura 31. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 700 rpm (<i>Re</i> =1750)	66
Figura 32. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 100 rpm (<i>Re</i> =250)	67
Figura 33. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 500 rpm (<i>Re</i> =1250)	67
Figura 34. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 700 rpm (<i>Re</i> =1750)	68
Figura 35. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 300 rpm (<i>Re</i> =750)	69
Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 500 rpm (<i>Re</i> =1250)	69
Figura 37. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 700 rpm (<i>Re</i> =1750)	70

Índice de Tablas

Tabla 1. Compuestos orgánicos utilizados frecuentemente como IC.....	22
Tabla 2. Nombre y estructura de los compuestos empleados como IC.	31
Tabla 3. Composición química del acero API 5L X52. [□]	32
Tabla 4. Valores obtenidos del cálculo del número de Reynolds	33
Tabla 5. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H ₂ SO ₄ 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, es estado estacionario	41
Tabla 6. Porcentaje de inhibición de los compuestos LI1, LI2 y LI3.....	42
Tabla 7. Porcentaje de Eficiencia de inhibición de LI1, LI2 y LI3 obtenido por polarización de Tafel.	47
Tabla 8. Eficiencias de inhibición obtenidas por pérdida de peso en un tiempo de 2, 4 y 6 h, para LI1, LI2 y LI3.....	52
Tabla 9. Isotermas de adsorción	55
Tabla 10. Parámetros de K_{ads} y $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ obtenidos de los compuestos evaluados como inhibidores de corrosión del acero API 5L X52 en H ₂ SO ₄ 1.0 M, por pérdida de peso	58
Tabla 11. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H ₂ SO ₄ 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, a diferentes velocidades de flujo para L1 (Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio).....	71
Tabla 12. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H ₂ SO ₄ 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, a diferentes velocidades de flujo para LI2 (Etilsulfato de dimetiletilhexadecilamonio).	72
Tabla 13. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H ₂ SO ₄ 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, a diferentes velocidades de flujo para LI3 (Etilsulfato de dimetileildodecilamonio).	73

Resumen

Se evaluaron tres nuevos inhibidores de corrosión (IC) derivados de líquidos iónicos (LI's): Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio, Etilsulfato de dimetiletilhexadecilamonio y Etilsulfato de dimetileildodecilamonio en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1.0 M, para inhibir la corrosión del acero API 5L X52 a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm, en estado estacionario y velocidades de flujo de 100 a 700 rpm. De los resultados obtenidos, se observó que la eficiencia de inhibición está en función de la concentración, de igual manera esta se ve beneficiada o afectada por la velocidad de flujo o número de Re . El compuesto que presentó una mayor eficiencia de inhibición en estado estacionario por polarización potenciodinámica fue el Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio (LI1) con una eficiencia de inhibición de 85 %, mientras que a diferentes velocidades de flujo el compuesto que mostro las mayores eficiencias fue Etilsulfato de dimetiletilhexadecilamonio (LI2) con una eficiencia de inhibición de 53 %. Adicionalmente, los valores de la constante de adsorción k_{ads} y la energía libre de adsorción ΔG_{ads} , confirman que el mecanismo de adsorción de estos compuestos es de tipo físico sobre la superficie del metal.

Objetivos

General:

Determinar la eficiencia de inhibición y el mecanismo por el cual los líquidos iónicos derivados de Etilsulfato de dimetiletilamonio, inhiben la corrosión del acero API 5L X52 en medio ácido de H_2SO_4 1.0 M. Así como, caracterizar la superficie del acero en ausencia y presencia de IC por análisis superficial por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para comprender el mecanismo de interacción entre inhibidor/metal.

Específicos:

- ❖ Evaluar 3 derivados de LI's con longitud de cadena alquímica ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ y $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) como IC a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm en H_2SO_4 1.0 M.
- ❖ Obtener la eficiencia de inhibición de los LI's para el acero API 5L X52 por la técnica electroquímica de polarización de Tafel bajo régimen laminar.
- ❖ Realizar análisis superficiales por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de los testigos metálicos de acero API 5L X52 en ausencia y presencia de IC.
- ❖ Determinar las constantes de adsorción de equilibrio para los IC y los parámetros termodinámicos de adsorción, para establecer el proceso de adsorción de los IC sobre la superficie del acero.

Introducción

El acero API X52 es empleado para la construcción de ductos en México y en otros países. Los ductos construidos con este material tienen el potencial de ser aplicado para el transporte de gas natural, hidrocarburos y petróleo crudo en la industria petrolera. Sin embargo, es susceptible a la degradación severa por ácido sulfhídrico cuando se encuentra en contacto con petróleo crudo o gas natural, en medios alcalinos o ácidos. ^[1] Las principales fuentes de degradación del acero encontradas en ambientes que contienen ácido son: agrietamiento inducido por hidrógeno, por estrés e inducido por estrés de hidrógeno. ^[2] Sin embargo, entender la cinética y el proceso del mecanismo de corrosión es de vital importancia. Se ha reportado que dependiendo de los productos de corrosión formados en el acero en medios ácidos, estos pueden tener un efecto protector o no tenerlo contra los procesos de corrosión.

Dentro de esta industria el uso de inhibidores de corrosión (IC), comprende una de las mejores opciones para mitigar el proceso de corrosión y proteger materiales metálicos para preservar la integridad de instalaciones industriales, especialmente en medios ácidos. ^[3] En este contexto, la protección contra la corrosión de aleaciones de acero en un ambiente ácido mediante compuestos orgánicos ha resultado un ahorro considerable en la industria del petróleo. Sin embargo, muchos de los inhibidores de corrosión son tóxico y no cumplen con los requerimientos impuestos por los estándares de protección ambiental. Esta es la razón, por la que se han realizado grandes esfuerzos en el área para el desarrollo de nuevos IC amigables con el ambiente. ^[4] Los líquidos iónicos (LI's) han atraído la atención debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas. Es por ello, que el presente trabajo reporta la evaluación de tres LI derivados de Etilsulfato de dimetiletilamonio, que fueron evaluados como prototipos de IC para un medio ácido. Los estudios para determinar sus eficiencias de inhibición fueron hechos por técnicas electroquímicas (polarización de Tafel) y el método gravimétrico. Se realizaron análisis superficiales por microscopía electrónica de barrido y se

determinó el tipo de adsorción que presentan sobre la superficie del acero con el uso de isothermas de adsorción.

Capítulo 1. Antecedentes

1. Definición de corrosión

El término corrosión puede ser definido como la interacción (reacción) del material con el ambiente, causando un lento, continuo e irreversible deterioro del metal, así como en sus propiedades físicas y químicas. ^[5] La corrosión causa pérdidas importantes tanto económicas como pérdidas materiales, provocando el reemplazo parcial o total de equipamiento o estructuras y el cierre o reconstrucción de plantas completas. La industria del petróleo es una de las más afectadas por la corrosión, debido a la presencia de sustancias corrosivas en el petróleo crudo, las cuales afectan los ductos y equipos para la extracción y la transportación del producto final. Los factores que pueden causar la corrosión están identificados como:

- ❖ Físicos
- ❖ Químicos
- ❖ Electroquímicos
- ❖ Microbiológicos

La corrosión física es causada por el impacto, el estrés o tensión del material. La corrosión química es causada por el oxígeno, azufre, flúor, cloro u otros gases, cuando actúan directamente en el metal bajo condiciones ambientales que facilitarán dicho fenómeno. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota la existencia de zonas anódicas y catódicas mediante el contacto eléctrico, entre dichas zonas y un medio acuoso, electrolito. La corrosión microbiológica es el deterioro del metal que ocurre directa o indirectamente como el resultado de la actividad de microorganismos, como bacterias o algas. Estos microorganismos son depositados sobre el metal, creando un área “viva”, usando nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y/o carbono del medio ambiente para las

actividades metabólicas, generando la corrosión. La actividad biológica puede causar corrosión en una variedad de medios como el agua natural, el agua de océanos, productos de petróleo y emulsiones de petróleo. [5]

2. Formas de corrosión

De acuerdo al medio ambiente al que los materiales son expuestos, se tienen diferentes tipos de corrosión (Figura 1). Conociendo el proceso de corrosión, se ayuda a entender el fenómeno y proporciona posibles soluciones para controlar el proceso corrosivo. [6]

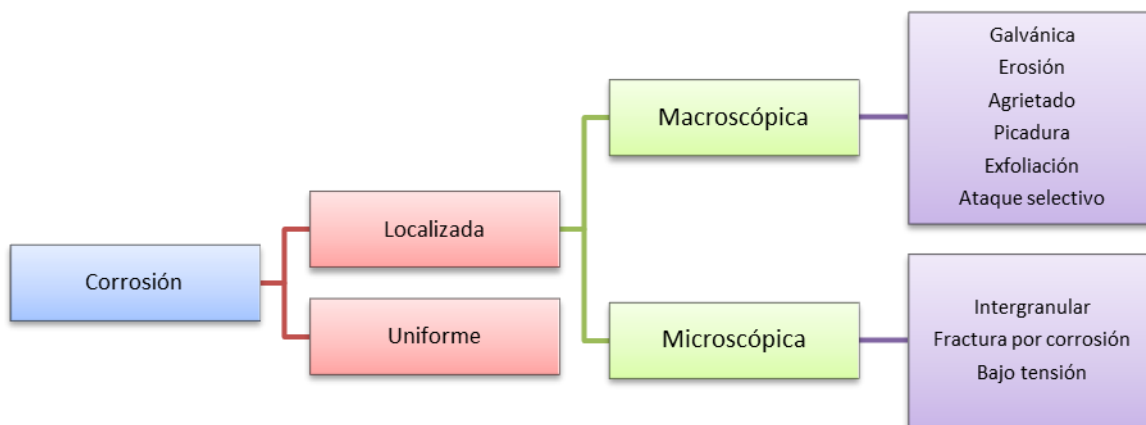


Figura 1. Tipos de corrosión.

3. Reacciones presentes en el proceso de corrosión

El acero corroído es el ejemplo más conocido de la conversión de un metal (hierro) en un producto de corrosión no metálico (herrumbre). El cambio de energía del sistema, es la fuerza conductora para los procesos de corrosión. Las reacciones electroquímicas o reacciones de oxidación-reducción pueden representarse en términos de una celda electroquímica. Las reacciones de oxidación tienen lugar en el electrodo denominado ánodo, y las reacciones de reducción ocurren en otro

electrodo llamado cátodo (Figura 2). Así, los electrones viajan desde el metal (ánodo) a través de un conductor hasta una zona catódica. [7,8]

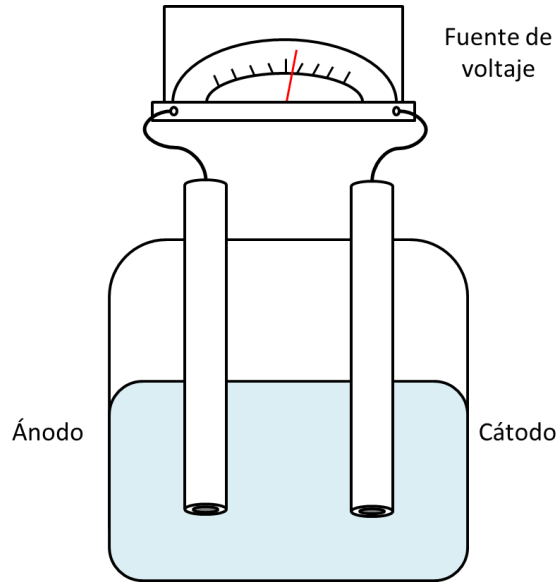


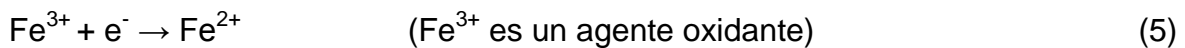
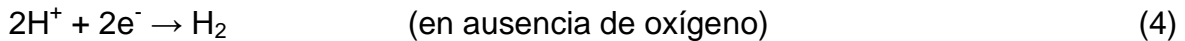
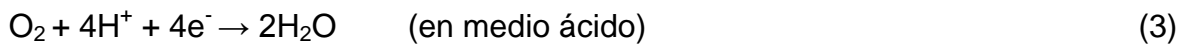
Figura 2. Celda electroquímica

Las zonas anódicas y catódicas son ocasionadas por diferencias en la estructura cristalina, restos de escoria y óxido en general, así como por las diferencias de composición en la superficie de los aceros.

En el ánodo se lleva a cabo una reacción de oxidación

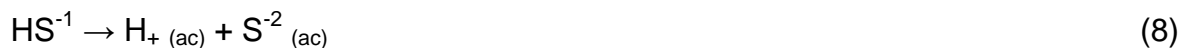


En tanto que las reacciones de reducción que se llevan a cabo en el cátodo, dependen de la composición del medio.



En sistemas de ductos que transportan petróleo y gas, el agua es separada o condensada en las paredes del ducto, generando la formación de ácido sulfhídrico

creando un medio electrolítico. Las reacciones de disolución (6-8) propuestas en este caso son: ^[9,10]



Las reacciones 7 y 8 resultan de la disolución de H₂S, las reacciones 6 y 7 representan las etapas de disociación del H₂S respectivamente; como reacción general (9) tenemos que:



El ácido sulfhídrico induce una diferencia de potencial entre las zonas heterogéneas de metal, suficiente para su polarización, generando así zonas anódicas y catódicas en diferentes regiones del metal. Además, los iones sulfuro (HS⁻¹ y S⁻²) se combinan con el hierro para formar diferentes especies de azufre (Fe_xS_y), que junto con otros productos de corrosión forman una película sobre la superficie del metal en el que la reacción catódica se lleva a cabo.

La combinación de las reacciones electroquímicas (6-9) descritas anteriormente, generan la siguiente reacción global (10) de la corrosión de acero en un medio que contiene H₂S: ^[11,12]



La mayoría de los estudios de corrosión de acero en H₂S se han llevado a cabo bajo condiciones estáticas, pero la corrosión en acero empleado en ductos de transporte se produce principalmente en condiciones de flujo activo. ^[13]

En la industria del petróleo, también se encuentra un ambiente altamente corrosivo producido por un líquido con alta concentración de cloruros que contienen dióxido

de carbono que conduce a la corrosión por CO₂, normalmente llamada corrosión dulce. ^[14,15] Hay muchas variables asociadas con el proceso de corrosión por CO₂ incluyendo el pH, la temperatura, la presión, el régimen de flujo, la composición del acero, el inhibidor, la composición química de la salmuera, la naturaleza de las películas superficiales etc.

La disolución del CO₂ en el agua produce ácido carbónico (11), que es corrosivo para el acero al carbono:



Se han propuesto varios mecanismos para la disolución de hierro en soluciones acuosas de CO₂. El proceso de corrosión es controlado por tres reacciones catódicas electroquímicas, las reacciones (12-14) son compatibles con una reacción anódica (16). Dado que la corrosión por CO₂ se produce en condiciones anaeróbicas (sin oxígeno), no se conduce la oxidación de los iones férricos a ferrosos. La corrosión por CO₂ también se conoce como "corrosión ácida" debido a la formación de ácido carbónico débil y la liberación de iones de hidrógeno (H⁺). ^[16,17]



La reacción global es:



La corrosión del acero en ácido sulfúrico se desarrolla de la siguiente manera: ^[18,19]





Los iones de $(\text{OH}^-)_{\text{ads}}$ pueden ser formados por la adsorción de agua.



En soluciones altamente alcalinas, se tiene que la formación de $(\text{FeOH}^-)_{\text{ads}}$ adsorbido, siendo el primer paso del proceso de pasivación, seguido por la oxidación para producir una película de óxido más gruesa de acuerdo a la siguiente secuencia (23-26): ^[20]



Sin embargo, en presencia de Cl^- , el $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ disminuye el grado de cubrimiento resultando un incremento en la disolución anódica del metal, la corrosión puede ocurrir cuando la reacción se lleva a cabo de la siguiente manera (27-30):



La adsorción de iones OH^- y/o Cl^- en la superficie del acero puede crear un exceso de carga negativa. ^[21]

4. Corrosión en la industria del petróleo

La industria petroquímica es un sector afectado por este fenómeno, principalmente por la combinación de elementos relacionados con el petróleo crudo y las condiciones de operación. La combinación de impurezas como: azufre, sales, ácidos, agua y oxígeno permiten la formación de emulsiones con el crudo, las cuales al romperse entran en contacto directo con el acero. ^[22]

Por ejemplo, en la industria Brasileña la preocupación por la corrosión por ácido sulfúrico se ha incrementado en la industria del petróleo y el gas, debido a la frecuente formación de H_2S y SO_x producidos durante la extracción y refinación de petróleo. ^[23] Esta problemática se está atacando para reducir el impacto negativo de la liberación de estos gases en la atmósfera, debido a la quema de combustibles, la cual provoca una de las principales causas del calentamiento global, provocando la producción de gases de efecto invernadero.

Según la Agencia Internacional de Energía (AIE), los combustibles fósiles, en forma de petróleo y gas natural, corresponden aproximadamente al 60% de la demanda global de energía. ^[24] Actualmente, el reto para todas las compañías de petróleo y gas es satisfacer las crecientes necesidades de la industria, sin la inducción de cambios en la estabilidad del clima mundial.

El ácido sulfúrico es un fuerte oxidante y deshidratante. Algunos datos demuestran que el acero al carbono tiene los costos de corrosión más altos que el UNS S304 y S316 aceros inoxidable austeníticos. Sin embargo, el costo de acero al carbono es mucho más bajo que los aceros inoxidable. La diferencia de precios entre los aceros al carbono y el UNS S304 y S316 aceros inoxidable austeníticos es sustancial. Por esta razón, el acero al carbono es preferido por muchas industrias como un material de construcción de ductos y tanques de almacenamiento de ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, el éxito de esta elección dependerá en gran medida de la adopción de medidas de prevención de la corrosión adecuadas.

5. Costo generado por la corrosión

Aunque el costo atribuido al daño por corrosión, se estima que esta en el orden del 3-5 por ciento del producto interno bruto (PIB) de los países industrializados, desde el primer reporte significativo hecho por Uhlig,^[25] en 1949 refiere que el costo por corrosión en las naciones tiene un efecto elevado. La conclusión de todos los estudios subsecuentes, es que la corrosión representa un cambio constante en las naciones de su PIB.^[26] Una conclusión del gobierno de Reino Unido en 1971 presidido por Hoar^[27] fue que una buena fracción de fracasos corrosivos fueron evitados, y la mejora de la educación, era una buena manera de hacer frente a los problemas de corrosión. El costo de la corrosión de metales en US fue aproximadamente de \$ 300 millones de dólares en 1995.^[28]

La aplicación de materiales anticorrosivos y la práctica de técnicas relacionadas con el control de la corrosión, reduciría el costo en una tercera parte. Estos resultados se estimaron con la reciente actualización de científicos de Battelle, de un estudio realizado en 1978.^[29] El trabajo inicial, se basó en un modelo para un poco más de 130 sectores económicos, revelo que el costo de la corrosión metálica en los Estados Unidos fue de \$82 millones en 1975, o un 4.9% del PIB.

Los costos generados por corrosión pueden encontrarse en pérdidas directas e indirectas, sin embargo, estas últimas son difíciles de evaluar debido a que no se tiene un estimado exacto de afectación. En los últimos años se han realizado estudios para estimar un costo de los daños generados por corrosión. Uno de estos estudios fue publicado en el 2002 por los laboratorios C.C. Technologies sustentado por FHWA y bajo el nombre de Corrosión Cost and Preventive Strategies in U.S.^[30] Donde se da a conocer los costos directos asociados con la corrosión en el sector industrial estadounidense, desde la infraestructura y transportación, hasta la producción y manufactura. Dentro de los resultados generados se establecieron resultados muy interesantes que muestran que el costo anual estimado era del 3.1% del PIB. Este estudio confirmó que los costos

destinados a la industria de refinación del petróleo ascendían a un monto de 3.7 millones de dólares.

En México la única empresa nacional dedicada al rubro de los hidrocarburos es PEMEX, la cual contribuye, aproximadamente, con 37% de los ingresos del sector público del país; utiliza una red de ductos que tienen una antigüedad en promedio de 30 años, que alcanza una longitud de 38, 500Km, además cuenta con más de 14 mil Km de líneas de descarga en pozos de operación y aunque no existe un estudio con respecto a los costos por corrosión, la producción de petroquímicos especializados, tales como aditivos para gasolina sin plomo, desemulcionantes e inhibidores de corrosión (IC) entre otros, muestran un incremento notable en su producción desde 1997 a la fecha, cuyo valor da una idea del interés de abatir los costos por corrosión. ^[31]

6. Inhibidores de corrosión (IC's)

Los IC's son compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, o comúnmente, formulaciones que son agregadas en pequeñas cantidades (partes por millón, ppm) a medios corrosivos con el fin de retrasar o disminuir el proceso de corrosión de la superficie a proteger. Debido al alto costo en la construcción de equipamiento con materiales resistentes a la corrosión, es común emplear inhibidores de corrosión ya que son prácticos, económicos y son una alternativa viable.

Un estudio reciente en US indica que las industrias gastan aproximadamente \$ 26 millones de dólares por año, para la adquisición de alrededor de 900 millones de toneladas de IC por año. Dentro de este mercado el 40% son inhibidores inorgánicos como sulfanatos y fosfanatos (para torres de enfriamiento) y el 60% son inhibidores orgánicos como aminas, aminas cíclicas, amidoaminas cuaternarias, dietilaminas, imidazolininas y ácidos grasos, que son empleadas principalmente como IC en la industria del petróleo, en la producción de gas, refinerías, ductos de petróleo y sus derivados. ^[32]

La formulación de IC generalmente una mezcla de aditivos y solventes, que disminuyen la compatibilidad con el ambiente y hacen viable la actividad de transporte del área que se protegerá. Las propiedades más destacadas de los IC son: ^[33,34]

- ❖ Capacidad de reducción de la velocidad de corrosión.
- ❖ Interacción factible con el metal que se protegerá.
- ❖ No debe tener efectos secundarios.

En ocasiones, dos componentes o ingredientes activos en la formulación pueden tener una mayor eficiencia cuando son mezclados para obtener mejores resultados, que si fuesen empleados de manera individual a la misma concentración. Este efecto se conoce como sinergia o efecto sinérgico y es altamente empleado en la formulación de IC.

La inhibición de la corrosión realizada por compuestos orgánicos se desarrolla en la interfase metal-medio, por la formación de una película de moléculas orgánicas orientadas de acuerdo a sus propiedades de densidad electrónica y diferencia de potencial sobre la superficie del metal. En la interfase metal-electrolito se producen reacciones de transferencia de carga que dan origen a una interfase electrificada denominada doble capa eléctrica. ^[35] Un inhibidor provoca la polarización anódica (inhibidores anódicos) o catódica (inhibidores catódicos) o ambas simultáneamente (inhibidores mixtos).

La adsorción puede ser física (electrostática, fuerzas de Van der Waals) y 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 pendientes con alta densidad electrónica (grupos NH_2 , OH^- y anillos aromáticos). ^[35]

El proceso de adsorción está acompañado por cambios en los diferentes potenciales existentes en la superficie del metal y la solución, debido a que no hay

una distribución uniforme de carga en la interfase propiciada por las imperfecciones en la superficie del metal. [36]

Los IC pueden ser clasificados de diferentes maneras. De acuerdo a la aplicación específica dentro del proceso de refinación: [31,37]

- ❖ Inhibidores de incrustación
- ❖ Inhibidores abrasivos
- ❖ Inhibidores de alta temperatura
- ❖ Inhibidores para medio ácido
- ❖ Inhibidores para medio básico
- ❖ Inhibidores para agua fría

También pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de material a proteger. En el proceso de refinación de petróleo, los IC son de especial interés para los aceros al carbono, en donde la mayor composición es el hierro. Los IC son clasificados como anódicos si inhiben la oxidación del metal, y catódicos cuando inhiben la reducción del oxígeno, así como mixtos cuando se dan ambos procesos. Igualmente pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de compuestos que forman los ingredientes activos en la formulación como orgánicos, inorgánicos y biocidas.

a. Los Biocidas

Los biocidas pueden ser sustancias químicas sintéticas, de origen natural o microorganismos que están destinados a destruir, contrarrestar, neutralizar, impedir la acción o ejercer un control de otro tipo sobre cualquier organismo.

Los inhibidores de corrosión basados en el empleo de biocidas, están orientados a la prevención y control del fenómeno de la corrosión en equipos e instalaciones empleadas en el manejo, transporte, procesamiento y refinado de hidrocarburos.

Estos inhibidores ofrecen soporte técnico y científico para la implementación de estrategias basadas en el seguimiento y control de la velocidad de corrosión

interior de tuberías, canalizaciones e instalaciones diversas, incrementando su vida útil y la seguridad operativa.

b. Inhibidores inorgánicos

Son sales que forman una película con el propósito de neutralizar las sales disueltas en el agua impidiendo su incrustación. Son útiles para circuitos de enfriamiento, pero no recomendados para circuitos de transferencia de calor, dado que la temperatura dificulta la formación de la película protectora en el metal. Se suele utilizar sal de molibdeno mezclado con nitritos o fosfatos. Dicha película, disminuye las propiedades de transporte de calor del fluido. Una característica a destacar, es que dichos inhibidores en su gran mayoría son tóxicos.

c. Inhibidores orgánicos.

Son llamados formadores de película, ya que protegen al metal formando sobre la superficie una película hidrofóbica, la eficiencia de estos compuestos se debe principalmente a su estructura molecular y su afinidad a la superficie. Dado que los procesos de quimiadsorción son específicos para cada sustrato metálico, la eficiencia de los inhibidores orgánicos varía en diferentes aleaciones. La quimiadsorción de un compuesto orgánico, se ve facilitada por la presencia de grupos polares en la estructura molecular, que fácilmente pueden adherirse a una superficie metálica, los grupos polares más eficientes son: azufre, fósforo, nitrógeno, oxígeno y selenio. La eficiencia de estos grupos dentro de la estructura molecular de un inhibidor presenta el siguiente orden: $Se > S > N > O > P$. La eficiencia de un inhibidor orgánico puede mejorarse aumentando el tamaño de la cadena, el peso molecular, la densidad electrónica y mejorando la simetría de la molécula. ^[38] Los inhibidores orgánicos más empleados son aminas alifáticas y poliamidas aromáticas y sus sales amidas e imidazolinas entre muchos otros compuestos. Para que este tipo de compuestos sean eficientes IC, es necesario que tengan una adecuada interacción con el metal, como lo explica Zhang y Huas. ^[39] Establece que las moléculas de tipo imidazol protonadas, son adsorbidas en la

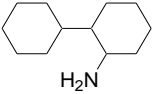
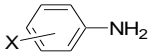
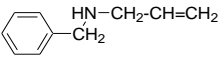
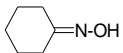
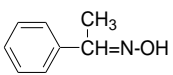
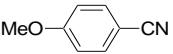
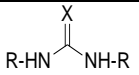
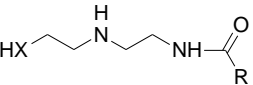
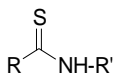
parte catódica y entran en competencia con los iones de hidrógeno, lo que conlleva a disminuir la reacción de evolución de hidrógeno, mientras que el átomo del anillo imidazol y el grupo C = N forman enlaces π capaces de aceptar a los electrones de hierro. Además de que este tipo de compuestos actúan como surfactantes ejerciendo una acción inhibitoria, a través de su adsorción en la superficie metálica, de manera que el grupo polar o iónico (hidrofílica), interactúa con la superficie del metal, mientras que la cadena (hidrofóbica) se orienta hacia la solución, formando una barrera entre el metal y el electrolito.

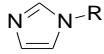

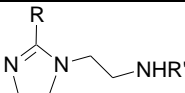




La Tabla 1 muestra los compuestos de tipo orgánico que frecuentemente han sido usados como IC.

Los estudios indican que la adsorción de inhibidores orgánicos, depende principalmente de algunas propiedades físico-químicas de las moléculas, las cuales están relacionadas con los posibles efectos estéricos y con la densidad electrónica de los átomos donantes; la adsorción también depende de la posible interacción de los orbitales π del inhibidor con los orbitales d de los átomos de la superficie, que inducen a la adsorción de las moléculas sobre la superficie del acero y que conducen a la formación de una película protectora contra la corrosión. [40,41]

Tabla 1. Compuestos orgánicos utilizados frecuentemente como IC.

Familia química	Estructura	Algunas Aplicaciones
Aminas primarias y diaminas	Alquilaminas (n = 2-12)	IC Para Medios ácidos
	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2$	
	Diaminas (n = 2-8)	
$\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2$	Cicloalquilica	

	 <p>Aromatico (X = H, NO₂, CH₃, Cl, COOH)</p> 	
Aminas secundarias	<p>Benzilaminas</p>  <p>Etoxilado amines</p> $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$	IC para acero al carbono en medio ácido
Oximas	<p>Alquinoximas</p>  <p>Aromaticos</p> 	IC para acero al carbono en medio ácido
Nitrilos	<p>Alquilynitriles</p> $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-CN}$ <p>Aromaticos</p> 	IC para acero al carbono en medio ácido
Ureas y tioureas	 <p>X = O, S, R = alquilo, arilo</p>	IC para las aleaciones de cobre y de acero de carbono en medio ácido
Amidas y tioamidas	<p>Amidas</p>  <p>Tioamidas</p>  <p>R, R' = alquil</p>	IC para acero al carbono en medio ácido

Imidazoles	 $R = \text{alquil, arilo}$	IC para las aleaciones de cobre y de acero de carbono en medio básico
Benzoazoles	 $X = \text{N-R, S, O}$	IC para las aleaciones de cobre y de acero de carbono en medio básico
Imidazolinas	 $R = \text{alquil, arilo; X} = \text{NH}_2, \text{NHR, OH}$	IC para acero al carbono en medio ácido
Piridinas	 $X = \text{CH}_3, \text{Br, OR}$	IC para acero al carbono en medio ácido
Triazoles	 $R = \text{alquil, arilo}$	IC para las aleaciones de cobre en medio básico
Benzotriazoles	 $R = \text{alquil, arilo}$	IC para las aleaciones de cobre en medio básico
Tetrazoles	 $R = \text{alquil, arilo}$	IC para las aleaciones de cobre en medio básico
Polivinilos	$\begin{array}{c} R-(\text{CH}=\text{CH})_n \\ \\ R' \end{array}$ $R, R' = \text{alquil, arilo, heterocíclicos}$	IC para acero al carbono en medio ácido
Poliésteres	$R-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ $R = \text{alquil, arilo}$	IC para acero al carbono en medio ácido

F.M. Alkharafi y col. ^[42] estudiaron los compuestos 4-amio-5-mercapto-3metil 1, 2, 4 triazol (AMMT), 4-amio-5-mercapto-3etil 1, 2, 4 triazol (AMET) y 4-amio-5-mercapto-3propil 1, 2, 4 triazol (AMPT) con el objetivo de proteger al cobre y sus aleaciones en distintos medios corrosivos. En sus estudios realizados concluyen que la eficiencia de inhibición, se debió a la adsorción de los átomos de nitrógeno y azufre $-N=CH$ y grupos de anillos aromáticos a la superficie del metal, además afirma que la presencia de OH^- y Cl^- incrementan la solubilidad de los compuestos en el medio acuoso. La estabilidad de la película es atribuida a la quimiadsorción del compuesto por la intersección del par de electrones del átomo de N.

M. A. Quarishi y col. ^[43] evaluaron compuestos de tiazoles de tipo 2-(N,N dimetilamino) benzilideno imino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazol (DIMPT). El estudio se basó en la estructura que estos compuestos poseen como una alta reactividad en el grupo carboxilo $-COOH$, que es la base para formar diversos compuestos como drogas para la industria farmacéutica, fibras, etc. La principal desventaja que encontraron fue que este tipo de compuestos aceleran el proceso de corrosión del metal en el medio corrosivo, incluso al aumentar la temperatura por arriba de $60^\circ C$ se pueden disociar formando iones más agresivos para el metal.

Saad Ghareba y col. ^[44] estudiaron el efecto de flujo y el patrón de flujo en una solución de HCl, además del efecto de inhibición sobre el acero al carbono de un ácido 12-aminododecanoico (AA) utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR) y un jet dentro de una celda de impacto, obteniendo datos de alta eficiencia a la corrosión en la celda y en el EDR. Sin embargo la eficiencia de inhibición disminuyó con el aumento del número de Reynolds (Re), esto debido a la deserción de la molécula sobre la superficie.

La investigación realizada concluye que la inhibición de la corrosión del acero por la molécula (AA) depende del porcentaje de flujo del electrolito y la concentración de (AA) en los diferentes ensayos realizados.

7. Influencia del flujo laminar y turbulento en los inhibidores de corrosión

Se sabe que la corrosión por CO₂ puede ser influenciada por condiciones hidrodinámicas, debido a los cambios en el transporte de las especies reactivas sobre la superficie y las diferencias en la formación y destrucción de capas protectoras de productos de corrosión. La principal manera para caracterizar la intensidad del flujo es mediante los esfuerzos cortantes en las paredes. ^[45,46] Adicionalmente, se sabe que el rendimiento de los inhibidores de corrosión puede ser afectado por el régimen del flujo (en flujos multifase) y la velocidad del flujo. Para una sola fase, se ha reportado que los fluidos a baja velocidad o condiciones estacionarias producen un aumento de las propiedades de protección de las películas inhibidoras. ^[47] El efecto benéfico puede ser relacionado con los esfuerzos cortantes inducidos por los flujos más pequeños aplicados sobre las películas inhibidoras y la disminución de las especies corrosivas que se dan por la baja velocidad de transferencia de masa. Sin embargo, otros estudios encuentran que el rendimiento de los inhibidores o la protección de las películas inhibidoras no son afectadas por los esfuerzos cortantes para los rangos de velocidad que se suelen utilizar en servicio. ^[48,49]

Wilchelmi y col. ^[50] han reportado la dependencia de la cinética de crecimiento de películas con diferentes números de Reynolds (Re). Aunque dichos resultados son conflictivos con los estudios mencionados, se ha llegado a conclusiones similares con Kaur y col ^[51] en términos del crecimiento de películas. Donde se muestra que la velocidad de deposición de películas de CdS es más independiente de Reynolds cuando está por debajo de 8000, y se mantienen el mismo nivel de Re arriba de 12000. Además, de las condiciones hidrodinámicas del electrolito, en estudios recientes por Tec-Yam y col. ^[52] muestran que la orientación del sustrato en el electrolito puede causar una influencia en la forma de deposición en el sustrato sobre diferentes modos de agitación afectando inevitablemente la deposición cinética.

La teoría hidrodinámica ^[53] predice que el número de Reynolds (Re) incrementa con la velocidad del flujo (v), y el espesor de la capa límite (δ) sobre el sustrato se reduce de acuerdo a la ecuación 31 y 32.

$$Re = \frac{vl\rho}{\mu} \quad (31)$$

$$\delta = \frac{5x}{(Re)^{1/2}} \quad (32)$$

Donde l es la longitud característica del cuerpo bajo el flujo, ρ y μ son, la densidad y la viscosidad dinámica del fluido, respectivamente, y x es la distancia desde el borde de ataque del cuerpo. Por lo tanto, se explica que con el incremento en la velocidad de agitación, el espesor de la capa límite disminuye, reduciendo la longitud de difusión de los reactivos hacia el sustrato y por lo tanto incrementa la velocidad de deposición.

8. Líquidos iónicos (LI's).

Entre los compuestos que han mostrado tener un amplio potencial como IC se encuentran los líquidos iónicos. Este tipo de compuestos contienen dentro de su estructura molecular un catión de tipo orgánico y un anión de tipo orgánico o inorgánico, son una excelente alternativa como sustitutos de solventes orgánicos volátiles debido a su baja presión de vapor, su alto punto de ebullición, alta conductividad iónica, estabilidad térmica y química, su empleo como surfactantes y la habilidad de actuar como catalizadores. ^[54]

La ventaja en estos compuestos es que permite modificar sus propiedades, al modificar ya sea el catión o el anión, y contribuye a una mejor selección de moléculas más eficientes como IC. ^[44,55] Los LI's presentan una amplia gama de aplicaciones electroquímicas en baterías ^[56], celdas electroquímicas de emisión de luz ^[57] y pilas de combustible. ^[58]

a. Cationes en LI

Los cationes en los líquidos iónicos son generalmente estructuras orgánicas de baja simetría. Su centro catiónico generalmente está compuesto por nitrógeno y fósforo cargados positivamente. Los más comunes están basados en cationes de amonio, sulfatos, fosfatos, imidazolios, piridinas entre otros, que usualmente son sustituidos por completo. Mediante la modificación del catión, las propiedades del líquido pueden ser alteradas. [59]

La Figura 3 muestra las estructuras de los cationes más comunes, empleados como líquidos iónicos.

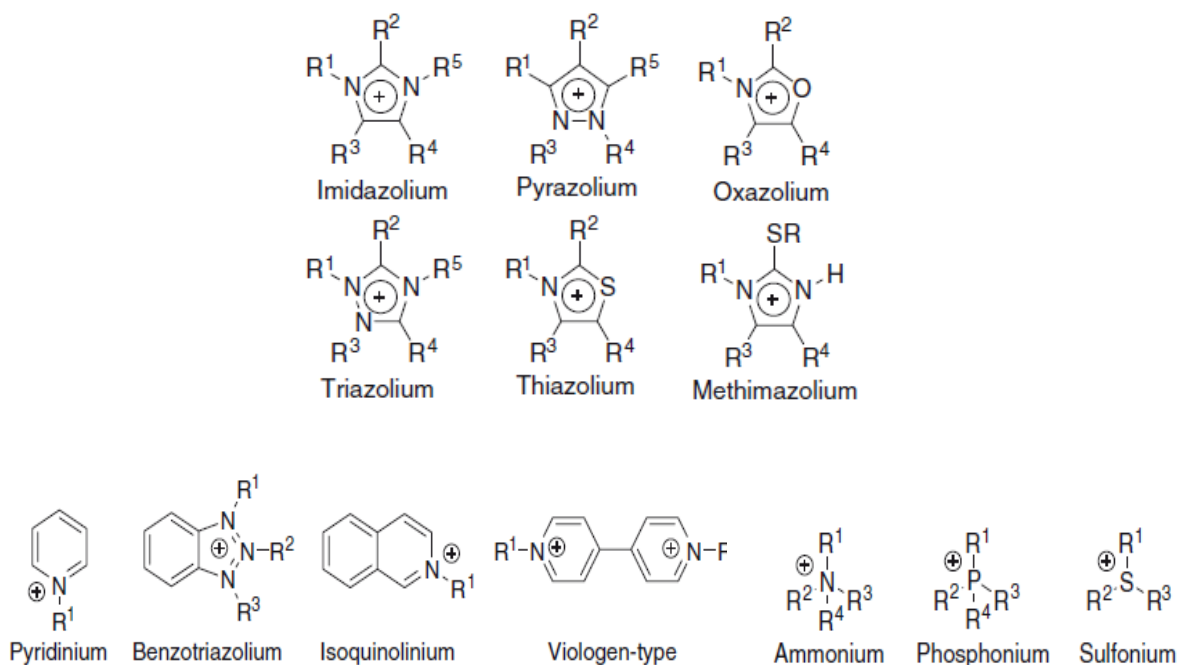


Figura 3. Cationes empleados como LI

b. Aniones en LI

Los aniones que forman líquidos iónicos a temperatura ambiente son usualmente compuestos orgánicos o inorgánicos, cargados negativamente. Sobre la base del anión los LI's pueden dividirse en 6 grupos como se muestran en la Figura 4: 1) LI's basados en AlCl_3 y sales orgánicas, 2) aniones basados en PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , 3) LI's basados en amidas (Figura: a, b, c, d), 4) alquilsulfatos, alquilsulfanatos,

alquilfosfatos, alquilfosfanatos, 5) aniones basados en mesilatos, tosilatos, trifluoroacetato, acetato, dicianamidas y 6) aniones basados en carbonatos y boratos.

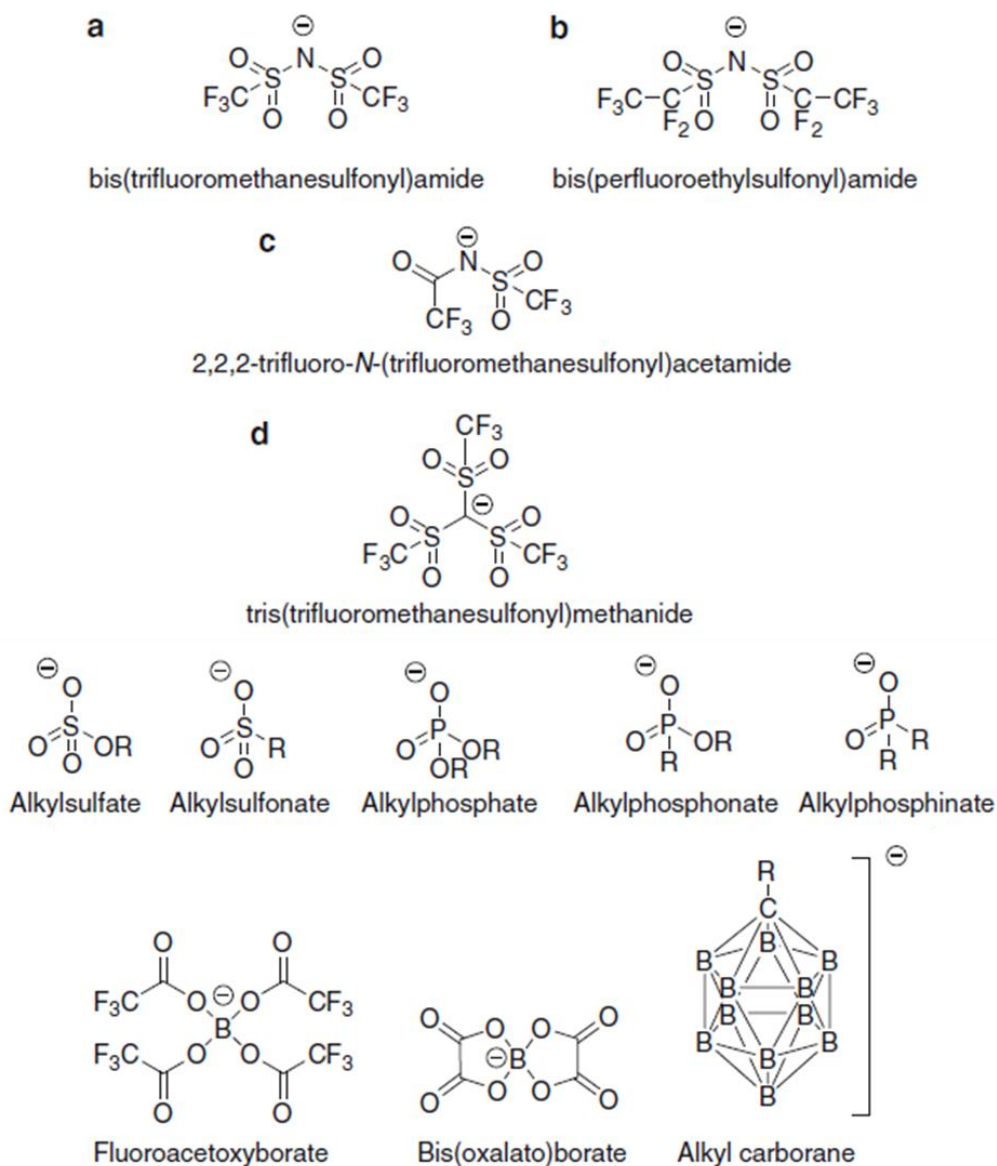


Figura 4. Aniones empleados como LI

Sin embargo, la selección para la parte aniónica y catiónica no tiene limitantes, por ello, la selección de un LI es muy amplia y con infinidad de propiedades inherentes al compuesto.

Las principales características de los líquidos iónicos son: ^[60,61]

Elevada conductividad iónica. La estructura tanto del catión, como del anión, influye considerablemente en la conductividad iónica de los LI's, pero en general son muy elevadas.

Excelentes propiedades como catalizadores. Las propiedades catalíticas de los LI's son excepcionales y el número de ejemplos de procesos en los cuales los LI's actúan como catalizadores se incrementa exponencialmente en la literatura científica. [62]

No flamables. Son seguros para su manejo.

Amplio rango de estabilidad térmica. Para un mismo catión orgánico la estabilidad térmica puede variar en un intervalo amplio, por lo que pueden emplearse en procesos que se lleven a cabo a temperaturas relativamente altas (aproximadamente entre 200-400 °C).

Fácilmente reciclables. Los LI's pueden purificarse y reutilizarse durante varios ciclos, sin alteraciones significativas en sus propiedades o actividad.

Capacidad de disolución en compuestos orgánicos. La estructura tanto del catión, como del anión influye considerablemente en las propiedades de los LI's.

En la actualidad los LI's se emplean en muchos procesos industriales; varios de ellos se encuentran disponibles comercialmente, pero hasta el momento a precios elevados. [63,64]

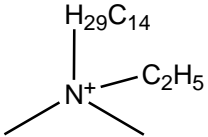
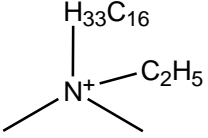
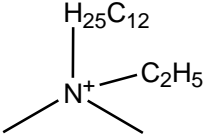
Gracias a sus propiedades físico-químicas, como elevada actividad superficial, posibilidad de cambiar viscosidad de soluciones, formación de micelas; su adsorción sobre la superficie metálica puede modificar las propiedades anticorrosivas del metal.

Capítulo 2. Metodología Experimental

1. Preparación del medio ácido e inhibidores de corrosión.

El medio corrosivo empleado fue una solución de H_2SO_4 1.0 M, preparado con agua desionizada y H_2SO_4 con una pureza del 96% y una densidad de 1.835 g/mL (grado reactivo). Los líquidos iónicos empleados como inhibidores de corrosión fueron previamente diluidos en agua desionizada a una temperatura de 40 °C y dosificados a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm en el medio corrosivo. Los líquidos iónicos evaluados como inhibidores de corrosión (IC) empleados en el presente trabajo son mostrados en la Tabla 2. Cabe mencionar que los LI's empleados fueron sintetizados y no se encuentran reportados en la literatura debido a que son de nueva creación.

Tabla 2. Nombre y estructura de los compuestos empleados como IC.

Abreviación	Nombre	Estructura Química	Peso Molecular (g/mol)
LI1	Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio	 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$	365.06
LI2	Etilsulfato de dimetiletilhexadecilamonio	 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$	393.06
LI3	Etilsulfato de dimetileildodecilamonio	 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$	337.06

2. Preparación de probetas metálicas de acero API 5L X52

De un ducto grado API 5L X52 empleado para el transporte de crudo se obtuvo una placa de acero de la sección central del ducto evitando la sección de soldadura. De esta placa se realizó el maquinado de probetas cilíndricas de acero API 5L X52 con diámetro de 0.6 mm. Los testigos metálicos fueron embebidos en un cilindro de teflón teniéndose un área de contacto de 0.7853 cm^2 , misma que estuvo en contacto con el medio corrosivo en ausencia y presencia de IC. Antes de cada evaluación electroquímica se realizó un proceso de desbaste con papel de carburo de silicio No. 240 a 1000, posteriormente se realizó un proceso de limpieza de la probeta con agua destilada, isopropanol y acetona. Este proceso de desbaste y limpieza se realizó de acuerdo a la norma ASTM G01-03 y G31-72. ^[65,66] La composición química del acero empleado se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química del acero API 5L X52. ^[67]

Componente	Cantidad (%) en peso	Componente	Cantidad (%) en peso
C	0.16	S	0.10
Si	0.45	V	0.07
Mn	1.65	Nb	0.05
P	0.020	Ti	0.04

3. Pruebas electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda de vidrio provista de tres electrodos, utilizando un electrodo de trabajo (acero API 5L X52) acoplado a un disco rotatorio, un electrodo de referencia de Calomel saturado colocado dentro de un capilar Luggin y un contra electrodo (Platino). Las pruebas

electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT302N, acoplado a una PC, empleando el software Nova 1.10.

Las pruebas dinámicas se realizaron a 100, 300, 500 y 700 rpm, previamente a realizar las pruebas, las probetas fueron inmersas a potencial de circuito abierto (OCP) a un intervalo de tiempo de 10 minutos en el medio corrosivo con y sin inhibidor. El disco rotatorio empleado fue TriangleDive 5908 modelo Autolab. Las velocidades angulares previamente definidas fueron empleadas para el cálculo del número de Reynolds empleando la ecuación 33:

$$Re = \frac{(\omega * R^2)}{\nu} \quad (33)$$

Dónde:

ω = velocidad angular (Rpm).

R = radio de muestra (0.005 m).

ν = viscosidad ($10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Con el uso de la ecuación (33) se obtuvieron los valores del número de Reynolds (Re) que se muestran en la Tabla 4. Observándose que todo el estudio fue realizado bajo condiciones de flujo laminar.

Tabla 4. Valores obtenidos del cálculo del número de Reynolds

Velocidad angular (rpm)	Número de Reynolds (Re)	Régimen
100	250	Laminar
300	750	Laminar
500	1250	Laminar
500	1750	Laminar

La prueba electroquímica empleada fue la de polarización de Tafel, la cual se realizó en un rango de barrido de -250 mV a 250 mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

4. Método gravimétrico

Las pruebas de pérdida de peso se realizaron en testigos de 0.8 x 0.8 x 0.5 cm de acero API 5L X52. El tiempo de inmersión en el medio corrosivo (H_2SO_4 1.0 M) con y sin la adición de inhibidor a diferentes concentraciones, fue de 2, 4 y 6 h a 25 °C. Los testigos metálicos fueron limpiados y desbastados con papel carburo de silicio No. 240 a 1000 y posteriormente el terminado fue a espejo realizado con alúmina de 0.05 μm . Cada testigo fue pesado antes y después de la prueba para el cálculo de la pérdida de peso o masa del testigo. Los valores reportados corresponden al promedio de pérdida de peso de tres pruebas realizadas a las mismas concentraciones, y para la determinación de la velocidad de corrosión (C_R) se empleó la ecuación 34. [68]

$$C_R = \frac{KW}{ATD} \quad (34)$$

Dónde:

K : constante con un valor de 8.76×10^{-4}

W : peso perdido en g

A : área superficial expuesta en cm^2

T : tiempo de exposición en h

D : densidad del material (7.8 g/cm^3)

C_R : unidades, mm/año

Una vez obtenida la velocidad de corrosión se realizó el cálculo para la obtención de la eficiencia de inhibición de acuerdo a las ecuaciones (35,36):

$$\theta = \frac{C_R - C_R^{inh}}{C_R} \quad (35)$$

$$EI\% = \theta \times 100 \quad (36)$$

Dónde:

θ = grado de superficie cubierta

C_R : Velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor

C_R^{inh} : Velocidad de corrosión en presencia de inhibidor

$EI\%$: Porcentaje de eficiencia de inhibición

5. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y EDS

Los especímenes metálicos resultantes del método gravimétrico, se analizaron con la finalidad de visualizar el daño de la superficie corroída en ausencia y en presencia de los compuestos que mostraron una mayor eficiencia de inhibición. Para el análisis se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM 6610LV, equipado con el módulo de Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

Capítulo 3. Resultados

1. Polarización potenciodinámica en estado estacionario

Las curvas de polarización para el acero API 5L X52 obtenidas a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm para los compuestos LI1, LI2 y LI3, se muestran en la Figura 5-7, respectivamente. En estas Figuras, se aprecia la influencia del inhibidor, debido a la disminución en la densidad de corriente con el incremento en la concentración de inhibidor. Este proceso tiene como efecto controlar el proceso de corrosión causado por el desarrollo de las reacciones de óxido-reducción.

Las Figura 5 y 6, muestran el comportamiento de las ramas catódicas características de la polarización de Tafel, que sugieren un proceso de adsorción de los compuestos evaluados como inhibidores, debido a la disminución en la densidad de corriente generando una barrera entre el medio corrosivo y la superficie del metal. Sin embargo, el mecanismo de evolución de hidrógeno no es afectado, tras ser expuesto el acero a diferentes concentraciones de inhibidor. Mientras que las ramas anódicas, sugieren un comportamiento distinto que depende de la concentración del inhibidor en el medio corrosivo, generando un mecanismo de inhibición distinto para cada líquido iónico. El análisis de ambas ramas es fundamental para el estudio del comportamiento de la velocidad de corrosión cuando moléculas de líquidos iónicos son empleadas como inhibidores.

La Figura 5 muestra que a un rango aproximado de potencial de corrosión entre -453 a -370 mV se presenta un proceso de adsorción del inhibidor a las diferentes concentraciones sobre la rama anódica, como efecto, la densidad de corriente es menor. A un potencial mayor de -370 mV ocurre un proceso de desorción del inhibidor y se generan productos de corrosión (sulfatos de hierro) debido al cambio de pendiente pronunciado.

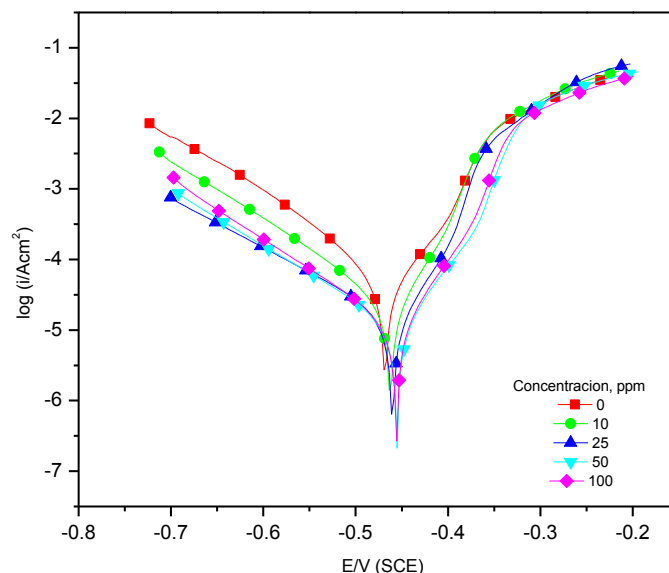


Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H_2SO_4 1.0 M

La Figura 6 muestra el comportamiento de las curvas de Tafel en presencia de LI2, se observa un comportamiento similar encontrado en LI1 en la rama catódica y anódica, con excepción de a la mínima concentración de inhibidor (10 ppm) se encuentra un desplazamiento de la curva hacia el lado catódico, sin embargo, si E_{corr} a 10 ppm fuera similar al obtenido sin inhibidor LI2, observaríamos que la densidad de corriente sería similar o incluso menor. Por lo tanto, no podemos hablar de que exista un proceso de corrosión mayor que en ausencia de inhibidor.

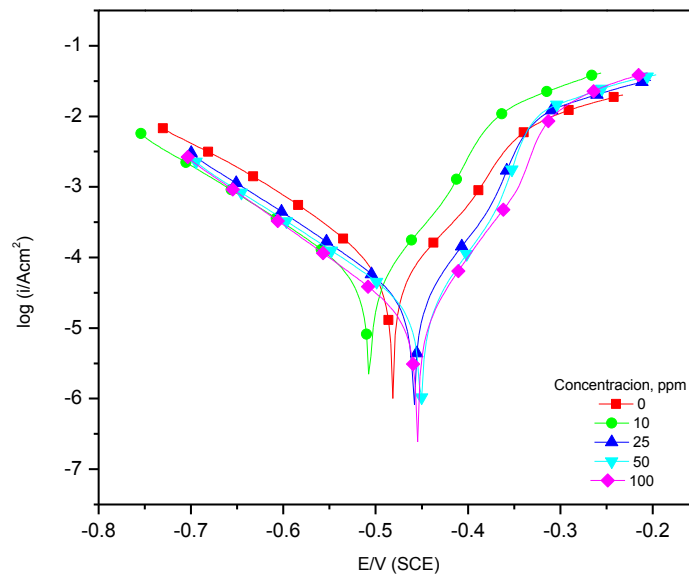


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H₂SO₄ 1.0 M

En el caso mostrado en la Figura 7 correspondiente a LI3, se observa un desplazamiento de las curvas hacia el lado anódico obtenidas a diferentes concentraciones debido al aumento en el potencial de corrosión, donde el cambio en la densidad de corriente no es tan notorio como el observado en el comportamiento para LI1 y LI2.

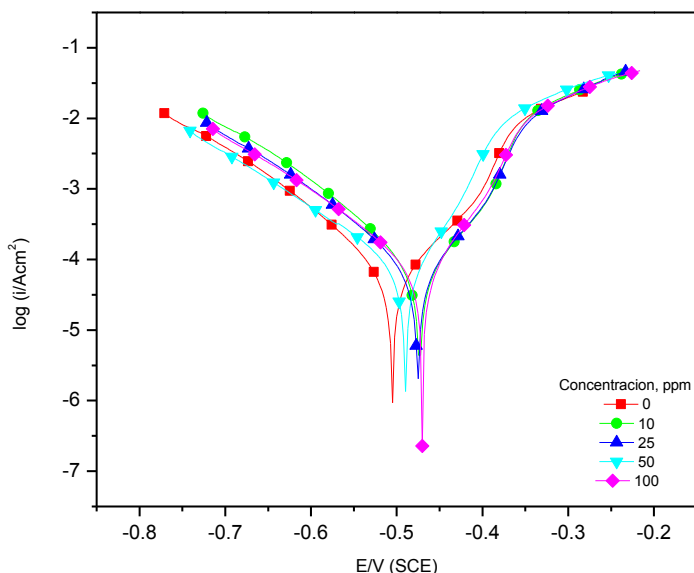


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H_2SO_4 1.0 M

La Tabla 5 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) para H_2SO_4 1.0 M y los inhibidores LI1, LI2 y LI3. Se puede observar que para LI1, se presenta un considerable descenso en la densidad de corriente de $118 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, generando un buen desempeño del inhibidor, debido al aislamiento de los sitios activos reduciendo el flujo de carga eléctrica y como resultado el proceso de disolución del metal. En cuanto a LI2, se tiene un comportamiento similar al encontrado en LI1 con respecto a la disminución en la densidad de corriente. Para LI3, la disminución en la densidad de corriente no es tan notoria ($68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), como en los casos de LI1 y LI2.

La presencia de los LI's afecta el desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) en el medio corrosivo, donde los valores de E_{corr} para LI1 tienen un desplazamiento de potencial máximo de 4 mV hacia el lado anódico, mientras que para LI2 el desplazamiento es de 20 mV hacia el lado catódico y 29 mV hacia el

lado anódico, teniendo mayor preferencia hacia el lado anódico, para el caso de LI3 el desplazamiento máximo fue de 38 mV hacia el lado anódico, dicho comportamiento puede ser consecuencia de la formación de productos corrosivos, debido a que la superficie es altamente activa. Estos desplazamientos de potencial indican que los líquidos iónicos funcionan como inhibidores de tipo mixto con preferencia a un lado en específico, en el caso de LI1, LI2 y LI3, dicha preferencia es hacia el lado anódico. Pocas investigaciones han reportado la clasificación de los tipos de inhibidor en función del cambio en el potencial del electrodo comparado con el potencial de circuito abierto. Un inhibidor puede ser determinado como catódico o anódico si el desplazamiento en el potencial de corrosión es mayor a 85 mV con respecto al potencial de corrosión del blanco.

En cuanto al comportamiento de las pendientes anódicas (β_a) y catódicas (β_c), se observa una reducción considerable en las pendientes catódicas de los LI's, como consecuencia de la interacción entre el sustrato y el hidrógeno determinando así la eficiencia de la reducción del oxígeno, mientras que las pendientes anódicas no presentan una tendencia definida

A partir de los datos obtenidos del análisis electroquímico por extrapolación de Tafel mostrados en la Tabla 5, se calculó la eficiencia de inhibición mediante la ecuación (37), la cual considera que la eficiencia de inhibición está relacionada con los cambios en la densidad de corriente, debido a la interacción entre sitios activos en el metal y el medio corrosivo.

$$EI\% = \left[\frac{j_{corr} - j_{corr}^{inh}}{j_{corr}} \right] \times 100 \quad (37)$$

Dónde:

j_{corr} : densidad de corriente sin la adición de inhibidor

j_{corr}^{inh} : densidad de corriente con la adición de inhibidor a diferentes concentraciones.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, es estado estacionario

Compuesto	Concentración (ppm)	β_a , (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)
LI1	-	116	106	-453	139
	10	119	66	-452	54
	25	145	64	-451	32
	50	124	59	-449	21
	100	120	61	-450	24
LI2	-	109	101	-473	133
	10	121	79	-497	105
	25	115	67	-450	51
	50	118	62	-444	38
	100	107	61	-448	26
LI3	-	110	114	-500	153
	10	103	99	-466	163
	25	108	90	-470	121
	50	128	73	-480	106
	100	112	73	-462	92

La Tabla 6 muestra los valores de las eficiencias de inhibición calculadas, correspondientes a cada LI obtenidos mediante la técnica de polarización potenciodinámica para H_2SO_4 1.0 M.

Tabla 6. Porcentaje de inhibición de los compuestos LI1, LI2 y LI3.

Concentración (ppm)	EI%		
	LI1	LI2	LI3
10	61	21	-
25	77	62	21
50	85	72	30
100	83	81	40

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de la eficiencia de inhibición, se observa que para LI1 a 50 ppm se obtiene la mayor eficiencia de inhibición, mientras que para LI2 y LI3 los valores máximos se obtienen a una concentración de 100 ppm respectivamente.

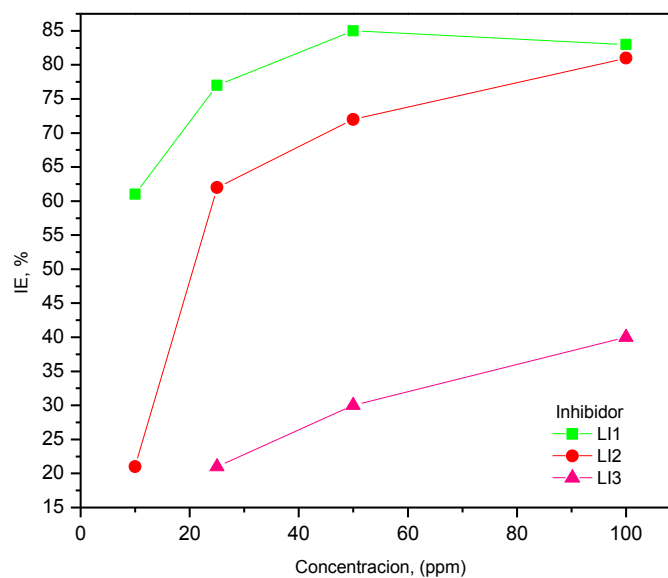


Figura 8. Porcentaje de eficiencia de inhibición (EI%) de los LI's en H₂SO₄ 1.0M

De acuerdo a los datos obtenidos por la técnica de polarización potenciodiámica, el compuesto con un mejor desempeño como inhibidor de corrosión fue LI1 (Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio) con una eficiencia del 85 %.

2. Polarización potenciodinámica en condiciones dinámicas

Se ha reportado en diferentes estudios que el mecanismo de corrosión está limitado por el transporte de masa, donde la agitación tiene un efecto relevante debido al aumento en el proceso de difusión de iones agresivos presentes en el medio (medio ácido) hacia la superficie, debido a que la concentración de iones se mantiene constante en las cercanías de la interfase solución-metal, lo que ocasiona que la velocidad de corrosión no se vea limitada por factores difusivos en el medio.

Tomando como referencia los resultados obtenidos de las eficiencias de inhibición de los compuestos en estudio, por polarización potenciodinámica en estado estacionario, se realizaron pruebas dinámicas para conocer las eficiencias de inhibición a diferentes velocidades de flujo. En las Figuras 9-11 se muestran las curvas de polarización que presentan un mayor cambio en la densidad de corriente con respecto a la velocidad de flujo, para LI1, LI2 y LI3.

Para LI1 a una velocidad de flujo de 100 rpm (Re : 250) (Figura 9), se observa que el potencial de corrosión tiene un desplazamiento preferencial de 37 mV hacia el lado anódico, en este proceso se observa que mediante el aumento de la concentración de inhibidor en el medio corrosivo, la densidad de corriente muestra un descenso considerable, lo cual indica que se genera un proceso de inhibición en un intervalo de -449 mV a -350 mV. En el caso de la menor concentración se logra apreciar que el efecto de inhibición se da en un intervalo pequeño en comparación con las concentraciones elevadas. Encontrando que a una concentración de 50 ppm se logra un efecto mayor del inhibidor, teniendo en cuenta que al existir un aumento en la densidad de corriente los compuestos

comienzan a adquirir un comportamiento distinto donde se da el proceso de desorción.

A una velocidad de flujo de 300 rpm ($Re: 750$) para LI2 (Figura 10), se observa en la parte catódica el comportamiento típico correspondiente a una curva de Tafel, mientras que del lado anódico a una concentración de 50 ppm se tiene un proceso de adsorción eficiente de acuerdo a la disminución en la densidad de corriente, caso similar se encuentra a concentraciones menores y a 100 ppm, donde el intervalo de adsorción se da de -449 mV a -355 mV, mientras que a concentraciones de 10, 25 y 100 ppm ocurre un proceso de desorción, generando una disminución en la eficiencia de inhibición a causa del proceso de oxidación que comienza a generarse en la parte anódica del metal.

En el caso de LI3 (Figura 11) a una velocidad de flujo de 100 rpm ($Re: 250$) encontramos que a concentraciones por debajo de 100 ppm en la rama catódica existe un proceso de desorción, generado por los productos de corrosión generados en la superficie del metal, mientras que a una concentración de 100 ppm, en la rama anódica se observa que en un intervalo de -477 mV a -410 mV se aprecia un proceso de adsorción a dicha concentración, mientras que al tener un aumento en la densidad de corriente las eficiencias de inhibición disminuyen debido a que ocurre un proceso de oxidación.

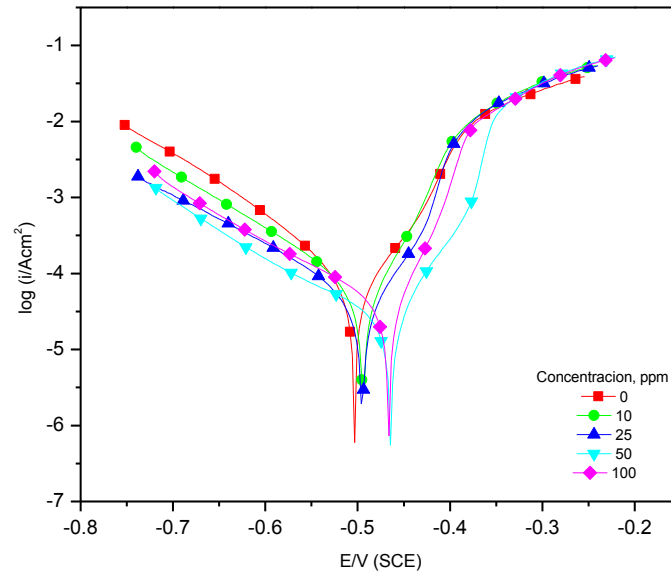


Figura 9. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H_2SO_4 1.0 M,
 Re : 250 (100 rpm)

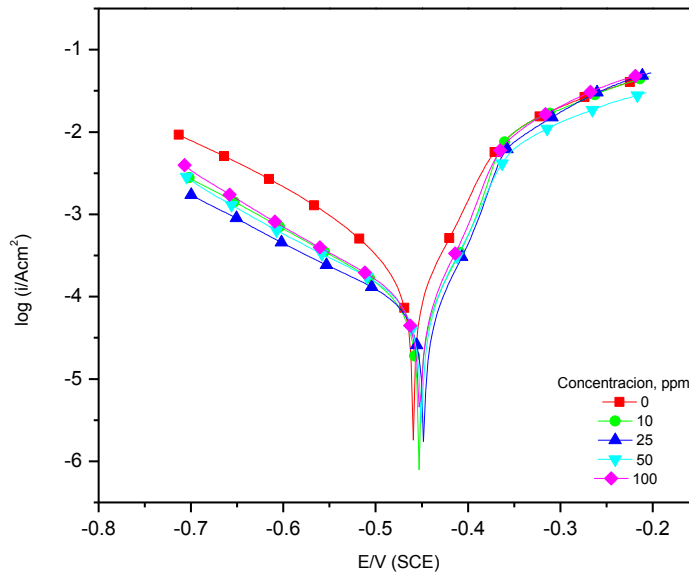


Figura 10. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H_2SO_4 1.0 M,
 Re : 750 (300 rpm)

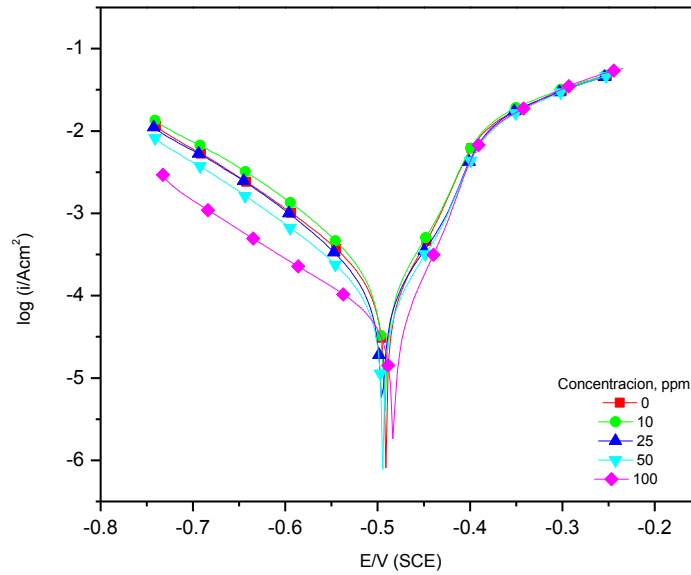


Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H_2SO_4 1.0 M,
Re: 250 (100 rpm)

La Tabla 7 muestra las eficiencias de inhibición obtenidas mediante la ecuación 37 a diferentes velocidades de flujo para los líquidos iónicos en estudio.

Tabla 7. Porcentaje de Eficiencia de inhibición de LI1, LI2 y LI3 obtenido por polarización de Tafel.

	Concentración (ppm)	Velocidad de Flujo (rpm)/ No. <i>Re</i>			
		100/ <i>Re</i> : 250	300/ <i>Re</i> : 750	500/ <i>Re</i> : 1250	700/ <i>Re</i> : 1750
LI1	10	22	-	-	-
	25	38	19	-	-
	50	59	14	-	-
	100	51	13	3	-
LI2	10	4	46	-	26
	25	29	52	16	16
	50	38	53	27	24
	100	33	45	5	18
LI3	10	-	-	-	-
	25	17	2	-	-
	50	35	21	19	2
	100	58	34	30	21

Las Figuras 12-14 muestran las eficiencias de inhibición obtenidas a diferentes velocidades de flujo para LI1, LI2 y LI3 respectivamente, se observa que al incrementar la velocidad de flujo la eficiencia de inhibición disminuye, por consiguiente la velocidad de adsorción del inhibidor por la superficie depende de la velocidad de flujo.

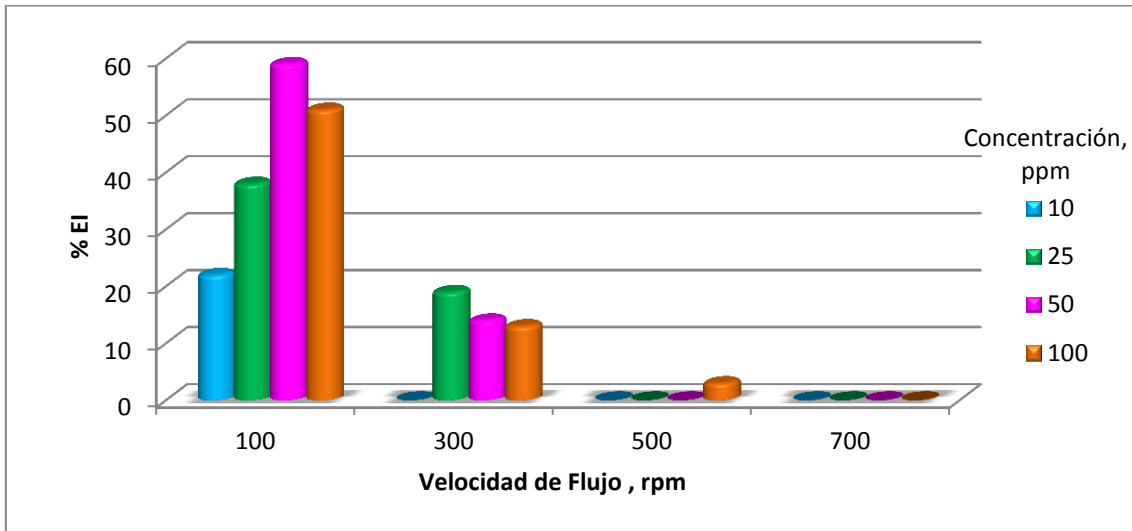


Figura 12. Eficiencias de inhibición para LI1, obtenidas por polarización de Tafel a diferentes velocidades de flujo.

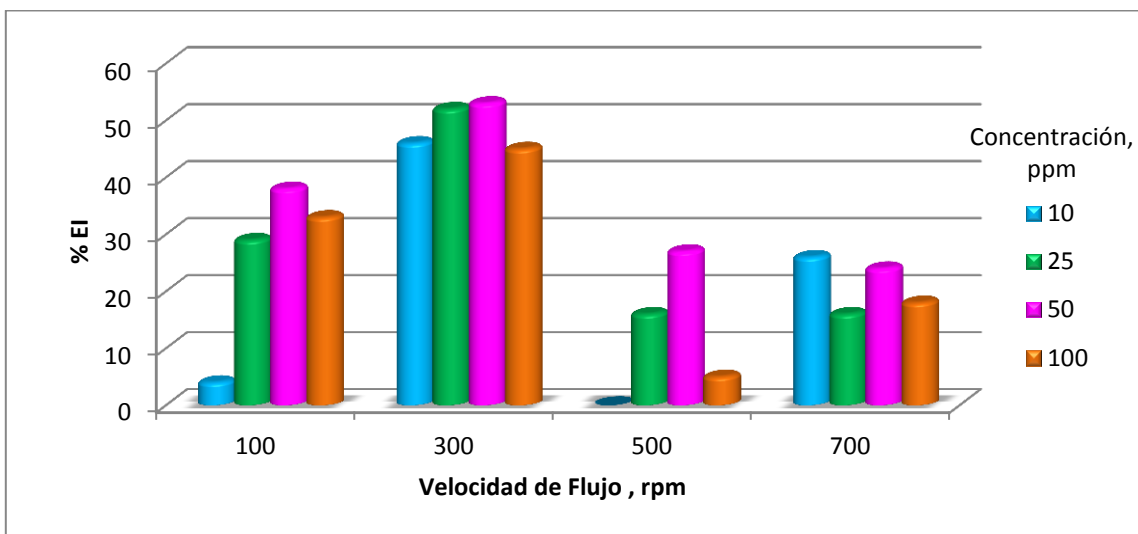


Figura 13. Eficiencias de inhibición para LI2, obtenidas por polarización de Tafel a diferentes velocidades de flujo.

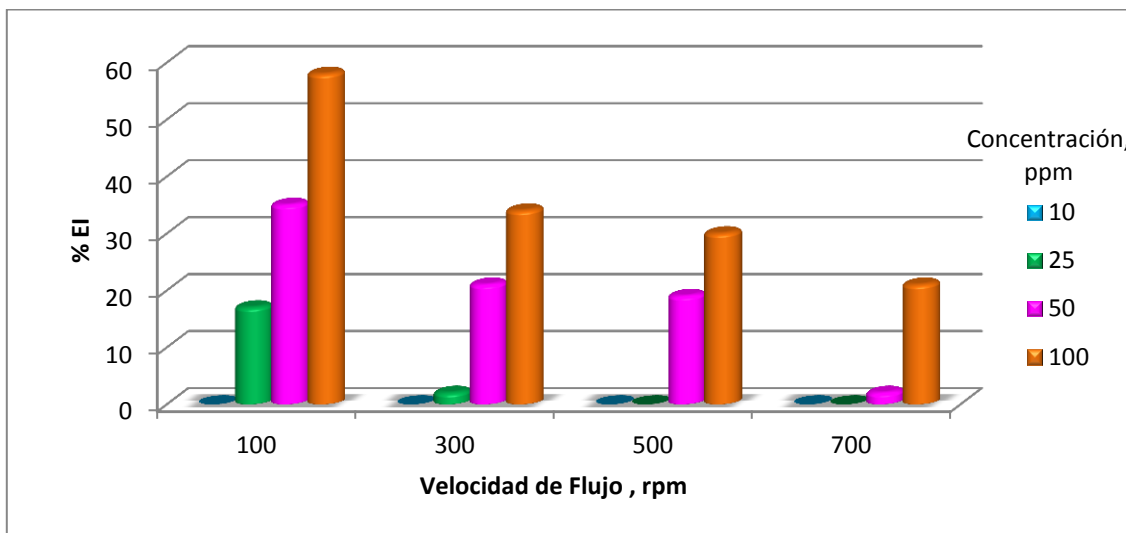


Figura 14. Eficiencias de inhibición para LI3, obtenidas por polarización de Tafel a diferentes velocidades de flujo.

3. Método gravimétrico

La eficiencia de inhibición obtenida mediante el método gravimétrico para LI1, LI2 y LI3, fue determinada en H_2SO_4 1.0 M a temperatura ambiente con la adición de los LI's a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm, mediante la ecuación 34 descrita en el capítulo dos. En la Figura 15 se observa que para un tiempo de inmersión de 2 h la eficiencia de los inhibidores corresponden a un orden donde $\text{LI3} > \text{LI1} > \text{LI2}$ a una concentración de 100 ppm. Por lo tanto, LI3 posee mayor eficiencia al evitar que la superficie del metal reaccione con el medio corrosivo, viéndose reflejado en una pérdida menor de material, debido a la adsorción por la superficie del compuesto inhibidor formando una capa protectora impidiendo así la interacción de iones agresivos presentes en el medio. A un tiempo de inmersión de 4 h (Figura 16), se aprecia que la eficiencia máxima se alcanza a una concentración de 50 ppm para LI1 y LI2, mientras que a dicha concentración LI3 presenta un aumento en su eficiencia, alcanzando un máximo a 100 ppm. A un tiempo de inmersión de 6 h (Figura 17), se presenta el mismo comportamiento observado a un tiempo de inmersión de 4 h.

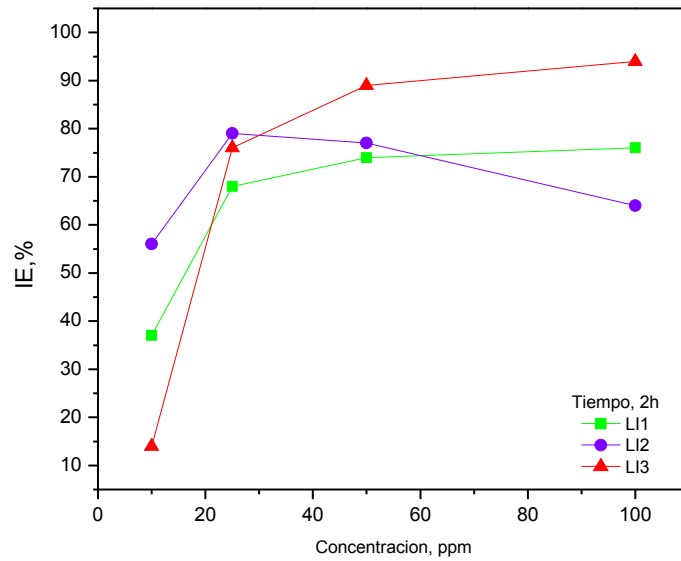


Figura 15. Eficiencias de inhibición de los LI's, para un tiempo de inmersión de 2 h.

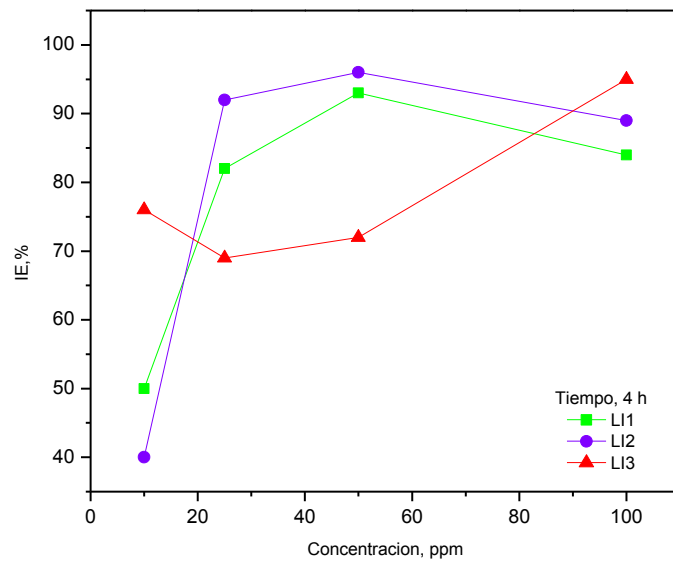


Figura 16. Eficiencias de inhibición de los LI's, para un tiempo de inmersión de 4 h.

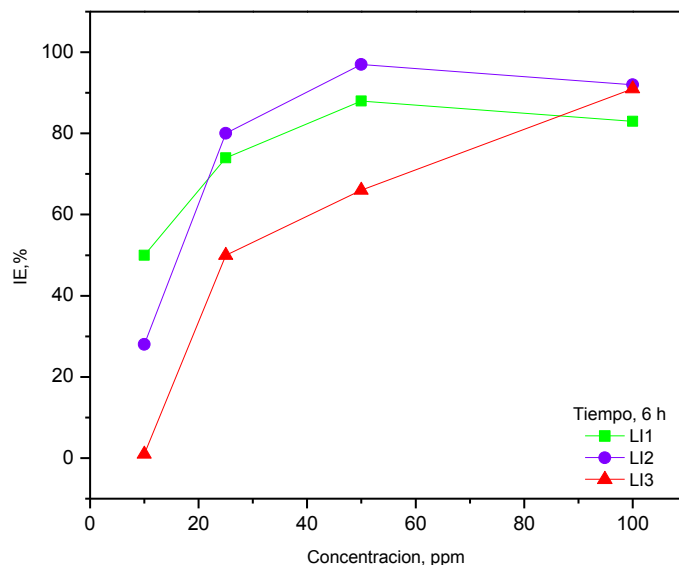


Figura 17. Eficiencias de inhibición de los LI's, para un tiempo de inmersión de 6 h

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos de la eficiencia de inhibición obtenidos por el método gravimétrico para un tiempo de inmersión de 2, 4 y 6 horas.

El análisis de la eficiencia de inhibición de cada líquido iónico de acuerdo al método gravimétrico muestra en la Figura 18 que al aumentar la concentración de inhibidor la eficiencia de inhibición aumenta con respecto al tiempo, teniendo un máximo de eficiencia a 50 ppm durante los periodos de exposición de 4 y 6 h, mientras que para 2 h la máxima eficiencia se alcanza a la mayor concentración de inhibidor.

Tabla 8. Eficiencias de inhibición obtenidas por pérdida de peso en un tiempo de 2, 4 y 6 h, para LI1, LI2 y LI3

	Concentración ppm	2 h		4 h		6 h	
		C_R cm ² /h	EI %	C_R cm ² /h	EI %	C_R cm ² /h	EI %
LI1	-	21	-	21	-	23	-
	10	13	37	11	50	12	50
	25	7	68	4	82	6	74
	50	6	74	1	93	3	88
	100	5	76	3	84	4	83
LI2	-	22	-	24	-	27	-
	10	10	56	14	40	19	28
	25	4	79	2	92	5	80
	50	5	77	1	96	1	97
	100	8	64	3	89	2	92
LI3	-	49	-	79	-	60	-
	10	42	14	19	76	60	1
	25	12	76	25	69	31	50
	50	6	89	22	72	20	66
	100	3	94	4	95	6	91

Caso similar se observa en la Figura 19 donde se logra apreciar que la eficiencia máxima se obtiene a 50 ppm para un tiempo de 4 y 6 h, y para un tiempo de 2 h la eficiencia mayor se logra a una concentración de 25 ppm para LI2. Caso particular es el observado para LI3 (Figura 20) donde la eficiencia máxima se da a 100 ppm a los diferentes tiempos de exposición. De acuerdo a la información obtenida (Figuras 18-20) el líquido iónico que presenta mayor eficiencia de inhibición con respecto al tiempo es LI3 seguido de LI2 y LI1 con valores aproximados de 93 %, 90 % y 85 %, respectivamente.

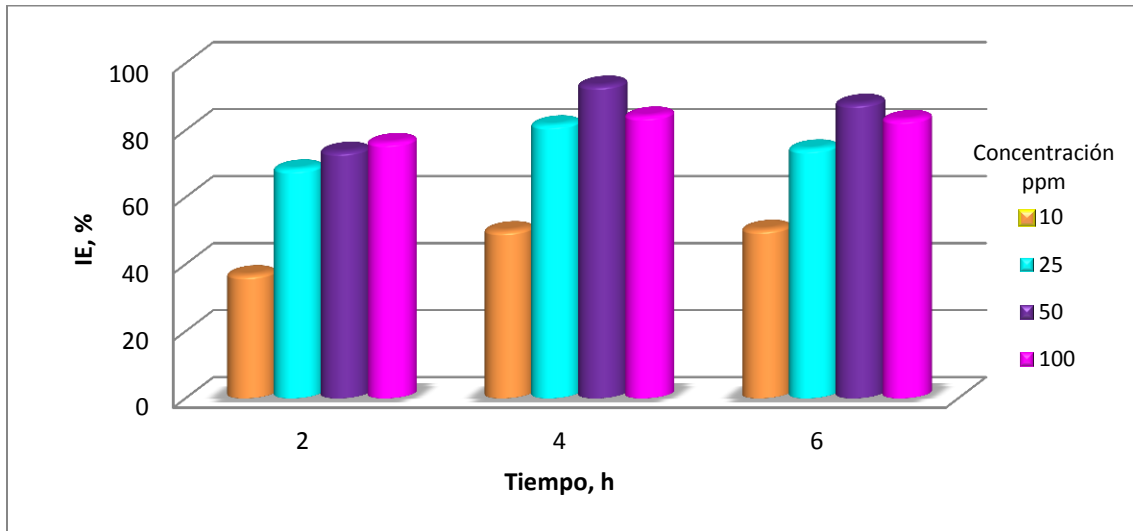


Figura 18. Eficiencias de inhibición para LI1, obtenidas por el método gravimétrico a temperatura ambiente.

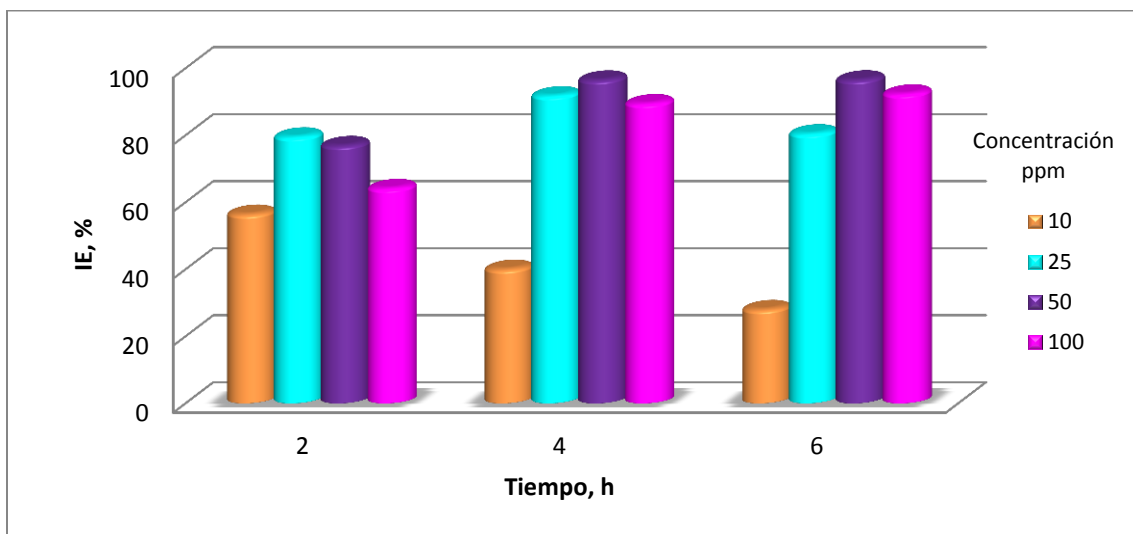


Figura 19. Eficiencias de inhibición para LI2, obtenidas por el método gravimétrico a temperatura ambiente.

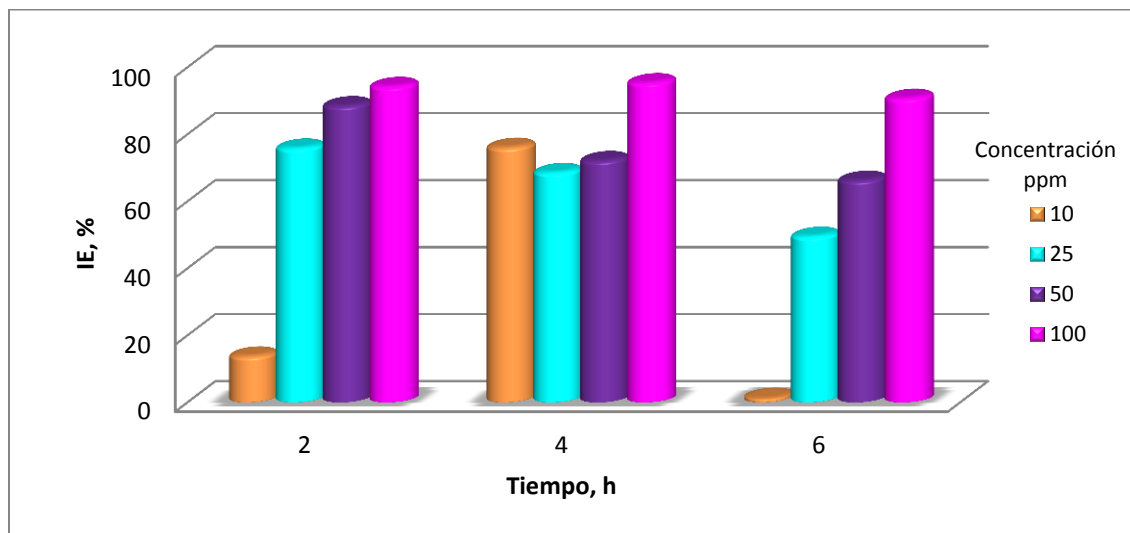
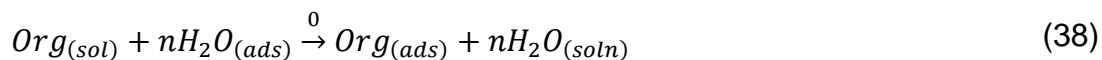


Figura 20. Eficiencias de inhibición para LI3, obtenidas por el método gravimétrico a temperatura ambiente.

4. Determinación de las isothermas de adsorción

Para comprender el mecanismo de inhibición de compuestos orgánicos en materiales metálicos, el uso de isothermas de adsorción, ha permitido en muchos casos conocer la interacción de inhibidores de corrosión orgánicos sobre superficies metálicas. La adsorción de las moléculas del inhibidor en la superficie del metal, es un proceso de sustitución, que consiste en un intercambio de moléculas de agua absorbidas por moléculas de inhibidor, siendo este el principio de la adsorción.

La reacción de sustitución que representa el proceso de adsorción en soluciones acuosa es descrita de la siguiente forma. ^[69]



Donde "sol" y "ads" se refieren a las fases en solución acuosa y adsorbida, respectivamente. "n" es el número de moléculas de agua que son desorbidas de la superficie del metal y sustituidas por moléculas orgánicas de inhibidor.

Es por ello, que un posible mecanismo, implica la adsorción del inhibidor que protegerá la superficie del metal una vez que el compuesto químico se adhiere a dicha superficie, conservando su naturaleza química de la especie adsorbida impidiendo que el proceso de corrosión. Si este mecanismo se considera que es responsable del efecto de inhibición, entonces sería posible construir isotermas de adsorción a partir de la velocidad de corrosión. Por lo tanto, se puede asumir que la eficiencia de inhibición es comparable al grado de superficie cubierta (θ) por el inhibidor indicado por la ecuación (39).

$$\theta = \frac{EI \%}{100} \tag{39}$$

Los valores de θ se obtuvieron de las pruebas de pérdida de peso y fueron empleados para el estudio del proceso de absorción.

Para entender el proceso de adsorción metal/inhibidor, se emplearon distintos tipos de isotermas para el ajuste de los datos experimentales, las cuales se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Isotermas de adsorción

Isoterma	
Temkin	$k_{ads}C_{inh} = \exp(f, \theta)$
Langmuir	$k_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta}$
Frumkin	$k_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{(1 - \theta)\exp(-2f, \theta)}$
Freundlich	$k_{ads}C_{inh} = \theta$

Donde k_{ads} es la constante de equilibrio del proceso de adsorción, C_{inh} es la concentración del inhibidor y f es el factor energético heterogéneo.

Mediante el análisis de los datos experimentales se encontró que el mejor ajuste, debido al alto coeficiente de correlación ($R^2 \approx 1$), se obtuvo empleando la isoterma de adsorción de Langmuir. Esta, relaciona la adsorción que presentan determinadas moléculas cuando se encuentran en contacto con una superficie en estado sólido, con la concentración de un medio a temperatura constante.

Las Figuras 21-23 muestran las isotermas correspondientes a los LI1, LI2 y LI3.

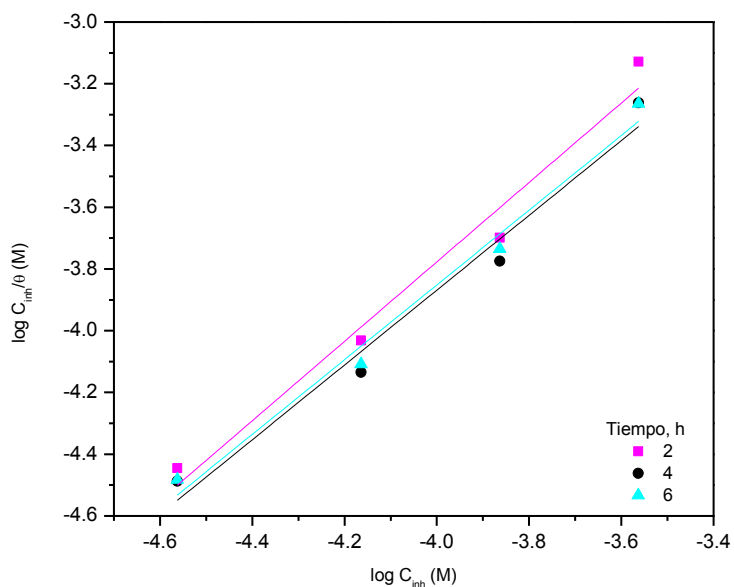


Figura 21. Isotermas de adsorción de Langmuir para LI1 en acero API 5L X52 a 25 °C

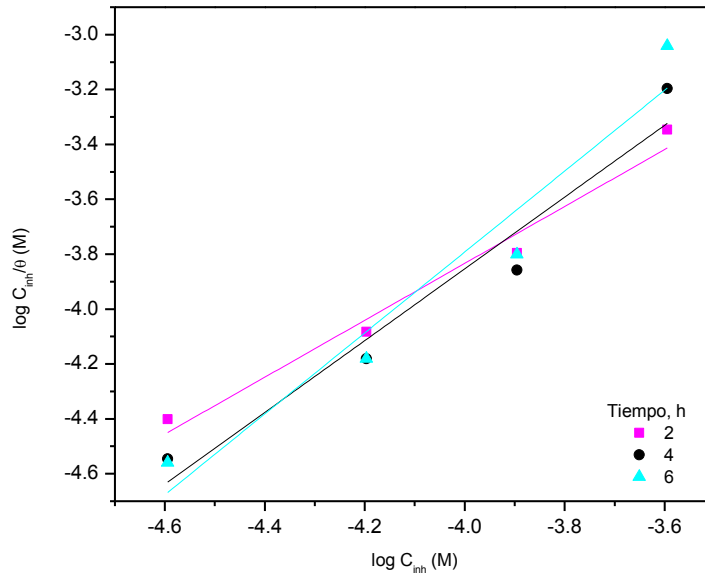


Figura 22. Isothermas de adsorción de Langmuir para LI2 en acero API 5L X52 a 25 °C

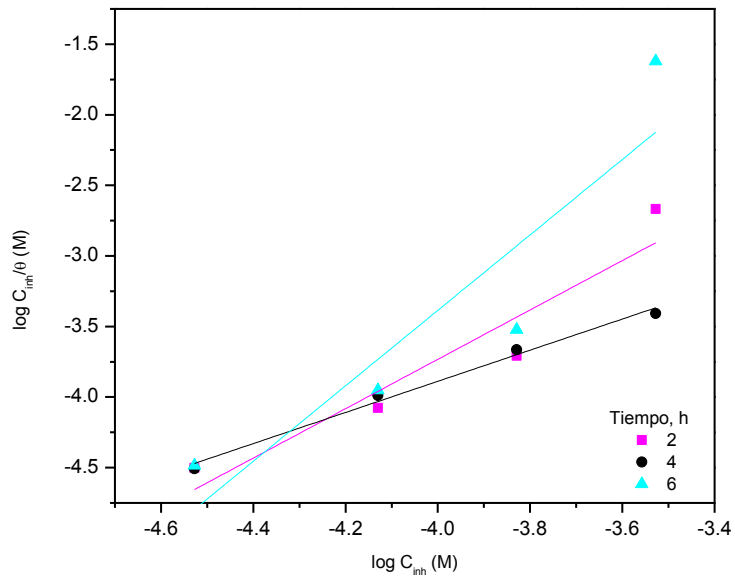


Figura 23. Isothermas de adsorción de Langmuir para LI3 en acero API 5L X52 a 25 °C

La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales con la isoterma de Langmuir, donde la intercepción de la línea recta a la ordenada determina el valor de la constante de adsorción en equilibrio k_{ads} , se observa que para los inhibidores de corrosión el coeficiente de correlación R^2 es próximo a la unidad. Los valores obtenidos de la constante de adsorción fueron empleados para el cálculo de la energía libre de adsorción mediante la siguiente expresión matemática:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (40)$$

Donde R representa la constante de los gases en (kJ/kmol), T es la temperatura y el valor de 55.5 es la concentración de agua en la solución expresada en mol.

Tabla 10. Parámetros de K_{ads} y $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ obtenidos de los compuestos evaluados como inhibidores de corrosión del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1.0 M, por pérdida de peso

Compuesto	Tiempo, h	Pendiente	R^2	K_{ads} mol ⁻¹	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹
LI1	2	1.29	0.98	0.731	9.178
	4	1.21	0.98	1.023	10.013
	6	1.21	0.99	1.011	9.983
LI2	2	1.04	0.98	3.193	12.834
	4	1.31	0.95	0.727	9.164
	6	1.47	0.94	0.475	8.112
LI3	2	1.75	0.91	0.306	7.024
	4	1.10	0.99	1.910	11.559
	6	2.67	0.84	0.137	5.027

Los valores negativos ΔG_{ads}° reportados indican que el proceso de adsorción sobre la superficie del metal es espontáneo. ^[70] En estudios realizados en otros

inhibidores de corrosión, se ha reportado que a valores de ΔG_{ads}° mayores de -20 kJ/kmol, indican que las moléculas se absorben por fisorción, mientras que para valores menores de -40 kJ/kmol el proceso será por quimisorción. [71,72]

Para los compuestos en estudio se encontró que los valores obtenidos para la energía libre de adsorción presentan un comportamiento de fisorción, mostrando que el compuesto se adhiere a la superficie conservando su naturaleza química.

5. *Análisis superficial por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)*

El análisis superficial fue realizado a los testigos de acero API 5L X52 que fueron expuestos a 6 horas al medio corrosivo con y sin inhibidor en estado estacionario, a la concentración de 100 ppm, para cuantificar el daño superficial presente en el acero.

La Figura 24 corresponde a la superficie del metal sin ser sometida a cualquier alteración por la presencia de algún compuesto. La Figura 25 muestra la superficie del metal que fue expuesta al medio corrosivo en ausencia del inhibidor por 6 h, se observa un daño superficial uniforme, así como un daño localizado por corrosión tipo picadura. La Figura 26 corresponde a la superficie del acero después de ser expuesta al medio corrosivo con la adición del inhibidor LI1, se observa un daño similar al presentado en la Figura 25 sin presencia de inhibidor, aunado a que la superficie presenta una topografía con mayor rugosidad, atribuida a la precipitación de productos de corrosión: Fe_2SO_4 , óxidos de hierro y productos de corrosión hidratados. [73] Sin embargo, a pesar del daño aparente de la superficie, los resultados confirman un proceso de inhibición, con la desventaja que por la técnica electroquímica no se pudo confirmar daños por picadura como se observa en esta micrografía.

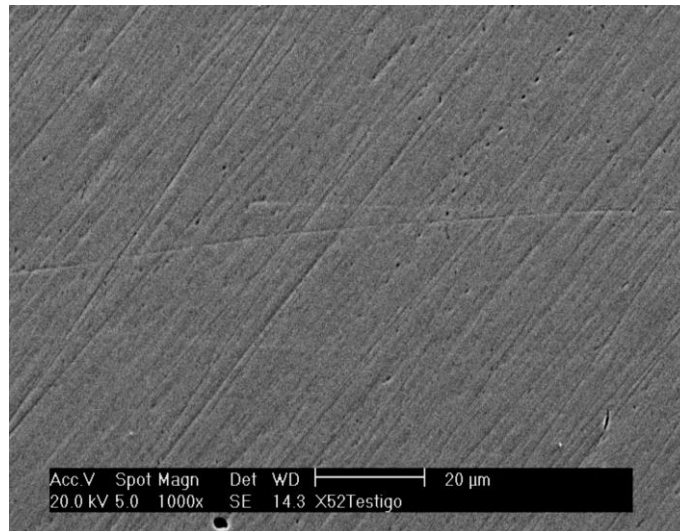


Figura 24. Superficie del acero API 5L X52 pulida.

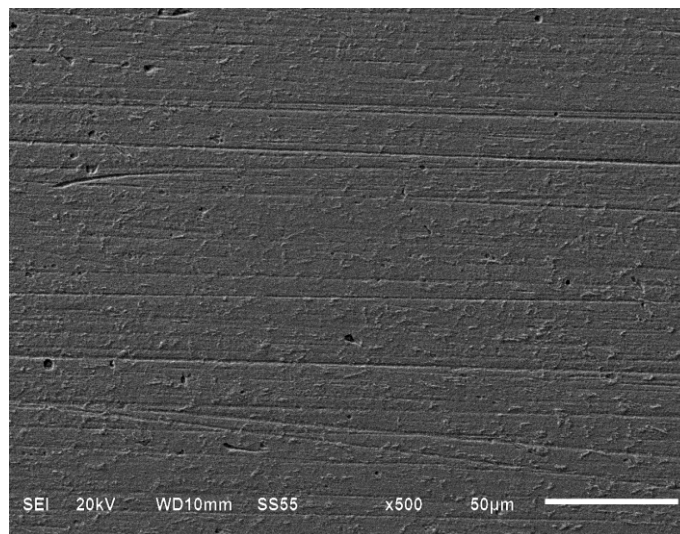


Figura 25. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo H₂SO₄ 1.0 M.

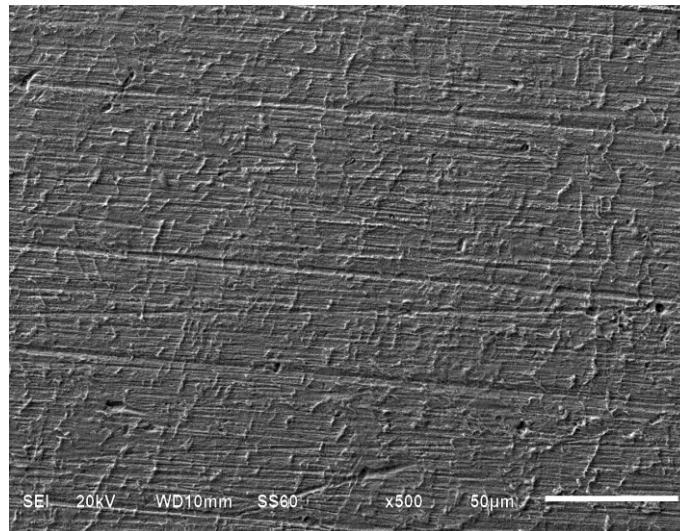


Figura 26. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo, 100 ppm de LI1.

Observaciones similares fueron confirmadas de acuerdo a la Figura 27 y 28 para el LI2 y LI3. No obstante, el análisis de la superficie en la Figura 28 muestra una clara contradicción con respecto a la eficiencia de inhibición obtenida por este compuesto a 6 h, la cual fue de 91%, debido a que se observa una superficie con un considerable daño por corrosión tipo picadura. La contradicción de las superficies dañadas en presencia de inhibidor mostradas en las micrografías con respecto a las eficiencias de inhibición reportadas por pérdida de peso, tiene la siguiente explicación. De acuerdo a trabajos reportados donde se ha estudiado este tipo de corrosión en diferentes aleaciones, la pérdida de masa es mínima, por lo tanto, en algunos casos las eficiencias de inhibición reportadas son engañosas. [74,75] Además, la norma ASTM G31-72 para pruebas de pérdida de masa solo considera daños por corrosión localizada. [66]

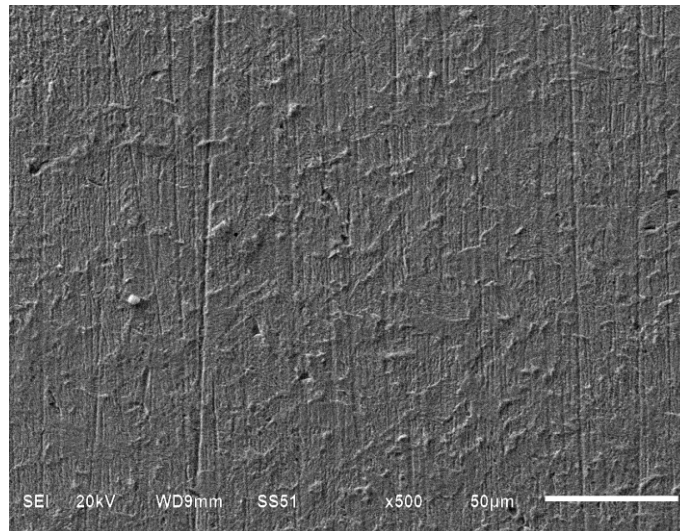


Figura 27. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo 100 ppm de LI2.

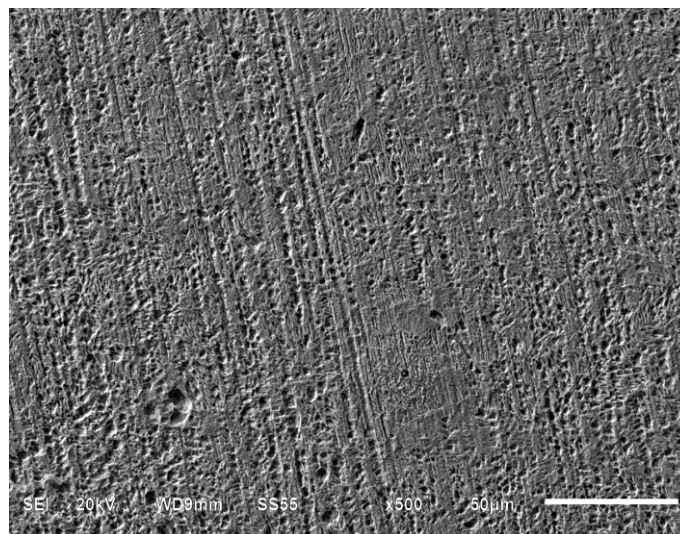


Figura 28. Superficie del acero API 5L X52 expuesta después de 6 h de inmersión en el medio corrosivo 100 ppm de LI3.

Conclusiones

De las evaluaciones realizadas a los líquidos iónicos derivados de Etilsulfato como inhibidores de corrosión en acero API 5L X52 en un medio ácido (H_2SO_4), se llegó a las siguientes conclusiones:

- Mediante las pruebas de polarización potenciodinámica en estado estacionario, se mostró que los líquidos iónicos presentan propiedades de inhibición de la corrosión. Para el medio corrosivo, H_2SO_4 1.0 M, se obtuvo una eficiencia máxima del 85 % correspondiente a LI1 (Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio) a una concentración de 50 ppm. Mientras que las eficiencias obtenidas para LI2 y LI3 corresponden a 81 y 40 % respectivamente a una concentración de 100 ppm.
- Las evaluaciones hidrodinámicas realizadas en ausencia y presencia de los LI's mostraron que a $Re < 1750$, se da un proceso de adsorción del inhibidor de corrosión, mientras que con el aumento $Re > 1750$ ocurre un proceso contrario, desfavoreciéndose la interacción entre el inhibidor y la superficie, disminuyendo la eficiencia de inhibición.
- Los resultados obtenidos mediante el método gravimétrico, muestran que los LI's en estudio presentan eficiencias de inhibición (85% - 93%) que indican que ocurre un proceso de adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal, evitando así que ocurra un proceso de corrosión que se refleja mediante una pérdida menor de material.
- El ajuste de los datos experimentales a isothermas de adsorción, confirmaron un comportamiento de adsorción tipo Langmuir. De acuerdo a los valores obtenidos de la constante de adsorción k_{ads} y la energía libre de adsorción ΔG_{ads} se concluye que el proceso de adsorción de los inhibidores es de tipo físico, conservando su naturaleza química los inhibidores.

- Mediante el análisis superficial realizado por MEB se observó que existe un proceso de corrosión de tipo picadura sobre la superficie del metal, lo que contradice los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímica y gravimétrica donde no se denota un proceso de corrosión debido a las eficiencias obtenidas.

Anexos

A. Curvas de polarización potenciodinámica

LI1: Etilsulfato de dimetiletetradecilamonio a diferentes velocidades de flujo.

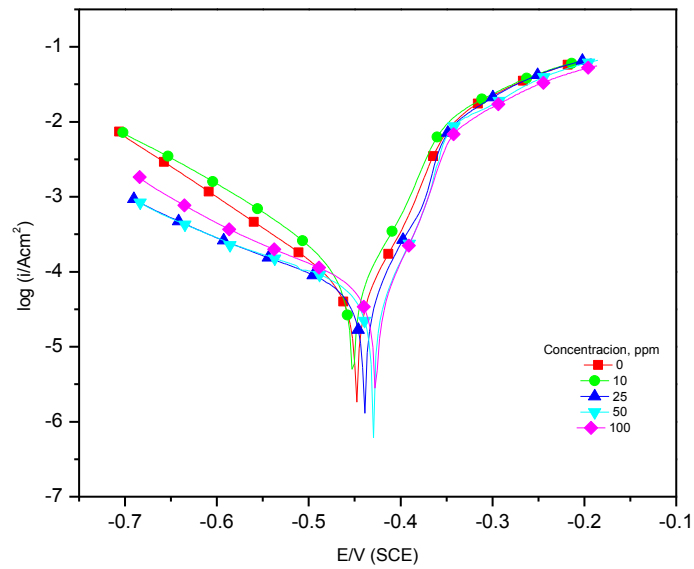


Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 300 rpm ($Re=750$)

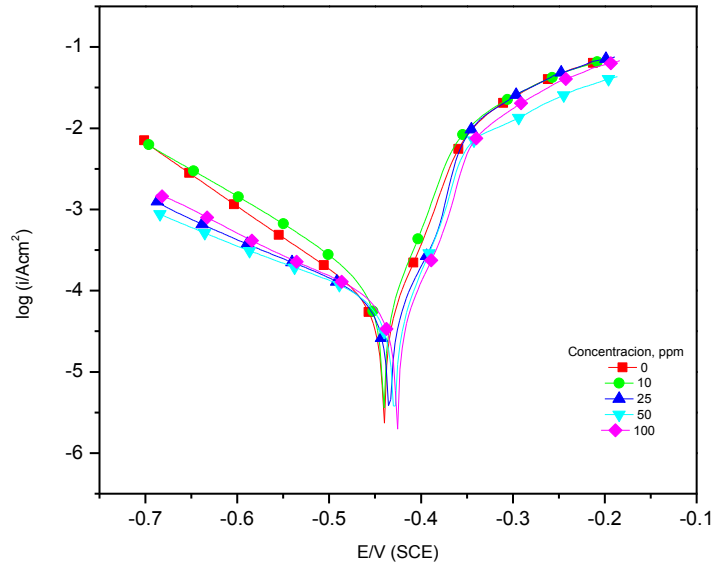


Figura 30. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H₂SO₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 500 rpm ($Re=1250$)

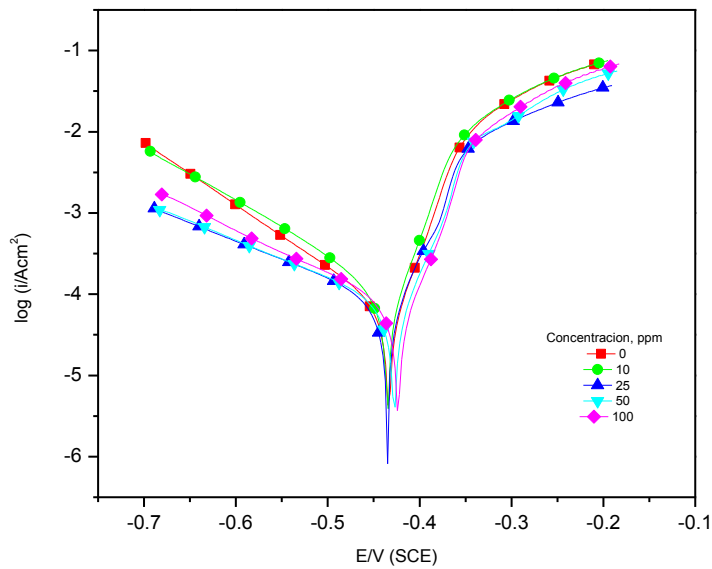


Figura 31. Curvas de polarización potenciodinámica para LI1 en H₂SO₄ 1.0 M, velocidad de flujo: 700 rpm ($Re=1750$)

LI2: Etilsulfato de dimetiletilhexadecilamonio a diferentes velocidades de flujo.

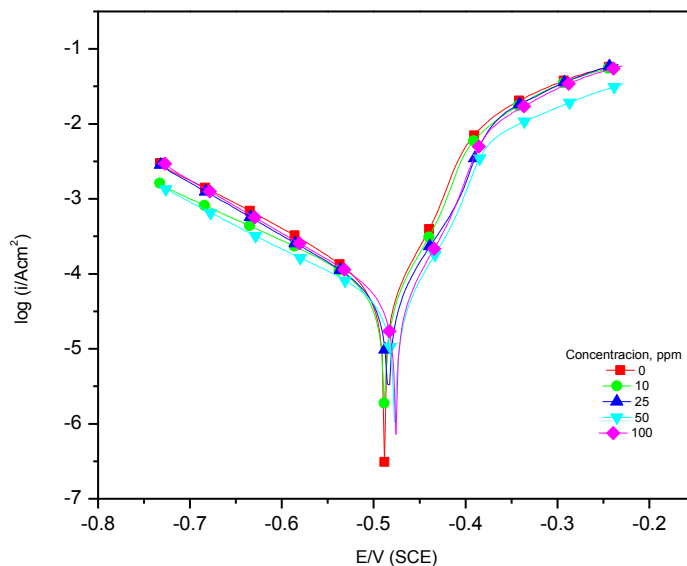


Figura 32. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 100 rpm ($Re=250$)

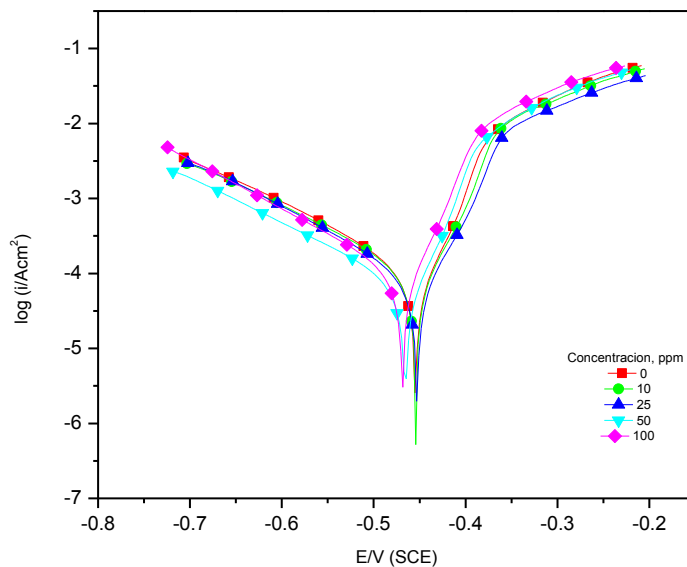


Figura 33. Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 500 rpm ($Re=1250$)

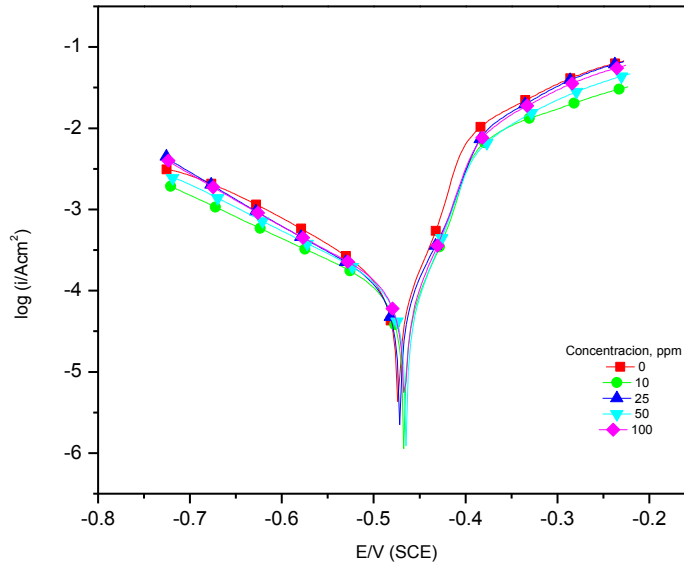


Figura 34 .Curvas de polarización potenciodinámica para LI2 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 700 rpm ($Re=1750$)

LI3: Etilsulfato de dimetileildodecilamonio a diferentes velocidades de flujo.

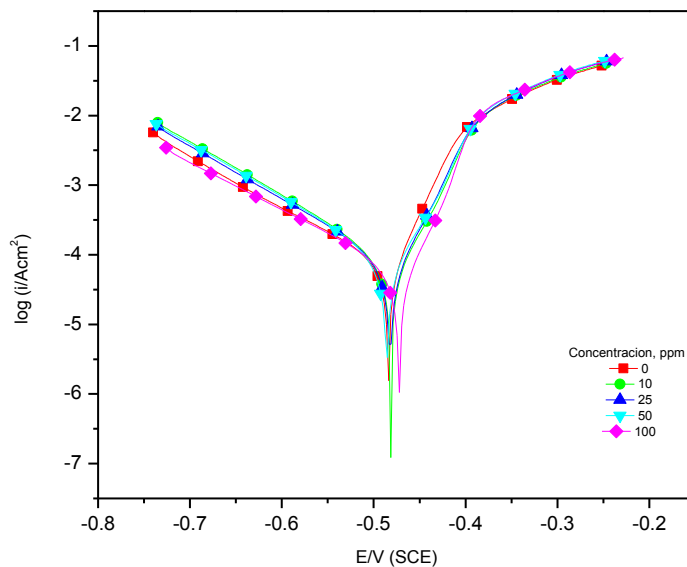


Figura 35. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 300 rpm ($Re=750$)

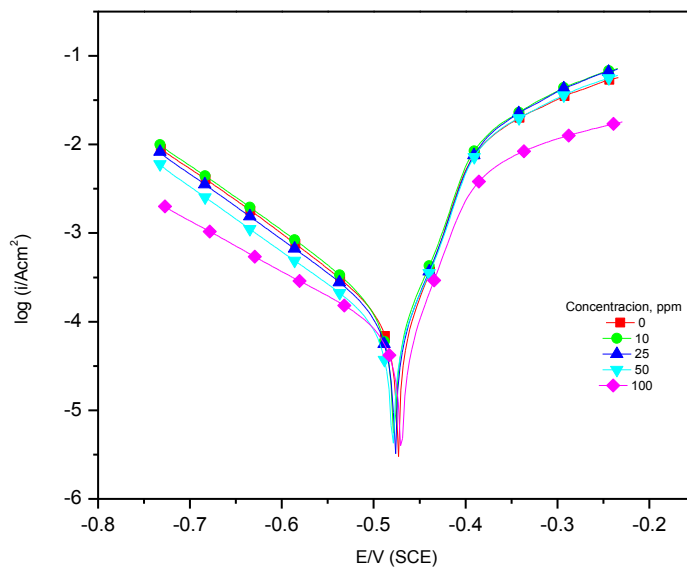


Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica para LI3 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 500 rpm ($Re=1250$)

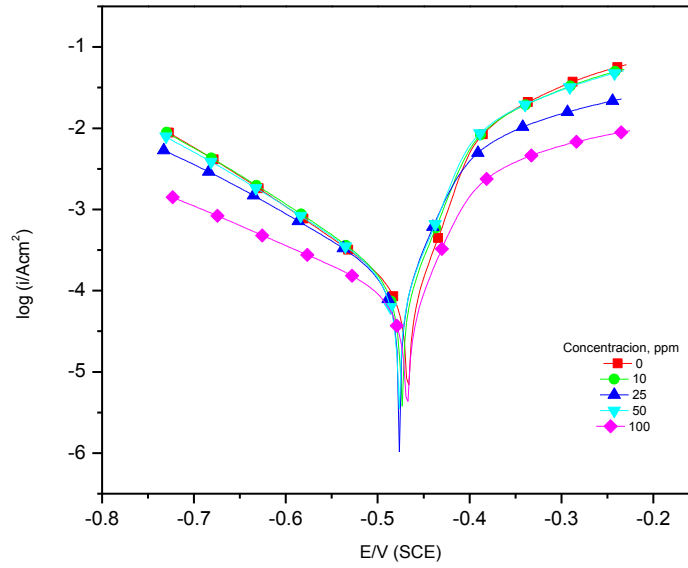


Figura 37. Curvas de polarización potenciodinámica para LiI_3 en H_2SO_4 1.0 M, velocidad de flujo: 700 rpm ($Re=1750$)

B. Parámetros electroquímicos

Tabla 11. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, a diferentes velocidades de flujo para L1 (Etilsulfato de dimetiletiltetradecilamonio).

Velocidad de flujo (rpm)	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	IE %
100	-	113	92	-494	171	
	10	136	73	-483	134	22
	25	155	89	-482	106	38
	50	208	57	-457	71	59
	100	167	53	-458	83	51
300	-	124	64	-439	120	
	10	128	78	-441	214	-
	25	208	54	-432	97	19
	50	231	53	-418	103	14
	100	187	51	-417	104	13
500	-	128	48	-431	123	
	10	128	50	-430	186	-
	25	210	62	-423	140	-
	50	234	55	-417	133	-
	100	187	57	-415	120	3
700	-	130	46	-424	131	
	10	144	45	-422	207	-
	25	223	57	-428	164	-
	50	213	52	-417	144	-
	100	196	55	-411	150	-

Tabla 12. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, a diferentes velocidades de flujo para LI2 (Etilsulfato de dimetiletilhexadecilamonio).

Velocidad de flujo (rpm)	Concentración (ppm)	β_a , (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	IE %
100	-	147	69	-477	140	
	10	181	72	-475	135	4
	25	142	63	-475	100	29
	50	177	65	-466	87	38
	100	142	60	-466	94	33
300	-	114	65	-449	313	
	10	164	66	-441	169	46
	25	209	63	-438	151	52
	50	191	54	-443	146	53
	100	163	57	-443	173	45
500	-	152	68	-443	209	
	10	164	71	-441	212	-
	25	154	72	-443	176	16
	50	169	64	-453	152	27
	100	151	59	-458	198	5
700	-	160	66	-459	252	
	10	198	65	-454	187	26
	25	169	67	-459	212	16
	50	179	60	-452	192	24
	100	170	58	-455	207	18

Tabla 13. Parámetros electroquímicos (β_a , β_c , E_{corr} , j_{corr}) asociados con las mediciones de polarización del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de inhibidor, a diferentes velocidades de flujo para LI3 (Etilsulfato de dimetiletildodecilamonio).

Velocidad de flujo (rpm)	Concentración (ppm)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	IE %
100	-	125	88	-477	307	
	10	112	90	-484	339	-
	25	112	96	-485	255	17
	50	121	86	-484	199	35
	100	146	50	-475	130	58
300	-	147	47	-476	154	
	10	127	69	-471	168	-
	25	132	60	-471	151	2
	50	130	72	-476	122	21
	100	149	57	-463	102	34
500	-	127	58	-464	200	
	10	128	68	-467	241	-
	25	134	62	-466	205	-
	50	137	59	-470	163	19
	100	181	55	-458	141	30
700	-	129	49	-458	202	
	10	132	57	-464	280	-
	25	151	54	-466	256	-
	50	135	59	-467	198	2
	100	203	58	-456	161	21

Bibliografía

- [1] Crolet J.L., Bonis M.R., (2000). *How to pressurize autoclaves for corrosion testing dioxide and hydrogen sulfide pressure*. Corrosion, 56, 167-183.
- [2] Serna S., Albarrán J.L., Pérez R. (2003). *Effect of wet hydrogen sulfide environments on the cracking susceptibility of medium-strength microalloyed pipeline steels for oil and gas transport*. NACE International Publications, 03530, 1–10.
- [3] Lebrini M., Lagrenée A., Traisnel A., Gengembre L., Vezin H., Bentiss F. (2007). *Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies*. Appl. Surf. Sci., 253, 9267-9276.
- [4] Muthukumar, N. and Ilangoan, A. and Maruthamuthu, S. and Palaniswamy, N. (2007). *Surface analysis of inhibitor films formed by 1-aminoanthraquinones on API 5L-X60 steel in diesel–water mixtures*. Electrochim. Acta., 52, 7183-7192.
- [5] Sastri V. S., (1998). *Green Corrosion Inhibitors. Theory and Practice*. John Wiley & Sons.
- [6] INSA, (2013). *The Multimedia Corrosion Guide [CD-ROM]*.
- [7] Bilurbina L., Liesa F., Iribarren J.I., (2003). *Corrosión y protección*. Barcelona. UPC.
- [8] Gómez de León F.C., Alcaraz D.J. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*. Murcia. Universidad de Murcia.
- [9] Ewing S.P., (1955). *Electrochemical studies of the hydrogen sulfide corrosion mechanism*. Corrosion., 11, 51-55.
- [10] Jones D.A., (1996). *Principles and Prevention of corrosion*. New Jersey, Prentice Hall Cliffs
- [11] Wikjord A. G., Rummery T. E., Doern F. E., Owen D. G., (1980). *Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions*. Corros. Sci., 20, 651-671.

- [12] Ma H., Cheng X., Li G., Chen S., Quan Z., Zhao S., Niu L., (2000). *The influence of hydrogen sulphide on corrosion of iron under different conditions*. *Corros. Sci.*, 42, 1669-1683.
- [13] Poulson B., (1993). *Advances in understanding hydrodynamic effects on corrosion*. *Corros. Sci.*, 35, 655-661.
- [14] Lopez D.A., Simison S.N., De Sánchez S.R., (2005). *Inhibitors performance in CO₂ corrosion EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure*. *Corros. Sci.*, 47, 735–755
- [15] Zhang X., Wang F., He Y., Du Y., (2001). *Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of Armco iron*. *Corros. Sci.*, 43, 1417–1431.
- [16] Khavasfar A., Moayed M.H., Jafari A.H., (2007). *An investigation on the performance of an imidazoline based commercial corrosion inhibitor on CO₂ corrosion of mild steel*. *Int. J. Eng. Trans. A Basics.*, 20, 35–44.
- [17] López D.A., Simison S.N., De Sánchez S.R., (2003). *The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole*. *Electrochim. Acta.*, 48, 845–854.
- [18]. Bockris J.O'M, Reddy A.K.N., (1997). *Modern Electrochemistry*, New York, Plenum Press.
- [19] Rajagobalan K.S., Venkata Chari G., (1980). *Mechanism of corrosion of iron by hydrochloric-acid and its inhibition by iodide and quinolone*. *Corros.*, 36, 320-321.
- [20]Valcarce M.B., Vázquez M., (2008). *Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions*. *Electrochem. Acta.*, 53, 5007-5015.
- [21] McCafferty E., (2003). *Surface Properties of Hydroxyl Groups in the Air-Formed Oxide Film on Titanium*. *Electrochem. Soc.*, 150, B342-B347.
- [22] Cocks, Franklin H., (1997). *Manual of Industrial corrosion standards and control*. Baltimore

- [23] Panossiana Z., Lira de Almeida N., Ferreira de Sousa R. M., De Souza Pimentac G., Schmidt Marques L. B., (2012). *Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid*. Corros. Sci., 58, 1-11.
- [24] (2009). *International energy agency*, Statics Key World Energy. Paris
- [25] Uhlig, H. H., (1949). *The Cost of Corrosion in the United States*. Chem. Eng. News., 27, 2764-2767.
- [26] Cabrillac C., Leach J. S. L., Marcus P., et al., (1987). *The Cost of Corrosion in the EEC*. Metals and Materials International., 3, 533–536.
- [27] Hoar, T. P., (1971) *Report of the Committee on Corrosion and Protection*. London, UK, Her Majesty's Stationary Office.
- [28] Holbrook D., (1996). Corrosion Annually Costs \$300 Billion. 1-1-1996, de Battelle Memorial Institute Sitio web: <http://www.battelle.org/pr/12corrode.html>
- [29] Bennett L. H., Kruger J., Parker R. L., Passaglia E., Reimann C., Ruff A. W., and Yakowitz H., (1978) *Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States: A Report to the Congress*, NBS Special Pub. Washington, DC, National Bureau of Standards.
- [30] Gerhardus H. K., Michiel P.H. Brongers, and Neil G. T., (2002). *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*, Supplement to Materials Performance. Houston
- [31] PEMEX. (2008) *Anuario Estadístico de PEMEX.*, México.
- [32] Salensky G., (1987). *Organic Corrosion Inhibitors*. In: Salensky, G. Handbook of Coatings Additives.
- [33] Marcus P., (2012). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Boca Raton, Francis Group.
- [34] Chen G., Zhang M., Zhao J., Zhou R., Meng Z., Zhang Z., (2013). *Investigation of Ginkgo biloba leaf extracts as corrosion and oil field microorganism inhibitors*. Chem. Central. J., 7,1-7.
- [35] Hidalgo P.J., (1992). *Electroquímica y corrosión metálica*, Escuela Técnica superior de Ingenieros Industriales, Madrid.

- [36] Sastri V.S., (1998). *Corrosion inhibitors: Principles and applications*, John Wiley & Sons.
- [37] Okafor P.O., Ikpi M.E., Uwah I.E., Ebenso E.E., Ekpe U.J., Umoren S.A., (2008). *Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media*. *Corros. Sci.*, 50, 2310-2317.
- [38] Koch H. G., Rashau G.R., (2000). *Corrosion Control Methods and Service*, CC Technologies Laboratories, Inc. Dublin.
- [39] Zhang Q., Huas Y.X., (2009). *Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid*. *Electrochem. Acta.*, 59, 1881-1887.
- [40] Mahmoud M., Saleh, Asem A., Atia., (2006). *Effects of structure of the ionic head of cationic surfactant on its inhibition of acid corrosion of mild steel*. *J. Appl. Electrochem.*, 36, 899-905.
- [41] Quraishi M.A., Khan S., (2006). *Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution by thiadiazoles*. *J Appl Electrochem.*, 36, 539-544
- [42] Al-Kharafi F.M., Al-Hajjar F.H., Katrib A., (1986). *3-phenyl-1,2,4-triazol-5-one as a corrosion inhibitor for copper* *Corros. Sci.*, 26, 257-264.
- [43] Quaraishi M.A., Sharma H.K., (2005). *Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solutions*. *J. Appl. Electrochem.*, 35, 33-39.
- [44] Ghareba S., Omanovic S., (2011). *The effect of electrolyte flow on the performance of 12-aminododecanoic acid as a carbon steel corrosion inhibitor in CO₂-saturated hydrochloric acid*. *Corros. Sci.*, 53, 3805-3812.
- [45] Nestic S., Postlethwaite J., Olsen S., (1996) *An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions*. *Corrosion*, 52, 280-294.
- [46] Nyborg R., (1998). *NACE Corrosion 98*, NACE International, Houston TX.
- [47] Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P., (1999). *Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors*. *Corrosion*, 55, 449-455.

- [48] Gulbrandsen E., Kvarekval J., Miland H., (2005). *Effect of Oxygen Contamination on Inhibition Studies in Carbon Dioxide Corrosion*. Corrosion, 61, 1086-1097.
- [49] Gulbrandsen E., Granå A., (2007). *Testing of CO₂ corrosion inhibitor performance at high flow velocities in jet impingement geometry: effects of mass transfer and flow forces*. Corrosion, 63, 1009-1020.
- [50] Wilchelmi K., Förster D., Neisser A., Schomäcker R., (2009). *Kinetic Studies of CdS Formation for a Better Understanding of Chemical Buffer Layer Deposition* Mater. Res. Soc. Symp. Porc. Penssylvania, 1165, M03-08
- [51] Kaur I., Pandya D.K., Chopra K.L., (1980). *Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films*. J. Electrochem. Soc., 127, 943-948.
- [52] Tec-Yam S., Patiño R., Oliva A. I., (2011). *Chemical bath deposition of CdS films by different substrate orientations*. Curr. Appl. Phys., 11, 914-920.
- [53] Munson B. R., Young D. F., Okiishi T. H., (1998). *Fundamentals of fluid mechanics.*, John Wiley and Sons.
- [54] Wassercheid, P, Keim, W., (2000). *Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis*. Angew Chem., 38, 3772-3789.
- [55] Quraishi M.A., Sharma H.K., (2005). *Inhibition Behaviour of Some Isonicotinic Acid Hydrazides on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution*. J. Appl. Electrochem, 35, 33-39.
- [56] Seki S., Kihira N., Kobayashi T., Mita Y., Takei K., Miyashiro H., Kuwabata S., (2009). *Functionalized Room Temperature Ionic Liquids for Lithium Secondary Battery Electrolyte Materials*. Electrochem., 77, 690-692.
- [57] Yang C. H., Sun Q. J., Qiao J., Li Y. F., (2003). *Ionic liquid doped polymer light-emitting electrochemical cell*. J. Phys. Chem., B107, 12981-12988.
- [58] Armand M., Endres F., MacFarlane D.R, Ohno H., Scrosati B., (2009). *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. Nat. Mater., 8, 621-629.
- [59] Seddon K.R., (1996) *Room-temperature ionic liquids: neoteric solvents for clean catalysis?*. Kinet. Catal. Engl. Transl., 37,693-697

- [60] Brennecke J.F., Maginn E.J., (2001). *Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing*. AIChE., 47, 2384-2389.
- [61] Gasparac R., Martin C.R., Stupnisek-Lisac. E., (2000). *In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors I. Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption*. Electrochem. Soc., 2147, 548-551.
- [62] Hints A., Lenhmann K., Jochen W., Christiane., (2003). *Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol*. J. Chem. Eng., 48, 472-474.
- [63] Leadbeater E., Torenus M., (2002). *A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents*. J. Org. Chem., 67, 3145-3148.
- [64] Sheldon R., (2001). *Catalytic reactions in ionic liquids*. Chem Communications., 23, 2399-2407.
- [65] ASTM G01-03., *Standard practice for preparation, cleaning and evaluation corrosion test specimens*. ASTM book standar, vol 3.2 West Conshohocken, PA (2004).
- [66] ASTM G31-72., *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*. ASTM book of Standards vol. 3.2 West Conshohocken, PA (2004).
- [67] PM International Suppliers © 2015 All Rights Reserved. Sitio web: <http://pmfirst.com/materials/api-5lx.php>
- [68] ASTM E3-01., *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2001).
- [69]. Dean J. A., (1999) *Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York Ed. Lange's .
- [70] Khaled K.F, Al-Qahtani M.M. (2009), *The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: chemical, electrochemical and theoretical studies*. Mater. Chem. Phys., 113, 150–158.
- [71] Atia A. y Saleh M., (2003) *Inhibition of acid corrosion of steel using cetylpyridinium chloride*. J Appl. Electrochem., 33, 171-177.

[72] Migahed M., Azzam E. y Al-Sabbagh A., (2004). *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M sulfuric acid solution using anionic surfactant*. Math. Chem. Phys., 85, 273-279.

[73] Guzmán Lucero D., Olivares Xometl O., Martínez-Palou R. Likhanova V N., Domínguez M.A., Garibay Febles V. (2011). *Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid*, Ind. Eng. Chem. Res., 50, 7129–7140.

[74]Naghizadeh M., Nakhaie D., Zakeri M., Moayed M.H., (2015). *The effect of dichromate ion on the pitting corrosion of AISI 316 stainless steel Part II: Pit initiation and transition to stability*, Corros. Sci., 94, 420-427.

[75]Mahdi E., Rauf A., Eltai E.O., (2014). *Effect of temperature and erosion on pitting corrosion of X100 steel in aqueous silica slurries containing bicarbonate and chloride content*. Corros. Sci., 83, 48-58.