



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

---

---

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS

## ***USO DE POLI(LÍQUIDOS IÓNICOS) COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE ACERO API 5L X56 EN MEDIO ÁCIDO AMARGO***

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO METALÚRGICO

P R E S E N T A:

**MARIANA AGUILAR VIVIA**

*Director de Tesis*  
Dra. Paulina Arellanes Lozada

*Co-director de Tesis*  
Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

*Ciudad de México, Julio 2020.*

Folio  
T-DEYSN-C18-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"  
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración  
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía  
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizabal"  
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Asunto  
Cesión de derechos

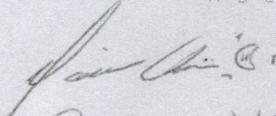
CDMX, 08 de julio de 2020

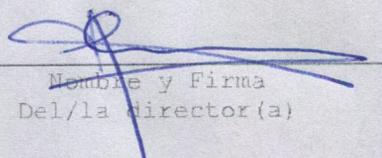
## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Mariana Aguilar Vivía** estudiante del Programa de: **Ingeniería en Metalurgia y Materiales** con número de Boleta: **2007320723**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Ing. Elsa Miriam Arce Estrada** y la **Dra. Paulina Arellanes Lozada**, ceden los derechos del trabajo: **"Estudio de poli (líquidos iónicos) como inhibidores de la corrosión de acero API 5L X56 en medio ácido amargo"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico [mavcatis33@gmail.com](mailto:mavcatis33@gmail.com) y [earce@ipn.mx](mailto:earce@ipn.mx) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Acertadamente

  
Mariana Aguilar Vivía  
Nombre y Firma del/la  
estudiante

  
Nombre y Firma  
Del/la director(a)



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería  
Química e Industrias Extractivas  
Subdirección Académica  
Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

**Folio**  
T-DEySA-018-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"  
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración  
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía  
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"  
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

**Asunto**  
Autorización de Impresión

CDMX, a 08 de julio de 2020

**Pasante**  
Mariana Aguilar Vivian  
**PRESENTE**

**Boleta**  
2007320723

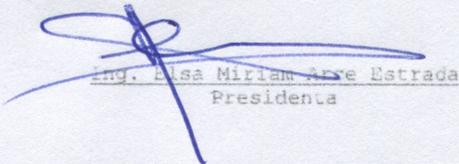
**Programa Académico**  
I.M.M.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

**"Estudio de poli (líquidos iónicos) como inhibidores de la corrosión de acero API 5L X56 en medio ácido amargo"**

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el examen profesional y proceder a su impresión según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

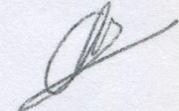
Atentamente  
**JURADO**

  
Ing. Elsa Miriam Arre Estrada  
Presidenta

  
Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales  
Secretario

  
Ing. Claudia Ramirez Rodriguez  
Vocal 1

  
Dra. Araceli Ezeta Mejia  
Vocal 2

  
Dra. Paulina Arellanes Lozada  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/micp.

Edificio I - 1er piso, Calle Profesional, Adolfo López Mateos, Col. Escateno,  
Avenida Gustavo A. Madero C.P. 07738 Ciudad de México  
Teléfono: 55 1722600 ext. 48140 y 83072 www.educipn.mx www.ipn.mx



**2020**  
LEONA VICARIO



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería  
Química e Industrias Extractivas  
Subdirección Académica  
Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

Folio  
T-DEySA-018-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"  
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración  
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía  
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"  
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Asunto  
Autorización de tema

CDMX, 18 de febrero de 2020

Pasante  
MARIANA AGUILAR VIVIA  
PRESENTE

Boleta  
2007320723

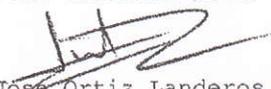
Programa Académico  
I.M.M.

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza a la Ing. Elsa Miriam Arce Estrada y a la Dra. Paulina Arellanes Lozada sean asesoras en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Estudio de poli (líquidos iónicos) como inhibidores de la corrosión de acero API 5L X56 en medio ácido amargo"**

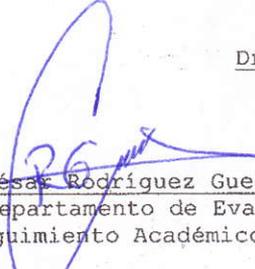
Resumen.  
Introducción.  
I. Antecedentes.  
II. Metodología.  
III. Resultados y discusión.  
Conclusiones.  
Referencias.

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

  
Dr. José Ortiz Landeros  
Presidente de la Academia de  
Metalurgia Física

  
Ing. Elsa Miriam Arce Estrada  
Directora Interna

  
Dra. Paulina Arellanes Lozada  
Directora Externa

  
Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico.

  
M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/mlcp.

Folio  
T-DEySA-XXX-20

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,  
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México.  
Contactos: 01 (55) 57296000 ext. 55103 y 55104 www.esa.ipn.mx www.ipn.mx



**2020**  
LEONA VICARIO  
BENEMÉRITA MADRE DE LA PATRIA

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias al Gran Espíritu por su gran bondad y nobleza, a todos mis ancestros, a mis padres: María del Socorro Vivia Vázquez y Rodolfo Aguilar Vivia, por darme la vida, en especial a mi madre porque con su abundancia y amor incondicional ha sido una gran maestra de vida y mi mejor guía, un ejemplo de mujer maravillosa. A mis hermanos: Gabriela, David Fernando y Ángel Ariel por amarme, estar para mí y por apoyarme. A mis maestros y amigos. Al Instituto Politécnico Nacional por permitirme formar parte de tan honorable casa de estudios y a todos y cada una de esas personas que han estado y siguen estando en mi vida y han contribuido a que mi esencia crezca.

GRACIAS.

---

---

## **DEDICATORIA**

A mi madre María del Socorro Vivia Vázquez  
que con amor, sacrificio y esfuerzo contribuyó  
con lo que el día de hoy soy, una gran mujer  
con valores y virtudes.

## RESUMEN

Se evaluaron dos nuevos poli(líquidos iónicos) (Poli(LIs)), poli(1-vinil-3-dodecilimidazolio hexafluorofosfato), PLI1, y el poli(1-vinil-3-octilimidazolio hexafluorofosfato), PLI2, como inhibidores de corrosión de acero API 5L X56 en medio ácido amargo por técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y pendientes de Tafel. El estudio de  $R_p$  mostró un significativo incremento de la resistencia a la polarización con la adición de los Poli(LIs), indicando que los nuevos polímeros inhiben el proceso de corrosión amarga del acero API. La eficiencia de inhibición a la corrosión (EI) se incrementa proporcionalmente con la concentración de los polímeros. El PLI1 presentó como mayor valor el 92% de eficiencia de inhibición a la corrosión. El proceso de adsorción de los PLIs en la superficie metálica obedeció el modelo matemático de isoterma de Langmuir. Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  obtenidos fueron de -30.3 y 24.19 kJ mol<sup>-1</sup> para el PLI1 y PLI2, respectivamente, indicando que la adsorción de los PLIs se debe a un proceso de fisisorción por interacciones electrostáticas entre el metal y el inhibidor. Los resultados electroquímicos y de análisis superficial sugieren que los PLIs forman una barrera compacta adsorbida en el sustrato metálico que lo protege contra la corrosión en medio ácido amargo.

**Palabras clave:** Poli(líquido iónico); Inhibidores de corrosión; Corrosión amarga; Mediciones electroquímicas.

## ABSTRACT

Two new compounds polymerized ionic liquids (PLIs), poly(1-vinyl-3-dodecylimidazolium hexafluorophosphate) (PLI1), and poly(1-vinyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate) (PLI2), were evaluated as sour corrosion inhibitors of carbon steel API 5L X56 by electrochemical techniques of polarization resistance ( $R_p$ ) and Tafel polarization. The  $R_p$  study showed a significant increase of polarization resistance with the addition of PLIs, indicating that the new polymers inhibit the sour corrosion process of carbon steel API. The efficiency of corrosion inhibition ( $E_i$ ) increased proportionally to the polymer concentration. The PLI1 presented the highest inhibition efficiencies, with up to 92% of efficiencies. Adsorption of PLIs on the metal surface followed the Langmuir's isotherm principle. The  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  values were -30.3 and 24.19 kJ mol<sup>-1</sup> for PLI1 and PLI2, respectively, indicating that the PLIs adsorption due to a physisorption process by electrostatic interaction between metal and inhibitor. The electrochemical and surface analysis study concluded that PLIs form a compact barrier adsorbed on the metal surface that protects it against the aggressive medium.

**Keywords:** Poly(ionic liquid); Corrosion inhibitor; Sour corrosion; Electrochemical measurements.

# CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
INTRODUCCIÓN	viii
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1. CORROSIÓN	1
1.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	3
1.3. CORROSIÓN AMARGA EN LA INDUSTRIA PETROLERA	4
1.4. MÉTODOS DE PROTECCIÓN PARA LA CORROSIÓN	6
1.5. INHIBIDORES DE CORROSIÓN	11
1.6. LÍQUIDOS IÓNICOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN	17
1.7. POLÍMEROS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN.	19
1.8. MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS POLIMEROS	24
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	30
2.1 PREPARACIÓN DE TESTIGOS DEL ACERO API 5L X56	30
2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS	30
2.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS	31
2.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO	33
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34

---

---

3.1. PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	34
3.2. PRUEBAS DE CURVAS TAFEL	37
3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	42
3.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO	44
CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS	48

---

---

## LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Inhibidores orgánicos usados en soluciones casi neutras [15]	16
2	Materiales poliméricos utilizados como inhibidores de corrosión	25
3	Composición química del acero API 5L X56	30
4	Poli(líquidos iónicos) evaluados como inhibidores de corrosión	31
5	Composición química de la solución NACE-ID182	31
6	Características de los electrodos para las pruebas electroquímica	32
7	Parámetros electroquímicos obtenidos de $R_p$ del acero API 5L X56 en medio ácido amargo conteniendo diferentes concentraciones de PLIs	37
8	Parámetros electroquímicos por curvas Tafel del acero API 5L X56 en medio ácido amargo a diferentes concentraciones de PLIs	40

---

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Esquema del arreglo experimental de las pruebas electroquímicas: a) CE, b) ET y c) ER	32
2	Graficas de densidad de corriente contra sobrepotencial del acero en medio corrosivo en presencia de a) PLI1 y b) PLI2	35
3	Valores de $R_p$ en función de la concentración de los PLIs como IC del acero API 5L X56 en medio ácido amargo.	36
4	Curvas de polarización Tafel del acero API 5L X56 en medio ácido amargo en presencia de diferentes concentraciones de PLI1.	39
5	Curvas de polarización Tafel del acero API 5L X56 en medio ácido amargo en presencia de diferentes concentraciones de PLI2.	39
6	Comportamiento del $\Delta E_{corr}$ en función de la concentración de lo PLIs como IC del acero en medio amargo obtenido por polarización potenciodinámica.	41
7	Isoterma de adsorción de Langmuir para los PLIs en un medio ácido amargo	42
8	Microfotografía MEB de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo	44
9	Análisis EDS de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo	45

---

---

10	Microfotografía MEB de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo en presencia de 100 ppm de PLI1	45
11	Análisis EDS de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo en presencia de 100 ppm de PLI1	46

# INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos más importantes en la industria petrolera es asegurar una operación segura y confiable de los equipos y sistemas de tuberías destinados para la extracción, producción y transporte de crudo y gas natural, con objeto de incrementar su vida útil. El acero al carbono es el material estructural más utilizado en sistemas de ductos en la industria petrolera debido a su bajo costo y amplia disponibilidad. Sin embargo, su baja resistencia a la corrosión implica un importante problema para su óptimo funcionamiento. Existen diferentes métodos de control de la corrosión en este sector para disminuir el daño de las estructuras metálicas y de esta manera reducir los costos directos e indirectos ocasionados por este fenómeno. En este sentido, uno de los métodos de control económico, factible y de fácil aplicación es el uso de inhibidores de corrosión (IC).

Por décadas, el uso de diversos inhibidores de corrosión en la industria petrolera ha representado un método de control altamente eficiente. Sin embargo, las actuales regulaciones ambientales han limitado el uso de sustancias químicas debido al efecto tóxico y daño ambiental que pueden ocasionar. Por tal motivo, el número de investigaciones enfocadas en el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión amigables con el medio ambiente a bajo costo, ha incrementado considerablemente[1-3]. De manera general, el uso de inhibidores de corrosión presenta un amplio campo de aplicación prácticamente en todo tipo de industria, tal es el caso de compuestos orgánicos base nitrógeno, los cuales se encuentran entre los IC más empleados. Particularmente, los compuestos derivados de imidazolininas juegan un papel importante como IC en la industria petrolera en operaciones de producción, transporte y refinación de hidrocarburos, así como también en la industria de procesos químicos, donde formulaciones ácidas son ampliamente usadas para remover encostramiento por acumulación de óxidos o sales en los equipos de proceso[4]. Algunas opciones para tener menores niveles de toxicidad implican el uso de compuestos tales como los alifáticos formadores de película, las aminas aromáticas, así como las imidazolininas[5]. Así, a fin de tener un mejor

---

---

entendimiento de las características de baja toxicidad y comportamiento de inhibidores a un costo aceptable, se requiere una mejor comprensión del mecanismo de inhibición. Es generalmente aceptado que la inhibición de compuestos tales como imidazolininas resulta de la adsorción de películas del inhibidor sobre la superficie metálica[6]. La adsorción de esas moléculas sobre la superficie del acero al carbono ocurre por transferencia de carga parcial entre la molécula y el metal, formando un enlace covalente. En moléculas N-heterocíclicas, esta transferencia de carga es promovida por el par de electrones solitarios presentes en los átomos de hidrógeno de la molécula orgánica[7]. Otra forma de adsorción tiene lugar vía atracción electrostática entre un átomo de hidrógeno cargado positivamente y la superficie metálica cargada negativamente. Diversos autores han estudiado diferentes aspectos estructurales de imidazolininas y sus mecanismos de adsorción e inhibición, p. ej. a) El efecto de la longitud de la cadena hidrofóbica (cola), b) la química del grupo principal (anillo imidazolina), y c) la hidrólisis de la imidazolina. No obstante, el importante trabajo reportado en la literatura sobre el efecto inhibitorio de imidazolininas en la corrosión de los aceros al carbono, requiere de más información en algunos aspectos[7, 8].

Así, el objetivo del presente trabajo es investigar el efecto de la poli(líquidos iónicos) derivados de imidazolina en el proceso de corrosión del acero API 5L X56 en una solución NACE 182 que simula las condiciones de una salmuera acidificada y la inhibición de una imidazolina de tipo oleico empleada usualmente en ambientes ácidos. Del mismo modo, su probable mecanismo de protección mediante el uso de parámetros termodinámicos y datos de cinética de adsorción. La información generada es importante porque contribuye al conocimiento sobre el tipo particular de protección al metal y su eficiencia frente a la corrosión para un tipo específico de acero al carbono, API 5L X56, muy empleado en la industria petroquímica.

# CAPITULO 1. ANTECEDENTES

## 1.1. CORROSIÓN

Cuando se habla de corrosión normalmente se refiere a una reacción química indeseable de un metal o aleación con el medio que lo rodea. Este proceso depende del material seleccionado para el ambiente operacional (presión, humedad, temperatura, pH) sobre el curso del tiempo[9]. Sin algún impedimento, la corrosión socava las funciones de estructuras metálicas, produciendo un incremento de los gastos en trillones de dólares, gracias a esto se ha vuelto un problema de gran significancia en todo el mundo, todo esto debido a las consecuencias en las distintas industrias como lo son[10].

- Cierre de plantas.
- Gasto de recursos valiosos.
- Reducción en eficiencia.
- Costos de mantenimiento.
- Pérdida o contaminación del producto.

Aunado a esto, la corrosión pone en peligro la seguridad e inhibe el progreso tecnológico. A pesar de los costos atribuidos a los daños ocasionados por el problema de la corrosión, estimados entre el 3 y 5 % del Producto Nacional Bruto (PNB) de naciones industrializadas, las responsabilidades asociadas con estos problemas son algo difusos, debido a que la corrosión representa un cargo constante en el PNB, un ejemplo de esto, es la conclusión dada por el gobierno de Reino Unido en 1971 en la cual reporta que una buena fracción de los fallos por corrosión son evitables[10].

Los costos de la corrosión de los metales en la economía de Estados Unidos son de aproximadamente de 300 billones de dólares por año[10]. Solamente con el

---

---

uso de materiales resistentes a la corrosión y con la aplicación de las mejores prácticas para el control de la corrosión es posible disminuir una tercera parte de estos costos. En 1998 el costo por corrosión metálica en Estados Unidos fue de 276 billones de dólares, cifra que equivaldría al 3.1 % de su PNB, donde el 40 % de ese costo podría haberse evitado si se hubieran aplicado mejores prácticas conocidas.

En México, se tiene un costo total aproximado de 285 billones de dólares anuales, de los cuales 37 billones de dólares corresponden únicamente al rubro de producción y manufactura, incluyendo exploración, producción, refinación de petróleo y petroquímica [11]. No obstante, estos costos y riesgos ambientales podrían aumentar de no tomar medidas en los próximos años [12].

Grandes avances se han hecho en el uso de acero inoxidable, recubrimiento de metal y acabados protectores. Además, se han llevado a cabo sustituciones en los materiales para la reducción no solo del peso si no también de la corrosión. Gracias a todo esto, se ha logrado reducir en un 15 % los costos por corrosión[10].

Por lo anterior, es importante el uso de un adecuado método de control de la corrosión, que permita disminuir los costos provocados por este fenómeno y prolongar la vida útil de los materiales metálicos. El diseño e incorporación de un método de control de la corrosión en los diferentes sectores industriales supone diversos desafíos, y dicha planeación requiere enfocarse específicamente en aspectos tales como, tipo de corrosión que se desea controlar, material metálico y medio corrosivo.

En el fenómeno de corrosión existen diversos tipos, y cada uno ellos se pueden caracterizar o clasificar dependiendo las condiciones ya sea del ambiente, el tipo de material o según el agente corrosivo. Entre ellos está la corrosión por grietas o fisuras, la corrosión por picaduras, corrosión intergranular, la corrosión por tensión, la corrosión amarga, corrosión galvánica, corrosión uniforme, entre otras [9].

---

---

## 1.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La reducción electroquímica y las reacciones de oxidación se definen, como la pérdida de electrones de un metal (oxidación) o la ganancia de electrones (reducción):



La reacción (1) es un ejemplo de reacciones de oxidación, en la que la oxidación del hierro se origina en la solución, por la reacción de los electrones. Esta reacción también se llama reacción anódica.



La reacción 2 es un ejemplo de una reacción de reducción o reacción catódica.

Los tres componentes principales de cualquier reacción electroquímica corrosiva son el ánodo que es el área del metal que se oxida, es decir, la parte del metal que se disuelve y entra en solución, el cátodo es el área de la superficie del metal en donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y el electrolito que es la solución que contiene las especies iónicas y moléculas de agua.

Finalmente, para que la corrosión tenga lugar los tres componentes deben interactuar entre sí, a fin de que exista un adecuado flujo de iones y electrones entre el ánodo, el cátodo y el electrolito. Por lo tanto, se deduce que cualquier método para el control de la corrosión, debe tratar de bloquear al menos uno de los tres componentes.

Cada reacción electroquímica tiene un voltaje específico, que puede utilizarse con respecto a un punto de referencia llamado "potencial de referencia", para comparar el potencial del electrodo de trabajo, a fin de conocer cómo evoluciona el proceso corrosivo. De esta manera, se puede decir que algunas

---

---

reacciones son más "nobles" que otras, (es decir, que no son factibles que ocurran) y que otras son más "activas" (termodinámicamente más factibles de que sucedan).

### 1.3. CORROSIÓN AMARGA EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Durante la perforación y extracción de hidrocarburos en los pozos, en muchas ocasiones el producto deseado no siempre viene puro, sino que se extrae con impurezas, algunas de ellas son el ácido sulfhídrico o el dióxido de carbono, ya sea en grandes o pequeñas cantidades. Para el caso del ácido sulfhídrico al momento de extraerlo, este componente es el principal causante de la corrosión amarga.

En la industria petrolera y de gas, la presencia de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, causa severos daños de corrosión pues facilitan la producción de hidrógeno. El ácido sulfhídrico puede fácilmente convertirse en una fuente de iones hidrógeno si está presente en pozos profundos. La corrosión por ácido sulfhídrico es de igual forma conocida con el nombre de corrosión amarga y puede llevar a la generación de varios tipos de sulfuros de hierro. La reacción química involucrada en la corrosión amarga es la siguiente:



En el caso de que no existan trazas de sales de cloruro ni oxígeno los productos del ácido sulfhídrico pueden proveer una barrera protectora sobre la superficie del metal a bajas temperaturas. Sin embargo, a altas temperaturas el producto de corrosión de sulfuro de hierro no protege la superficie metálica, generándose corrosión galvánica. De igual manera, se puede provocar una corrosión por tensión debido a que la delgada película que se forma sobre el material de sulfuro de fierro obstaculiza la salida del ion hidrógeno fuera del sistema y genera la ruptura de la película. Como resultado, la presión se acumula especialmente en las imperfecciones y con altas tensiones internas, el metal puede dañarse. La corrosión persiste a través de la carcasa y las tuberías en distribución y refinación de las corrientes de proceso de los hidrocarburos, incluso se puede encontrar corrosión debido a los ácidos naftalenos y aromáticos, en muy altas temperaturas. La corrosión amarga ha sido exhaustivamente estudiada debido a

---

---

que los metales en presencia del ácido sulfhídrico tienden a presentar una velocidad de corrosión mayor. La corrosión amarga ocurre de manera acelerada por lo tanto este suceso podría terminar en una cuantiosa pérdida del acero en muy poco tiempo.

En la construcción de plantas industriales en general, se utilizan muchos tipos de metales así también la gran mayoría están expuestos al fenómeno de corrosión, el material más cotidiano y ampliamente utilizado es el acero al carbono, el cual es empleado como material de construcción en muchas industrias, debido a las propiedades que este metal posee y a su bajo costo, haciéndolo accesible.

Hablando solamente de la corrosión amarga y teniendo en cuenta lo que se habló anteriormente, se llega a la siguiente conclusión: si los materiales no están recubiertos o simplemente no se le aplica un inhibidor, la corrosión amarga actuará demasiado rápido haciendo que las estructuras ya sea de los equipos o de la planta pudieran sufrir algún tipo de accidente debido a este fenómeno.

Es importante conocer lo que puede ocurrir si existe la presencia de un ambiente o medio amargo, así que la única medida que se puede tomar en estos casos es actuar rápido para evitar pérdidas millonarias. Lo que ocurre en la industria petrolera es similar, estando en un ambiente como estos se corre el riesgo de que los equipos aun recién comprados o simplemente con poco tiempo de uso, puedan estar expuestos a ambientes amargos, haciendo que el tiempo de vida útil de las maquinas o tuberías se reduzca hasta en un 50 %. Incorporando un inhibidor para contrarrestar el efecto de la corrosión amarga se podrá prolongar el tiempo que se tenía estimado cuando no tenía ningún inhibidor que disminuyera el suceso de corrosión.

Esto mismo sucede con las estructuras dentro de la industria, teniendo en cuenta que, si no se tiene un inhibidor, la corrosión aumenta y por ende la probabilidad de que pueda ocurrir algún incidente dentro de la planta. La prevención para este tipo de casos es indispensable, ya que en una empresa lo que se busca es tener la mayor producción sin necesidad de desechar en muy poco tiempo ya

---

---

sea tuberías, equipos o estructuras, en el caso contrario, desechando a corto plazo el activo fijo que posee representa numerosas pérdidas para esta[13].

#### **1.4. MÉTODOS DE PROTECCIÓN PARA LA CORROSIÓN**

Reconocer los síntomas y los mecanismos alrededor del problema de corrosión es un paso preliminar importante en el camino para encontrar una solución conveniente. Existen básicamente cinco métodos de control de corrosión:

- Cambio a un material más adecuado
- Modificaciones al entorno
- Uso de recubrimientos protectores
- La aplicación de protección catódica o anódica
- Modificaciones de diseño al sistema o componente

Algunas medidas preventivas son básicas para la mayoría de las formas de corrosión. Estas medidas son más aplicables en la etapa de diseño, que es probablemente la fase más importante en el control de la corrosión, para garantizar una corrosión adecuada a largo plazo. Una buena práctica para evitar la corrosión se resume a continuación:

- Evitar el uso de materiales absorbentes (como asbesto y telas) en contacto con superficies metálicas.
- Preparar las superficies adecuadamente antes de la aplicación de cualquier sistema de recubrimiento protector.
- Usar técnicas de ensamblaje, para crear una barrera selladora efectiva contra la entrada de humedad o fluidos.
- Proporcionar un fácil acceso para trabajos de inspección y mantenimiento de corrosión.

Adicionalmente, se pueden tomar una serie de medidas y técnicas para minimizar el daño por corrosión en sus diversas formas. Un breve resumen de los métodos generalmente aceptados para controlar las diversas formas de corrosión se describe a continuación:

---

---

#### 1.4.1. Corrosión uniforme

La aplicación de recubrimientos protectores, protección catódica, selección de materiales y el uso de inhibidores de corrosión generalmente sirven para controlar la corrosión uniforme. Algunos de estos métodos se usan en combinación. Por ejemplo, en tuberías de petróleo y gas enterradas, la protección primaria contra la corrosión es proporcionada por recubrimientos orgánicos, con el catódico sistema de protección jugando un papel secundario para proporcionar protección adicional contra defectos o debilidades del revestimiento [14].

#### 1.4.2. Corrosión galvánica

Para controlar la corrosión galvánica, deben usarse materiales con valores de corrosión similares dependiendo del entorno dado. El aislamiento puede emplearse para separar físicamente materiales con tendencia a producir la corrosión galvánica. En el caso donde los materiales no pueden evitar tener contacto, es conveniente diseñar secciones anódicas aumentadas y piezas anódicas fácilmente reemplazables.

#### 1.4.3. Corrosión por picadura

La selección del material juega un papel importante para minimizar el riesgo de corrosión por picadura. Por ejemplo, la resistencia a picaduras inducidas por cloruro en aceros inoxidable austeníticos se mejora en aleaciones con mayores contenidos de molibdeno. Por lo tanto, el acero inoxidable tipo 317 AISI tiene una mayor resistencia que la aleación 316, que a su vez es más resistente que el grado 304.

El siguiente índice de picadura por corrosión (IP), se ha propuesto para predecir la resistencia a las picaduras de los aceros inoxidable austeníticos y dúplex (no es aplicable a los grados ferríticos).

$$IP = Cr + 3.3Mo + xN \quad (4)$$

---

---

donde Cr, Mo y N son los contenidos de cromo, molibdeno y nitrógeno,  $x=16$  para acero inoxidable dúplex, y  $x=30$  para aleaciones austeníticas.

En términos generales, el riesgo de corrosión por picadura aumenta en condiciones de estancamiento, donde se establecen entornos corrosivos en la superficie. El secado y la ventilación pueden evitar esta acumulación de electrolitos estancados en el fondo de tuberías, tubos y tanques. La agitación también puede evitar la formación de condiciones locales altamente corrosivas, el uso de protección catódica puede considerarse para la corrosión por picadura, pero la protección anódica generalmente no es adecuada.

Las modificaciones ambientales como la eliminación de iones de cloruro y la adición de inhibidores de corrosión pueden reducir el riesgo de picaduras. Sin embargo, los efectos beneficiosos en picaduras ya existentes con entornos altamente corrosivos establecidos pueden ser mínimos. Además, si no se elimina por completo la corrosión dentro de la picadura mediante el uso de inhibidores de corrosión, por consiguiente, la penetración puede acelerarse debido a la concentración de disolución de metal en un área más pequeña [15].

#### *1.4.4. Corrosión en grietas.*

Siempre que sea posible, se deben evitar por completo las condiciones de grietas. Las uniones soldadas ofrecen alternativas a las uniones remachadas o atornilladas. La filtración puede eliminar los sólidos en suspensión que de otro modo podrían asentarse y formar condiciones de grietas dañinas; la agitación también puede ser beneficiosa en este sentido.

La protección catódica puede ser efectiva para prevenir la corrosión en grietas, pero la protección anódica es generalmente inadecuada. Las modificaciones dentro del entorno generalmente no son efectivas una vez que se ha iniciado la corrosión de la grieta porque el entorno cerca del área corrosiva dentro de la grieta no se modifica fácilmente[10].

---

---

#### 1.4.5. Corrosión intergranular

La susceptibilidad de las aleaciones a la corrosión intergranular a menudo se puede reducir mediante tratamiento térmico. Por ejemplo, en aceros inoxidable austeníticos sensibilizados, el calentamiento a una alta temperatura (aproximadamente 1100 ° C), seguido de un enfriamiento rápido puede restaurar la resistencia a la corrosión intergranular. En general, las aleaciones deben usarse en condiciones de tratamiento térmico teniendo en cuenta la susceptibilidad a la corrosión intergranular de éstas. La composición también es un factor importante. Los grados de aceros inoxidable con niveles suficientemente bajos de elementos intersticiales (carbono y nitrógeno) son inmunes a esta forma de corrosión.

Las aleaciones inoxidable con adiciones de titanio o niobio rara vez sufren esta forma de corrosión. Los grados L de aceros inoxidable austeníticos, como 304L y 316L con niveles de carbono por debajo del 0.03 % se usan ampliamente en la industria. Las películas protectoras como el anodizado y el revestimiento pueden reducir el riesgo de corrosión intergranular[10].

#### 1.4.6. Corrosión selectiva.

La corrosión selectiva generalmente se controla mediante la selección de materiales. Por ejemplo, el latón es resistente a la descincificación si se agregan trazas de arsénico, fósforo o antimonio a la aleación. Los accesorios de plomería modernos de latón están hechos exclusivamente de estas aleaciones estabilizadas. El latón con un bajo contenido de Zn generalmente tiende a ser menos susceptible. En entornos más corrosivos, se ha recomendado el uso de aleaciones de cuproníquel[10].

#### 1.4.7. Corrosión por erosión

La selección de materiales juega un papel importante en minimizar el daño que produce la corrosión por erosión. Se debe tener cuidado al predecir el comportamiento de corrosión por erosión teniendo como base la dureza de un

---

---

material. La alta dureza de un material no garantiza necesariamente un alto grado de resistencia a la corrosión por erosión[14].

Las características de diseño también son particularmente importantes, generalmente es deseable reducir la velocidad del fluido y alcanzar un régimen de flujo laminar. Un aumento en los diámetros de tubería es útil en este contexto. Las superficies rugosas son generalmente indeseables, los diseños que crean turbulencia, restricciones de flujo y obstrucciones son indeseables. Deben evitarse los cambios bruscos en las direcciones de flujo[16].

Se pueden implementar varias modificaciones en el entorno para minimizar el riesgo de corrosión por erosión. Las partículas abrasivas en los fluidos se pueden eliminar por filtración o sedimentación, los deaireadores y los inhibidores de corrosión son medidas adicionales que se pueden tomar. La protección catódica y la aplicación de recubrimientos protectores también pueden reducir el radio de posibles problemas de corrosión.

Para minimizar el daño por cavitación específicamente, los pasos que se pueden tomar incluyen la minimización de los gradientes de presión hidrodinámica, diseños para evitar caídas de presión por debajo de la presión de vapor del líquido, la prevención de entrada de aire, el uso de recubrimientos elásticos y la protección catódica[10].

#### *1.4.8. Corrosión asistida por tensión*

El uso de materiales que exhiben un alto grado de resistencia a SCC (Stress Corrosión Cracking, por sus siglas en inglés) es una medida fundamental. La modificación del medio o entorno (eliminación de las especies críticas, adiciones de inhibidores de corrosión) es otro medio importante de control. En principio, la reducción de los niveles de tensión es un medio para controlar la SCC, en la práctica, mantener niveles de tensión por debajo de un nivel de tensión crítica es difícil porque las tensiones residuales a menudo juegan un papel importante y además son difíciles de cuantificar.

---

---

Los tratamientos térmicos son utilizados para aliviar el estrés, sin embargo, estos generalmente no eliminan por completo los esfuerzos residuales. Además, la acción de ciertos productos de corrosión puede conducir a aumentos inesperados en los niveles de tensión. Todavía se están haciendo intentos serios para elucidar y cuantificar los parámetros que controlan la incidencia de grietas. Bajo este propósito, se han desarrollado ecuaciones empíricas realizadas como pruebas de laboratorio[10].

### **1.5. INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

La corrosión de superficies metálicas es posible controlarlas aplicando compuestos químicos al elemento que corroe. Esta forma de control es denominada inhibición y los compuestos utilizados para esto son conocidos como inhibidores de la corrosión (IC). Estos IC reducirán ya sea oxidación anódica, reducción catódica e incluso ambas. Los IC forman una película protectora sobre la superficie del metal. Se ha postulado que los inhibidores son adsorbidos sobre la superficie del metal ya sea física o químicamente.

La adsorción física es el resultado de las fuerzas electrostáticas entre los iones orgánicos y la carga eléctrica de la superficie del metal. Por otro lado, la adsorción química es la transferencia o la compartición de la carga de la molécula del inhibidor con la superficie del metal, formando así un enlace de tipo coordinado.

La adsorción del inhibidor reduce la velocidad de corrosión de la superficie del metal ya sea retardando la reacción de la reacción anódica del metal, por medio de la evolución catódica de hidrógeno, o ambos.

Estos inhibidores pueden ser clasificados en diferentes maneras dependiendo de:

- Su naturaleza química (orgánicos o inorgánicos).
- Sus características (Oxidante o no Oxidante).
- Su campo técnico de aplicación (Desoxidante, Limpieza ácida, Sistemas de agua de enfriamiento, etc.).

---

---

Considerando la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, constituidos por al menos 2 reacciones electroquímicas parciales, es necesario definir en una base electroquímica. Los inhibidores sirven para retrasar la velocidad de oxidación anódica, reducción catódica o ambos. Como consecuencia pueden ser catódicos, anódicos o mixtos.

Los inhibidores pueden ser usados en electrolitos a diferentes valores de pH, pero, debido a las distintas situaciones formadas por cambiar varios factores como el medio y el inhibidor, los diferentes mecanismos de inhibición deben ser analizados. Un análisis preciso de los diferentes modos de las reacciones de electrodo inhibidor, incluyendo corrosión, fue llevado a cabo por Fisher (7). Entre los mecanismos de acción distinguidos por Fisher se encuentran algunos como:

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

Posteriormente, Lorenz y Mansfield propusieron una diferencia entre interfaz e inhibición interfacial, representando 2 diferentes mecanismos retardantes de reacciones de electrodo[15]. La inhibición de la interfaz es una interacción fuerte entre el inhibidor y la superficie del metal. En esta interacción, el inhibidor se adsorbe en una capa bidimensional que depende de la potencia y esta capa puede afectar las reacciones básicas. Generalmente esto ocurre en sistemas de corrosión exponiendo la superficie desnuda del metal al medio corrosivo.

Por otro lado, la inhibición interfacial dice ser una capa tridimensional entre la superficie corroída y el electrolito. Los inhibidores pueden ser clasificados en distintas maneras, sin embargo, siguen estos mecanismos:

- Inhibidores de pasivación.
- Inhibidores orgánicos.
- Inhibidores de precipitación.
- Inhibidores de fase vapor.

---

---

### 1.5.1. *Mecanismos de pasivación*

Los pasivadores en contacto con una superficie del metal actúa como un iniciador de despolarización de altas densidades de corriente en las áreas anódicas residuales que excedan  $i$  (crítico) para pasivación. Dicho esto, es indispensable conocimiento saber que los únicos iones que pueden servir como pasivadores son aquellos que tienen tanto la capacidad oxidante en el sentido termodinámico y que pueden ser reducidos fácilmente. Por lo tanto, los iones sulfato y perclorato no son pasivadores para el hierro porque no son fácilmente reducidos, tampoco lo son el nitrato en comparación con el nitrito ya que los nitratos son menos rápidos para reducir que los nitritos. Este es el método más efectivo, y consecuentemente, el más ampliamente utilizado como inhibidor. Los cromatos son los inhibidores menos caros para el uso de sistemas de agua y son ampliamente utilizados en sistemas de recirculación-enfriamiento de motores de combustión interna, rectificadores y torres de enfriamiento.

Debido a las regulaciones del medio ambiente el uso de los cromatos ha sido regulado ya que estos son tóxicos y el uso prolongado puede ocasionar sarpullido. Debido a que es requerido que el ion  $Cr^{+6}$  sea convertido en  $Cr^{+3}$  ya que este es insoluble y puede ser removido, el iodo de  $Cr^{+3}$  es clasificado como residuo peligroso y debe ser constantemente monitoreado ya que el  $Cr^{+6}$  es soluble en agua y tóxico. El costo del constante monitoreo y la disposición de residuos peligrosos ha vuelto de este inhibidor poco atractivo para su uso[15].

### 1.5.2. *Inhibidores orgánicos*

Una variedad de compuestos orgánicos se ha utilizado como inhibidores de la corrosión. Tales como las aminas, iminas, mercaptanos, guanidina y aldehídos. Estos compuestos son absorbidos químicamente por la superficie del metal formando una monocapa que interfiere tanto con los procesos anódicos y catódicos.

Inhibidores catiónicos o inhibidores aniónicos serán absorbidos dependiendo si el material está cargado negativa o positivamente con respecto a la solución. La

---

---

razón principal por la que algunos compuestos orgánicos actúan como buenos inhibidores depende en la sinergia de la interacción electrónica específica de los grupos polares con la superficie del metal.

#### *1.5.3. Inhibidores de precipitación (inhibidores catódicos)*

Este tipo de inhibidores forman precipitados en la superficie del metal creando una película protectora. Los inhibidores catódicos interfieren con los procesos catódicos y por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye[15].

#### *1.5.4. Inhibidores fase vapor*

Son compuestos con baja presión de vapor (0.0002 a 0.4 mmHg). El proceso se lleva a cabo en un sistema cerrado donde el compuesto volatiliza y posteriormente el vapor se condensa sobre la superficie del metal proveyendo protección. Un ejemplo es la etilendiamina y la morfolina en donde estos compuestos son transportados con el flujo a los tubos de condensación; esto previene la corrosión de los tubos por la neutralización del ácido carbónico volviendo el medio alcalino. En adición otro caso de la industria donde podemos ver a estos inhibidores es en contenedores cerrados y empacados, en estos sólidos volátiles como nitrito, carbonato, sales de benzoato de dicitclohexilamina, ciclohexilamina, hexametileno, donde son usados como una protección temporal de las partes críticas de la máquina durante almacenamiento o transporte. El mecanismo de inhibición no es el mismo para todos los inhibidores de fase vapor. Nitrito y benzoato en asociación con oxígeno pasivan la superficie del metal. El carbonato por otro lado provee alcalinidad al medio y una porción de inhibidor de amina orgánica provee protección a través de adsorción.

En general los inhibidores de fase vapor son efectivos cuando se trata de prevenir la corrosión en el acero, sin embargo, se ha encontrado que en casos donde no se trabajó con materiales ferrosos resulta contraproducente debido a que acelera la corrosión de estos[15].

---

---

#### *1.5.5. Inhibición en solución ácida*

La inhibición en medio ácido se logra utilizando variedad de compuestos orgánicos como: alcoholes acetilénicos, sulfóxidos, sulfuros, aromáticos, alifáticos, compuestos heterocíclicos con contenido de Nitrógeno; y muchas otras familias de compuestos orgánicos simples y de productos de condensación formados por la reacción entre 2 diferentes especies como aminas y aldehídos. Cabe mencionar que en este tipo de inhibición el empleo de inhibidores orgánicos es incorrecto, pensando en una doble protección, ya que lo que puede suceder en realidad es una estimulación en la corrosión o que el Hidrógeno penetre en el metal. Esto también puede suceder en el caso de una elección incorrecta en el compuesto orgánico.

En temas pasados fue mencionado que los inhibidores deben tener un valor de concentración crítico, debajo de ese valor la inhibición cesa y la estimulación comienza. Por lo tanto, cuando los inhibidores orgánicos son utilizados es importante un constante monitoreo de la solución para asegurar que la concentración no baje de ese valor crítico[15].

#### *1.5.6. Inhibición medio alcalino*

Todos los metales cuyos hidróxidos son anfóteros y metales que son cubiertos con óxidos protectores son quebrados en presencia de un álcali y son susceptibles a sufrir un ataque cáustico. También son candidatos a un ataque localizado debido a picaduras o grietas. En este ámbito encontramos metales como aluminio, cobre, zinc y hierro en donde se usan como inhibidores sustancias orgánicas tales como taniones, gelatina y agares para protegerlos[15].

#### *1.5.7. Inhibición en soluciones cercanas al neutro*

Debido a las diferencias existentes en los mecanismos de los procesos de corrosión entre ácido y soluciones cercanas a neutras, los inhibidores utilizados en medio ácido llegan a tener una escasa inhibición o nula en el medio cercano a neutro. En el cual también difiere el proceso catódico llevado a cabo, de tal forma que el principal proceso es la evolución del hidrógeno. En la mayoría de las

soluciones neutras, el proceso de corrosión de los metales da como resultado escasos productos solubles, óxidos, sales e hidróxidos. Compuestos inorgánicos y orgánicos son utilizados como inhibidores en soluciones acuosas cercanas a neutrales, un ejemplo sería los agentes quelantes, como se muestra en la Tabla 1.

*Tabla 1. Inhibidores orgánicos usados en soluciones casi neutras[15].*

<b>Inhibidor</b>	<b>Tipo de metal protegido</b>
Compuestos orgánicos de fósforo, sales de aminometilfosfórico, ácido Hidroxietilidenedifosfórico	Ferroso
Aniones de borato o nitrocinamato (oxígeno disuelto en solución requerido)	Zinc, aleaciones de Zinc
Aniones de Acetato o bezoato	Aluminio
Compuestos heterocíclicos como benzotriazol y sus derivados, 2- mercaptobenzotiozol, 2- mercaptobencimidazol	Cobre, aleaciones a base de Cobre
<b>Agente quelante</b>	<b>Tipo de metal protegido</b>
Derivados de alquilatecol, derivados de sarcosina, aminas grasas carboximetiladas y ácidos mercaptocarboxílicos	Acero en sistemas de enfriamiento industriales
Compuestos azoicos, cupferron y ácido rubeánico	Aleaciones de Aluminio
Derivados azoicos y ésteres alquílicos de ácido tioglicólico	Zinc y soluciones galvanizadas
Oximas y derivados de quinolina	Cobre
Cresolftalexon y derivados de timolftalexon	Titanio en soluciones ácidas

Los inhibidores orgánicos pueden ser clasificados de acuerdo con su mecanismo de reacción:

- Formación y mantenimiento de películas protectoras por la adición de aniones inorgánicos.

- 
- 
- Inhibición oxidativa (cromatos y nitritos), provocando una auto-pasivación del material metálico. En este caso, se debe de mantener los niveles por encima de un nivel “seguro”; de lo contrario, un agente oxidante puede causar un ataque localizado o una severa corrosión.
  - Precipitación de carbonatos en las superficies metálicas formando películas protectoras. Ocurre en presencia del ion calcio y magnesio (usualmente en industrias de agua).
  - Modificación de la película protectora con la adición de los iones: Co, Zn, Fe o Ni.

#### 1.5.8. *Inhibición localizada*

Los IC usados capaces de prevenir corrosión en general tienen un limitado efecto en procesos de corrosión localizada. Generalmente una concentración alta de inhibidor es requerida para prevenir la corrosión localizada como es necesario para la corrosión en general. Staehle examinaba que la inhibición de un ataque localizado no depende de las estructuras metalúrgicas, él consideraba que el fenómeno se relacionaba con:

- Efectos geométricos (Como corrosión galvánica y corrosión en grietas).
- Localización simple del ataque (Como picaduras y descincificación).
- Efectos del movimiento relativo (Erosión y cavitación).

Se ha hecho un esfuerzo para la determinación de la inhibición para estos casos debido a que solamente el fallo en plantas químicas por causa de la corrosión constituye el 30 % y el 70 % restante forma parte de las picaduras, corrosión por erosión, corrosión por fatiga y corrosión bajo tensión[15].

### 1.6. **LÍQUIDOS IÓNICOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

Para ponerse en contexto con el tema se debe entender que un ion es aquella partícula cargada que se forma cuando un átomo o en su defecto un conjunto de átomos ganan o pierden electrones; en materia inorgánica, los metales son los que generalmente pierden electrones para así poder formar iones con carga positiva, a estos se les llamará cationes, un ejemplo muy básico para este término tomando

---

---

como referencia el catión  $\text{Na}^+$  que fue un Na neutro y que perdió un electrón al combinarse por ejemplo con un no metal; por el contrario los no metales ganan electrones para así formar iones con carga negativa, a estos se les llamará Aniones.

En los últimos años ha resonado el nombre de líquidos iónicos dentro de la industria química ya que debido al uso de otro tipo de inhibidores de corrosión ha llegado a tener un impacto negativo en el ambiente[17]. Como su nombre lo dice un líquido iónico está constituido por iones, básicamente son sales conformadas por un catión orgánico y el anión puede ser de tipo orgánico o inorgánico. A través de los líquidos iónicos se pretende inhibir la corrosión en los distintos materiales, ya que puede poseer, dependiendo la combinación, muchas propiedades que pueden alentar o inhibir este proceso. Sus puntos de fusión son realmente bajos, por lo mismo son líquidos a temperatura ambiente. Uno de los beneficios de estos líquidos es su facilidad de reciclaje, esto significa que se puede volver a utilizar, así también como su alta estabilidad térmica que rebasan en su gran mayoría los  $300^\circ\text{C}$ . Estos inhibidores corrosivos llamados líquidos iónicos se conocen como inhibidores “verdes” o “ecológicos”, son químicos no tóxicos y aceptados en su gran mayoría, causando daños mínimos o nulos.

En párrafos anteriores, se mencionaron algunas de las propiedades físico-químicas que hacen sobresalir a los líquidos iónicos como lo es su punto de fusión, que para cada uno de los compuestos o elementos representa la temperatura a la que puede existir en fase líquida, es realmente bajo para estos líquidos debido a que es casi similar al de la temperatura ambiente, aunque con los recientes estudios que se han publicado podemos encontrar líquidos iónicos con puntos de fusión verdaderamente pequeños[18]. Estos líquidos pueden ser sintetizados para obtener una elevada estabilidad térmica definiéndose como una capacidad para resistir un cambio de forma o de tamaño conforme incrementa la temperatura y elevada conductividad que es la capacidad de poder transmitir calor. Los líquidos iónicos poseen viscosidades muy elevadas a temperatura ambiente; su baja volatilidad hace posible llevar a cabo reacciones a la misma temperatura. Estas y muchas otras

---

---

propiedades que poseen hacen que su campo de aplicación se expanda. Algunos ejemplos son: química sintética, electroquímica, química analítica, industria farmacéutica, lubricantes, en la extracción y separación de metales pesados, así como muchos más. Se han diseñado diferentes Líquidos Iónicos como inhibidores de corrosión como: fosfonio, imidazolio, amonio, piridinio, entre otros, también cationes derivados y aniones como los carboxilatos y se incluyeron haluros y sulfonatos[17].

A pesar de que en la actualidad se posee un mayor conocimiento de los líquidos iónicos e inhibidores de corrosión, existen compuestos que no han sido estudiados. Se han llevado a cabo diversos estudios de los efectos ejercidos por los ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos para la disminución de la velocidad de corrosión utilizando aluminio en soluciones acidas y básicas. Con base a su eficiencia, se hace la sugerencia que para los ácidos carboxílicos la eficiencia depende principalmente del número y la posición del grupo carboxilo. Sobre el estudio de líquidos iónicos con presencia de cationes derivados de amonio se presenta un mayor interés hacia ellos debido a que el compuesto presenta propiedades sobresalientes con un inhibidor de corrosión. En el trabajo realizado por Olivares-Xometl y col. se ha confirmado que la tasa de corrosión del acero depende de la concentración del inhibidor, concluyendo que la estructura molecular es de suma importancia en la inhibición del proceso, tomando en cuenta también el ángulo de contacto para el desarrollo físico o de adsorción química[17].

## **1.7. POLÍMEROS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN.**

Dentro de la industria química el nombre polímeros es utilizado cotidianamente, puesto que estos son moléculas grandes que se encuentran constituidas por unidades químicas más pequeñas que son llamadas monómeros, y estos a su vez son compuestos de muy bajo peso molecular que pueden enlazarse desde cientos a miles de ellos resultando así una cadena muy extensa[19].

En temas anteriores se habló sobre la gran lucha que se tiene para inhibir la corrosión a través de revestimientos para los materiales, actualmente existen varias

---

---

alternativas para poder retardar el deterioro de éstos, como lo son los polímeros como inhibidores de corrosión ya que tiene una amplia aplicación para materiales no metálicos y químicamente estables[15]. La economía nacional tiene una gran pelea en contra de dicho suceso ya que se busca la mejor opción para economizar y no generar residuos tóxicos para el ambiente[10].

Investigaciones han indicado que algunos polímeros pueden usarse como inhibidores de corrosión esto debido principalmente a que, a través de sus grupos funcionales, forman complejos con iones y sobre superficies metálicas[20]. Estos complejos ocupan una extensa área de superficie y protegiendo los metales de agentes corrosivos presentes en la solución. La inhibición de la corrosión por diversos polímeros catiónicos, como el derivado de polietilenimina, el derivado de poliacrilamida, el derivado de polidicianodiamida, y polímeros aniónicos como el derivado de ácido polimaleico, derivado de ácido poliacrílico y ácido poliacrílico han sido investigados por Sekine y col [21]. Ellos descubrieron que los polímeros que tienen el grupo COOH son sistemas eficientes basados en polímeros que pueden funcionar como inhibidores de corrosión. Muller y col. estudiaron la inhibición de la corrosión del ácido poli-metacrílico y el copolímero de ácido estireno maleico sobre pigmentos de zinc en medio alcalino acuoso [22].

Del mismo modo, Abdel Rehim y col. [23] encontraron que los amino ácidos policarboxílicos, como el ácido dietilentriaminopentaacético, el ácido poliacrílico y el ácido poli-metacrílico, son buenos inhibidores de la corrosión metálica. Por su parte, Sedahmed y col. [24] investigaron el uso de una formulación con contenido de óxido de polietileno, poliacrilamida y carboximetilcelulosa (CMC) como inhibidores de corrosión para el hierro en medios ácidos y neutros utilizando métodos electroquímicos, y encontraron que esta formulación es un excelente inhibidor.

Khairou y Sayed [25] estudiaron la acción inhibidora de la poliacrilamida, el alcohol polivinílico (PVA), el poliacrilato de sodio, el poli (etilenglicol), la pectina y el CMC sobre la corrosión del Cadmio en una solución de HCl 0,5 M. Meena y col [26] investigaron el efecto sinérgico entre CMC y  $Zn^{2+}$  para la inhibición de la corrosión del acero al carbono en soluciones de NaCl y encontraron que la combinación

---

---

produce un fuerte potencial de inhibición. Al mismo tiempo, se han realizado estudios sobre el uso de algunas macromoléculas (polímeros naturales). Por ejemplo, Umoren y col [27, 28], estudiaron el potencial de la goma arábica como inhibidor de corrosión para el aluminio en medio alcalino.

La inhibición de la corrosión del aluminio por la goma arábica fue atribuida a la presencia de arabinogalactano, oligosacáridos, polisacáridos y glucoproteínas debido a que estos compuestos contienen átomos de oxígeno y nitrógeno que son los centros de adsorción[29]. El efecto inhibitor de la goma de exudado de “*Dacroydes edulis*” sobre la corrosión de las soluciones de HCl en aluminio se estudió utilizando métodos de pérdida de peso y termométricos de 30 °C a 60 °C. Los resultados arrojaron que la goma de exudado actuó como un inhibidor de la corrosión del aluminio en solución de HCl. La eficacia de inhibición aumenta con un aumento en la concentración de la goma de exudado, pero disminuye con el aumento de la temperatura[30].

Se ha demostrado que la goma guar es un inhibidor efectivo en la corrosión de algunos metales en ambientes ácidos agresivos según el estudio de Abdallah[31]. Los resultados obtenidos muestran que las sustancias naturales actúan como inhibidores de corrosión efectivos en los diferentes medios de prueba. Se encontró que la eficiencia de inhibición aumenta con el aumento en la concentración del material probado.

Cabe señalar que el potencial de los polímeros como inhibidores de corrosión dependen de la composición química de los polímeros, señalando lo anterior, destaca que la mayoría de los estudios realizados sobre polímeros se realizan sin referencia a sus propiedades químicas. Es bien sabido en el ámbito químico, que las reacciones superficiales se ven fuertemente afectadas por la presencia de moléculas extrañas[9]. Los procesos de corrosión, que son reacciones superficiales, pueden controlarse mediante compuestos conocidos como inhibidores que se absorben en la superficie metálica que reacciona[10].

---

---

El término adsorción se refiere a moléculas unidas directamente a la superficie, normalmente de una sola capa molecular de espesor y que no penetran en la mayor parte del metal. La técnica de adición de inhibidores al ambiente corrosivo que está en contacto con un material metálico es un método ampliamente utilizado para controlar la corrosión en diferentes ramas de la tecnología. Un inhibidor de corrosión puede actuar de varias maneras: puede restringir la velocidad del proceso anódico o el proceso catódico simplemente bloqueando los sitios activos en la superficie del metal[20]. Alternativamente, puede actuar aumentando el potencial de la superficie del metal para que el metal entre en la región de pasivación donde se forma una película de óxido natural. Otro modo de acción de algunos inhibidores es que el compuesto inhibidor contribuye a la formación de una capa delgada en la superficie que sofoca el proceso de corrosión, por ejemplo, para mitigar la corrosión del aluminio. La estrategia principal es aislar efectivamente el metal de los agentes corrosivos mediante el uso de inhibidores de corrosión, la eficacia de la inhibición depende de las características mecánicas, estructurales y químicas de las capas de adsorción formadas en condiciones particulares de uso[15]. Se ha encontrado que las sustancias inorgánicas como fosfatos, cromatos, dicromato y arseniatos son eficaces como inhibidores en la corrosión del metal, pero una gran desventaja es su toxicidad y, como tal, su uso se ha vuelto intolerante por su efecto adverso para la salud social a largo plazo[32].

Las actividades de investigación en los últimos tiempos están orientadas a encontrar inhibidores de corrosión alternativos para reemplazar los compuestos inorgánicos y orgánicos. Se ha demostrado que algunas sustancias naturales satisfacen fácilmente esta necesidad. Además de ser disponibles, baratos y ser una fuente renovable de materiales, las sustancias naturales son ecológicamente amigables y aceptables. Algunos autores han informado del uso exitoso de sustancias naturales para inhibir la corrosión de metales en ambientes ácidos y alcalinos[29].

---

---

Al elegir un inhibidor, se deben considerar varios factores, como el costo, la concentración, la seguridad para el medio ambiente y sus especies, así como su fácil obtención.

Los materiales poliméricos que poseen una estabilidad química prácticamente ilimitada, que excede incluso al platino, parecen ser plásticos obtenidos sobre la base de compuestos fluorocarbonados, que pueden usarse como materiales independientes, de revestimiento y como recubrimientos[33]. Los plásticos de politetrafluoroetileno o fluoroplasto-4 fabricados en Rusia no sufren destrucción bajo el efecto de casi todos los medios agresivos conocidos, incluidos oxidantes fuertes como ácido nítrico humeante, agua regia, a temperaturas de hasta 2500 °C. Fluoroplast-4 no carece de deficiencias específicas muy esenciales: su adhesión a metales y otros materiales es insignificante, lo que limita su utilización para el revestimiento de dispositivos[20].

Un número de polímeros que poseen alta resistencia al calor para preservar sus cualidades anticorrosivas y resistencia mecánica pertenecen a los llamados poliorganosiloxanos. Los recubrimientos de poliorganosiloxano son estables también al efecto del oxígeno, ozono, atmósfera húmeda, rayos UV, etc. y en combinación con varios rellenos (polvo de aluminio, titanio, boro, etc.) soportan hasta 500 °C - 550 °C y brevemente a 700 °C - 800 °C[34]. Los recubrimientos de poliorganosiloxano son adecuados para la protección contra la corrosión de tuberías de humo, bombas para bombear líquidos calientes, instalaciones de craqueo y otros equipos en condiciones de altas temperaturas y bajo la acción de medios agresivos. Se ha descubierto que esta reputación, así como la presencia de heteroátomos, por ejemplo, O, N y S, aumenta la alcalinidad y la densidad de electrones en polímeros y extractos de plantas, intensificando así su potencial de corrosión. El O, N y S son los centros activos para el proceso de adsorción en la superficie del metal. La eficacia de inhibición tiende a seguir la secuencia  $O < N < S < P$ [35].

---

---

## 1.8. MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS POLÍMEROS

Varios investigadores han presentado teorías para corroborar el modo de acción de estos inhibidores. Se sugirió que las sustancias orgánicas, que forman iones en soluciones ácidas, se absorben en los sitios catódicos de la superficie del metal e interfieren con la reacción catódica. Los datos existentes muestran que la mayoría de los inhibidores orgánicos se absorben en la superficie del metal al desplazar las moléculas de agua en la superficie y formar una barrera compacta[20]. La disponibilidad de electrones no unidos (par solitario) y  $p$  en moléculas inhibidoras facilita la transferencia de electrones desde el inhibidor al metal. Se puede formar un enlace covalente coordinado que implica la transferencia de electrones del inhibidor a la superficie metálica[36].

La fuerza del enlace de quimisorción depende de la densidad de electrones en el átomo donante del grupo funcional y de la polarización del grupo[15]. El rendimiento de un inhibidor orgánico se relaciona directamente con la estructura química y las propiedades fisicoquímicas de los grupos funcionales similares a los compuestos, la densidad de electrones en el átomo donante, el carácter orbital  $p$  y la estructura electrónica de la molécula. La inhibición podría resumirse así[20]:

1. Adsorción de las moléculas o sus iones en sitios anódicos o catódicos
2. Aumento de sobretensión catódica o anódica,
3. La formación de una película protectora de barrera.

Los materiales poliméricos son ecológicos, no tóxicos y relativamente menos costosos. La mayoría de los polímeros no son fácilmente biodegradables, lo que permite su almacenamiento y uso a largo plazo en la protección contra la corrosión de metales y aleaciones. Para proteger contra la corrosión en la mayoría de los metales, es necesario aplicar un recubrimiento con un espesor de 250 a 400  $\mu\text{m}$ [32].

La mayoría de los materiales poliméricos tienen baja resistencia mecánica, por lo que su uso es limitado, aunque la lámina de vinilo tiene una alta resistencia mecánica y puede soportar una temperatura de aproximadamente 100 ° C durante un tiempo. Una razón clara por la que su necesidad es alta en los últimos tiempos

es que puede usarse para hacer columnas y bombas de faolita, así como para revestir tuberías de metal[33].

Existen materiales poliméricos vegetales como inhibidores para prevenir la corrosión de metales, tal es el caso de gomas de plantas. Sin embargo, su uso puede provocar su destrucción a largo plazo, desencadenando un desequilibrio en su ecosistema. Por lo anterior, se deben buscar alternativas para evitar la corrosión en metales, sin perjudicar el medio ambiente[37].

Los recubrimientos aplicados directamente a metales normalmente usan pigmentos inhibidores de corrosión convencionales como zinc, aluminio, óxido de zinc (ZnO), ZnO modificado y gel de sílice amorfa con intercambio de iones de calcio. El uso de pigmentos inhibidores de corrosión tiene varias desventajas. Algunos pigmentos contienen metales que son tóxicos. Varios, incluido el zinc metálico, tienen altas densidades y sedimentan. Además, algunos pigmentos pueden reaccionar con las resinas en el recubrimiento[38].

La pigmentación adicional también requiere agentes humectantes adicionales que pueden afectar la resistencia a la corrosión. En la Tabla 2 se muestra una lista de varios materiales poliméricos que se han utilizado como inhibidores de corrosión[20].

*Tabla 2. Materiales poliméricos utilizados como inhibidores de corrosión.*

<b>Número</b>	<b>Metal/ Aleación</b>	<b>Inhibidor</b>	<b>Ref.</b>
1	Acero suave	Goma de exudado de Acacia seyal	[39]
2	Acero suave	ATUCS	[40]
3	Aluminio	Ácido polibutadieno	[41]
4	Acero suave	Goma de Anogeissus leiocarpus	[42]
5	Acero al carbón	Goma de Guar	[43]

<b>Número</b>	<b>Metal/ Aleación</b>	<b>Inhibidor</b>	<b>Ref.</b>
6	Acero	Fluoroplasto-3M	[34]
7	Acero al carbón	Recubrimientos de poliorganosiloxano	[34]
	Acero al carbón	Polímeros o proteínas de aminoácidos: alanina, glicina y leucina	[32]
9	Aluminio	Poliaminoácidos: ácido aspártico	[23]
10	Acero al carbón	Terpolímero (ácido acrílico / acrilonitrilo)	[44]
11	Aluminio y Zinc	Sacáridos: manosa y fructosa	[37]
12	Acero suave	PEG	[45]
13	Acero inoxidable y al carbón	PVA	[36]
14	Corrosión de cobre	Extractos de Medicago sativa, Withania somnifera, Atropa belladonna and Medicago, polymorpha	[46]
15	Acero inoxidable	M. poliformo Roxb	[47]
16	Acero al carbón	Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y polivinilpirrolidona (PVP)	[31]
17	Aluminio	Hidroxietilcelulosa	[48]
18	Acero suave	Hidroxilcelulosa	[49]
19	Acero inoxidable	Polímeros de polivinilpirrolidona	[50]
20	Acero	Nairit líquido (caucho de cloropreno)	[34]
21	Aleación de aluminio	Polianilina	[51]

<b>Número</b>	<b>Metal/ Aleación</b>	<b>Inhibidor</b>	<b>Ref.</b>
22	Hormigón metálico	Resina epoxica	[34]
23	Aluminio	Goma Arábica	[52]
24	Acero suave	Polietilenos clorosulfonados: hypalones	[34]
25	Aluminio	Goma de exudado de <i>Pachylobus edulis</i>	[30]
26	Aluminio	Ácido poliacrílico	[41]
27	placa de acero	Copolímeros fosfonados con fluoruro de polivinilideno	[53]
28	Zinc	Copos de mica recubiertos de polipirrol (PPy)	[22]
29	Acero suave	Polianilina	[54]
30	Acero bajo al carbón	2, 6 ion, 2, 10 ion, cloruro de polivinilbenciltrimetilamonio y látex	[33]
31	Acero suave	Complejo polímero-polímero de polimetacrílico, ácido y poliacrilamida	[19]
32	Acero bajo al carbón	PVP y polietilenimina (PEI)	[55]
33	Acero suave	Polietilenglicol metil éter	[56]
34	ánodo de Aluminio	Cloruro de polivinilbencil trimetilamonio y cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA)	[57]
35	Hierro (Fe)	N-vinil-2-pirrolidona y PVP	[58]
36	Fe	Poli (ácido p-aminobenzoico)	[59]
37	Fe	Poli (difenilamina)	[60]
38	Fe	Poli (4-vinilpiridina-poli (3-óxido de etileno) tosilo)	[61]
39	Fe	Poli (aminoquinona)	[62]

Específicamente para este estudio, los llamados poli(líquidos iónicos), también conocidos como líquidos iónicos polimerizados, han mostrados ventajas como inhibidores de corrosión ante otras macromoléculas. Los poli(líquidos iónicos)

---

---

se refieren a una rama de poli electrolitos los cuales contienen un líquido iónico en cada monómero repitiéndose, conectado a través de un esqueleto polimérico a una arquitectura macromolecular. Los poli(líquidos iónicos) han comenzado a utilizarse como inhibidores de corrosión, debido a su alta estabilidad y su buena relación eficiencia-costo.

A través de sus grupos funcionales, forman complejos con los iones metálicos y en la superficie metálica, estas macromoléculas ocupan un área grande de la superficie metálica, protegiendo de esta manera al metal de los agentes corrosivos presentes en la solución[63]. A pesar de sus sobresalientes propiedades para inhibir la corrosión metálica en diferentes medios corrosivos, existen pocos estudios relacionados con esta clase de polímeros, a continuación se mencionan las aportaciones más relevantes de algunos trabajos respecto a esta clase de macromoléculas.

En el año del 2008 Ren et al., realizaron un estudio en HCl a 10 % a 25 y 80 °C, observando que la eficiencia del poli(líquidos iónicos) es directamente proporcional con la concentración del mismo e inversamente proporcional con el aumento de la temperatura, esto se observa en las eficiencias máximas, donde a ambas temperaturas se presentan eficiencias por encima del 95% a 1000 a 25 °C, mientras que a 80°C se obtuvo la máxima eficiencia a 5000 ppm [64].

Por otra parte, Kamali et al., sintetizaron un polímero derivado de imidazolio, llamado poli (bromuro de 3-butyl-1-vinilimidazolio) y lo evaluaron como IC en HCl 1 M, utilizando las técnicas de EIS, curvas de Tafel y SEM. Reportaron una *EI* máxima por encima de 96% a 400 ppm, siendo un inhibidor de tipo mixto con tendencia catódica, además se observó que el grado de corrosión del acero disminuyó con el aumento de la concentración del poli(líquidos iónicos), finalmente la adsorción del poli(líquidos iónicos) en la superficie metálica siguió el modelo de isoterma de Frumkin, predominando la fisorción [65].

Finalmente, Arellanes et al., realizaron la síntesis de tres poli(líquidos iónicos) a base de imidazolio con diferente longitud de cadena alquílica. Los compuestos

---

---

fueron evaluados utilizando las técnicas de pérdida de peso, mediciones de resistencia a la polarización y emisión óptica de plasma acoplado inductivamente en diferentes soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1-1 M). Los resultados revelaron que la eficiencia depende de la longitud de la cadena alquílica siendo esta relación directamente proporcional; además, la concentración de ácido de las soluciones tuvo un efecto notorio en el comportamiento anticorrosivo de los poli(líquidos iónicos): a la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M se obtuvieron las mejores eficiencias. Además, los poli(líquidos iónicos) protegen la superficie metálica por un proceso de fisisorción, conclusión determinada por el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir [66].

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

### 2.1 PREPARACIÓN DE TESTIGOS DEL ACERO API 5L X56

El sustrato metálico empleado para la evaluación de la corrosión fue acero al carbono grado API 5L X56 proveniente de un ducto que transportó hidrocarburos, cuya composición se presenta en la Tabla 3.

*Tabla 3 Composición química del acero API 5L X56*

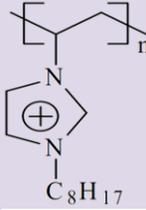
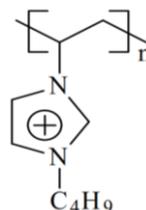
Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
<b>Conc. (% peso)</b>	0.21	1.20	0.047	0.028	0.039	0.017	0.012	0.0004	0.017	98.42

La preparación del electrodo de trabajo para las pruebas electroquímicas se realizó con muestras cilíndricas de acero API 5L X56 de 5 mm de diámetro y 10 mm de longitud. A las muestras metálicas se les colocó un alambre de cobre, como pieza de contacto, posteriormente se embebieron en resina epóxica para dejar un área superficial de trabajo de 0.1963 cm<sup>2</sup>. El proceso de preparación del electrodo de trabajo fue el siguiente: primero se desbastó la superficie de la probeta con papel de SiC grado 400 y 600, posteriormente se lavó con agua destilada y etanol de acuerdo a la norma ASTM G 01-03[67]. Este procedimiento se realizó antes de cada prueba electroquímica.

### 2.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

En este trabajo se evaluaron dos líquidos iónicos polimerizados derivados de imidazolina como inhibidores de corrosión del acero API 5L X56, cuya estructura química se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Poli(líquidos iónicos) evaluados como inhibidores de corrosión.

Acrónimo	Nombre químico	Catión	Anión	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )
PLI1	Poli(hexafluorofosfato de 1- vinyl-3octilimidazolio)		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	51400
PLI2	Poli(hexafluorofosfato de 1- vinyl-3butilimidazolio)		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	32300

El medio corrosivo empleado fue salmuera tipo NACE-**ID182** con un pH de 4.2, el cual simula las condiciones de un medio ácido-amargo [68]. La solución fue preparada con reactivos grado analítico y agua destilada. La composición química del medio se muestra en la Tabla 5. Para evaluar el efecto de la concentración de los Poli(LI)s se realizaron diferentes disoluciones de IC en el medio corrosivo: 25, 50, 75 y 100 ppm.

Tabla 5. Composición química de la solución NACE-ID182

Reactivo	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S 9H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
Composición (% peso)	48.1	1.525	0.93	1.765	0.002	0.85

### 2.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

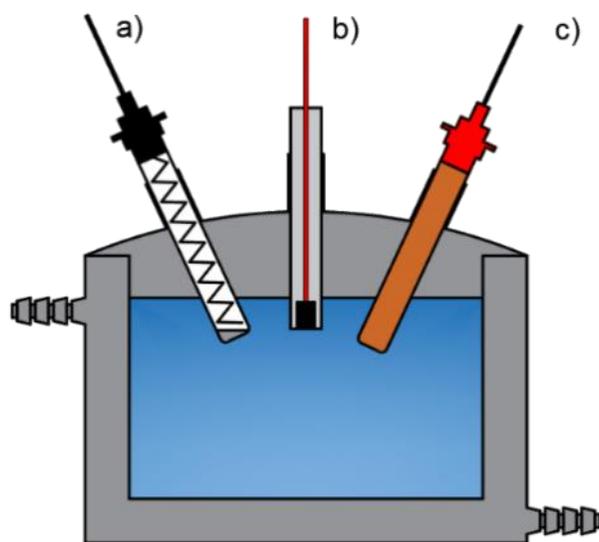
Se utilizó una celda de vidrio electroquímica de tres electrodos con capacidad de 100 mL, las características de los electrodos utilizados se presentan en la Tabla 6. Las pruebas electroquímicas realizadas en este trabajo fueron la Resistencia a la polarización (Rp) y Curvas Tafel. Antes de cada prueba se determinó el potencial a circuito abierto (OCP), el cual se define como el potencial de un material frente a la acción de un electrolito sin la imposición de una corriente externa. El OCP se determinó para cada experimento tras someter la muestra metálica por 20 minutos

en las soluciones de prueba. Para evaluar la velocidad de corrosión por el método de  $R_p$ , se llevó a cabo un barrido de potencial de -20 a +20 mV respecto al OCP a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s. Las curvas de Tafel se obtuvieron en un intervalo de Potencial de -250 mV a 250 mV respecto al  $E_{OCP}$ , a una velocidad de barrido de 0.1660 mV/s. La

Figura 1 muestra el arreglo experimental de las pruebas electroquímicas. Todos los experimentos se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de las pruebas.

*Tabla 6. Características de los electrodos para las pruebas electroquímicas.*

Abreviatura	Electrodos	Características	Medidas
ET	Electrodo Trabajo	Probeta cilíndrica de acero API 5L X56	$\Phi = 5 \text{ mm}$ $L = 10 \text{ mm}$ $A_{sup} = 0.1963 \text{ cm}^2$
ER	Electrodo de Referencia	Electrodo de Calomel Saturado, colocado en un Capilar de Luggin	ECS, $E^\circ = 0.2415 \text{ V [69]}$
CE	Contraelectrodo	Barra de Grafito	$\Phi = 6 \text{ mm}$ $L = 70 \text{ mm}$



*Figura 1. Esquema del arreglo experimental de las pruebas electroquímicas:*

*a) CE, b) ET y c) ER.*

---

---

## 2.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

El efecto inhibitorio de los Poli(LI)s en la morfología superficial del acero API 5L X56, se analizó por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) acoplado a un análisis químico cualitativo por la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS). Las pruebas de SEM/EDS se realizaron en muestras de acero API 5L X56 con acabado espejo, con las siguientes dimensiones: 1×1×1 cm<sup>3</sup>. Los análisis se realizaron después de someter a inmersión por 12 y 24 horas los testigos metálicos en solución corrosiva en ausencia y presencia de 100 ppm de los IC evaluados.

Los parámetros de operación utilizados por MEB fueron una señal de electrones secundarios, a un potencial de 20 kV, una corriente de saturación del filamento de 220 μA, con una distancia de trabajo de 39 mm y 2000x. El equipo utilizado fue JEOL JMS 6300 Japan Electron Optics Ltd. Tokio. El análisis EDS se realizó para identificar los elementos presentes sobre la superficie del electrodo.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades de inhibición a la corrosión de los PLI evaluados, se determinó con el análisis de los parámetros electroquímicos, a partir de las técnicas electroquímicas de  $R_p$  y curvas Tafel. El proceso de adsorción se determinó teóricamente por medio de isothermas de adsorción. Adicionalmente, el análisis morfológico de los especímenes de acero API 5L X56 en ausencia y presencia de los PLI en el medio corrosivo se determinó por SEM/EDS.

### 3.1. PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La técnica de resistencia a la polarización es ampliamente utilizada para la evaluación de inhibidores de corrosión, debido a que estima la tasa de corrosión instantánea en diversas condiciones del proceso empleando la corriente de corrosión, la cual, de acuerdo con la ecuación de Stern-Geary [14], es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización, en donde estos valores se normalizan directamente en las velocidades de corrosión[70].

La Figura 2 muestra la variación de la densidad de corriente en función del potencial en ausencia y presencia de los PLIs. Se observa que la adición de los PLIs empleados modifica la respuesta de sobrepotencial aplicado ( $\eta$ ) - densidad de corriente ( $i$ ), es decir, el incremento de la concentración de los PLIs en el medio corrosivo disminuye la pendiente de las curvas de  $R_p$ . Se ha reportado [10], que este comportamiento es un indicativo de la presencia de inhibidores de corrosión en la interfase metálica, que reducen la velocidad con la que iones metálicos del electrodo pasan a la solución. Por lo anterior es posible deducir que ambos PLIs retardan las reacciones de oxido-reducción del proceso de corrosión metálica.

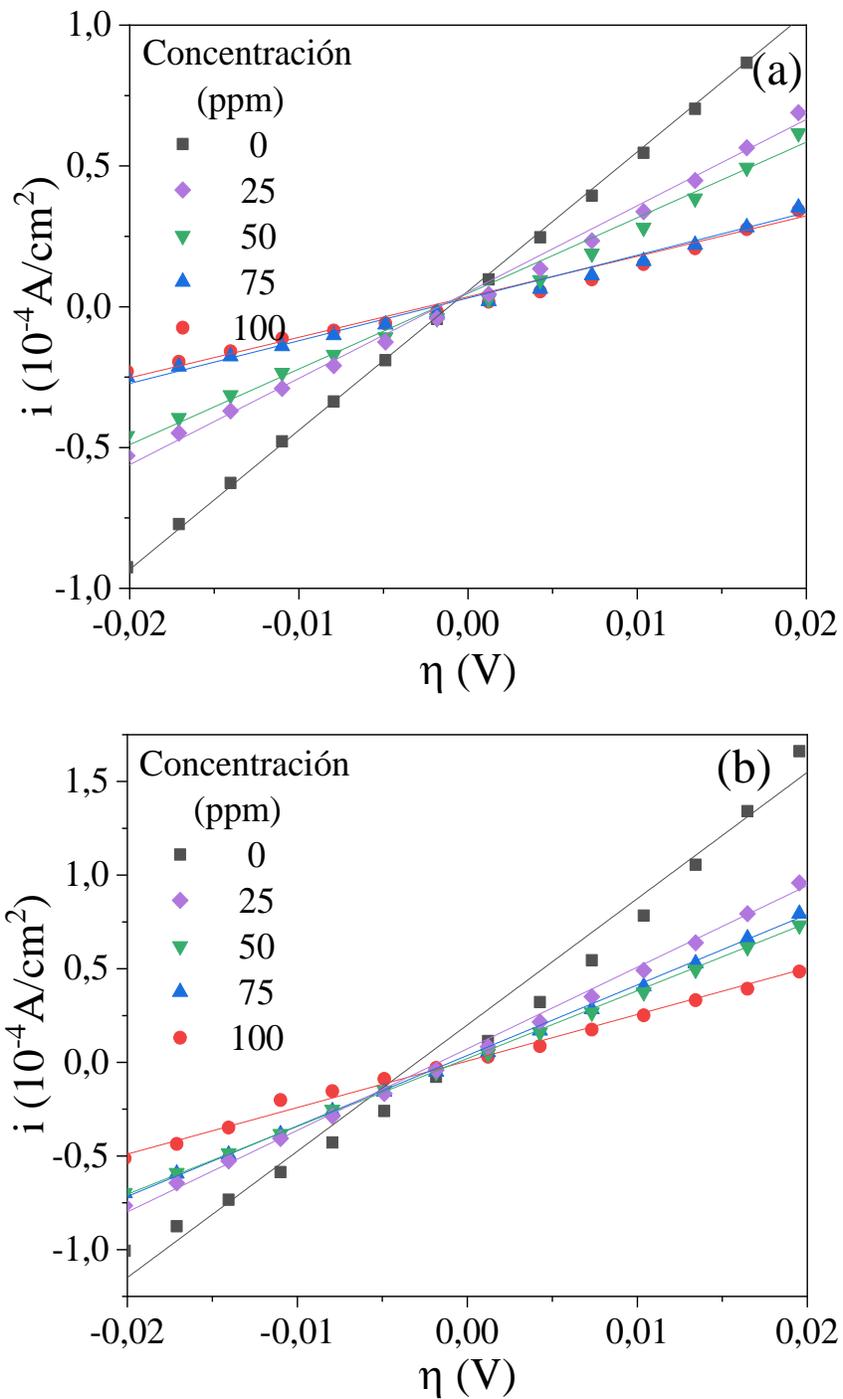


Figura 2. Graficas de densidad de corriente contra sobrepotencial del acero en medio corrosivo en presencia de a) PLI1 y b) PLI2.

A partir de los resultados del comportamiento de la Figura 2 se determinaron los valores  $R_p$  de acuerdo con la Ecuación 4, cuyos valores se muestran en la Figura 3 y la Tabla 7:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta i_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad (4)$$

donde,  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión,  $\Delta E/\Delta i$  es la pendiente de la curva de potencial – densidad de corriente y  $B$  es la constante de resistencia a la polarización empírica.

De la Figura 3, se observa que la resistencia a la polarización se incrementa con la concentración del inhibidor, valores relativamente altos de  $R_p$  indican que ocurre un proceso de inhibición a la corrosión en la superficie metálica, debido a la disminución de sitios activo sobre el metal por la adsorción de los IC[18]. Estos resultados indican que los PLIs empleados en este estudio funcionan como inhibidores de corrosión del acero API 5L X56 para medio ácido amargo.

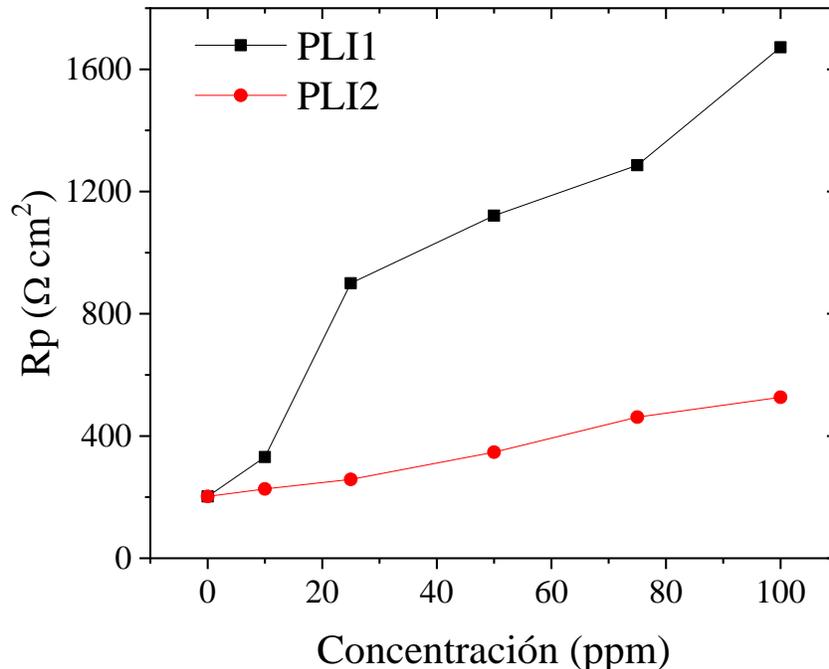


Figura 3. Valores de  $R_p$  en función de la concentración de los PLIs como IC del acero API 5L X56 en medio ácido amargo.

Por otra parte, en la Tabla 7 se muestran los valores de eficiencia de inhibición a la corrosión ( $EI_{rp}$ ) calculados con la siguiente Ecuación:

$$EI_{rp} = \frac{Rp^i - Rp^0}{Rp^i} \times 100 \quad (5)$$

donde,  $Rp^i$  y  $Rp^0$  es la resistencia a la polarización en presencia y ausencia de IC, respectivamente. Los valores más altos de  $EI_{rp}$  se presentan para el PLI1 con valores de 39 a 88 % a las diferentes concentraciones de IC, indicando que el PLI1 inhibe más eficientemente la corrosión del acero API 5L X56 en el medio corrosivo.

*Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos de  $Rp$  del acero API 5L X56 en medio ácido amargo con diferentes concentraciones de PLIs.*

IC	Concentración (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$Rp$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$EI_{rp}$ (%)
-	0	693 ± 2	202 ± 6	-
PLI1	10	678 ± 4	331 ± 8	39
	25	661 ± 5	900 ± 14	78
	50	661 ± 2	1121 ± 9	82
	75	638 ± 7	1286 ± 17	84
	100	623 ± 1	1672 ± 13	88
PLI2	10	696 ± 3	227 ± 5	11
	25	696 ± 5	258 ± 3	22
	50	695 ± 6	347 ± 14	42
	75	667 ± 6	462 ± 12	56
	100	668 ± 3	527 ± 10	62

### 3.2. CURVAS TAFEL

La técnica de polarización potenciodinámica por curvas Tafel es una técnica para estudiar las características electroquímicas de una interfaz metal/solución mediante la relación entre la corriente de polarización aplicada externamente y los potenciales. Esta técnica permite la determinación de pendientes de Tafel y tasas

---

---

de corrosión, y es empleada en el estudio de la corrosión localizada y características de repasivación. Además, proporciona información sobre la formación y efectividad de una película inhibidora de la corrosión determinando el potencial en el que comienza la disolución del metal.

La Figura 4 y 5 muestran la influencia de la concentración de los PLIs respecto a la respuesta voltamperométrica del acero API 5L X56 en medio ácido amargo con diferentes concentraciones de PLI1 y PLI2, respectivamente. Se observa en ambas graficas Tafel que el incremento de la concentración de los PLIs disminuye la respuesta de densidad de corriente de corrosión tanto de las ramas catódicas como anódicas. La relación de la densidad de corriente de corrosión con la velocidad de corrosión de un metal es directamente proporcional, por lo tanto, estos resultados sugieren que el incremento de la concentración de los PLIs disminuye la velocidad de corrosión del acero API 5L X56. Por otra parte, se muestra que los valores de potencial de corrosión en presencia de los PLIs varían respecto al sistema de referencia (blanco), indicando que los PLIs interactúan con la superficie metálica y modifican la respuesta de potencial de la doble capa eléctrica, por lo tanto, el mecanismo de acción de estos compuestos es por un proceso de adsorción sobre la superficie metálica.

La Tabla 8 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos por extrapolación lineal de las pendientes Tafel, tales como densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), pendiente anódica Tafel ( $\beta_a$ ) y pendiente catódica Tafel ( $\beta_c$ ) y eficiencia de inhibición a la corrosión ( $EI_{tafel}$ ). El método de análisis de estos parámetros se basa en la norma ASTM G59 y emplea la ecuación de Stern-Geary [71]. La  $EI_{tafel}$  se determinó a partir de los valores de  $i_{corr}$  con la siguiente ecuación:

$$EI_{tafel} = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (6)$$

donde,  $i_{corr}^0$  e  $i_{corr}^i$  es la densidad de corriente de corrosión en ausencia y en presencia de IC. De la Tabla 8 se observa que la adición de los PLIs en el medio corrosivo produce un desplazamiento del  $E_{corr}$  hacia valores más nobles, este

comportamiento es más notorio para el PLI1. El  $E_{corr}$  es el potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a anódica, es decir, es igual al  $E_{OCP}$ .

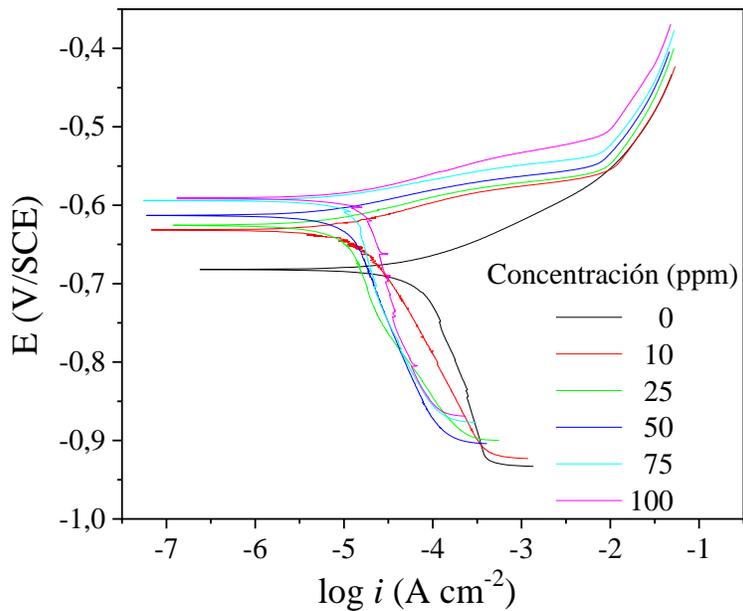


Figura 4. Curvas de polarización Tafel del acero API 5L X56 en medio ácido amargo en presencia de diferentes concentraciones de PLI1.

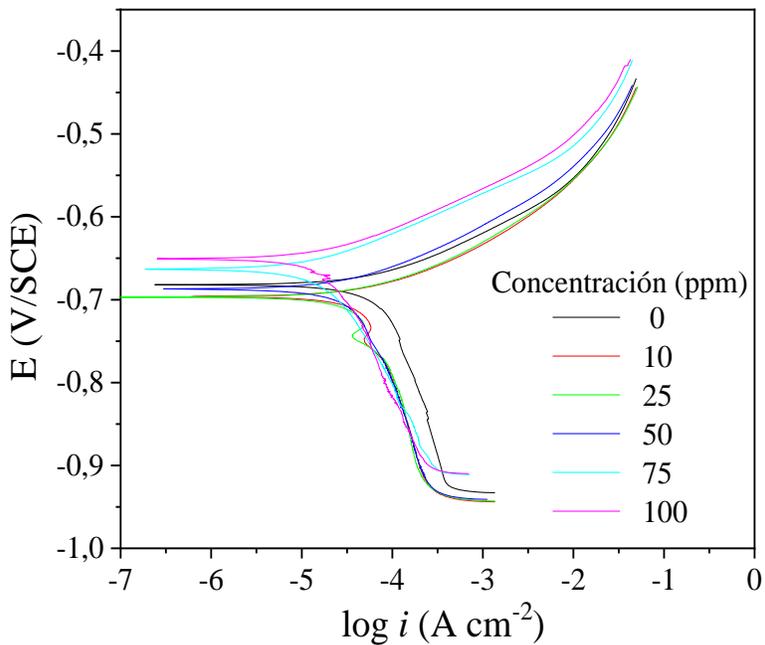


Figura 5. Curvas de polarización Tafel del acero API 5L X56 en medio ácido amargo en presencia de diferentes concentraciones de PLI2.

Además, los valores de  $i_{corr}$  disminuyen con el incremento de la concentración de PLIs. Los valores de  $i_{corr}$  disminuyen de 58.5 a 4.9 y de 58.5 a 19.9  $\mu\text{A cm}^{-2}$  con la concentración más alta de PLI1 y PLI2, respectivamente, indicando que la velocidad de corrosión en presencia de IC se reduce.

La Tabla 8 muestra que la eficiencia de inhibición de los PLIs incrementa proporcionalmente con su concentración. Las máximas eficiencias de inhibición se obtuvieron a la concentración de 100 ppm para ambos polímeros. Los valores máximos de EI fueron de 92 % para el PLI1 y 66 % para el PLI2 a 100 ppm. Con el incremento de la concentración de PLIs, incrementa el número de macromoléculas del inhibidor sobre la superficie, las cuales actúan sobre la misma como una barrera protectora que disminuye la adsorción de iones agresivos sobre el acero API, y de esta manera los procesos de reducción y oxidación se retardan. El PLI1 fue el compuesto más eficiente para inhibir la corrosión de acero, probablemente debido a su peso molecular promedio ( $60,5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) lo cual favorece un arreglo de la película polimérica más denso y eficiente sobre la superficie metálica.

*Tabla 8. Parámetros electroquímicos por curvas Tafel del acero API 5L X56 en medio ácido amargo a diferentes concentraciones de PLIs.*

IC	Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$\Delta E_{corr}$ (mV/SCE)	$\beta_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$EI_{Tafel}$ (%)
	0	699		$135 \pm 7$	$325 \pm 8$	$58.5 \pm 5$	
PLI1	10	634	65	$200 \pm 2$	$215 \pm 3$	$18.6 \pm 2$	68
	25	594	105	$199 \pm 13$	$332 \pm 10$	$13.6 \pm 3$	77
	50	616	83	$213 \pm 5$	$261 \pm 1$	$9.8 \pm 1$	83
	75	598	101	$230 \pm 4$	$244 \pm 6$	$7.8 \pm 2$	87
	100	629	70	$224 \pm 5$	$164 \pm 1$	$4.9 \pm 1$	92
PLI2	10	699	0	$132 \pm 10$	$265 \pm 12$	$39.8 \pm 3$	32
	25	700	-1	$126 \pm 11$	$284 \pm 7$	$43.7 \pm 1$	25
	50	689	10	$118 \pm 8$	$284 \pm 9$	$40.0 \pm 2$	32
	75	665	34	$108 \pm 11$	$209 \pm 5$	$21.7 \pm 3$	63
	100	653	46	$110 \pm 8$	$231 \pm 7$	$19.9 \pm 3$	66

Para determinar el tipo de inhibición a la corrosión que produce el PLI, se calcularon los valores del desplazamiento del potencial de corrosión ( $\Delta E_{corr}$ ) en presencia de inhibidor.

$$\Delta E_{corr} = E_{corr}^i - E_{corr}^0 \quad (7)$$

donde  $E_{corr}^i$  y  $E_{corr}^0$  es el potencial de corrosión de la muestra expuesta al medio corrosivo con y sin inhibidor, respectivamente. La Figura 66 presenta los valores de  $\Delta E_{corr}$  como función de la concentración de los PLIs. De acuerdo con algunas investigaciones [3, 30], los IC se comportan como catódicos o anódicos si su adición en un medio agresivo produce un desplazamiento de  $E_{corr}$  mayor a  $\pm 85$  mV respecto al OCP [8]. Los desplazamientos del  $E_{corr}$  en presencia de ambos PLIs se encuentran por debajo del valor de referencia, indicando que estos polímeros actúan como IC de tipo mixto, es decir, su adición reduce la oxidación anódica del acero API 5L X56 y retarda las reacciones de reducción del hidrógeno.

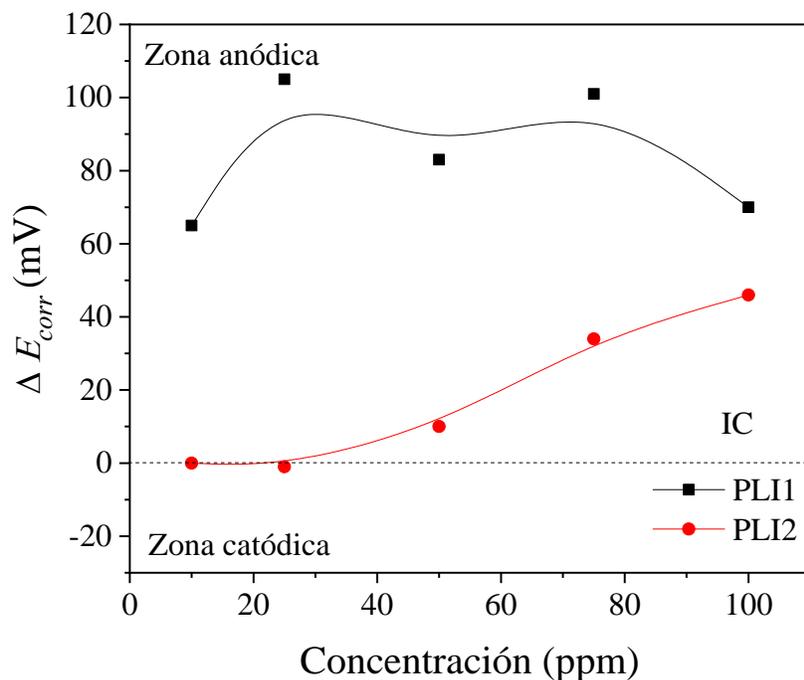


Figura 6. Comportamiento del  $\Delta E_{corr}$  en función de la concentración de los PLIs como IC del acero en medio amargo obtenido por polarización potenciodinámica.

---

---

### 3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción de moléculas de IC sobre una superficie metálica puede conocerse a partir del ajuste de datos experimentales con isothermas de adsorción, para ello se emplean valores de fracción de superficie cubierta ( $\theta$ ) por ICs. La determinación de  $\theta$  se realizó empleando los resultados de las pruebas electroquímicas de R<sub>p</sub> mediante la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{EI_{rp}}{100} \quad (8)$$

La Figura 7 muestra el ajuste de los datos experimentales de las pruebas en presencia de PLI1 al modelo de adsorción de Langmuir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (9)$$

donde  $C$  es la concentración del inhibidor y  $K_{ads}$  es la constante de equilibrio de adsorción.

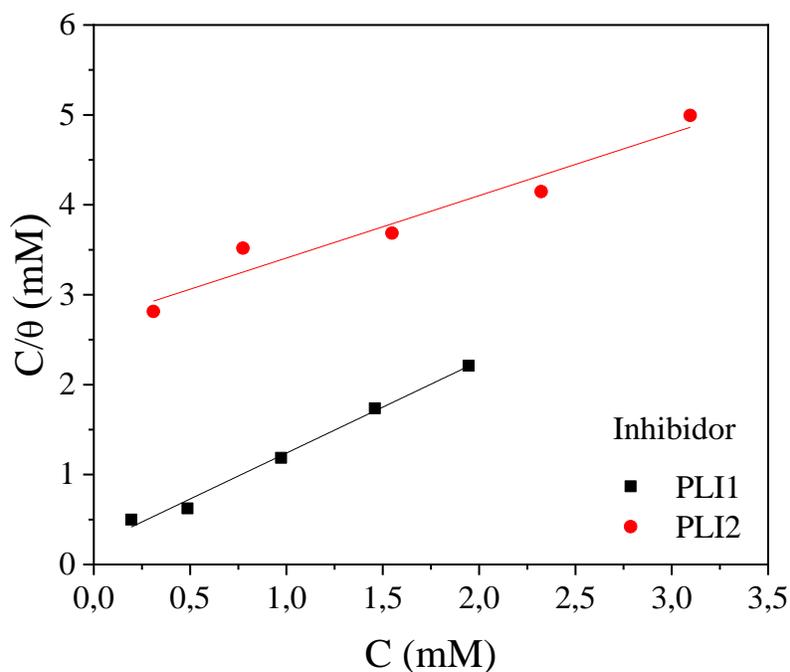


Figura 7. Isotherma de adsorción de Langmuir para los PLIs en un medio ácido amargo.

---

---

Los valores de coeficiente de correlación y pendiente cercanos a 1 indican un buen ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir. Las isothermas de adsorción fueron utilizadas para calcular energía libre de adsorción estándar ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ):

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 * K_{ads}) \quad (10)$$

donde,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta del medio agresivo y 55.5 representa la concentración de agua expresada en mol. Los valores calculados de  $K_{ads}$  fueron de 4.58 mmol<sup>-1</sup> para PLI1 y 0.36 mmol<sup>-1</sup> para PLI2. Es decir, el PLI1 presentó valores  $K_{ads}$  mayores, indicando que este IC se adsorbe más fácilmente sobre la superficie de acero en comparación con el PLI2. Esto se puede explicar de la siguiente manera: los monómeros de los PLIs adsorbidos en la superficie metálica, pueden presentar interacciones hidrofóbicas entre ellos, a través de los radicales alquil del anillo imidazol; estas, se ocasionan por efectos termodinámicos, para minimizar la cantidad de moléculas de agua que interactúan con las estructuras hidrofóbicas. De esta manera, un radical alquil de mayor longitud (docecil) puede crear interacciones hidrofóbicas más fuertes, y con ello, la cantidad de iones agresivos que interactúa con el metal es menor, produciendo un mayor bloqueo de sitios activos en la superficie metálica.

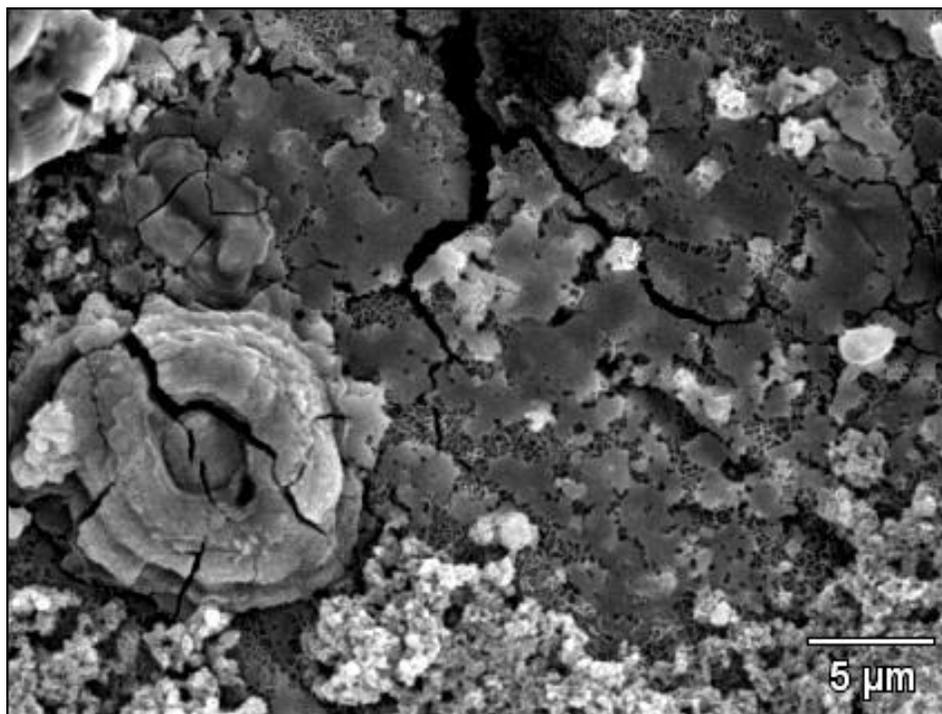
Los valores obtenidos de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  fueron -30.3 y 24.19 kJ mol<sup>-1</sup> para PLI1 y PLI2, respectivamente. Los valores negativos de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indican que el proceso de adsorción de las macromoléculas sobre acero API ocurre de manera espontánea. Además, se ha reportado que valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  mayor a -20 kJ mol<sup>-1</sup> representan un proceso de adsorción física, mientras que valores menores a -40 kJ mol<sup>-1</sup> indican un proceso de adsorción química[8]. De acuerdo a esto, los PLIs se adsorben debido a un proceso de adsorción de tipo físico, es decir, el proceso de adsorción que tiene lugar en la interfase metal-solución se debe principalmente a fuerzas de atracción electrostáticas, entre las cargas iónicas de los poli(líquidos iónicos) y la carga eléctrica del metal en la interface metal-solución.

---

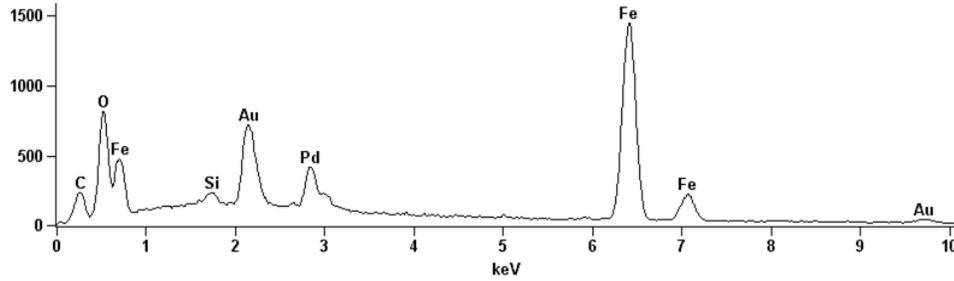
---

### 3.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO

Con la finalidad de observar los cambios morfológicos que presenta el acero en ausencia y presencia de los PLIs, se realizó la aplicación de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*) acoplada con Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (*EDS*) de la superficie metálica expuesta al medio corrosivo en presencia de los PLIs. Las Figuras 8 y 9 muestran la micrografía MEB y el análisis cuantitativo EDS de la superficie del acero API 5L X56 después de someterse a inmersión por 24 horas en medio ácido amargo, respectivamente. La superficie de acero presenta un severo daño ocasionado por el medio agresivo, manifestado como agrietamiento y una gran cantidad de productos de corrosión depositados sobre la superficie metálica. El análisis EDS indica que la señal de mayor intensidad corresponde al hierro, al ser el componente principal de la pieza metálica. Además, la presencia de oxígeno en gran proporción sobre la superficie metálica sugiere la formación de óxidos de hierro u oxihidróxidos de hierro.

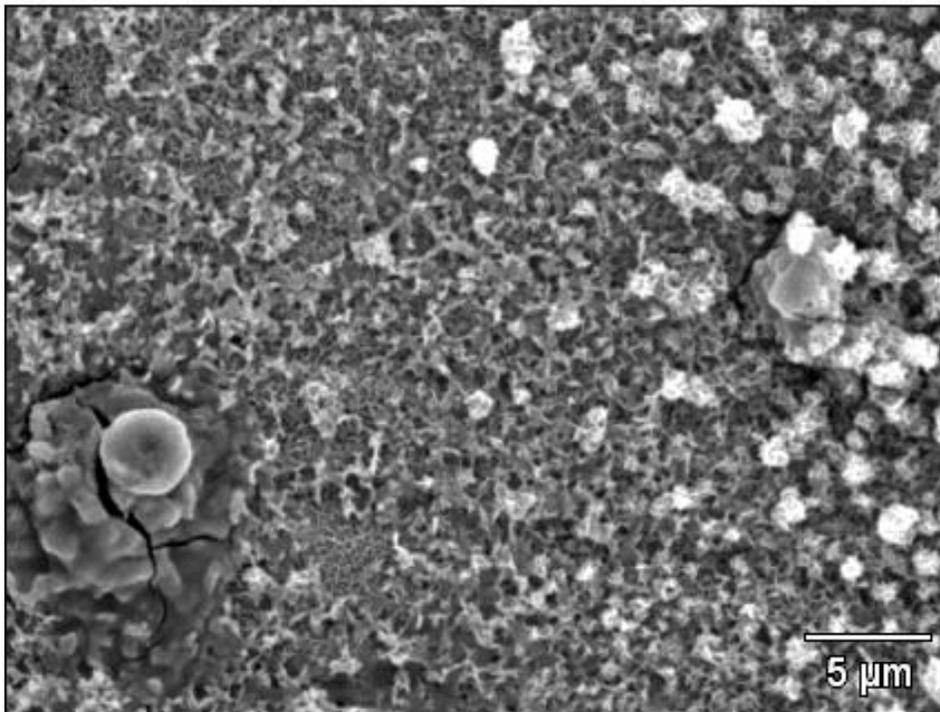


*Figura 8. Microfotografía MEB de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo.*



*Figura 9. Análisis EDS de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo.*

Las Figuras 10 y 11 muestran la microfografía MEB y el análisis cuantitativo EDS de la superficie del acero API 5L X56 después de someterse a inmersión por 24 horas en el medio agresivo y 100 ppm de PLI1, respectivamente. La superficie metálica presenta menor cantidad de agrietamientos y los productos de corrosión disminuyen en comparación con la muestra sin IC. Por otra parte, se observa una morfología rugosa en el centro de la microfografía que forma una especie de red sobre la superficie.

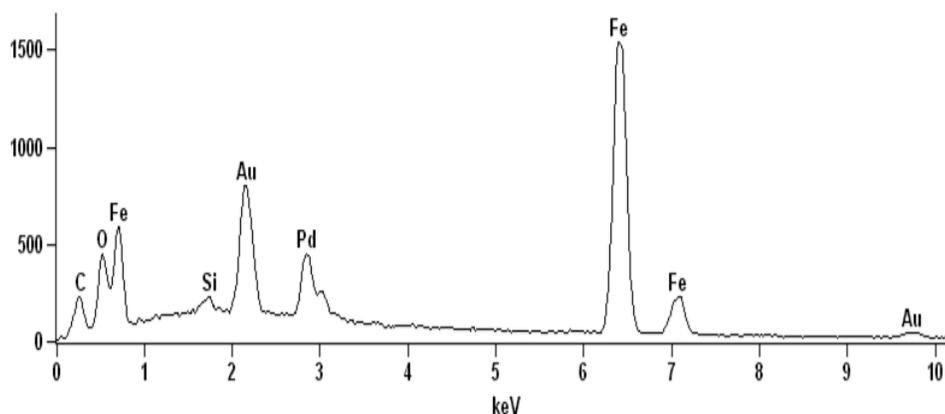


*Figura 10. Microfotografía MEB de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo en presencia de 100 ppm de PLI1.*

---

---

El análisis EDS indica una disminución notoria de intensidad de la señal de oxígeno, confirmando que el PLI1 al crear una capa de macromoléculas adsorbidas sobre la superficie metálica retarda la velocidad de corrosión metálica, y de esta manera, la cantidad de productos de corrosión también disminuye.



*Figura 11. Análisis EDS de la superficie de acero API 5L X56 después de 1 día de inmersión en el medio corrosivo en presencia de 100 ppm de PLI1.*

## CONCLUSIONES

Los dos polímeros derivados de líquidos iónicos (PLIs) mostraron propiedades de inhibición a la corrosión del acero API 5L X56 en medio ácido amargo. La eficiencia de inhibición a la corrosión se incrementó proporcionalmente con la concentración de los PLIs, presentando eficiencias máximas de 92 y 66 % para el PLI1 y PLI2, respectivamente. Ambos compuestos afectan las reacciones anódica y catódica retardando la velocidad de corrosión de la especie metálica, es decir, actúan como IC de tipo mixto. La adsorción de los PLIs sobre acero API 5L X56 en el medio agresivo, se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir. Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indican que el proceso de adsorción de PLIs se debe principalmente a interacciones electrostáticas metal-inhibidor (adsorción física). Además, el análisis morfológico de las especies metálicas después de ser expuestas al ambiente ácido en ausencia y en presencia de inhibidores de corrosión confirmó los resultados electroquímicos. El PLI1 mostró un mejor comportamiento de inhibición a la corrosión respecto al PLI2, debido a que el tamaño molecular del polímero permite desplazar una mayor cantidad de iones agresivos y por lo tanto ocupa una mayor área superficial.

---

---

## REFERENCIAS

- [1] Hackerman N., Snavely E.S., Corrosion Basics: An Introduction, NACE, Houston, 1984.
- [2] Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Hornez J.C., Corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by 2, 5-bis (2-aminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazole, Corrosion, 55 (1999) 968-976.
- [3] Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Hildebrand H.F., Lagrenee, 2, 5-Bis (4-dimethylaminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazole and 2, 5-bis (4-dimethylaminophenyl)-1, 3, 4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, Corrosion Science, 46 (2004) 2781-2792.
- [4] Geneviève B., Nadine P., The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, Corrosion Science, 43 (2001) 471-484.
- [5] Durnie W., Auty L., Gough M., Hedges B.M., Characterization, Isolation and Performance Characteristics of Imidazolines in, NACE International, Denver, 2002.
- [6] Cruz J., Martínez R., Genesca J., García-Ochoa E., Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, Journal of Electroanalytical Chemistry, 566 (2004) 111-121.
- [7] Edwards A., Osborne C., Webster S., Klenerman D., Joseph M., Ostovar P., Doyle M., Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic imidazoline, Corrosion Science 36 (1994) 315-325.
- [8] Guzmán-Lucero D., Olivares-Xometl O., Martínez-Palou R., Likhanova N. V., Domínguez-Aguilar M. A., Garibay-Febles V., Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem. Res., 50 (2011) 7129–7140.

- 
- 
- [9] Ash M., Ash I., Handbook of Corrosion Inhibitors. , Synapse Information Resources., U.S.A, 2011.
- [10] Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering. , McGraw-Hill., United States of America, 1999.
- [11] Koch G.H., Brongers M.P., Thompson N.G., Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, (2002) 3-11.
- [12] Ind. NACE Serves., Oil and Gas Production.  
[https://www.nace.org/resources/industries-nace-serves/oil-gas.](https://www.nace.org/resources/industries-nace-serves/oil-gas)
- [13] Brylee D.B. Tiu, Advincula R.C., Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. Reactive and Functional Polymers, 95 (2015 ) 25-45.
- [14] Fontana M.G., Corrosion Engineering, McGraw Hill, New York, 1986.
- [15] Philip A., Fundamentals of Corrosion, CRC Press, United States of America, 2010.
- [16] Dillon C.P., Forms of Corrosion: Recognition and Prevention, NACE International, Houston, Tex, 1982
- [17] Olivares-Xometl O., Álvarez-Álvarez E., Victorovna Likhanova N., Victorovna Lijanovna I., Hernández-Ramírez R.E., Arellanes-Lozada P., Varela-Caselis J.L., Synthesis and corrosion inhibition mechanism of ammonium-based ionic liquids on API 5L X60 steel in sulfuric acid solution, Journal of Adhesion Science and Technology, 32 (2017).
- [18] Likhanova N.V., Arellanes-Lozada P., Olivares-Xometl O., Lijanovna I. V., Arriola-Morales J., Mendoza-Hernández J.C., Corro G., Ionic liquids with carboxylic-acid-derived anions evaluated as corrosion inhibitors under dynamic conditions, International Journal of Electrochemical Science, 14 (2019) 2655-2671.

- 
- 
- [19] Morooka M, Sekine I, Tanaki T, Hirosett N, Yuasa M, Effects of polymer-polymer complexes on the corrosion of mild steel in cooling water system, *Zairyo-to-Kankyo*, 50 (2001) 106-114.
- [20] David Ebuka A., Achika J., Paul Ocheje A., Crystal Anya, A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys, *International Journal of Industrial Chemistry*, 4 (2013) 2.
- [21] Sekine I., Sanbongi M., Hagiuda H., Oshibe T., Yuasa M., Imahama V., Shibata Y., Wake T., *J Electrochem Soc*, 139 (1992) 3167.
- [22] Muller B., Forster I., Klager W., Corrosion inhibition of zinc pigments in alkaline media by polymers., *Progress in organic coatings*, 31 (1997) 229-233.
- [23] Abdel Rehim S.S., Tohommy F.M., Seleet M.M., Effect of some polyaminopolycarboxylic acids on the corrosion of steel in sulphate, *Surf Tech*, 21 (1984) 169-177.
- [24] Sedahmed G.H., Nagy Soliman M., El-Kholy, Effect of drag reducing polymers on the rate of mass transfer in relation to their use as corrosion inhibitors in pipelines under turbulent flow conditions, *Journal of Adhesion Electrochemistry*, 12 (1982) 479-485.
- [25] Khairou K.S., El Sayed A., Inhibition effect of some polymers on the corrosion of Cd in a hydrochloric acid solutions., *Journal of applied polymer science*, 88 (2003) 866-871.
- [26] Meena B.V., Anthony N., Mangayarkarasi K., Jayaram P., Rajendran S., in: CECR (Ed.) *Proc. of Tenth National Congress on Corrosion Control.*, Karaikudi, 2000, 241-247.
- [27] Umoren S.A., Ogbobe O., Ebenso E.E., Ekpe U.J., Effect of halides on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using polyvinyl alcohol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 2810-2816.
- [28] Umoren S.A., Ebenso E.E., Okafor P.C., Ekpe U.J., Ogbobe O., Effect of halides on the corrosion inhibition of mild steel in alkaline medium using polyvinyl alcohol, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2006) 2810 – 2816.

- 
- 
- [29] Umoren S.A., Ogbobe O., Igwe I.E., Ebenso E.E., Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives, *Corrosion science* 50 (2008) 1998-2006.
- [30] Umoren S.A., Obot I.B., Ebenso E.E., Corrosion inhibition of aluminium using exudate gum from *Pacchylobus edulis* in the presence of halide ions in HCl, *Electron J Chem*, (2008).
- [31] Abdallah A., Khaled M., El Ali B., Emad M., Corrosion inhibition of steel in cooling water system by 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and polyvinyl pyrrolidone (PVP), *Arab J Sci Eng*, 33 (2007) 29-40.
- [32] Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A., Ginseng root: CA new efficient and effective eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy of type AA 1060 in hydrochloric acid solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 (2009) 1277-1288.
- [33] Bereket G.A., Yurt A., Turk H., Inhibition of corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected polyelectrolytes and polymers *Anti-Corrosion Methods and Materials*, (2003).
- [34] Klinov I.Y., *Corrosion and Protection of Materials Used in Industrial Equipment*, in: *Inter-Higher Educational Institute Scientific Conference on Questions of Figh*, 1962.
- [35] Pawar P., Gaikwad A.B., Patil P.P., Corrosion protection aspects of electrochemically synthesized poly (o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 5958–5967.
- [36] Rajendran S., Sridevi S.P., Anthony N., Amalraj J.A., Sundearavadivelu M, Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol, *Anti-Corrosion Methods and Materials* (2005).
- [37] Berkovic K., Kovac S., Vorkapic-Furac J., Natural compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium, *Acta Alimentaria*, 33 (2004) 237–247.

- 
- 
- [38] Tuken T., Tansug G., Yazici B., Erbil M., Poly(N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection, *Surf Coating Technol*, 2002 (2007) 146–154.
- [39] Buchweishaija I., Mhinzi G.S., Natural products as a source of environmentally friendly corrosion inhibitors: the case of gum exudate from *Acacia seyal* var. *seyal*, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26 (2008) 257-265.
- [40] Fekry A.M., Riham M.R., Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium, *Electrochim Acta*, 55 (2009) 1933–1939.
- [41] Amin M.A., Abd El-Rehim S.S., El-Sherbini E.E.F., Hazzazi O.A., Abbas M.N., Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions, *Corrosion Sci*, 51 (2008) 658-667.
- [42] Nnabuk Okon E., Paul A., Gimba C.E., Ebenso E.E., GCMS studies On *Anogessus leocarpus* (Al) gum and their corrosion inhibition potential for mild steel in 0.1 M HCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 5815-5829.
- [43] Abdallah M., Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid solutions, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22 (2004) 161-175.
- [44] Kamal Y., Wan Aizan W.A.R., Effectiveness of acrylic acid based terpolymer as corrosion inhibitor in water treatment, in: Department of Chemical Engineering, University College of Engineering and Technology, Malaysia, 2003.
- [45] Chetouani A., Medjahed K., Benabadji K.E., Hammouti B., Kertit S., Mansri A., Poly (4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid, *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003) 312-316.
- [46] El-Dahan H.A., Natural products as corrosion inhibitors for copper in saline water in presence of sulphide, *Egyptian Journal of Chemistry*, 49 (2006) 589-600.
- [47] Soror T.K., New naturally occurring product extract as corrosion inhibitor for 316 stainless steel in 5% HCl, *J Mater Sci Technol*, 20 (2004) 463-466.

- 
- 
- [48] Arukalam O.I., Obidiegwu M.U., The inhibition of aluminum corrosion in hydroxyl ethyl cellulose, *Academic Research International*, 1(2011) 484.
- [49] Arukalam O.I., The inhibitive effect of hydroxyl cellulose on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, *Academic Research International*, 2 (2012) 35-42.
- [50] Mazen M.K., The effect of molecular weight on corrosion protection properties of polyvinyl pyrrolidone polymers on stainless steel, *Arab J Sci Eng*, 35 (2007).
- [51] Kinleni K.J., Hayes S., Doering F., Welker S., Koustis G., Hannah B., Electroactive polymers and smart coatings for corrosion inhibition of aluminum alloys, in: *Tri-service corrosion conference, Orlando, 2005*, 14-18.
- [52] Umoren S.A., Obot I.B., Ebenso E.E., Okafor P.C., Ogbobe O., Oguzie E.E., Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics, *Anti-corrosion methods and materials*, (2006).
- [53] Bressy-Brondino C., Boutevin B., Hervaud Y., Gaboyard M., Adhesive and anticorrosive properties of poly (vinylidene fluoride) powders blended with phosphonated copolymers on galvanized steel plates, *Journal of applied polymer science*, 83 (2002) 2277-2287.
- [54] Attar M.M., Scantlebury J.D., Polyaniline as a possible inhibitor for the corrosion of mild steel, *J Corrosion Eng* (2005).
- [55] Jianguo J., Lin W., Otieno-Alego V., Schweinsberg D.P., Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as corrosion inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid, *Corrosion Science*, 37 (1995) 975-985.
- [56] Dubey A.K., Singh G., Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution by using polyethylene glycol methyl ether (PEGME), *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25 (2007) 221-235.
- [57] Hirai T., Yameki J., Okada T., Yamaji A., Inhibitive effects of Al corrosion by polymer ammonium chloride in alkaline electrolyte, *Electrochim Acta*, 30 (1985) 61-67.

- 
- 
- [58] El-khair A., Mostata B., Inhibition of iron corrosion by soluble monomeric and polymeric vinyl pyrrolidone, *Corros. Prev. Control* 30 (1983) 14.
- [59] Manivel P., Venkatachari G., Inhibitive effect of p-aminobenzoic acid and its polymer on corrosion of iron in 1 mol/L HCl solution, *J Mater Sci Technol*, 22 (2006) 301–305.
- [60] Jeyaprabha C., Sathiyarayanan S., Phani K.L.N., Venkatachari G., Investigation of the inhibitive effect of poly (diphenylamine) on corrosion of iron in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *J Electroanal Chem*, 585 (2005) 250–255.
- [61] Chetouani A., Medjahed K., Sid-Lakhdar K.E., Hammouti B., Benkaddour M., Mansri A., Poly(4-vinylpyridine-poly(3-oxideethylene) tosyle) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80°C, *Corrosion Sci*, 6 (2004) 2421–2430.
- [62] Sathiyarayanan S.K., Balakrishnan K., Dhawan S.K., Trivedi D.C., Influence of poly(aminoquinone) on corrosion inhibition of iron in acid media, *Applied Surf Sci*, 252 (2005).
- [63] Ardakani Ebrahim K., Kowsari E., Ehsani A., Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586 (2020) 124195.
- [64] Yiwei R., Yi L., Kaisong Z., Gefu Z., Xiaolin T., Lignin terpolymer for corrosion inhibition of mild steel in 10% hydrochloric acid medium, *Corrosion Science*, 50 (2008) 3147-3153.
- [65] Sepide K., Reza A., Effect of PAAT as an Environmentally Friendly Terpolymer on the Scale Inhibition of CaCO<sub>3</sub> in Artificial Seawater: Chemical and Electrochemical Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2019) 627-635.
- [66] Arellanes-Lozada P., Olivares-Xometl O., Guzmán-Lucero D., Likhanova N.V., Domínguez-Aguilar M.A., Lijanova I.V., Arce-Estrada E., The inhibition of aluminum corrosion in sulfuric acid by poly (1-vinyl-3-alkyl-imidazolium hexafluorophosphate), *Materials*, 7 (2014) 5711-5734.

- 
- 
- [67] International ASTM, ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test specimens, United States, 2011.
- [68] ID182 NACE Internacional Publication, Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications, (NACE International Reaffirmed), 1995.
- [69] Metals Handbook. Corrosion, 1987.
- [70] NACE Publication 3T199-2012-SG, Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Applications, 2012.
- [71] ASTM International, ASTM G59 - 97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 2014.