BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

"INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA EL ACERO AISI 1018 EN MEDIO ÁCIDO A BASE DE IMIDAZOLATO DE IMIDAZOLIO"

T E S I S D E M A E S T R Í A

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA**:**

I.Q. GISELLE GUADALUPE GÓMEZ SÁNCHEZ

DIRECTOR:

DR. OCTAVIO OLIVARES XOMETL

ASESORA:

DRA. IRINA VICTOROVNA LIJANOVA

H. Puebla de Z., Pue., septiembre del 2019.

BUAP

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente y pertenecer a su comunidad estudiantil durante la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento otorgado durante mis estudios de maestría.

Un especial agradecimiento a mi Asesor de Tesis, el Dr. Octavio Olivares Xometl, no sólo por la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, sino por todo su apoyo, paciencia y valiosa dirección en el desarrollo y culminación de este proyecto de tesis. Todas sus exigencias me hicieron crecer a nivel profesional, académico y personal.

También a mi coasesora, la Dra. Irina Victorovna Lijanova, por las facilidades y aportaciones durante la realización de este proyecto.

A las profesoras, Dra. Paulina Arellanes Lozada y Dra. Janette Arriola Morales, por su atención, sus consejos y sugerencias, que ayudaron a enriquecer este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios, por haberme bendecido tanto, dándome el ímpetu necesario para cumplir este sueño.

A mis padres, Atenodoro Gómez y Edelmira Sánchez, por su apoyo incondicional y ser el gran pilar de mi vida. Les dedico especialmente este trabajo porque sin su ejemplo vivaz de superación, no habría llegado hasta aquí.

A mis hermanos: Nadia, Sergio, Miguel y Adrián, y a mis cuñadas: Mary Tere y Jazmín, por todo su apoyo y comprensión, dándome la pauta para afrontar los retos con mayor seguridad y confianza.

A mis sobrinos: Andy y Gustavito, por sus grandes manifestaciones de afecto, motivándome a ser el mejor ejemplo para ellos.

A mi compañero de vida, Víctor Díaz, por su entendimiento y paciencia. Su ayuda fue fundamental para mí en los mejores y peores momentos, pues el camino no ha sido fácil. Fue grandioso haber emprendido y cumplido juntos este objetivo como un verdadero equipo.

A mis amigos, por todo el cariño y las experiencias compartidas, animándome en las situaciones aún más difíciles.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron tres líquidos iónicos (LI's) derivados de imidazol como inhibidores de corrosión (IC's) para el acero AISI 1018 expuesto al medio de H_2SO_4 0.5 y 1.0 M, utilizando técnicas electroquímicas de polarización de Tafel y resistencia a la polarización. Estos LI's fueron: cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio (CMBI), imidazolato de 1-metil-3-hexilimidazolio (IMID) y acetato de 1-butil-3-bencilimidazolio (ABBI).

Los resultados de las pruebas electroquímicas confirmaron el efecto inhibidor de los LI's en función de su concentración y la temperatura del medio; encontrándose que a la mayor concentración (100 ppm) se obtiene la menor velocidad de corrosión del acero. Por otro lado, la temperatura presentó diferentes efectos; el IMID registró la mayor eficiencia a 25°C (41 %), mientras que CMBI y ABBI fueron más eficientes a 45 °C (42 %). El parámetro electroquímico de desplazamiento de potencial de corrosión (ΔE_{corr}) mostró que estos LI's presentan propiedades de IC's tipo mixto.

El efecto de inhibición de los LI's fue analizado a través de diferentes modelos de isotermas de adsorción. Se encontró que su proceso de adsorción obedeció al modelo de Temkin, el cual sugiere la formación de multicapas de cationes y aniones (inhibidores y/o corrosivos), considerando las fuerzas de repulsión entre los iones presentes en la solución H_2SO_4 - LI.

A partir de las isotermas de Temkin, se obtuvieron los valores de las constantes de adsorción K_{ads} y sus propiedades termodinámicas $\Delta G°_{ads}$, $\Delta H°_{ads}$ y $\Delta S°_{ads}$, indicando que el proceso de inhibición de estos compuestos fue espontáneo mediante una adsorción física y química.

La morfología y composición química de la superficie metálica en ausencia y presencia de IC a 45°C fue analizada a partir de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS). Las micrografías mostraron un daño localizados causado por el medio ácido, así como zonas protegidas debido a la adsorción de los LI's. Los análisis por espectroscopía Mössbauer confirmaron la formación de productos de corrosión como: rozenita, goethita, akagenita y lepidocrocita.

ABSTRACT

In the present work, three imidazole-derivated ionic liquids (IL's) were evaluated as corrosion inhibitors (CI's) for AISI 1018 steel exposed to 0.5 and 1.0 M H_2SO_4 medium, using electrochemical techniques of Tafel polarization and polarization resistance. These IL's were: 1-methyl-3-benzylimidazolium chloride (CMBI), 1-methyl-3-hexylimidazolium imidazolate (IMID) and 1-butyl-3-benzylimidazolium acetate (ABBI).

Results of electrochemical tests confirmed inhibitory effect of IL's according to their concentration and the temperature of medium; it is found that at the highest concentration (100 ppm), the lowest steel corrosion rate is obtained. On the other hand, temperature presented different effects; IMID recorded the highest efficiency at 25 °C (41%), while CMBI and ABBI were more efficient at 45 ° C (42%). Electrochemical parameter of corrosion potential displacement (ΔE_{corr}) showed that these IL's have properties of mixed type CI's.

The inhibition effect of IL's was analyzed through different models of adsorption isotherms. It was found that its adsorption process obeyed Temkin's model, which suggests the formation of multilayers of cations and anions (inhibitors and/or corrosives), considering repulsion forces between the ions present in the H_2SO_4 - IL solution.

From Temkin's isotherms, the values of the adsorption constants K_{ads} and their thermodynamic properties $\Delta G°_{ads}$, $\Delta H°_{ads}$ and $\Delta S°_{ads}$ were obtained, indicating that the process of inhibition of these compounds was spontaneous by a physical and chemical adsorption.

The morphology and chemical composition of metallic surface in absence and presence of Cl's at 45 ° C was analyzed from the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersed Energy Spectroscopy (EDS). The micrographs showed localized damage caused by the acid medium, as well as protected areas due to the adsorption of IL's. The analysis by Mössbauer spectroscopy confirmed the formation of corrosion products such as: rozenite, goethite, akaganeite and lepidocrocite.

ÍNDICE GENERAL

Pág.

RESUMEN ..... **i**

ABSTRACT ..... **iii**

ÍNDICE DE TABLAS ..... **vii**

ÍNDICE DE FIGURAS ..... **ix**

INTRODUCCIÓN **1**

CAPÍTULO I ANTECEDENTES **3**

1.1. Corrosión 4

1.2. Tipos de corrosión. 5

1.3. Corrosión en la industria petrolera. 7

1.4. Inhibidores de corrosión. 8

1.5. Líquidos iónicos. 9

1.5.1. Uso de los LI's a base del catión imidazolio como IC en medio ácido 10

1.6. Técnicas de análisis de la corrosión. 12

1.6.1. Polarización potenciodinámica. 12

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL **15**

2.1 Preparación de las probetas metálicas del Acero AISI 1018 16

2.2 Preparación del medio ácido e inhibidores de corrosión (IC) 17

2.3 Pruebas electroquímicas 18

2.3.1 Polarización de Tafel y Resistencia a la Polarización (Rp) 18

2.4 Análisis superficial del Acero. 19

2.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos X (EDS) 19

2.5 Análisis de productos de corrosión. 20

2.5.1 Espectroscopia Mössbauer. 20

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN 21

3.1. Resistencia a la polarización lineal. 22

3.2. Polarización potenciodinámica (Tafel). 27

3.3. Eficiencias de Inhibición 36

3.4. Isotermas de Adsorción y Parámetros Termodinámicos. 39

3.5 Efecto de la temperatura. 45

3.6 Análisis SEM-EDS y Productos de Corrosión. 47

3.7 Mecanismos de Corrosión e Inhibición del Acero AISI 1018. 52

3.7.1 Zona anódica en ausencia y presencia del IC. 53

3.7.2 Zona catódica en ausencia y presencia del IC 56

CONCLUSIONES 58

REFERENCIAS 61

ANEXOS 71

Anexo A 72

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1.- Composición química del Acero AISI 1018 16

Tabla 2.- Líquidos iónicos evaluados como IC's para el Acero AISI 1018 en H_2SO_4.. 17

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica de resistencia a la polarización de los LI's analizados para el sistema H_2SO_4 0.5 M 23

Tabla 4.- Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la técnica de Resistencia a la Polarización para el sistema H_2SO_4 1.0 M. 26

Tabla 5.- Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 0.5 M con CMBI a diferentes temperaturas y concentraciones. 32

Tabla 6.- Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 1.0 M con CMBI a diferentes temperaturas y concentraciones. 32

Tabla 7.- Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 0.5 M con IMID a diferentes temperaturas y concentraciones. 33

Tabla 8.- Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 1.0 M con IMID a diferentes temperaturas y concentraciones 33

Tabla 9.- Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 0.5 M con ABBI a diferentes temperaturas y concentraciones 34

Tabla 10.- Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 1.0 M con ABBI a diferentes temperaturas y concentraciones 34

Tabla 11.- Modelos de isotermas de adsorción 39

Tabla 12.- Parámetros termodinámicos de adsorción de la isoterma de Temkin del CMBI, IMID y ABBI en acero AISI 1018 expuesto en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas 41

Tabla 13.- Energías de activación (Ea) del acero AISI 1018 a diferentes temperaturas en soluciones de H_2SO_4 en ausencia y presencia de 100 ppm de los LI's...46

Tabla A-1.- Ajuste lineal de las isotermas de adsorción evaluados y parámetros termodinámicos para el sistema H_2SO_4 0.5 M – IC 72

Tabla A-2.- Ajuste lineal de las isotermas de adsorción evaluados y parámetros termodinámicos para el sistema H_2SO_4 1.0 M – IC 73

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Fig. 1.- Componentes del proceso electroquímico de corrosión 4
Fig. 2.- Celda típica de corrosión del Fe en presencia de H_2O 5
Fig. 3.- Tipos de corrosión: a) directa y b) húmeda 5
Fig. 4.- Clases generalizadas de corrosión 6
Fig. 5.- Estructura química general del catión imidazolio 9
Fig. 6.- Ejemplo de una Curva de Tafel 13
Fig. 7.- Gráfica hipotética de Resistencia a la Polarización 14
Fig. 8.- Electrodo de trabajo: a) muestra de acero AISI 1018, b) tubo de teflón y c) probeta de acero AISI 1018 encapsulada 16
Fig. 9.- Esquema de la Celda Electroquímica. a) Capilar de Luggin, b) Electrodo de referencia (RE), c) Electrodo de trabajo (WE), d) Termómetro, e) Contraelectrodo de platino (CE). 18
Fig. 10.- Curva de resistencia a la polarización lineal del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del CMBI. 22
Fig. 11.- Curvas de resistencia a la polarización lineal del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del IMID. 24
Fig. 12.- Curvas de resistencia a la polarización lineal del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del ABBI. 25
Fig. 13.- Curvas de polarización de Tafel del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del CMBI. 28
Fig. 14.- Curvas de polarización de Tafel del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del IMID. 29
Fig. 15.- Curvas de polarización de Tafel del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del ABBI. 30
Fig. 16.- Efecto de la concentración de los líquidos iónicos evaluados en el ΔE_{corr} del acero AISI 1018 a diferentes temperaturas en: a) Medio H_2SO_4 0.5 M y b) Medio H_2SO_4 1.0 M 31

Fig. 17.- Curvas de eficiencias de inhibición de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI para el acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones. 37

Fig. 18.- Isotermas de adsorción de Temkin de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI en H_2SO_4 a 0.5 y 1.0 M para el acero AISI 1018. 40

Fig. 19.- Curvas de Van Hoff para el acero AISI 1018 expuesto a los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI, a) Sistema H_2SO_4 0.5 M y b) Sistema H_2SO_4 1.0 M. 44

Fig. 20.- Ecuación de Arrhenius para el acero AISI 1018 expuesto al H_2SO_4 en ausencia y presencia de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI. 46

Fig. 21.- Acero AISI 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M a la temperatura de 45°C: a) Micrografía SEM y espectro EDS; b) Espectro Mössbauer. 48

Fig. 22.- Acero AISI 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M con 100 ppm de CMBI a la temperatura de 45 °C: a) Micrografía SEM y espectro EDS; b) Espectro Mössbauer..... 50

Fig. 23.- Acero AISI 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M con 100 ppm de ABBI a la temperatura de 45 °C: a) Micrografía SEM y espectro EDS; b) Espectro Mössbauer..... 51

Fig. 24.- Micrografía SEM y espectros EDS para el acero AISI 1018 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M con 100 ppm de IMID a la temperatura de 45 °C. 52

Fig. 25.- Mecanismo de reacción de los sitios anódicos en el Acero AISI 1018 expuesto al $H_2SO_{4\,(Ac)}$ en ausencia y presencia de los IC's. 55

Fig. 26.- Mecanismo de reacción de los sitios catódicos en el Acero AISI 1018 expuesto al $H_2SO_{4\,(Ac)}$ en ausencia y presencia de los IC's. 57

INTRODUCCIÓN

La corrosión es un problema común, principalmente, en las industrias del petróleo, química, siderúrgica, entre otros sectores; que provoca pérdidas económicas millonarias por la debilitación y fallas de las estructuras metálicas. A nivel mundial, el costo de la corrosión se estima en $2.5 trillones de USD anualmente; sin embargo, esta cifra podría disminuir con el uso de prácticas de control de corrosión disponibles, estimando un ahorro de entre 15 y 35 % del costo de la corrosión [1].

Por otro lado, las consecuencias abarcan incluso pérdidas humanas y desastres ambientales (contaminación), originadas por accidentes durante los procesos químicos y/o petroleros [2,3]. De acuerdo a lo anterior, los tres principales factores de preocupación son la economía, la seguridad y el daño ambiental, representando un reto importante para el sector industrial.

En México, la industria petrolera al tener una disminución importante en la disponibilidad de crudo ligero, ha optado por la extracción y el tratamiento de crudos más pesados, implicando una mayor cantidad de contaminantes y agentes que aceleran la velocidad de corrosión. La combinación de estas sustancias trae como principal problema la formación de medios corrosivos como el ácido sulfhídrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, entre otros; considerándose relevante cuantificar el efecto de la agresividad de la solución ácida y, posteriormente, la implementación de métodos adecuados de prevención para la protección del acero al carbono, entre los cuales se encuentran los inhibidores de corrosión (IC’s) [4,5].

Las características atribuidas a los IC’s son: su eficiencia de inhibición a bajas concentraciones (0.1-1g/L), no afectan el medio al que son incorporados y su fácil manipulación; además, su uso comprende una de las formas más económicas de retardar la velocidad de corrosión y proteger los materiales metálicos, preservando las instalaciones industriales, especialmente cuando están expuestos a medios ácidos [6].

Dentro de los IC's, los compuestos orgánicos como amidas grasas, piridinas, imidazolinas y azoles han demostrado un excelente rendimiento; sin embargo, muchos de estos compuestos son tóxicos [5]. Por tal motivo, en los últimos años, los investigadores han realizado grandes esfuerzos en esta área para desarrollar nuevos IC's amigables con el ambiente [7]; destacándose compuestos químicos como los líquidos iónicos (LI's), que son sales orgánicas a temperatura ambiente que se forman a partir de componentes iónicos, específicamente cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos [8].

Para el presente trabajo, los LI's con catión imidazolio son objeto de estudio debido que, en presencia de éstos, las superficies de cobre, acero dulce y aluminio han presentado resistencia a la corrosión; considerándose la necesidad de evaluar nuevos IC's para la protección del acero AISI 1018 expuesto en soluciones de ácido sulfúrico.

CAPÍTULO I

Antecedentes

La distancia entre el sueño y la realidad se llama Disciplina.

Anónimo

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1. Corrosión

Los metales, generalmente en su estado natural, se encuentran unidos a otros componentes como óxidos, sulfuros, carbonatos, etc. y, para utilizarlos en su forma pura, requieren ser sometidos a un proceso de reducción aplicando una cantidad de energía que incrementa al mismo tiempo su energía de Gibbs, en cuyo estado será termodinámicamente estable al perder dicha energía. El proceso en donde el metal regresa a su estado natural mediante la oxidación recibe el nombre de corrosión, donde este proceso implica la conversión en sus formas combinadas [9].

En un sentido más formal, la corrosión puede ser definida como una reacción electroquímica de la oxidación destructiva sobre un material de naturaleza metálica como un efecto de las condiciones al que es expuesto [10]. En la Fig. 1 se visualiza que el proceso electroquímico de la corrosión se compone de varios elementos, los cuales son: ánodo, cátodo, electrolito y un conductor.

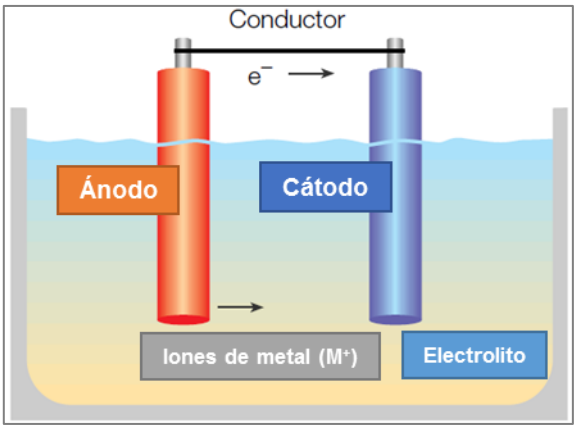


Fig. 1.- *Componentes del proceso electroquímico de corrosión [11].*

El ánodo es el sitio donde el metal pierde electrones (oxidación); el cátodo es la parte que recibe los electrones emitidos por el ánodo (reducción) y la sustancia o el grupo de sustancias químicas que permiten la transferencia de los electrones del ánodo al cátodo se denomina electrolito [12].

Un ejemplo de las reacciones típicas de corrosión del acero en medio acuoso se muestra en la Fig. 2. Se observa que en el ánodo (Fe^0) se disuelve fácilmente

formando iones ferrosos (Fe^{2+}) y férricos (Fe^{3+}). Los electrones desprendidos se desplazan hacia el cátodo, donde reaccionan simultáneamente con el agua, formando iones hidroxilo (OH^-) y oxígeno [13].

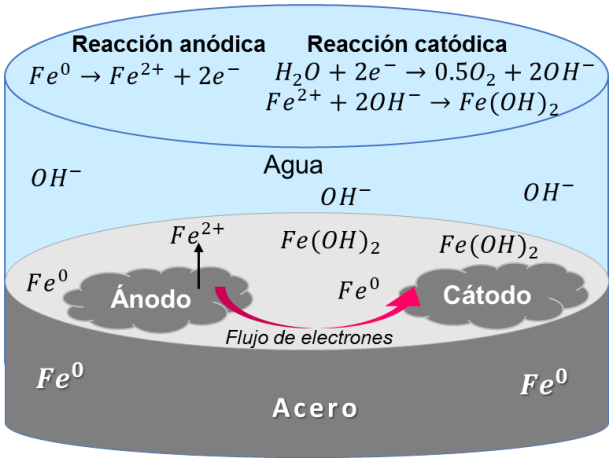


Fig. 2.- *Celda típica de corrosión del Fe en presencia de H_2O [13].*

1.2. Tipos de corrosión.

El fenómeno de la corrosión se puede presentar, básicamente, mediante dos mecanismos: 1) a través de una oxidación directa o corrosión seca de toda la superficie metálica y 2) mediante la participación de una solución acuosa, que provoca la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento conocida como corrosión húmeda [14].

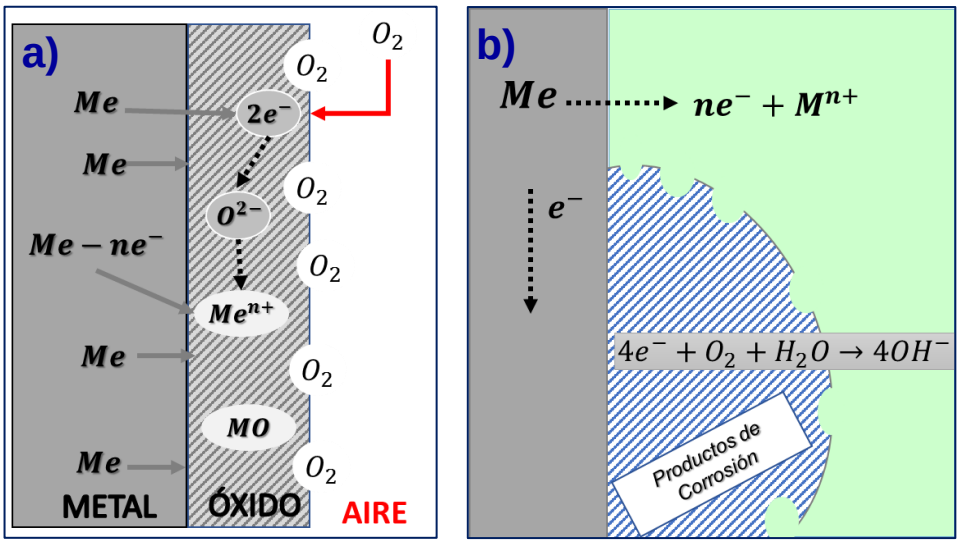


Fig. 3.- *Tipos de corrosión: a) directa y b) húmeda [9].*

La primera implica una reacción puramente química y supone una oxidación (pérdida de electrones del elemento metálico) de toda la superficie por igual como se observa en la Fig. 3 (a) [9]. Este caso sucede cuando los metales son expuestos a elevadas temperaturas en las que el agua no se encuentra en su fase líquida. En consecuencia, los productos de corrosión quedan adheridos a la superficie o formando una barrera que evita un ataque posterior.

En la Fig. 3 (b) se observa el mecanismo electroquímico de la corrosión húmeda, donde se genera una zona anódica en la que el metal se disuelve y otra en las que permanece inalterado (zona catódica). De este modo, se forma un contacto eléctrico entre el ánodo y cátodo requiriéndose ininterrumpidamente su contacto entre sí, además de la presencia del mismo electrolito para cerrar el circuito mediante la circulación de iones. Esto genera que los productos de corrosión se distribuyan heterogéneamente por la superficie y que no tenga carácter protector [9].

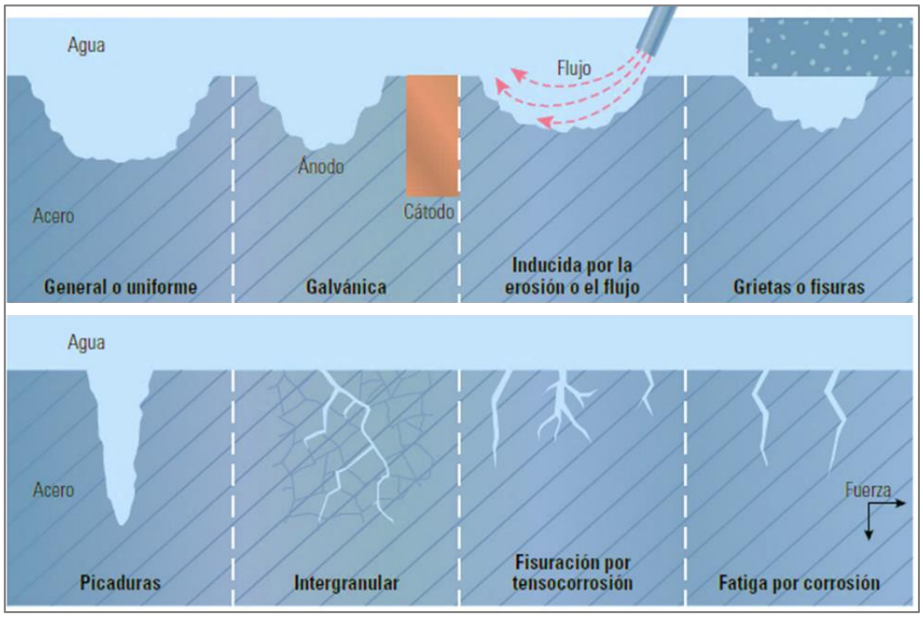


Fig. 4.- *Clases generalizadas de corrosión [13].*

La corrosión generalmente deja una señal visible que es característica del agente y el mecanismo que la produjo. Si bien no constituye una lista exclusiva, la corrosión usualmente corresponde a una o más de las siguientes clases: general o uniforme, localizada, galvánica, inducida por la erosión o por el flujo, corrosión por grietas o fisuras, picaduras, bajo depósito, por cavitación, intergranular, fisuración

por tensocorrosión y fatiga por corrosión. En la Fig. 4 se exponen los tipos de corrosión que cubren la mayor parte de los mecanismos de corrosión observados en los metales [13].

1.3. Corrosión en la industria petrolera.

En la industria petrolera, el acero es utilizado por su fuerza estructural. Desafortunadamente, es también el material más susceptible a la corrosión debido al importante conteniendo de hierro y su inestabilidad termodinámica frente a medios abrasivos [15,16].

Existen varias clases de corrosión, para la industria del petróleo y el gas, los tipos más comunes son: la exposición al dióxido de carbono (CO_2, corrosión dulce), al ácido sulfhídrico (H_2S, corrosión ácida) y al oxígeno (O_2), y la corrosión causada por los microorganismo, aludida como corrosión influenciada microbiológicamente o corrosión microbiológica [12,17].

En lo particular, la corrosión ácida es muy común debido a que las soluciones ácidas son frecuentemente utilizadas en diversos procesos industriales, tales como la acidificación de pozos petroleros, el decapado y la limpieza ácida, lo que conduce a la corrosión de la estructura metálica en los equipos y sistemas de tuberías de acero [18,19].

La corrosión ácida se propicia en una amplia variedad de entornos comunes, que pueden variar desde ácidos fuertes con valores bajos de pH, como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, entre otros; hasta ácidos débiles como el ácido bórico, ácido cítrico, ácido fosfórico, etc. Es por ello que la acidez de un ambiente, en combinación con sus características oxidación/reducción, resulta crítica para el comportamiento de corrosión de varios materiales, en especial los metálicos [20].

Por otro lado, un aumento de la temperatura en la mayoría de las reacciones químicas, viene acompañado de un aumento en la velocidad de reacción. Aunque esta regla tiene muchas excepciones, es importante tener en cuenta la influencia de

la temperatura al analizar por qué los materiales fallan. Así pues, cambiar la temperatura de un ambiente puede influir en su corrosividad [21].

Por todo lo anterior, se puede considerar que la corrosión es un factor que impacta la economía de manera importante, agotando los recursos y causando fallas costosas e inoportunas en los equipos y componentes que forman parte de la las plantas industriales [22].

1.4. Inhibidores de corrosión.

Para el control de la corrosión existen diversos métodos como son la selección de materiales, recubrimientos, protección catódica o el uso de inhibidores. Estos últimos son compuestos obtenidos a partir de sustancias orgánicas y/o inorgánicas, comúnmente utilizados en concentraciones muy pequeñas, usualmente en partes por millón (ppm), para ser incorporados al medio en que se encuentra el metal a proteger [6,23].

Un inhibidor de la corrosión (IC) no sólo debe reducir la velocidad de corrosión, sino que, además, debe tener compatibilidad con el medio ambiente y no provocar complicaciones como ensuciamiento. Los IC's pueden actuar de dos maneras: la primera, modificando el medio al que es expuesto el sustrato metálico, convirtiéndolo en un ambiente menos corrosivo; la segunda, actuando directamente con la superficie del metal y, en efecto, inhibiendo su proceso de corrosión [14].

Desde el punto de vista del mecanismo de actuación, los IC's pueden clasificarse de la siguiente manera: inhibidores anódicos, inhibidores catódicos e inhibidores mixtos. Los inhibidores anódicos son aquellos que aumentan la polarización del ánodo formando una capa pasiva, es decir, una delgada capa de productos de corrosión cuando un metal entra en contacto con el oxígeno, dependiendo en gran parte de la naturaleza del inhibidor. Debido a ello, a estos IC's también se les llama pasivantes o pasivadores.

Por otro lado, los inhibidores catódicos son sustancias que actúan aumentando la polarización ya sea dificultando la descarga de iones H^+ del medio ácido o alcalino, según sea el caso; también reaccionando con el O_2 disuelto, impidiendo la

formación de productos de corrosión con el metal; o bien, reduciendo las reacciones catódicas por depósitos de productos insolubles. Sin embargo, cuando el IC es capaz de dificultar las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente recibe el nombre de inhibidor mixto [24].

1.5. Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos (LI's) son un grupo diverso de sales a temperatura ambiente [25] y, básicamente, compuestos enteramente por iones: un catión orgánico y un anión (orgánico o inorgánico), cuyos componentes definen propiedades termodinámicas y termofísicas únicas [26].

El interés de los LI's se deriva de su potencial como compuestos "verdes" atribuido a características como buena estabilidad química y electroquímica, no flamabilidad, presión de vapor despreciable, alta conductividad iónica, alta capacidad calorífica y, generalmente, baja toxicidad [27].

En los LI's, su catión es generalmente una estructura orgánica de baja simetría, donde el centro catiónico, con mayor frecuencia, implica un nitrógeno o fósforo con carga positiva. Sus cationes, frecuentemente, se basan en los iones amonio, sulfonio, fosfonio, imidazolio, piridinio, picolinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio o pirazolio, entre otros; que están unidos a un anión de diferentes grupos tales como haluros, acetatos, fluoro sustituidos, alquil fosfatos, alquil sulfatos, etc. [25].

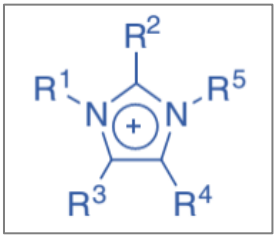


Fig. 5.- *Estructura química general del catión imidazolio [25].*

Específicamente, el catión imidazolio (Fig. 5) es una especie química que pertenece al grupo de cationes heterocíclicos de cinco miembros [25] y sus sales se caracterizan por tener bajos puntos de fusión [28]. En el contexto de IC's, se ha encontrado que los LI's basados en este catión han mostrado una interacción

específica entre los grupos funcionales y la superficie del metal, debido a la presencia del grupo $-CN-$ y el nitrógeno electronegativo presente en la molécula [29].

1.5.1. Uso de los LI's a base del catión imidazolio como IC en medio ácido.

Se han realizado diferentes investigaciones de LI's con catión imidazolio, los cuales han ganado auge como IC's debido a su efecto protector en materiales metálicos frente a medios corrosivos, el cual ha sido confirmado mediante estudios analíticos, electroquímicos, así como análisis morfológico y composicional.

Entre las investigaciones se encuentra la de Zhang y col., que estudiaron la inhibición de corrosión en HCl 1.0 M en presencia de cloruro e hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, ($BMIC$) y ($BMIMHSO_4$), respectivamente. Aplicaron técnicas de impedancia electroquímica, polarización potenciodinámica y mediciones gravimétricas por pérdida de masa, donde la especie $BMIMHSO_4$ presentó la mayor eficiencia (92.5 %) a 10 mM y 25 °C. Sus parámetros termodinámicos indicaron una adsorción predominantemente física [29].

Por otro lado, Ashassi y col. evaluaron al LI bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio en un medio HCl 1.0 M. Los resultados obtenidos de las técnicas de pérdida de pesos y estudios electroquímicos, mostraron la máxima eficiencia (94 %) a 20 mM y 25 °C. La inhibición de este LI presentó una adsorción física sugerido por la termodinámica encontrada [30].

Posteriormente, Likhanova y col., obtuvieron los LI's bromuro de 1,3-dioctadecilimidazolio y bromuro de N-octadecilpiridinio, analizando su efectividad en una solución de H_2SO_4 1.0 M, a partir de la técnica de polarización potenciodinámica.

Los resultados mostraron una eficiencia de inhibición dentro del intervalo 82-88 % a 100 ppm y 25 °C. Con respecto a su termodinámica de adsorción, sugirieron que estos IC's fueron adsorbidos por quimisorción. Adicionalmente, los autores realizaron el análisis de los productos generados de la interacción acero-LI a partir de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. De acuerdo

a los resultados, indicaron la generación de sulfatos de hierro en presencia de los LI's y la formación de oxihidróxidos de hierro en la ausencia de éstos, considerándolo en el mecanismo de adsorción propuesto [31].

El LI yoduro de 1-butil-3-metil-1H-bencimidazolio (BMBIMI) en solución de H_2SO_4 0.5 M fue estudiado por Zheng y colaboradores. Los resultados de las técnicas de pérdida de peso y mediciones electroquímicas reportaron la mayor eficiencia (98.7 %) a 5 mM y 25 °C. Sus parámetros termodinámicos demostraron una adsorción física y química. Sus resultados fueron soportados con el análisis de morfología de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), donde mostraron la protección del acero en presencia del LI [32].

Otra aportación al estudio de IC's fue dada por Yousefi y col., quienes evaluaron a seis LI's basados en 1-alquil-3-metilimidazolio y diferentes contraiones como cloruros, fluorosustituidos (hexafluorofosfato y tetrafluoroborato) y bromuros, para el acero expuesto a HCl 2.0 M. Los análisis electroquímicos indicaron que los LI's con aniones fluorosustituidos obtuvieron la máxima eficiencia (84%) a 25 °C y una concentración de 0.5 % en masa. De acuerdo a los resultados obtenidos, sugirieron que los contraiones afectan el comportamiento de inhibición de la corrosión del acero. La adsorción de estos LI's fue predominante a quimisorción [33].

El autor Ma y col. reportaron el desempeño de hidrógeno sulfato y tetrafluoroborato de 1-4-sulfobutil-3-metilimidazolio en H_2SO_4 1.0 M, empleando estudios electroquímicos y técnicas gravimétricas, así como análisis superficial SEM-EDS. Donde reportaron que el LI con anión tetrafluoroborato presentó la máxima eficiencia (99.4 %) a 50 °C y 10 mM, destacaron que la eficiencia de ambos IC's disminuye por encima de 60 °C. Además, la naturaleza de adsorción de los LI's se presentó mediante una interacción del tipo física y química [34].

Otros LI´s con aniones fluorosustituidos, fueron estudiados por Guo y col., realizando un estudio del hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-vinil-3-aminopropilimidazolio, $[(VAIM)\ (PF6)]$ y $[(VAIM)\ (BF4)]$, respectivamente. Con base a los resultados obtenidos de los estudios electroquímicos y morfológicos en HCl 1.0 M, reportaron que las eficiencias de inhibición de la corrosión de

$[(VAIM)\ (BF4)]$ fue de 70% a 25 °C, mientras que $[(VAIM)\ (PF6)]$ obtuvo una eficiencia de 84 % a 45 °C, ambas una concentración de 10 mM de LI. Conforme a este comportamiento, encontraron que la eficiencia del $[(VAIM)\ (BF4)]$ disminuyó con el incremento de temperatura; en cambio, el $[(VAIM)\ (PF6)]$ presentó una tendencia opuesta. De acuerdo a los parámetros de adsorción, propusieron que el comportamiento de estos IC's fue basado en una adsorción física y química [35].

Los IC's derivados de imidazol no limitan su efecto de inhibición únicamente en aceros, sino también han sido evaluados en otros sustratos metálicos como el aluminio 6061, tal como lo demostraron Kshama y col. Ellos sintetizaron y caracterizaron un LI con basado en bencimidazolio (MOBB), donde evaluaron sus propiedades de inhibición de corrosión en un medio de HCl y H_2SO_4 0.1 M a diferentes temperaturas (30-50 °C), utilizando las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y métodos de polarización potenciodinámica. Reportaron eficiencias del 98 % aprox. en ambos medios a una concentración de LI de 0.5 mM y 50 °C. La adsorción de MOBB presentó una adsorción preferentemente química [36].

Todos los autores consultados coinciden que los LI's evaluados con catión imidazolio son IC's tipo mixto [30] actuando en las zonas anódicas y catódicas de manera simultánea; no obstante, algunos IC's mostraron una preferencia anódica [31,32] o catódica [29,33–36]. Por otro lado, el proceso de adsorción de la mayoría de los LI's obedeció al modelo de Langmuir; sin embargo, existen excepciones que corresponden a otros modelos de isotermas, por ejemplo, el LI $[(VAIM)\ (BF4)]$ en HCl siguió el modelo termodinámico-cinético EI-Awady, tal como lo reportó Guo y colaboradores.

1.6. Técnicas de análisis de la corrosión.

1.6.1. Polarización potenciodinámica.

El potencial de un metal en contacto con una disolución, cambia no sólo en función del tiempo, sino de la densidad de corriente que se aplique; puesto que el sustrato actúa como un electrodo en una celda electroquímica. A este cambio de

potencial resultante a partir del estado de equilibrio recibe el nombre de polarización [37].

La técnica de polarización potenciodinámica es utilizada para determinar la región potencial en la cual la aleación o el metal es pasivo cuando se expone a un ambiente particular; es decir, las mediciones identifican las propiedades de corrosión de los metales, así como su comportamiento cuando está en contacto con un ambiente corrosivo. Por lo que a través de ella es posible conocer la región activa de la corrosión [38].

En esta técnica de polarización, el potencial del electrodo se varía en un dominio potencial relativamente grande a una velocidad seleccionada mediante la aplicación de una corriente a través del electrolito [21].

1.6.1.1. Técnica de polarización Tafel.

La polarización Tafel es una técnica perteneciente a la polarización potenciodinámica que proporciona una medición directa de la velocidad de corrosión y del potencial de corrosión; siendo posible monitorear el porcentaje de corrosión con una precisión igual o mayor que los métodos convencionales de pérdida de peso. Asimismo, puede calcular porcentajes de corrosión extremadamente bajos, pudiendo ser útil para la evaluación de inhibidores y la comparación de aleaciones.

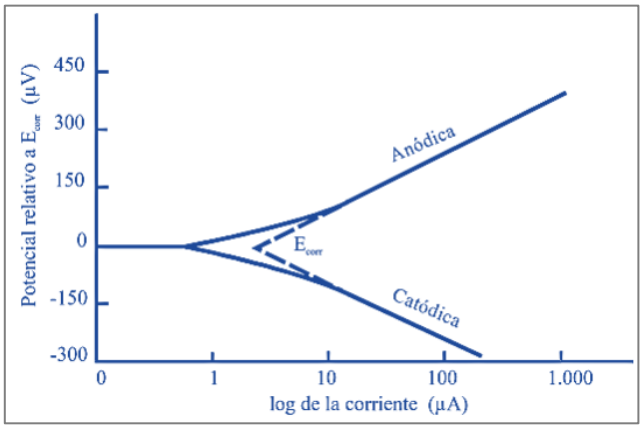


Fig. 6.- *Ejemplo de una Curva de Tafel* [37].

Una gráfica típica de Tafel se representa en la Fig. 6. En ésta se observa la región anódica y catódica que representan a las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en el sustrato metálico estudiado. También permite identificar el valor del potencial a circuito abierto (E_{corr}) presentado por el material metálico al ser expuesto a la solución electrolítica en un tiempo determinado [37].

Los datos de polarización catódica y anódica se obtienen utilizando una celda electroquímica de tres electrodos compuesta por: un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia. Mediante los experimentos realizados en dicha celda, se obtienen las curvas de corriente potencial frente a registro en donde se genera un diagrama de polarización del metal corroído [38].

1.6.1.2. Resistencia a la polarización (Rp).

Otra técnica muy útil y no destructiva para monitorear los efectos de la corrosión es la resistencia a la polarización. Conceptualmente, se refiere a la consecuencia de la caída de tensión que se produce en las capas que conforman a la interfase electrodo/electrolito que impide el paso de la corriente [24,39] .

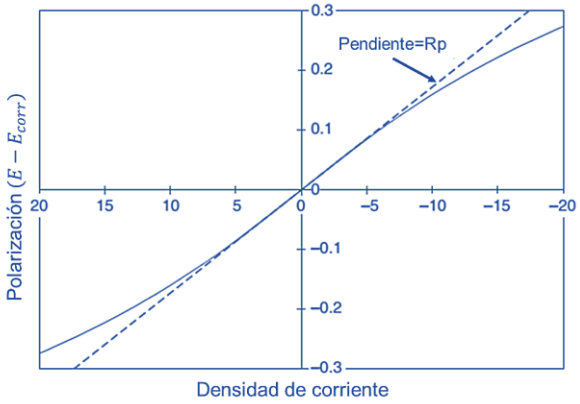


Fig. 7.- *Gráfica hipotética de Resistencia a la Polarización* [21].

También puede ser definida como la pendiente de la curva de densidad de un potencial-corriente que produce la resistencia a la polarización (Fig. 7) y que viene representada matemáticamente por la ecuación (1).

$$Rp = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)_{\Delta E \to 0} \tag{1}$$

CAPÍTULO II

Desarrollo Experimental

La genialidad es un 1% de inspiración y un 99% de transpiración.

Thomas Alva Edison

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología utilizada en el presente proyecto comprendió varias etapas como se describen a continuación.

- Preparación de las probetas metálicas de Acero SAE 1018.
- Preparación de las soluciones del medio ácido e inhibidores.
- Evaluación mediante la Resistencia a la polarización (Rp) y Polarización Tafel.
- Caracterización de la superficie metálica por técnicas microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersa (EDS).
- Análisis de productos de corrosión a partir de Espectroscopia Mossbaüer.

2.1 Preparación de las probetas metálicas del Acero AISI 1018

El acero seleccionado para la experimentación fue el Acero AISI 1018, debido a su baja resistencia a la corrosión en medios ácidos. Su composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1.- *Composición química del Acero AISI 1018* [31].

C	Mn	P	S	Fe
0.17	0.40	0.04	0.05	Balance

Con este material se elaboraron diferentes electrodos de trabajo para las pruebas electroquímicas y de análisis superficial. Estos electrodos de forma cilíndrica (0.6 cm de diámetro y 2.5 cm de largo) y un área de contacto expuesta de 0.2865 cm^2, se encapsularon en tubos de teflón y curados con resina epóxica como se muestra en la Fig. 8.

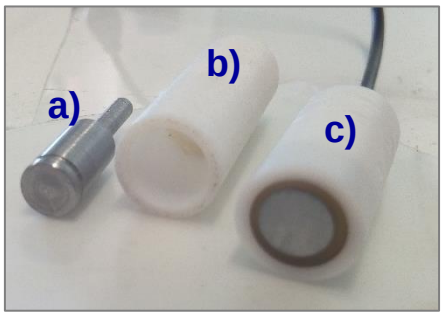


Fig. 8.- *Electrodo de trabajo: a) muestra de acero AISI 1018, b) tubo de teflón y c) probeta de acero AISI 1018 encapsulada.*

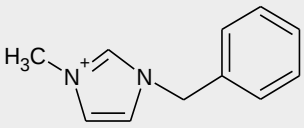
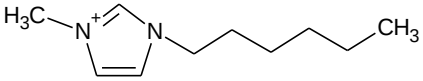
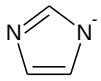
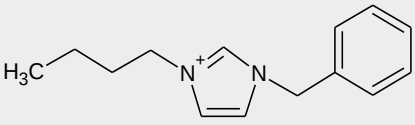
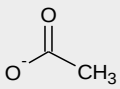
Para asegurar la reproducibilidad de los procesos electroquímicos en presencia y ausencia de IC, la superficie del electrodo fue desbastado antes de cada evaluación electroquímica con papel de carburo de silicio No. 320 a 1200; posteriormente, se le realizó un proceso de limpieza con agua destilada, etanol y acetona [40,41]. Finalmente, el sustrato metálico se secó con aire a temperatura ambiente [40].

2.2 Preparación del medio ácido e inhibidores de corrosión (IC)

Los LI's que fueron evaluados en el presente trabajo se muestran en la Tabla 2, donde se indica su nombre, la estructura química del catión y anión, así como su peso molecular (PM). El sustrato metálico fue expuesto a un medio de corrosivo de H_2SO_4 a concentraciones de 0.5 y 1.0 M.

Para la preparación del medio ácido, se ocupó agua destilada y H_2SO_4 al 98% de pureza. Para la disolución de los IC's, se tomaron alícuotas correspondientes para disoluciones de 10, 30, 50 y 100 ppm a partir de una solución madre de 1000 ppm. Posteriormente, cada disolución fue adicionada al medio de H_2SO_4 (0.5 o 1.0 M), obteniéndose un volumen total de 100 mL de H_2SO_4 - IC.

Tabla 2.- *Líquidos iónicos evaluados como IC's para el Acero AISI 1018 en H_2SO_4.*

Acrónimo	Nombre químico	Catión	Anión	PM $(g\ mol^{-1})$
CMBI	Cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio		Cl^-	208.69
IMID	Imidazolato de 1-metil-3-hexilimidazolio			234.34
ABBI	Acetato de 1-butil-3-bencilimidazolio			274.36

2.3 Pruebas electroquímicas

2.3.1 Polarización de Tafel y Resistencia a la Polarización (Rp)

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de vidrio provista de tres electrodos (Fig. 9), integrada por: un contraelectrodo de platino de alta pureza, un electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE) colocado en un Capilar de Luggin a la mínima distancia de un electrodo de trabajo (acero AISI 1018), con la finalidad de minimizar el efecto de caída óhmica de corriente.

El volumen de solución electrolítica empleada para cada análisis fue de 100 mL a diferentes concentraciones de IC (0,10, 30, 50 y 100 ppm), variando cada experimento a temperaturas de 25, 35 y 45 °C. Cabe mencionar que el electrodo de trabajo utilizado fue desbastado antes de cada prueba bajo el procedimiento que se describió anteriormente.

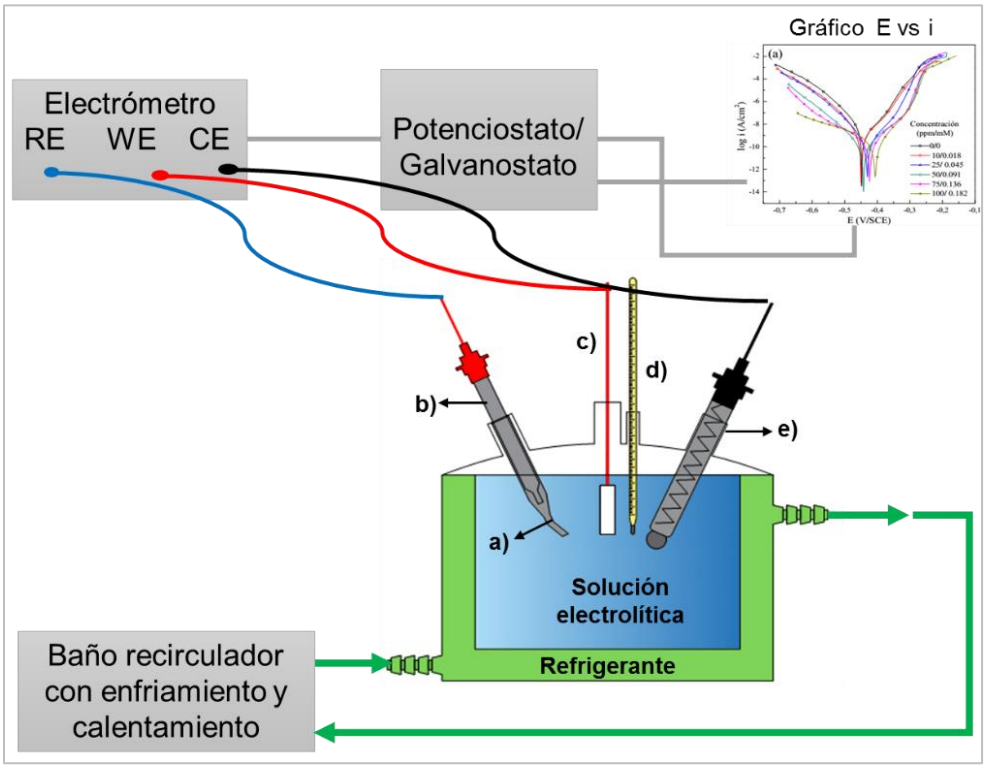


Fig. 9.- *Esquema de la Celda Electroquímica. a) Capilar de Luggin, b) Electrodo de referencia (RE), c) Electrodo de trabajo (WE), d) Termómetro, e) Contraelectrodo de platino (CE).*

Las pruebas electroquímicas se desarrollaron en un equipo potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N de la marca Autolab controlado con el software NOVA 2.1.3. Los experimentos de Rp se desarrollaron a una velocidad de barrido de $1.0\ mV/s$, en el intervalo de $\pm\ 25\ mV$ respecto al potencial de circuito abierto (E_{ocp}); mientras que, para las pruebas de polarización de Tafel, el intervalo fue de $\pm 250\ mV$ a la misma velocidad de barrido [42,43]. El E_{ocp} fue obtenido después de someter el electrodo de trabajo en las soluciones electrolíticas por un tiempo de 20 minutos.

Con los resultados obtenidos en cada prueba, fue posible calcular las eficiencias de inhibición (IE) de los líquidos iónicos mediante las ecuaciones (2 y 3) para las pruebas de Rp y Tafel [14,31], las cuales fueron realizadas por triplicado.

$$EI_{Rp},(\%) = \frac{Rp^{I} - Rp^{0}}{Rp^{I}} * 100 \quad (2)$$

$$EI_{Tafel},(\%) = \left[\frac{V_{corr}^{0} - V_{corr}^{I}}{V_{corr}^{0}}\right] * 100 \quad (3)$$

En las ecuaciones anteriores, Rp representa la resistencia a la polarización, V_{corr} la velocidad de corrosión y los superíndices 0 e I denotan la ausencia y presencia del IC.

2.4 Análisis superficial del Acero.

2.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos X (EDS)

Con el fin de obtener un apoyo para la correcta interpretación de la inhibición de los LI ‘s, se llevó a cabo un análisis superficial del acero AISI 1018 exponiendo una muestra cilíndrica de 0.6 cm de diámetro y 1.0 cm de alto al medio ácido con y sin IC, con el fin de obtener información valiosa acerca de su composición química y morfología. Los análisis se obtuvieron en un microscopio de barrido electrónico modelo JEOL-JSM-6610LV con un potencial de aceleración de 20 kV.

Para ello, las superficies a analizar fueron desbastadas con papel de carburo de silicio de diferentes grados (600-2000) y, finalmente, pulidas a espejo con alúmina

de 0.5 μm. Seguidamente, las muestras de acero se limpiaron con etanol, acetona y secados con aire.

Después de esta preparación previa, las muestras fueron sometidas a inmersión durante 2 horas en soluciones de H_2SO_4 0.5 M en ausencia y presencia con 100 ppm de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI a la temperatura de 45 °C [40,41].

2.5 Análisis de productos de corrosión.

2.5.1 Espectroscopia Mössbauer.

Los productos de corrosión fueron obtenidos a partir de muestras de 0.6 x 1.0 cm del acero AISI 1018, siendo inmersas en 100 mL de H_2SO_4 0.5 M durante 20 días, en ausencia y presencia de 100 ppm de CMBI y ABBI a la temperatura de 45°C. Posteriormente, fueron recolectados y secados hasta un peso constante, obteniéndose muestras secas de 0.3 g aproximadamente.

Los espectros Mössbauer fueron generados a partir de un espectrómetro de aceleración constante convencional (Austin Scientific Associates S-600), equipado con un detector proporcional de criptón. La fuente de radiación-γ fue ^{57}Co de 925 MBq en una matriz de rodio. Los espectros de absorción se ajustaron utilizando el programa NORMOS, donde se utilizaron los parámetros de entrada como una primera aproximación para ajustar la curva experimental.

CAPÍTULO III
Resultados y Discusión

Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes.

Isaac Newton

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resistencia a la polarización lineal.

Para conocer el comportamiento de los LI's (CMBI, IMID y ABBI) como inhibidores de la corrosión del acero AISI1018 en medio H_2SO_4 0.5 y 1.0 M, se emplearon diferentes técnicas electroquímicas y una de ellas fue la técnica de resistencia a la polarización lineal (Rp).

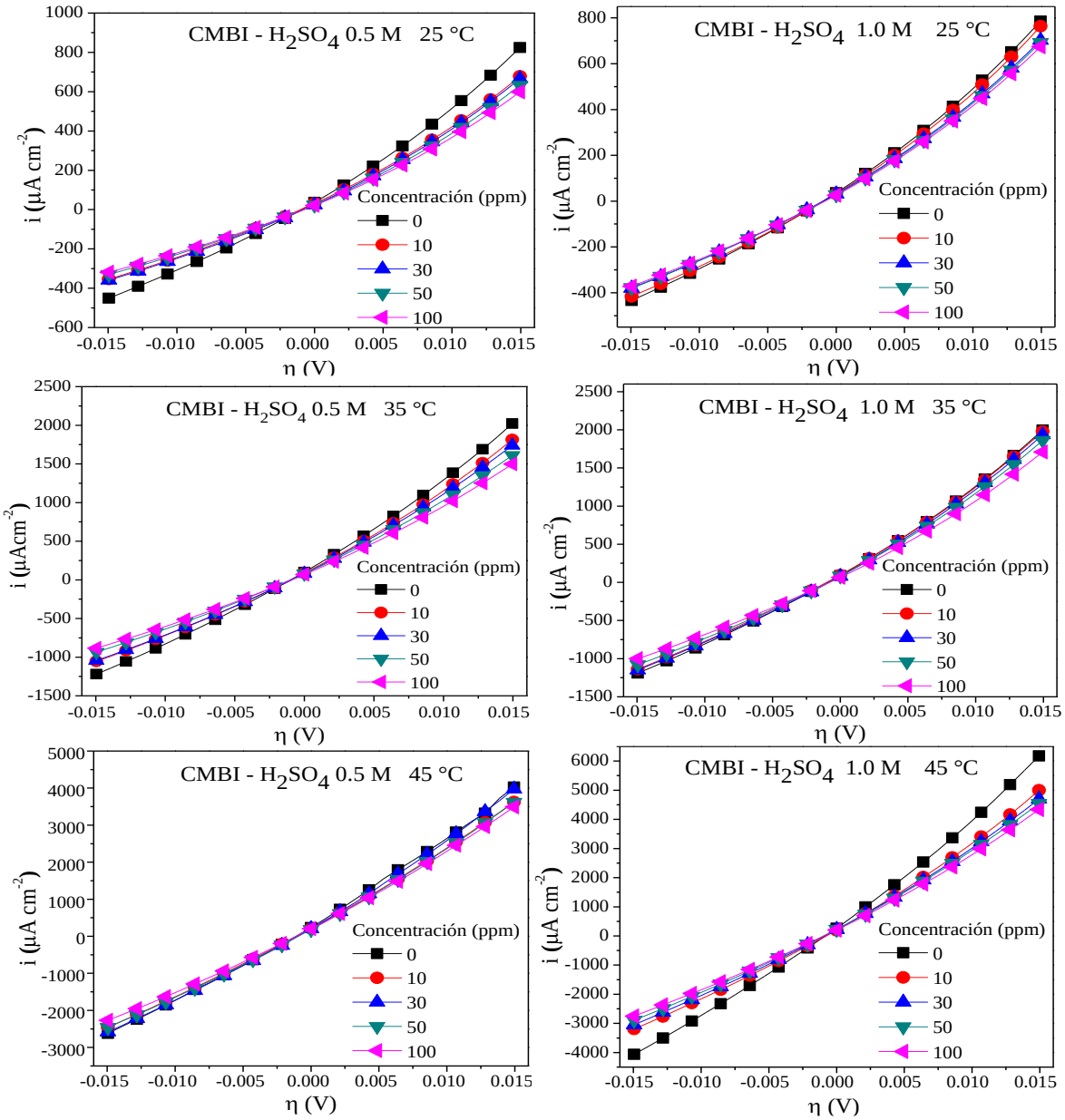


Fig. 10.- *Curva de resistencia a la polarización lineal del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del CMBI.*

Las Fig. 10-12 muestran el comportamiento de la densidad de corriente (i, Acm^{-2}) *vs* el sobrepotencial (η, V) en función de la concentración de los IC's, donde se observa que conforme se incrementa la concentración del IC, la pendiente de la respuesta (i, Acm^{-2}) *vs* (η, V) disminuye, debido a que Rp es una variable inversamente proporcional a la pendiente.

De modo que mayores valores de Rp, conllevan a la disminución de la densidad de corriente eléctrica sobre la superficie del acero a causa de la adsorción de moléculas de IC [44]. Este comportamiento confirma que los LI's CMBI, IMID y ABBI contribuyen a mitigar la corrosión del acero, por sus propiedades de adsorción y al eminente bloqueo de los sitios activos de la superficie expuesta al medio corrosivo [45,46].

En ambos medios evaluados, se observa que i ($A\ cm^{-2}$) es una función de la concentración, es por ello, que la menor densidad de corriente se obtiene a la mayor concentración, confirmando que los compuestos evaluados tienen su máxima eficiencia de protección a la mayor concentración que es 100 ppm.

Tabla 3. *Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica de resistencia a la polarización de los LI's analizados para el sistema H_2SO_4 0.5 M.*

T	C_{inh}	CMBI			IMID			ABBI		
($°C$)	(ppm)	Rp (Ωcm^2)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	EI_{Rp} (%)	Rp (Ωcm^2)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	EI_{Rp} (%)	Rp (Ωcm^2)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	EI_{Rp} (%)
25	0	85	490	-	85	490	-	85	490	-
	10	100	487	15	106	490	19	95	487	10
	30	102	488	17	117	490	27	98	487	13
	50	108	487	21	121	491	30	100	488	15
	100	112	487	24	144	491	41	111	488	23
35	0	32	496	-	32	496	-	32	496	-
	10	37	486	16	33	487	3	35	484	9
	30	38	486	17	38	489	17	36	486	12
	50	40	486	22	39	489	20	39	486	20
	100	43	486	27	41	488	24	43	485	26
45	0	15	486	-	15	486	-	15	486	-
	10	16	484	6	17	483	12	16	482	5
	30	16	484	6	16	484	7	16	482	5
	50	17	483	11	16	484	6	16	483	9
	100	18	483	18	18	486	18	18	484	17

Para calcular los valores de Rp, se realizó una regresión lineal a las curvas de las Fig. 10-12, con el objetivo de determinar el valor de sus pendientes y, posteriormente, calcular la eficiencia de inhibición (EI) partir de la ecuación (2)

previamente reportada. La Tabla 3 y 4 muestran los valores obtenidos de Rp con su respectiva EI_{Rp}.

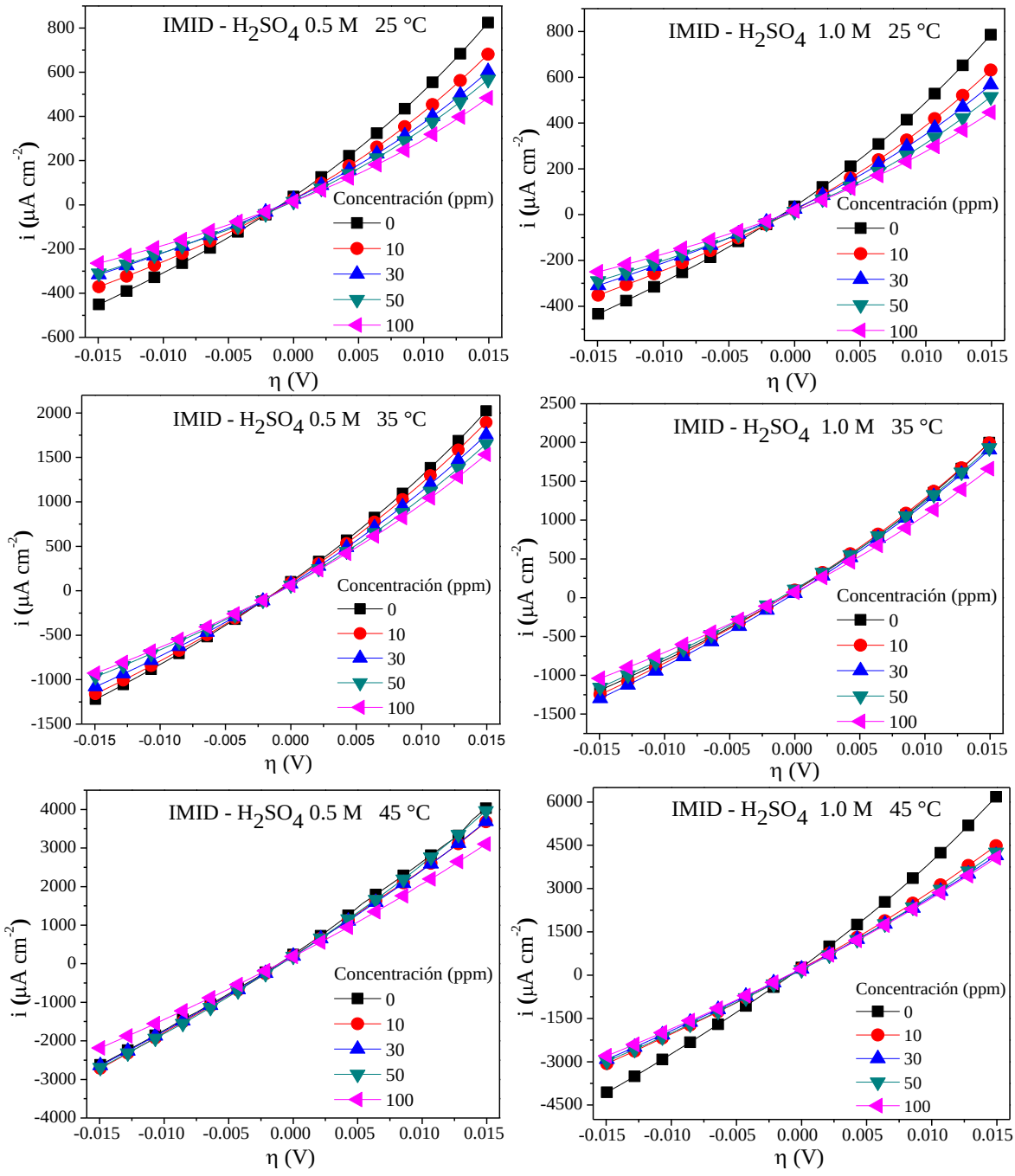


Fig. 11.- *Curvas de resistencia a la polarización lineal del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del IMID.*

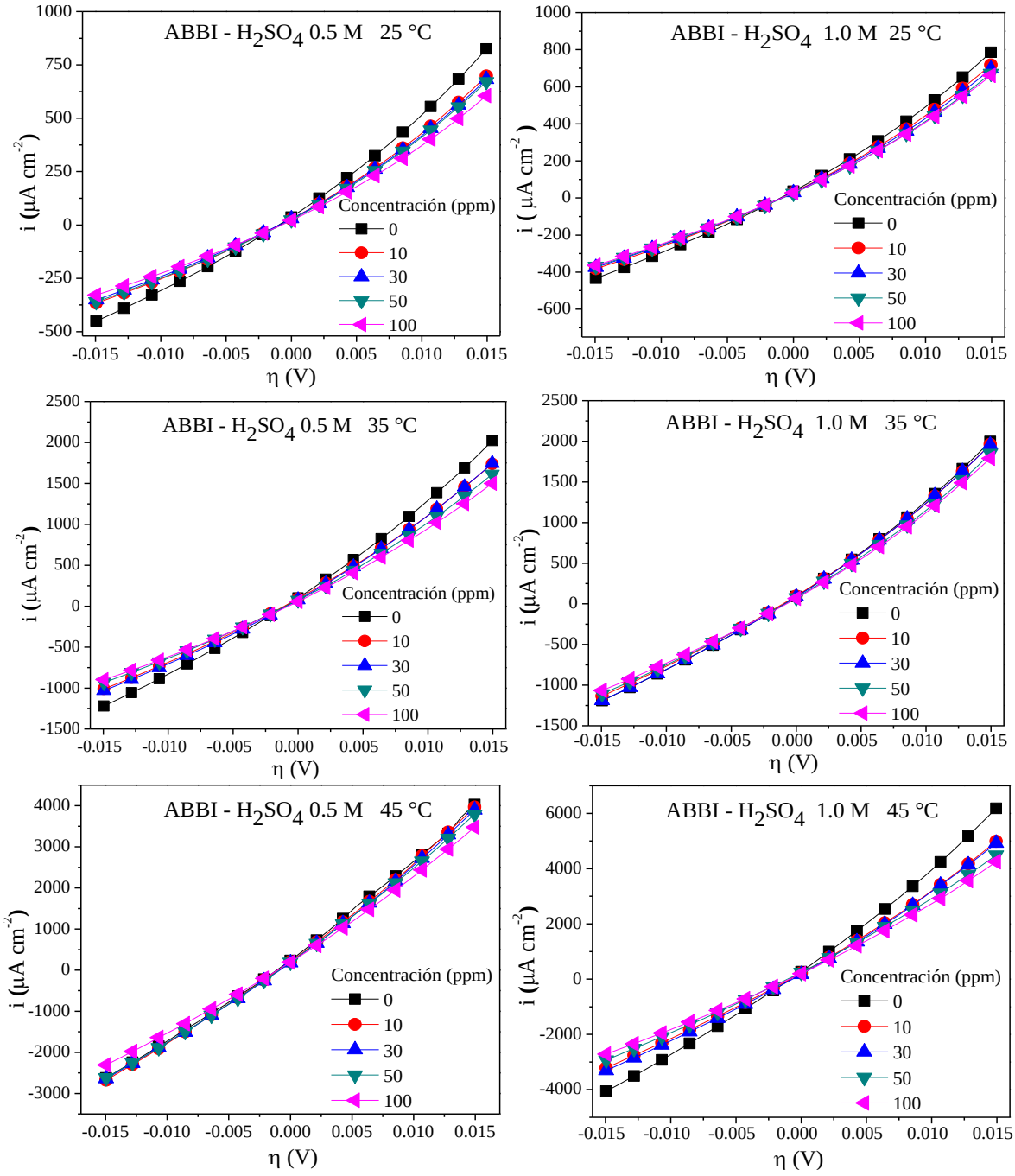


Fig. 12.- *Curvas de resistencia a la polarización lineal del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del ABBI.*

Las Tablas 3 y 4 muestran los datos obtenidos de los compuestos evaluados en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M. Se observó que la concentración del ácido sulfúrico (0.5 o 1.0 M) como medio corrosivo es una condición que afecta al Rp, a causa de sus propiedades como electrolito y a su conductividad eléctrica [47]. En consecuencia, cuando el acero fue expuesto a H_2SO_4 0.5 M se obtuvieron mayores valores de Rp,

lo cual implicó una disminución de la velocidad de corrosión, confirmándose una menor agresividad hacia la superficie del acero en comparación con el medio de H_2SO_4 1.0 M, causado por una mayor presencia de iones H^+ y $SO4^{2-}$.

De acuerdo al análisis de los valores del E_{corr} de los LI's en medio ácido 1.0 M, se observó que están comprendidos en el rango de $472 \pm 7\, mV/SCE$ con respecto al blanco, mientras que en H_2SO_4 0.5 M fue de $488 \pm 8\, mV/SCE$. El comportamiento de los desplazamientos de E_{corr}, en presencia de los IC's, confirman que no existe una preferencia de desplazamiento del potencial hacia la zona "anódica o catódica". Algunos autores [48,49] que han evaluado diferentes clases de IC's concluyen que si los desplazamientos de E_{corr} son menores a $\pm 85\, mV$, éstos pertenecen a la clasificación de inhibidores de tipo mixto; por lo tanto, los LI's evaluados cumplen con dicho criterio.

Tabla 4.- *Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la técnica de Resistencia a la Polarización para el sistema H_2SO_4 1.0 M.*

T	C_{inh}	CMBI			IMID			ABBI		
($°C$)	(ppm)	Rp (Ωcm^2)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	EI_{Rp} (%)	Rp (Ωcm^2)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	EI_{Rp} (%)	Rp (Ωcm^2)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	EI_{Rp} (%)
	0	85	473	-	85	473	-	85	473	-
	10	86	472	2	109	476	22	91	471	7
25	30	94	472	9	116	475	27	94	473	10
	50	96	473	11	125	478	32	98	473	14
	100	100	473	15	142	476	40	104	473	19
	0	31	470	-	31	470	-	31	470	-
	10	31	471	3	32	474	3	33	470	8
35	30	33	473	7	32	473	4	34	471	10
	50	34	470	10	33	474	8	35	472	11
	100	37	473	17	34	474	11	37	472	17
	0	12	476	-	12	476	-	12	476	-
	10	13	468	10	13	471	11	13	468	8
45	30	13	470	12	15	472	23	13	467	8
	50	14	468	17	15	471	21	13	468	12
	100	14	470	20	16	466	26	15	470	21

Por otro lado, se observa que la EI está influenciada por la temperatura. Algunos autores [50,51] reportan que la EI tiende a disminuir o aumentar con la temperatura de acuerdo al inhibidor de corrosión. En la mayoría de los casos estos fenómenos están relacionados con la ecuación de Arrhenius, debido a que la cinética de las reacciones oxido-reducción es una función afectada por la temperatura, lo que indica que la adsorción del IC conduce a la formación de una capa protectora que retarda la actividad del metal en las reacciones electroquímicas de corrosión [52].

Con respecto al análisis de las EI_{Rp}, se encontró que en H_2SO_4 1.0 M y 25°C, el compuesto IMID obtuvo la mayor eficiencia, como lo expresa la siguiente relación IMID > CMBI > ABBI. Sin embargo, éstos últimos tuvieron un mayor efecto de inhibición a 35°C presentando un orden CMBI = ABBI > IMID. Por su parte, a 45°C, las EI_{Rp} tuvieron diferencias no mayores al 10 % entre ellos, encontrándose que: IMID > ABBI > CMBI. En el medio H_2SO_4 0.5 M se obtuvo un comportamiento similar al discutido anteriormente.

Los resultados de EI_{Rp} indican que la adsorción de las moléculas de IMID sobre la superficie del acero AISI 1018 se favoreció a bajas temperaturas; no obstante, se presentó una mayor desorción de las mismas con el incremento de temperatura. Los líquidos CMBI y ABBI mostraron la tendencia opuesta.

3.2. Polarización potenciodinámica (Tafel).

Las Fig. 13-15 presentan los gráficos obtenidos en términos de la densidad de corriente $log\ (i)\ (Acm^{-2})$ y el potencial $E\ (V)$, a partir de las pruebas de polarización de Tafel del acero AISI 1018, expuesto a H_2SO_4 0.5 y 1.0 M en ausencia y presencia de los IC's a diferentes concentraciones y temperaturas.

Con respecto a la densidad de corriente, se observa que la presencia de los inhibidores CMBI, IMID y ABBI en medio ácido tiene un efecto sobre la protección de la superficie del acero, a causa de la disminución de $log\ (i)$ conforme la concentración aumenta, principalmente en la rama catódica. Indicando que la adición de los LI's favorece la disminución de la evolución del hidrógeno en la zona catódica lo que contribuye a la reducción de la velocidad de corrosión [53] del acero AISI 1018 expuesto a los medios H_2SO_4 0.5 y 1.0 M.

Por otro lado, la presencia de los IC's no suele modificar sólo a la densidad de corriente, sino también pueden provocar el desplazamiento del potencial (ΔE_{corr}), cuando el acero es expuesto al medio ácido en ausencia y presencia de IC. Arellanes-Lozada y colaboradores [54] indican que, analíticamente, este efecto puede ser calculado bajo la ecuación (4).

$$\Delta E_{corr} = E_{corr}^{inh} - E_{corr}^{0} \quad (4)$$

Donde E_{corr}^{inh} y E_{corr}^{0} denotan al potencial de corrosión, expresado en mV, cuando el inhibidor está presente y ausente, respectivamente.

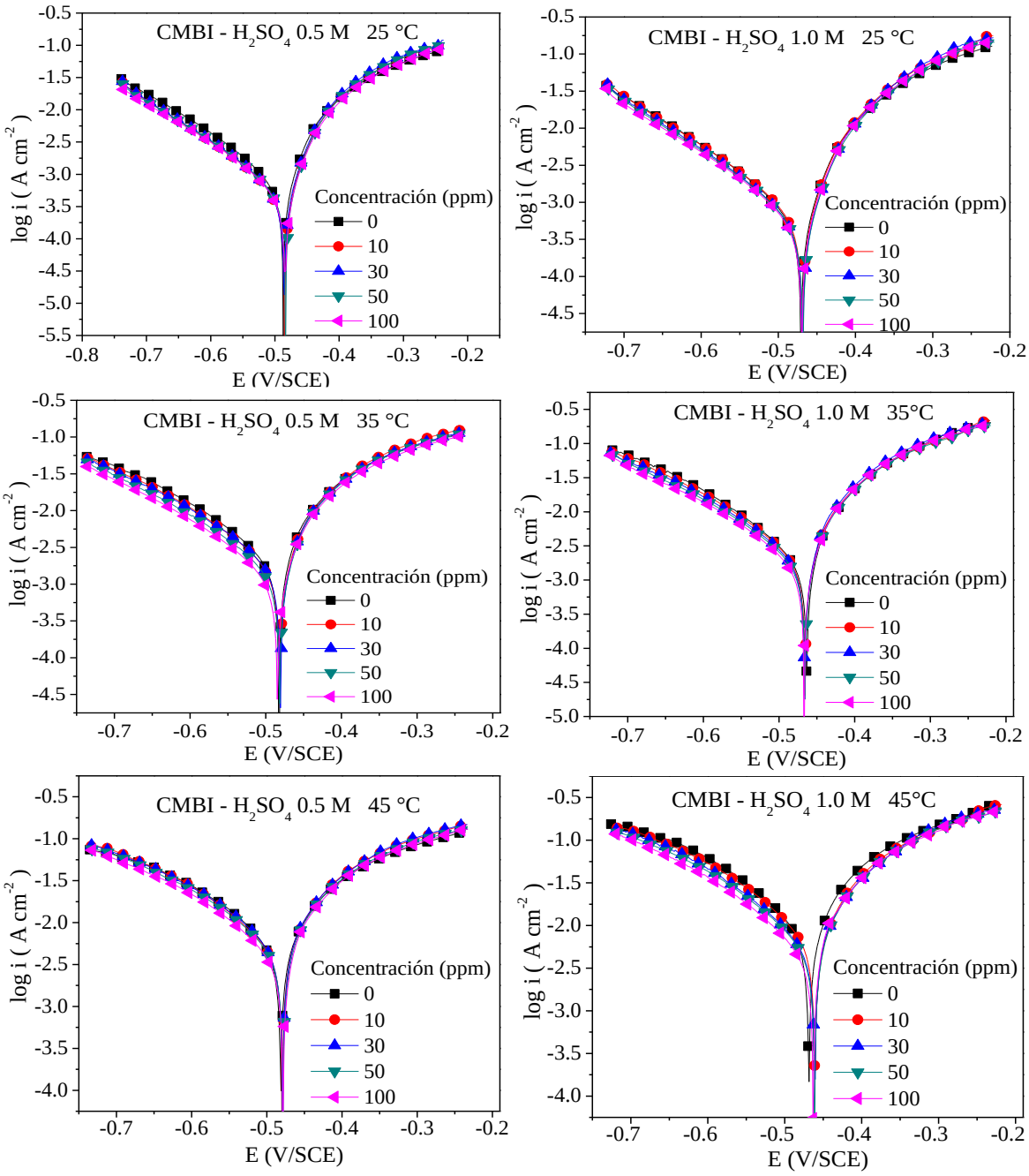


Fig. 13.- *Curvas de polarización de Tafel del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del CMBI.*

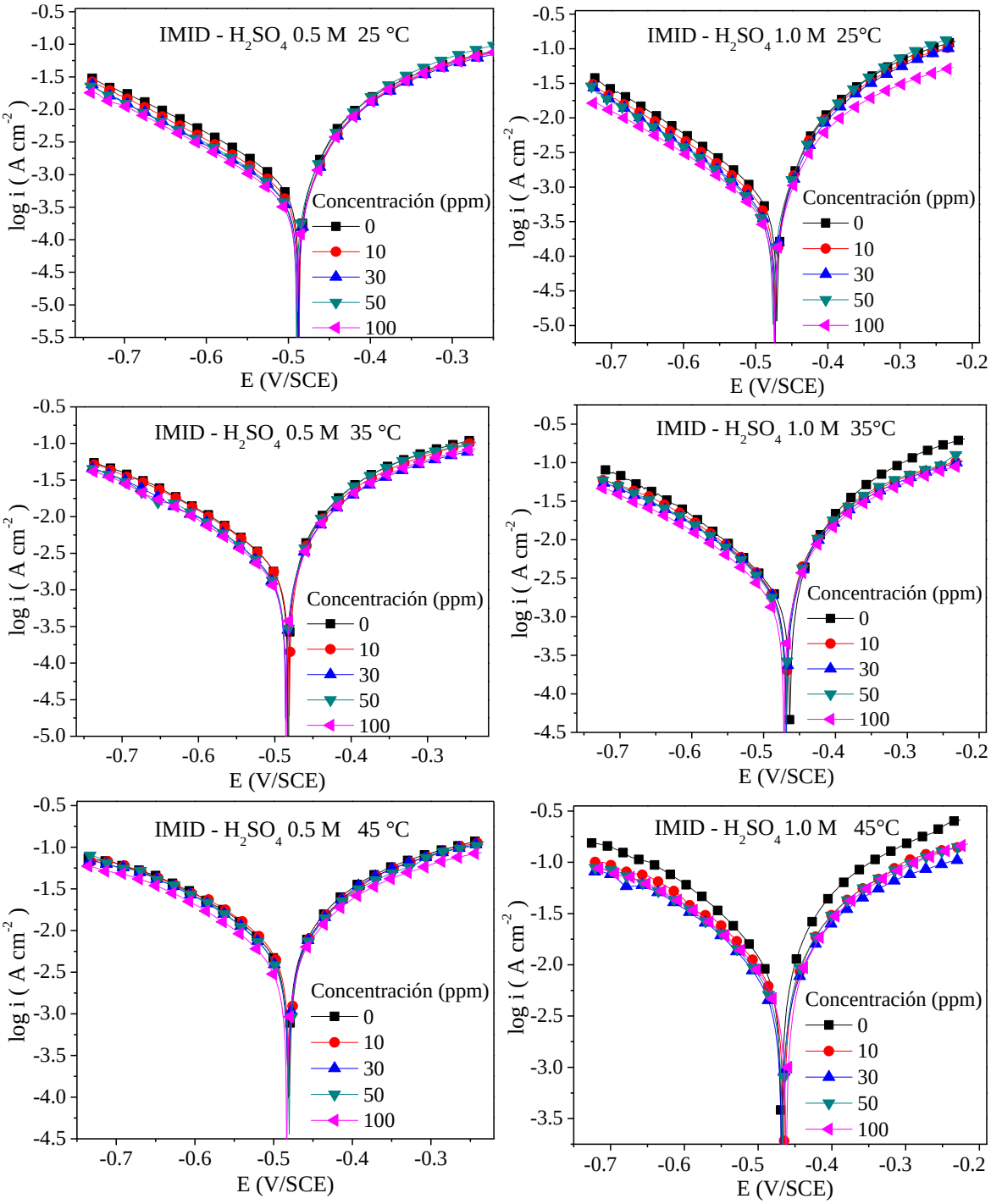


Fig. 14.- *Curvas de polarización de Tafel del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del IMID.*

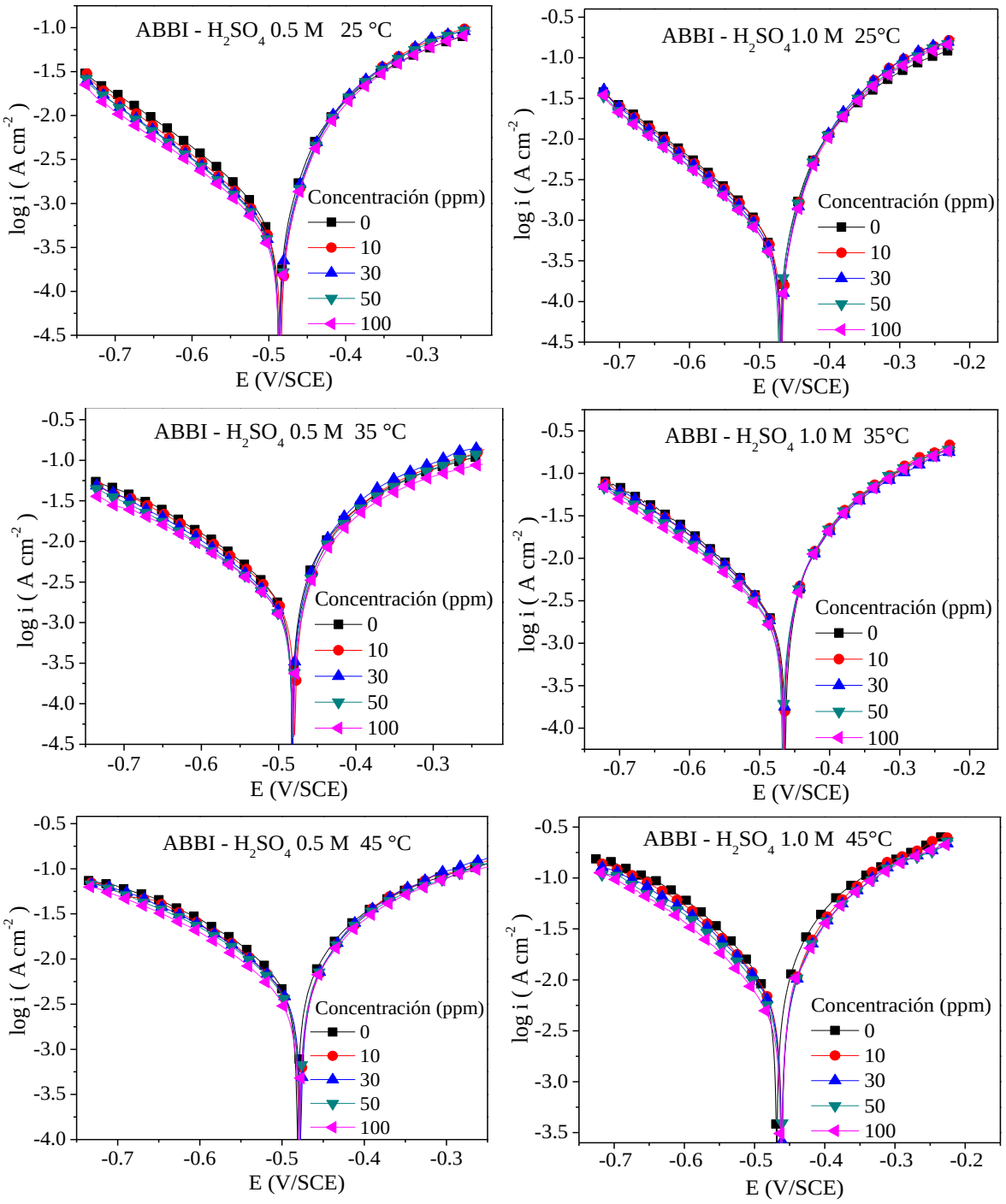


Fig. 15.- *Curvas de polarización de Tafel del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones del ABBI.*

En la Fig. 16 se muestran los ΔE_{corr} obtenidos de los IC's con respecto a su concentración. Se observa que la concentración de los LI's no altera de manera significativa esta variable, quedando condicionada bajo la siguiente desigualdad [49]:

$$-85\ mV < E_{corr} < +85\ mV$$

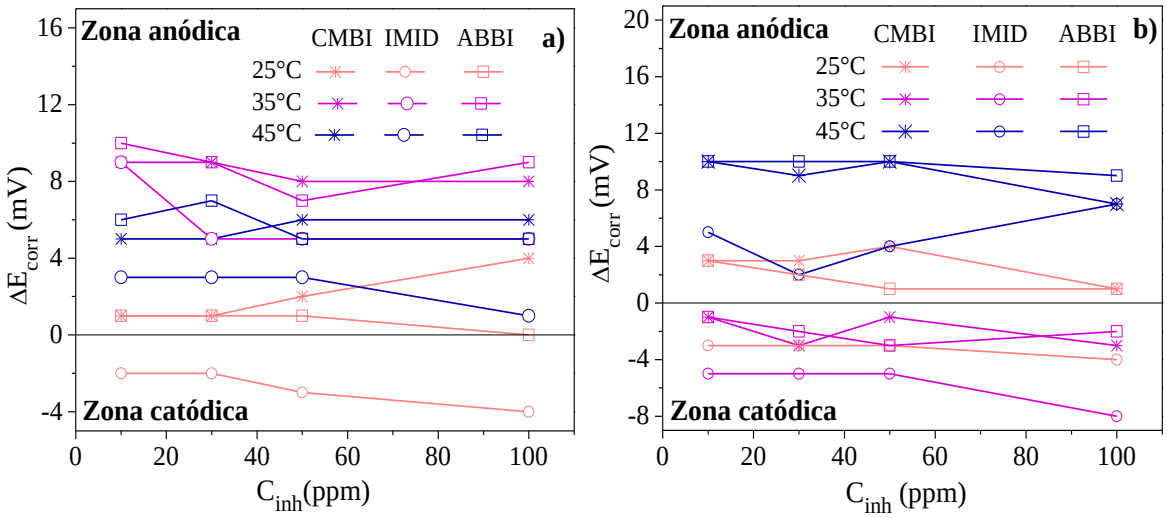


Fig. 16.- *Efecto de la concentración de los líquidos iónicos evaluados en el ΔE_{corr} del acero AISI 1018 a diferentes temperaturas en: a) Medio H_2SO_4 0.5 M y b) Medio H_2SO_4 1.0 M*

Aunque los valores de ΔE_{corr} fueron en general de -8 a $+10\ mV$, el comportamiento del medio H_2SO_4 0.5 M presentó una preferencia por la zona anódica con excepción del líquido iónico IMID a 25 °C; mientras que en el medio 1.0 M, los LI's a 35°C e IMID a 25°C tuvieron una mayor predisposición hacia la zona catódica.

A pesar de exponer una tendencia hacia una de las dos zonas, esto no resultó suficiente para ser referidos como inhibidores del tipo catódicos o anódicos, debido a que los ΔE_{corr} no presentaron un cambio significativo ($> 85\ mV$ hacia el lado catódico o $< 85\ mV$ en la zona anódica) con respecto a los blancos. Confirmándose nuevamente que los LI's estudiados actúan como inhibidores de tipo mixto [55] , es decir, poseen la característica de intervenir en las reacciones catódicas (evolución del hidrógeno) y anódicas (disolución del hierro en el medio ácido) [56].

En las Tablas 5 a la 10, se muestran los parámetros electroquímicos extraídos a partir de las pendientes de las ramas anódicas y catódicas obtenidas del método de

extrapolación lineal de las curvas Tafel del acero AISI 1018 expuesto en los medios H_2SO_4 0.5 y 1.0 M.

Tabla 5.- *Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 0.5 M con CMBI a diferentes temperaturas y concentraciones.*

T ($°C$)	C_{inh} (ppm)	β_a ($mVdec^{-1}$)	$-\beta c$ ($mVdec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	V_{corr} ($mm\ año^{-1}$)	IE_{Tafel} (%)
	0	48 ± 1	131 ± 5	486 ± 1	611 ± 10	7.10 ± 0.11	-
	10	48 ± 1	150 ± 1	485 ± 0	564 ± 12	6.55 ± 0.14	8
25	30	46 ± 0	136 ± 0	485 ± 1	490 ± 6	5.69 ± 0.07	20
	50	44 ± 1	132 ± 4	484 ± 1	444 ± 1	5.16 ± 0.016	27
	100	44 ± 1	129 ± 6	482 ± 2	434 ± 2	5.05 ± 0.02	29
	0	48 ± 0	140 ± 3	490 ± 0	1850 ± 20	21.50 ± 0.24	-
	10	49 ± 1	143 ± 1	481 ± 1	1643 ± 11	19.09 ± 0.13	11
35	30	45 ± 2	129 ± 3	481 ± 1	1443 ± 22	16.76 ± 0.26	22
	50	45 ± 0	139 ± 2	482 ± 1	1284 ± 5	14.92 ± 0.06	31
	100	46 ± 2	139 ± 6	482 ± 1	1198 ± 18	13.92 ± 0.21	35
	0	98 ± 1	208 ± 1	484 ± 4	7478 ± 31	86.91 ± 0.36	-
	10	79 ± 4	183 ± 6	479 ± 1	6086 ± 19	70.72 ± 0.22	19
45	30	67 ± 0	176 ± 3	479 ± 0	5605 ± 27	65.13 ± 0.31	25
	50	62 ± 3	169 ± 4	478 ± 0	5019 ± 51	58.33 ± 0.59	33
	100	56 ± 1	164 ± 0	478 ± 1	4079 ± 64	47.40 ± 0.75	45

Tabla 6.- *Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 1.0 M con CMBI a diferentes temperaturas y concentraciones.*

T ($°C$)	C_{inh} (ppm)	β_a ($mVdec^{-1}$)	$-\beta c$ ($mVdec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	V_{corr} ($mm\ año^{-1}$)	IE_{Tafel} (%)
	0	48 ± 0	131 ± 1	471 ± 0	632 ± 2	7.34 ± 0.02	-
	10	49 ± 1	131 ± 4	468 ± 0	623 ± 0	7.24 ± 0.00	1
25	30	50 ± 1	133 ± 4	468 ± 1	573 ± 10	6.66 ± 0.11	9
	50	50 ± 3	134 ± 6	467 ± 0	556 ± 4	6.46 ± 0.04	12
	100	49 ± 0	136 ± 0	470 ± 0	542 ± 6	6.30 ± 0.06	14
	0	54 ± 2	138± 2	463 ± 0	2208 ± 38	25.65 ± 0.44	-
	10	47 ± 1	141 ± 2	464 ± 0	2022 ± 40	23.49 ± 0.46	8
35	30	46± 2	141 ± 0	466 ± 0	1900 ± 6	22.08 ± 0.066	14
	50	44 ± 3	138 ± 6	464 ± 1	1763 ± 43	20.49 ± 0.50	20
	100	46 ± 2	139± 1	466 ± 0	1653 ± 63	19.21 ± 0.73	25
	0	88 ± 9	175 ± 5	470 ± 2	15163 ± 60	126.94 ± 0.30	-
	10	71 ± 6	175 ± 9	460 ± 0	8058 ± 76	93.64 ± 0.88	26
45	30	61 ± 6	170 ± 5	461 ± 0	7171 ± 6	83.33 ± 0.06	34
	50	60 ± 5	177 ± 5	460 ± 0	6966 ± 9	80.95 ± 0.11	36
	100	56 ± 2	177 ± 3	463 ± 0	6083 ± 46	70.68 ± 0.54	44

Tabla 7.- *Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 0.5 M con IMID a diferentes temperaturas y concentraciones.*

T ($°C$)	C_{inh} (ppm)	β_a ($mVdec^{-1}$)	$-\beta c$ ($mVdec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	V_{corr} ($mm\ año^{-1}$)	IE_{Tafel} (%)
	0	48 ± 1	131 ± 5	486 ± 1	611 ± 10	7.10 ± 0.11	-
	10	47 ± 1	129 ± 1	488 ± 1	468 ± 5	5.44 ± 0.06	23
25	30	46 ± 2	130 ± 7	488 ± 0	429 ± 12	4.98 ± 0.14	30
	50	45 ± 1	131 ± 1	489 ± 1	430 ± 13	5.00 ± 0.15	30
	100	44 ± 0	129 ± 0	490 ± 1	367 ± 5	4.25 ± 0.05	40
	0	48 ± 0	140 ± 3	490 ± 0	1850 ± 20	21.50 ± 0.24	-
	10	48 ± 1	139 ± 2	481 ± 0	1828 ± 5	21.25 ± 0.06	1
35	30	51 ± 5	139 ± 3	485 ± 1	1568 ± 36	18.22 ± 0.42	15
	50	49 ± 1	136 ± 1	485 ± 1	1499 ± 34	17.42 ± 0.39	19
	100	52 ± 1	136 ± 6	485 ± 1	1446 ± 64	16.80 ± 0.75	22
	0	98 ± 1	208 ± 1	484 ± 4	7480 ± 31	86.91 ± 0.36	-
	10	97 ± 9	211 ± 14	481 ± 2	7295 ± 6	84.77 ± 0.07	2
45	30	86 ± 10	192 ± 3	481 ± 0	6351 ± 36	73.79 ± 0.42	15
	50	88 ± 1	188 ± 2	481 ± 1	5919 ± 21	68.78 ± 2.50	21
	100	87 ± 16	188 ± 8	483 ± 1	5251 ± 84	61.01 ± 0.97	30

Tabla 8.- *Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 1.0 M con IMID a diferentes temperaturas y concentraciones.*

T ($°C$)	C_{inh} (ppm)	β_a ($mVdec^{-1}$)	$-\beta c$ ($mVdec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	V_{corr} ($mm\ año^{-1}$)	IE_{Tafel} (%)
	0	48 ± 0	131 ± 1	471 ± 0	632 ± 2	7.34 ± 0.02	-
	10	48 ± 1	133 ± 2	474 ± 1	504 ± 32	5.85 ± 0.38	20
25	30	49 ± 0	132 ± 1	474 ± 1	440 ± 10	5.12 ± 0.12	30
	50	47 ± 1	128 ± 2	474 ± 2	419 ± 18	4.86 ± 0.21	34
	100	50 ± 0	133 ± 2	475 ± 0	375 ± 1	4.35 ± 0.02	41
	0	54 ± 2	138 ± 2	463 ± 0	2208 ± 38	25.65 ± 0.44	-
	10	53 ± 1	142± 1	468 ± 0	2126 ± 10	24.71 ± 0.12	4
35	30	54 ± 3	137 ± 9	468± 0	2085 ± 15	24.23 ± 0.17	6
	50	54 ± 1	143 ± 1	468 ± 0	2031 ± 33	23.60 ± 0.38	8
	100	58 ± 2	142 ± 8	471 ± 0	1726 ± 85	20.06 ± 0.99	22
	0	88 ± 9	175 ± 5	470 ± 2	15163 ± 60	126.94 ± 0.30	-
	10	112 ± 4	221 ± 3	465 ± 0	10431 ± 23	121.20 ± 0.27	5
45	30	129 ± 7	224 ± 11	468 ± 0	8864 ± 61	103.00 ± 0.71	19
	50	108 ± 5	205 ± 2	466 ± 1	8616 ± 102	100.11 ± 1.18	21
	100	101 ± 1	197 ± 0	463 ± 2	7929 ± 28	92.13 ± 0.32	27

Tabla 9.- *Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 0.5 M con ABBI a diferentes temperaturas y concentraciones.*

T ($°C$)	C_{inh} (ppm)	β_a ($mVdec^{-1}$)	$-\beta c$ ($mVdec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	V_{corr} ($mm\ año^{-1}$)	IE_{Tafel} (%)
	0	48 ± 1	131 ± 5	486 ± 1	611 ± 10	7.10 ± 0.11	-
	10	51 ± 1	147 ± 1	485 ± 0	579 ± 5	6.73 ± 0.06	5
25	30	49 ± 0	145 ± 2	485 ± 3	554 ± 17	6.43 ± 0.20	9
	50	48 ± 1	145 ± 0	485 ± 1	522 ± 6	6.07 ± 0.07	15
	100	47 ± 0	144 ± 1	486 ± 1	464 ± 5	5.40 ± 0.06	24
	0	48 ± 0	140 ± 3	490 ± 0	1850 ± 20	21.50 ± 0.24	-
	10	49 ± 1	141 ± 1	480 ± 1	1670 ± 22	19.40 ± 0.26	10
35	30	45 ± 0	136 ± 6	481 ± 1	1525 ± 7	17.72 ± 0.08	18
	50	49 ± 1	147 ± 0	483 ± 1	1459 ± 36	16.96 ± 0.42	21
	100	46 ± 0	132 ± 3	481 ± 0	1314 ± 48	15.27 ± 0.56	29
	0	98 ± 1	208 ± 1	484 ± 4	7480 ± 31	86.92 ± 0.36	-
	10	74 ± 5	186 ± 6	478 ± 0	6197 ± 41	71.98 ± 0.51	17
45	30	63 ± 0	171 ± 6	477 ± 0	5469 ± 20	63.56 ± 0.24	27
	50	65 ± 3	174 ± 2	479 ± 0	5301 ± 37	61.60 ± 0.43	29
	100	60 ± 1	172 ± 2	479 ± 0	4544 ± 27	52.80 ± 0.32	39

Tabla 10.- *Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de Polarización de Tafel para H_2SO_4 1.0 M con ABBI a diferentes temperaturas y concentraciones.*

T ($°C$)	C_{inh} (ppm)	β_a ($mVdec^{-1}$)	$-\beta c$ ($mVdec^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	V_{corr} ($mm\ año^{-1}$)	IE_{Tafel} (%)
	0	48 ± 0	131 ± 1	471 ± 0	632 ± 2	7.34 ± 0.02	-
	10	46 ± 0	128 ± 3	468 ± 1	585 ± 20	6.79 ± 0.23	7
25	30	44 ± 1	123 ± 4	469 ± 1	521 ± 25	6.05 ± 0.29	18
	50	45 ± 0	128 ± 2	470 ± 1	508 ± 34	5.91 ± 0.39	20
	100	46 ± 0	134 ± 2	470 ± 0	498 ± 27	5.79 ± 0.31	21
	0	54 ± 2	138 ± 2	463 ± 0	2208 ± 38	25.65 ± 0.44	-
	10	47 ± 0	136 ± 2	464 ± 0	1903 ± 73	22.11 ± 0.85	14
35	30	43 ± 1	120 ± 1	465 ± 0	1693 ± 4	19.67 ± 0.05	23
	50	44 ± 1	129 ± 3	465 ± 1	1641 ± 4	19.07 ± 0.05	26
	100	44 ± 1	134 ± 3	465 ± 1	1605 ± 8	18.65 ± 0.09	27
	0	88 ± 9	175 ± 5	470 ± 2	15163 ± 60	126.94 ± 0.30	-
	10	76 ± 4	172 ± 2	461 ± 0	8281 ± 42	96.22 ± 0.49	24
45	30	68 ± 3	168 ± 1	461 ± 0	7689 ± 64	89.35 ± 0.75	30
	50	66 ± 6	172 ± 0	461 ± 1	7120 ± 82	82.73 ± 0.95	35
	100	70 ± 5	182 ± 7	462 ± 0	6512 ± 73	75.67 ± 0.85	40

Para entender el fenómeno de corrosión ocurrido en el acero AISI 1018, también es importante notar el efecto de los LI's en los coeficientes anódicos y catódicos de Tafel, β_a y β_c, respectivamente.

Los datos reportados muestran que las β_a, generalmente, tienden a disminuir conforme la C_{inh} aumenta; esto confirma los resultados obtenidos en el ΔE_{corr}, donde la mayoría de los LI's presentaron una preferencia por la zona anódica. Este efecto indica que la adición de los LI's en el medio corrosivo genera un cambio en el mecanismo de inhibición en las zonas anódicas, es decir, los IC's intervienen en las reacciones anódicas reduciendo el proceso de disolución del Fe^0.

Por su parte, las valores de β_c no muestran una tendencia definida por C_{inh}, lo cual sugiere que la presencia de los IC's no modifica el mecanismo de inhibición en las zonas catódicas, indicando que los LI's retardan las reacciones de evolución de hidrógeno [48,57].

Todo lo anterior nos confirma que los LI's son inhibidores de tipo mixto, donde las pequeñas variaciones en sus pendientes catódicas y anódicas en presencia de los IC's, sugieren que se adsorbieron en la superficie del acero bloqueando los sitios de reacción de la superficie sin modificar el mecanismo de reacciones óxido-reducción [58].

Los datos obtenidos indican que la adición de los LI's, en efecto, retrasan el proceso de corrosión en la superficie del acero a través de un bloqueo de los sitos activos [56,59], impidiendo su interacción con los iones agresivos presentes en el medio. Además, se observó que, a una mayor concentración del IC, la velocidad de corrosión disminuye conforme la concentración del IC aumenta, trayendo consigo un incremento de la EI_{Tafel}.

Es importante destacar que el término de EI_{Tafel} lleva implícito un efecto de la temperatura. En el caso de los inhibidores evaluados, se encontró que funcionan más eficientemente a determinadas temperaturas; tal es el caso del líquido iónico IMID, que obtuvo la eficiencia más alta a 25 °C; presentándose el caso contrario

para CMBI, que fue el más eficientes a la temperatura de 45 °C. Esta tendencia es coincidente al presentado en los estudios con la técnica de Rp.

Del análisis de los datos de las mayores EI_{Tafel} en H_2SO_4 0.5 M, se obtuvo el siguiente orden decreciente: T= 25 °C, IMID (40%) > CMBI (29%) > ABBI (24%); T= 35 °C, CMBI (35%) > ABBI (29%) > IMID (22%) y T= 45°C, CMBI (45%) > ABBI (39%) > IMID (30%). Mientras que en H_2SO_4 1.0 M con el mismo orden de temperaturas, se obtuvo: IMID (41%) > ABBI (21%) > CMBI (14%), ABBI (27%) > CMBI (25%) > IMID (22%) y CMBI (44%) > ABBI (40%) > IMID (27%).

Continuando con el análisis de las Tablas 5-10, se destaca el comportamiento que presenta la densidad de corriente (i_{corr}, $\mu A cm^{-2}$). Dicha variable está íntimamente ligada al fenómeno de corrosión, pues se le atribuye el paso de la corriente eléctrica sobre la superficie metálica, dando lugar a su corrosión en presencia de una solución electrolítica [60].

Se comprueba que la presencia de los IC's contribuye a la disminución de i_{corr} conforme su concentración aumenta. En virtud a la parte hidrófoba (carácter no polar) constituida por las cadenas alquílicas, principalmente de átomos de carbono e hidrógeno, funcionan como una barrera entre el medio acuoso y la superficie; mientras que la parte hidrofílica (grupo funcional) de los LI's se orienta a la superficie [61], debido a la rica densidad electrónica de los heteroátomos (como el nitrógeno) del anillo imidazolio capaces de donar electrones [62] y bloquear los sitios activos del acero a través de una película de moléculas adsorbidas [63] que evitan, lo mayor posible, su interacción con iones H_3O^+, $SO4^{2-}$ y moléculas de H_2O que causan el aumento de su velocidad de corrosión [64,65].

3.3. Eficiencias de Inhibición

Algunas investigaciones [52,66] reportan que los cambios de la temperatura influyen en los fenómenos interfaciales causado por la cinética de las reacciones oxido-reducción. Generalmente, la EI tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, independientemente del medio corrosivo y aleación [67,68]. Sin embargo, se ha encontrado que la EI también puede incrementarse [69,70].

En la Fig. 17 se presentan las gráficas correspondientes a las EI_{Tafel} obtenidas a partir de la técnica de Polarización de Tafel para el acero AISI 1018 expuesto a H_2SO_4 0.5 y 1.0 M en ausencia y presencia de los LI's a diferentes concentraciones y temperaturas.

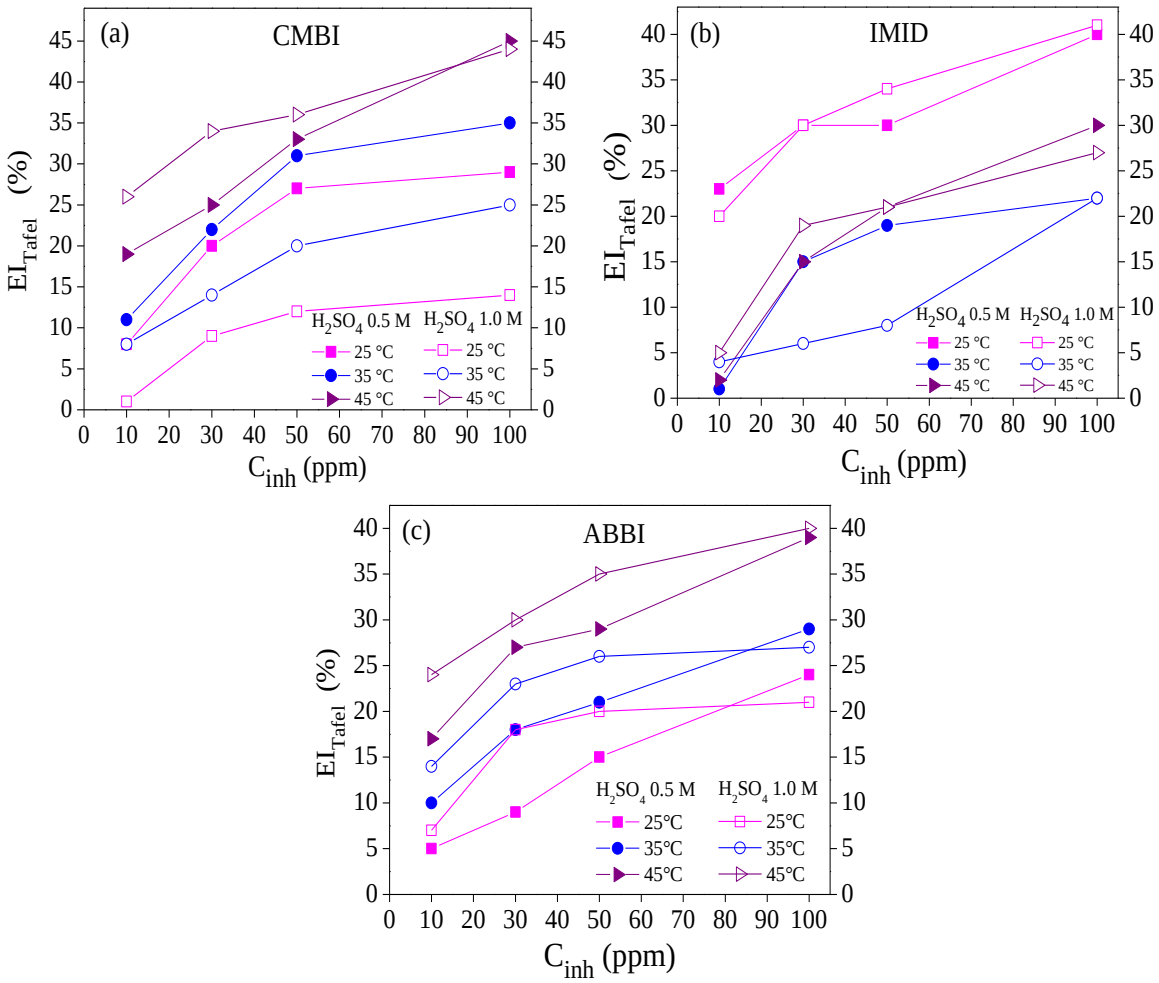


***Fig. 17.**- Curvas de eficiencias de inhibición de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI para el acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas y concentraciones.*

Las gráficas 17 (a)-(c) muestran que la EI_{Tafel} de los LI's tienen un comportamiento directamente proporcional respecto a las concentraciones, obteniéndose la mayor EI_{Tafel} a 100 ppm para todos los IC evaluados; donde el CMBI y ABBI fueron los más eficientes a 45°C, mientras que el IMID a 25 °C. Este fenómeno se relacionó a la estabilidad de adsorción de los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de estos LI's. Por las bajas EI_{Tafel}, se intuye

la formación de una capa de productos de corrosión que pudieron limitar la adecuada adsorción del IC; tales como las especies goethita, akagenita, lepidocrocita y/o rozenita [31] originadas de la exposición del acero en el medio $H_2SO_{4\,(ac)}$.

Con respecto a las EI_{Tafel} bajas obtenidas, puede sugerirse que los LI's presentaron una adsorción del tipo física (fisisorción), principalmente el compuesto IMID. Aunque, en el caso del CMBI y ABBI, su adsorción fue favorecida con el aumento de la temperatura, considerando no sólo una interacción física, sino también química.

Con respecto a la estructura química del catión, se ha encontrado que la longitud de las cadenas alquílicas unidas al anillo imidazolio se asocia a mayores EI en el acero [63]. Este efecto viene a lugar con respecto a los LI's CMBI y ABBI; donde el primero posee al radical metil ($-CH_3$) y el segundo una cadena butil ($-C_4H_9$) coincidiendo con un radical bencil ($C_6H_5CH_2-$). De acuerdo a las EI obtenidas, el ABBI presentó una menor EI que el CMBI aun cuando posee una cadena alquílica de mayor longitud, esto atribuido a la diferencia en sus aniones CH_3COO^- y Cl^-, respectivamente. Debido a la alta electronegatividad de los iones Cl^-, las moléculas del CMBI son atraídas a la superficie del Fe para formar complejos, lo que favorece que se adsorban [49].

El IMID presentó una mayor eficiencia a la temperatura de 25 °C debido al desplazamiento catódico, es decir, la orientación y la adsorción del catión fue más fuerte a esta temperatura por las interacciones electrostáticas entre el anillo imidazolio y el hierro, generando moléculas complejas. Lo que sugiere que las temperaturas de 35 y 45 °C favoreció su desorción, tal y como lo indican sus EI obtenidas.

Por otro parte, el comportamiento del CMBI y ABBI es atribuido a la resonancia de los anillos imidazolio y bencil causado por su capacidad de donar electrones al hierro; sin embargo, la adsorción principal fue por parte de los aniones, tal y como lo indica su desplazamiento preferentemente anódico.

3.4. Isotermas de Adsorción y Parámetros Termodinámicos.

La inhibición a la corrosión del acero ocurre debido a las interacciones entre la superficie metálica y las moléculas de LI, basada en el fenómeno de adsorción sólido-líquido y presentadas a partir de modelos teórico-matemático como son las isotermas de adsorción. Para ello, se han empleado diferentes modelos de isotermas (Tabla 11), cada una con sus características propias para describir el fenómeno de inhibición.

Las isotermas de adsorción están expresadas en términos de la concentración molar del IC y la fracción cubierta de área, θ, la cual, puede ser calculada a partir de la ecuación (5). Esta variable representa la fracción de la superficie del acero que fue protegida debido a la acción del LI y, por ende, implica a la EI obtenida.

$$\theta = \frac{EI_{Tafel}}{100} \tag{5}$$

Las isotermas utilizadas para analizar la adsorción de los LI's evaluados se encuentran descritas en la Tabla 11, donde el valor de θ utilizado se calculó a partir de las EI_{Tafel}. En la Fig. 18 se muestran las gráficas obtenidas de las isotermas de adsorción de Temkin que representan la adsorción de los LI's CMBI, ABBI e IMID en la superficie del acero. Estas isotermas fueron elegidas por mostrar un buen comportamiento lineal cuyos coeficientes de correlación (R^2) estuvieron dentro del intervalo de 0.717 a 0.999. Además de este modelo, se utilizaron los modelos de las isotermas de Langmuir, Frumkin y Freundlich (Tabla 11) cuyos datos obtenidos se encuentran en el Anexo A.

Tabla 11.- *Modelos de isotermas de adsorción* [71]

Isoterma	**Modelo matemático**	**Forma linealizada:** $y = mx + b$
Langmuir	$\frac{\theta}{\theta - 1} = K_{ads} C_{inh}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}}$
Frumkin	$\left(\frac{\theta}{\theta - 1}\right) e^{-2f\theta} = K_{ads} C_{inh}$	$\ln\left[\frac{\theta}{C_{inh}(\theta - 1)}\right] = 2f\theta + \ln(K_{ads})$
Temkin	$e^{f\theta} = K_{ads} C_{inh}$	$ln\, C_{inh} = f\theta - ln(K_{ads})$ $f = -2a$
Freundlich	$\theta = K_{ads} C_{inh}$	$\ln(\theta) = \ln(C_{inh}) + \ln(K_{ads})$

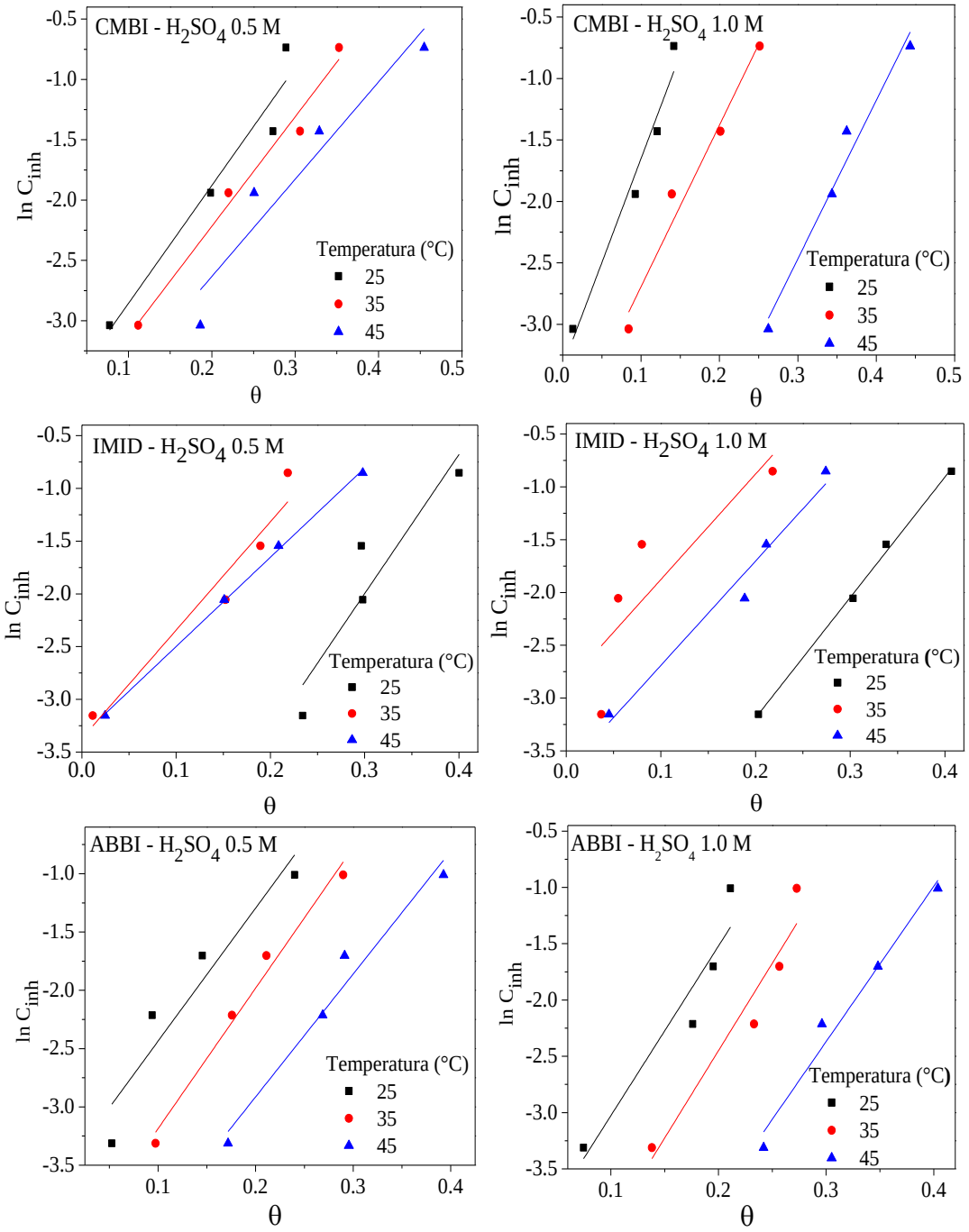


***Fig. 18.**- Isotermas de adsorción de Temkin de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI en H_2SO_4 a 0.5 y 1.0 M para el acero AISI 1018.*

Con base a la Fig. 18, se observa que el sistema de los IC's corresponde a la isoterma de adsorción de Temkin; por lo tanto, se sugiere que la superficie corresponde a un sistema heterogéneo, donde la formación de multicapas [72,73] pudo deberse a complejos de hierro depositados sobre la superficie del acero, así

como la adsorción de moléculas de los LI's. Una característica muy particular de este modelo es la consideración de las interacción moleculares adsorbato(IC)/adsorbente(acero) representado por el parámetro "a" [74].

La regresión lineal de las gráficas (Fig. 18) permitió obtener las constantes de equilibrio de adsorción (K_{ads}) a partir de la ordenada al origen (b) de la ecuación de cada ajuste, siendo $K_{ads} = exp(-b)$ para el modelo de Temkin y $f = -2a$ la pendiente (m) del ajuste este modelo de adsorción. Una vez conocida la K_{ads} fue posible obtener el cambio de la energía de Gibbs estándar de adsorción ($\Delta G°_{ads}$) a partir de la ecuación (6) [71].

$$\Delta G°_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \qquad (6)$$

Donde R es la constante de los de gases ideales de $8.314x10^{-3}\ kJ/mol * K$, T es la temperatura absoluta del medio en K y el término *55.5* representa la concentración del agua en $molL^{-1}$. Los valores obtenidos de K_{ads} y $\Delta G°_{ads}$ para cada IC en H_2SO_4 a diferentes temperaturas se localizan en la Tabla 12.

Tabla 12.- *Parámetros termodinámicos de adsorción de la isoterma de Temkin del CMBI, IMID y ABBI en acero AISI 1018 expuesto en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a diferentes temperaturas.*

Medio corrosivo	IC	T $(°C)$	$a = \frac{f}{-2}$	b	K_{ads} (mol^{-1})	$\Delta G°_{ads}$ $(kJmol^{-1})$	$\Delta H°_{ads}$ $(kJmol^{-1})$	$\Delta S°_{ads}$ $(JK^{-1}mol^{-1})$
H_2SO_4 0.5 M	CMBI	25	-4.89	-3.83	46267	-36.58	29.72	222.37
		35	-4.54	-4.03	56453	-38.32		220.79
		45	-4.04	-4.25	69899	-40.13		219.53
	IMID	25	-6.59	-5.95	384432	-41.83	-66.54	-82.89
		35	-5.14	-3.37	29089	-36.62		-97.11
		45	-4.23	-3.35	28364	-37.74		-90.53
	ABBI	25	-5.71	-3.58	35764	-35.95	62.95	293.92
		35	-6.03	-4.39	80773	-39.24		290.72
		45	-5.27	-5.02	151599	-42.18		283.78
H_2SO_4 1.0 M	CMBI	25	-8.47	-3.34	28337	-35.37	149.30	619.39
		35	-6.57	-4.01	55005	-38.25		608.66
		45	-6.45	-6.33	562676	-45.65		612.76
	IMID	25	-5.70	-5.47	236771	-40.63	-59.87	-64.54
		35	-4.99	-2.87	17725	-35.35		-79.58
		45	-4.94	-3.68	39569	-38.62		-66.79
	ABBI	25	-7.54	-4.53	93209	-38.32	87.67	422.57
		35	-7.76	-5.55	258123	-42.21		421.50
		45	-6.90	-6.51	670984	-46.11		420.50

Las constantes de equilibrio de adsorción (K_{ads}) calculadas muestran diferentes comportamientos para cada IC y sus valores altos indican una mayor tendencia de adsorción en la superficie del acero AISI 1018 [75]. En el caso del líquido iónico IMID, se encontró que la magnitud de las K_{ads} disminuyen con el aumento de temperatura, indicando una pérdida de energía de adsorción sobre la superficie del acero [76]. El compuesto IMID presentó una mayor adsorción a 25 °C con K_{ads} de 384432 mol^{-1} y 236771 mol^{-1} para el H_2SO_4 0.5 M y 1.0 M, respectivamente. Mientras que el CMBI y ABBI mostraron una mayor K_{ads} a 45 °C, indicando que la temperatura favorece el proceso de adsorción de sus moléculas sobre la superficie del sustrato.

El comportamiento de K_{ads} es soportado a partir del parámetro de interacción molecular "a" presentado en la Tabla 12, donde se reporta que los valores obtenidos, $a < 0$, denotan un fenómeno de repulsión entre moléculas de IC [70]. El proceso de repulsión de las moléculas puede deberse a impedimentos estéricos posiblemente entre catión-catión o anión-anión [77], provocando que el compuesto se adsorbiera parcialmente en el acero y se presentara una fracción no protegida ($1 - \theta$).

Con base a lo anterior, se observa que la mayor repulsión la presenta el líquido iónico ABBI en ambos medios, promovido por las fuerzas de repulsión causadas por el anión acetato (CH_3COO^-), debido a que sus moléculas afectan la estabilidad del catión, afectando su eficiente adsorción y orientación hacia la superficie del acero [78]. Como resultado presentó menores EI por la formación de una película protectora no uniforme que permitiera el bloqueo de los sitios activos del acero.

Por otro lado, el CMBI e IMID mostraron una menor repulsión entre sus moléculas en el medio de H_2SO_4 0.5 M y 1.0 M, respectivamente. En el caso del CMBI, los iones Cl^- influyen en este comportamiento por su atracción hacia la zona anódica, permitiéndole emigrar al sustrato metálico con mayor facilidad y formar un puente intermedio entre la superficie del acero y el catión del IC. Lo anterior atribuido a su tamaño molecular pequeño y su alta electronegatividad [33,54].

Los valores de $\Delta G°_{ads}$ negativos obtenidos en la Tabla 12, expresan que la adsorción de los LI's es un proceso espontáneo, favoreciendo la interacción metal-IC; al mismo tiempo, denota la estabilidad de las multicapas capas adsorbidas en la superficie del acero [50]. Sin embargo, la superficie parcialmente no protegida ($1 - \theta$) sugiere la formación de productos de corrosión. Además, se encontró que en algunos casos un incremento de la temperatura, genera una disminución de la espontaneidad del proceso de adsorción, lo que indica una mayor solubilidad de los complejos activos y, en consecuencia, la desorción del IC [79]; siendo IMID el caso más representativo.

Algunos autores [59,77,80] atribuyen los valores de $\Delta G°_{ads}$ con el tipo de adsorción presentado en el sistema metal-líquido, presentándolos en tres casos principales.

- Cuando $\Delta G°_{ads}$ presenta valores alrededor de $-20\ kJmol^{-1}$ o más 'positivos', el fenómeno representa a una adsorción física o fisisorción, indicando una interacción electrostática entre la carga de las moléculas presentes en el IC y la carga de la superficie del metal.
- Cuando $\Delta G°_{ads}$ obtiene valores alrededor de $-40\ kJmol^{-1}$ o más 'negativos', el comportamiento denota que las moléculas del IC y la superficie metálica comparten o transfieren su carga de tal manera que se forma un enlace metálico coordinado, por lo que hace referencia a una adsorción química o quimisorción.
- Cuando $\Delta G°_{ads}$ se encuentra en valores intermedios de $-20\ y\ -40\ kJmol^{-1}$, podría decirse que el IC presenta un proceso combinado de adsorción, es decir, fisisorción y quimisorción simultáneamente.

De la Tabla 12 se observa que los valores de las $\Delta G°_{ads}$ de los LI's en H_2SO_4 0.5 y 1.0 son alrededor de -35.35 a -46.11 $kJmol^{-1}$, encontrándose que la interacción acero-IC fue una adsorción física o bien química en función de la temperatura. Como lo demuestra el líquido iónico IMID debido que obtuvo valores más cercanos a $-20\ kJmol^{-1}$, presentado una adsorción predominante del tipo física, atribuido a que el anillo imidazolio fue adsorbido en la superficie del acero bajo fuerzas electrostáticas [81].

Por su parte, los compuestos CMBI y ABBI obtuvieron valores de $\Delta G°_{ads}$ ligeramente más negativas que $-40\ kJmol^{-1}$ a mayor temperatura, lo que teóricamente se considera como un proceso de quimisorción. Sin embargo, aún con estas condiciones, la EI_{Tafel} fueron bajas, indicando que su proceso de adsorción fue tanto física como química.

Para comprender el comportamiento de los LI´s con respecto a la temperatura, se calculó la $\Delta H°_{ads}$ a partir de Van Hoff como lo indica la ecuación (7) [82], donde la entalpía estándar de adsorción, $\Delta H°_{ads}$ proviene del producto de la pendiente por constante de los gases, R. El $ln\ C_{inh}$ utilizado para cada IC se obtuvo por medio del ajuste lineal de la isoterma correspondiente, considerando una fracción cubierta (θ) de 0.2.

$$ln\ C_{inh,\ \theta=0.2} = \frac{\Delta H°_{ads}}{RT} + constante \qquad (7)$$

Las pendientes para cada LI se obtuvieron a partir de las gráficas de la Fig. 19. Los valores de $\Delta H°_{ads}$ se reportan en la Tabla 12; donde se presentan valores negativos para el sistema IMID, indicando que el proceso de adsorción fue exotérmico, característico de una fisisorción. Por su parte, la mayoría de los LI's CMBI y ABBI, obtuvieron valores positivos y mostrando inequívocamente un proceso endotérmico.

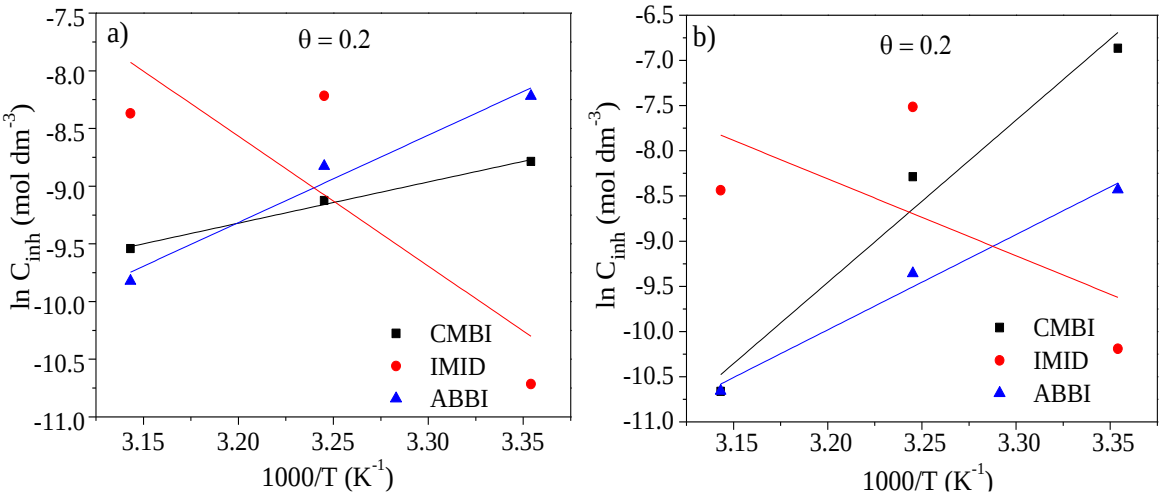


***Fig. 19.**- Curvas de Van Hoff para el acero AISI 1018 expuesto a los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI, a) Sistema H_2SO_4 0.5 M y b) Sistema H_2SO_4 1.0 M.*

La entropía estándar de adsorción, $\Delta S°_{ads}$, puede ser calculada despejando la ecuación termodinámica (8) [83]. Los valores obtenidos para cada IC se presentan en la Tabla 12. La mayoría de los datos obtenidos fueron positivos para el CMBI y ABBI con la excepción del IMID que obtuvo resultados negativos.

$$\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\Delta S°_{ads} \quad (8)$$

Las $\Delta S°_{ads}$ negativas para el IMID se le atribuye a que, con el progreso de la adsorción, las moléculas de este IC fueron adsorbidas ordenadamente sobre la superficie del acero trayendo consigo un decremento de la entropía; asimismo, debido a sus valores de $\Delta H°_{ads}$ al ser un proceso exotérmico [80].

Mientras tanto, para los LI's CMBI y ABBI, se obtuvieron cifras positivas de $\Delta S°_{ads}$ lo que conlleva un aumento en el desorden de las moléculas debido a la formación de complejos de las especies del hierro adsorbidas [50].

3.5 Efecto de la temperatura.

La energía de activación, E_a, es un parámetro cinético que denota la naturaleza de las reacciones oxido-reducción en función de la densidad de corriente (i_{corr}) y la temperatura. La ecuación de Arrhenius (9) permite el efecto de la temperatura en la adsorción de los IC's sobre los sitios activos de la superficie del acero [84].

$$ln\, i_{corr} = -\frac{E_a}{RT} + constante \quad (9)$$

De la ecuación anterior i_{corr} se expresa en $\mu A/cm$, E_a en kJ/mol, R es la constante de los gases ideales ($8.314\ x\ 10 - 3\ kJmol * K$) y T es la temperatura absoluta en K. El comportamiento de la ecuación anterior se visualiza en la Fig. 20. Los valores de E_a obtenidos a partir de sus pendientes $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ se reportan en la Tabla 13.

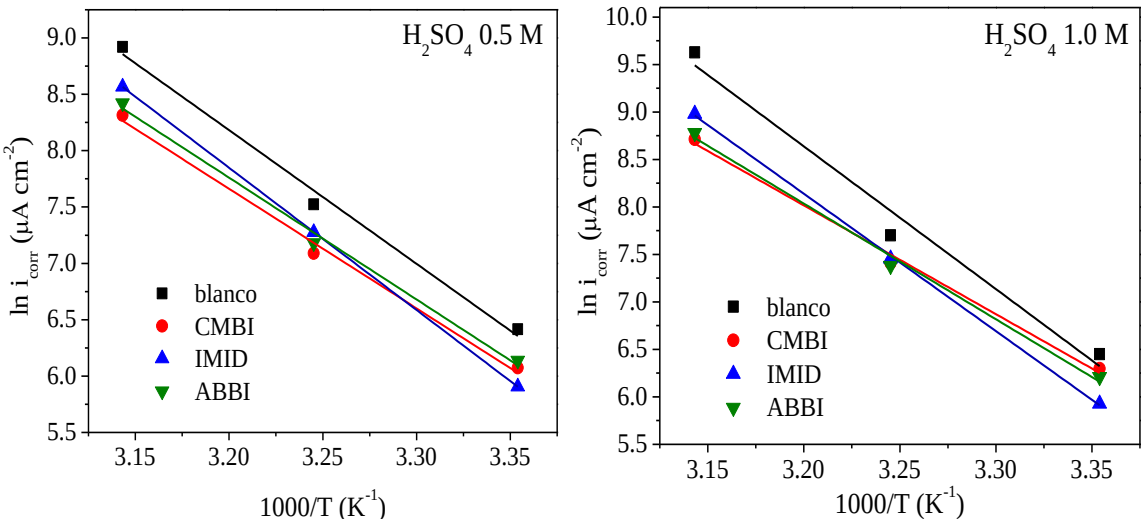


Fig. 20.- *Ecuación de Arrhenius para el acero AISI 1018 expuesto al H_2SO_4 en ausencia y presencia de los líquidos iónicos CMBI, IMID y ABBI.*

Las E_a obtenidas fueron mayores en el medio H_2SO_4 1.0 M que en H_2SO_4 0.5 M, debido a la presencia de más iones sulfatos e hidronio en la solución. Con respecto a los LI's, se encontró el orden *CMBI < ABBI < IMID* en ambos medios. La tendencia de los datos indica que un aumento en la E_a implica que se requiere de mayor energía para que los iones adsorbatos de los LI's interactúen con la superficie del adsorbente (acero AISI 1018) [85].

Tabla 13.*- Energías de activación (E_a) del acero AISI 1018 a diferentes temperaturas en soluciones de H_2SO_4 en ausencia y presencia de 100 ppm de los LI's.*

IC	T K	H_2SO_4 0.5 M		H_2SO_4 1.0 M	
		i_{corr} $\mu A\ cm^{-2}$	E_a $kJmol^{-1}$	i_{corr} $\mu A\ cm^{-2}$	E_a $kJmol^{-1}$
Blanco	298	611	98.604	632	124.971
	308	1850		2208	
	318	7478		15163	
CMBI	298	434	88.229	542	95.232
	308	1198		1653	
	318	4079		6083	
IMID	298	367	104.919	375	120.279
	308	1446		1726	
	318	5251		7929	
ABBI	298	464	89.854	498	101.238
	308	1314		1605	
	318	4544		6512	

En comparación con el blanco, se observó que el IMID presentó valores cercanos a éste, lo que denota que el IMID no fue fuertemente adsorbido en la superficie del acero, debido a la posible desorción de sus iones 1-metil-3-hexilimidazolio e imidazolato con el aumento de la temperatura, infiriéndose un proceso predominante a la fisisorción [84].

En contraste, los líquidos iónicos CMBI y ABBI presentaron valores menores que el blanco, sugiriendo la formación de compuestos coordinados con el hierro. Confirmando que sus EI fueron favorecidas con el aumento de la temperatura, infiriéndose que a 45°C se mantuvieron más estables y fuertemente adsorbidos en la superficie del acero [86].

3.6 Análisis SEM-EDS y Productos de Corrosión.

Las Fig. 21-24 muestran las micrografías SEM/EDS con sus respectivos análisis Mössbauer, correspondientes a las superficies del acero AISI 1018 expuesta en H_2SO_4 0.5 M en presencia y en ausencia de los LI's.

La Fig. 21 (a) corresponde a la superficie del acero sin IC (blanco), donde se observa un daño severo causado por dos tipos de corrosión: localizada y uniforme. La corrosión localizada iniciada por "picadura" se debió a la acumulación de iones SO_4^{2-} e H_3O^+ en una región específica (Zona 1) que, al reaccionar con el Fe, favoreció el avance cíclico de la reacción de oxidación, propiciando su pérdida de masa.

En la misma micrografía [Fig.21 (a)] se observa una Zona 2, donde se encuentra un menor daño sobre el sustrato en comparación con la Zona 1 ocasionado por una pérdida de masa uniforme; no obstante, la superficie presenta una topografía heterogénea debido a la oxidación del acero.

El análisis EDS indica la señal de oxígeno (con el máximo porcentaje) y la señal del azufre, ambos aportados por el ion SO_4^{2-} del medio ácido sin desairear, propiciando la formación de productos de corrosión de hierro complejos, tal y como se confirma con el espectro Mössbauer [Fig. 21 (b)]. En éste se detectó a la especie rozenita (11.6 %) y la formación de oxi-hidróxidos de hierro como goethita (31.4 %) y akagenita/lepidocrocita (57.0 %).

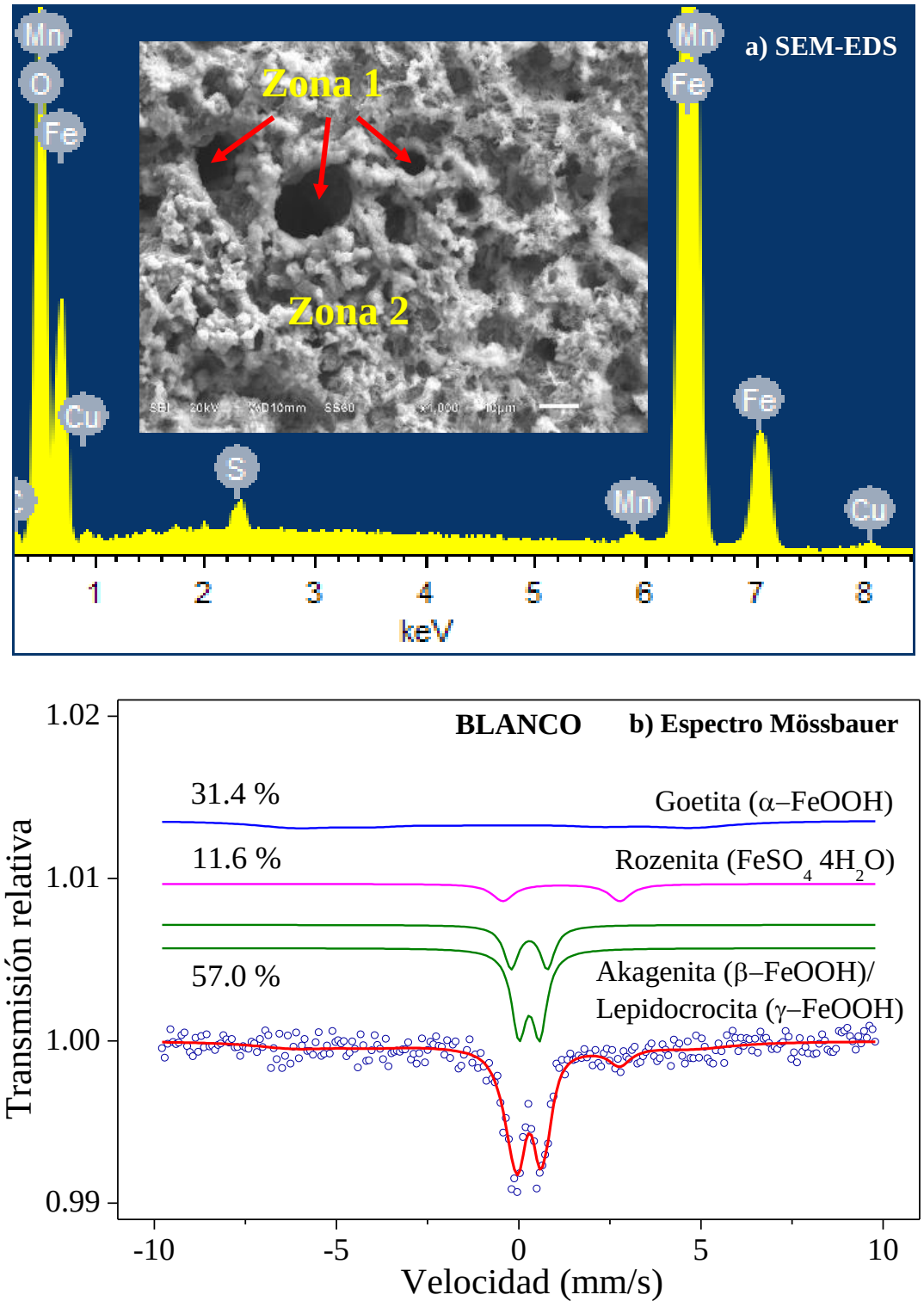


Fig. 21.- *Acero AISI 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M a la temperatura de 45°C: a) Micrografía SEM y espectro EDS; b) Espectro Mössbauer.*

Las Fig. 22 (a), 23 (a) y 24 muestran las microestructuras de la superficie del acero inhibido con los compuestos CMBI, ABBI e IMID, respectivamente. Los resultados muestran un menor daño por corrosión localizada de la matriz del acero respecto al blanco. No obstante, el daño superficial aún es notable, lo cual concuerda con las EI obtenidas a 100 ppm.

Sus espectros EDS reportan una disminución en la señal de oxígeno respecto al blanco, indicando que la adición de los LI's retarda la disolución del Fe. Su porcentaje en masa a 45°C se presenta en el siguiente orden: blanco (26.35 %), IMID (14.35 %), CMBI (12.16 %) y ABBI (6.87 %).

También se encontró que el contenido de azufre disminuyó en presencia de los LI's, atribuido a la menor formación de productos de corrosión. Se observó que la proporción de azufre con respecto al oxígeno supera la relación estequiométrica 1:4, esperada únicamente por los sulfatos de hierro generados. Este hecho puede ser debido a un exceso de oxígeno provenientes de los efectos post oxidación de la superficie por la exposición al aire y/o una solución electrolítica no desairada.

Se realizó un análisis Mössbauer con el fin de conocer si la presencia del IC modificaba el tipo de productos de corrosión formados, así como su porcentaje. En las Fig. 22 (b) y 23 (b) se muestran los espectros Mössbauer obtenidos en presencia del CMBI y ABBI. Donde se comprueba la formación de productos de corrosión complejos en diferentes porcentajes para el CMBI y ABBI, en este orden: goethita (19.8%,13.7%), rozenita (16.8%, 20%) akagenita/lepidocrocita (63.4%, 66.3%). Al realizar la comparación de los productos de corrosión encontrados, en presencia de IC con respecto al blanco, se percibió que la especie goethita disminuye; sin embargo, el resto de los productos incrementaron ligeramente, debido a la fracción de superficie no cubierta $(1-\theta)$, sugiriendo que los IC´s protegieron la superficie del acero de manera parcial. Este comportamiento reitera las bajas EI obtenidas por los LI's evaluados y la presencia de iones del medio ácido que reaccionan con los sitos activos no protegidos.

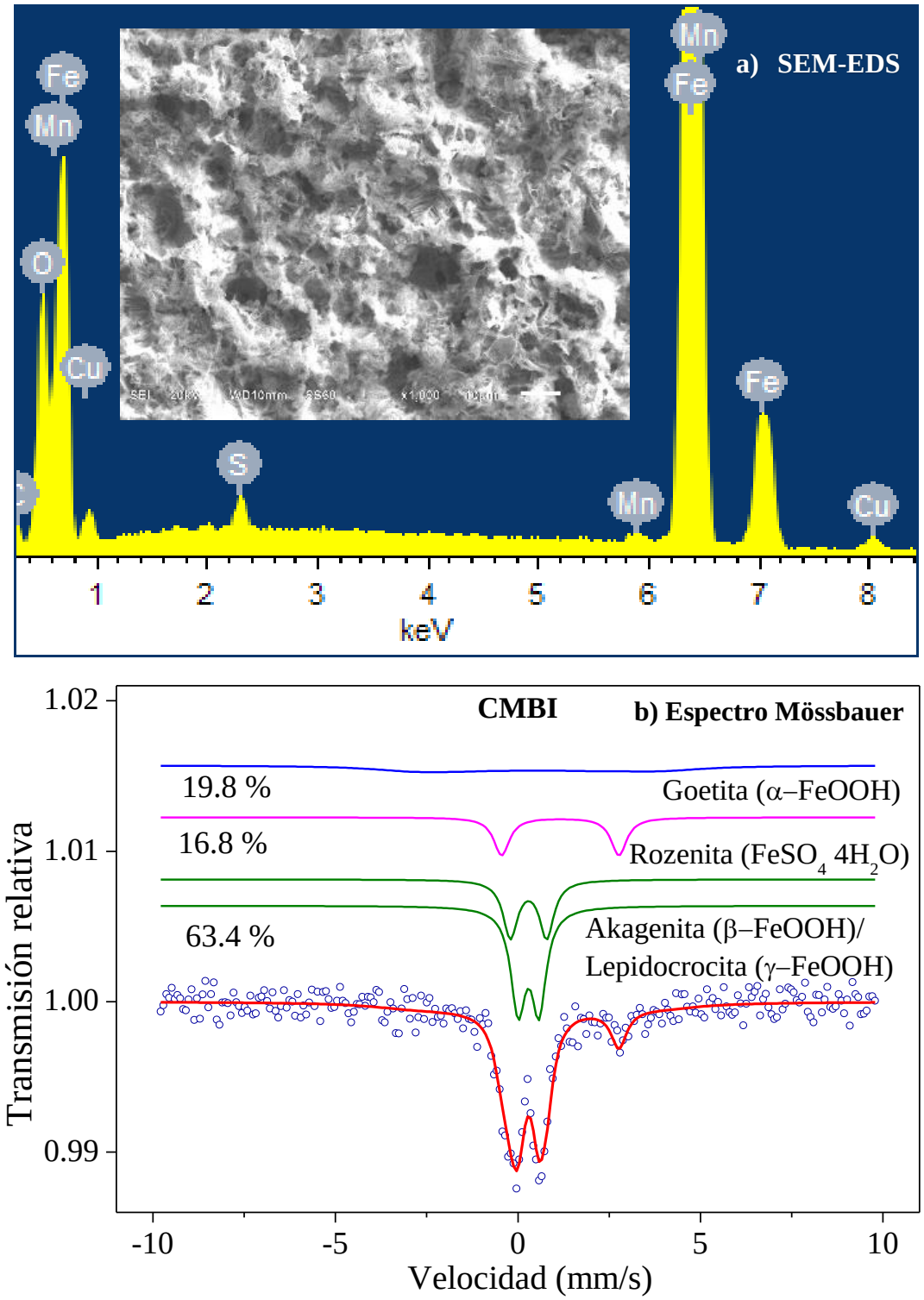


Fig. 22.- *Acero AISI 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M con 100 ppm de CMBI a la temperatura de 45 °C: a) Micrografía SEM y espectro EDS; b) Espectro Mössbauer.*

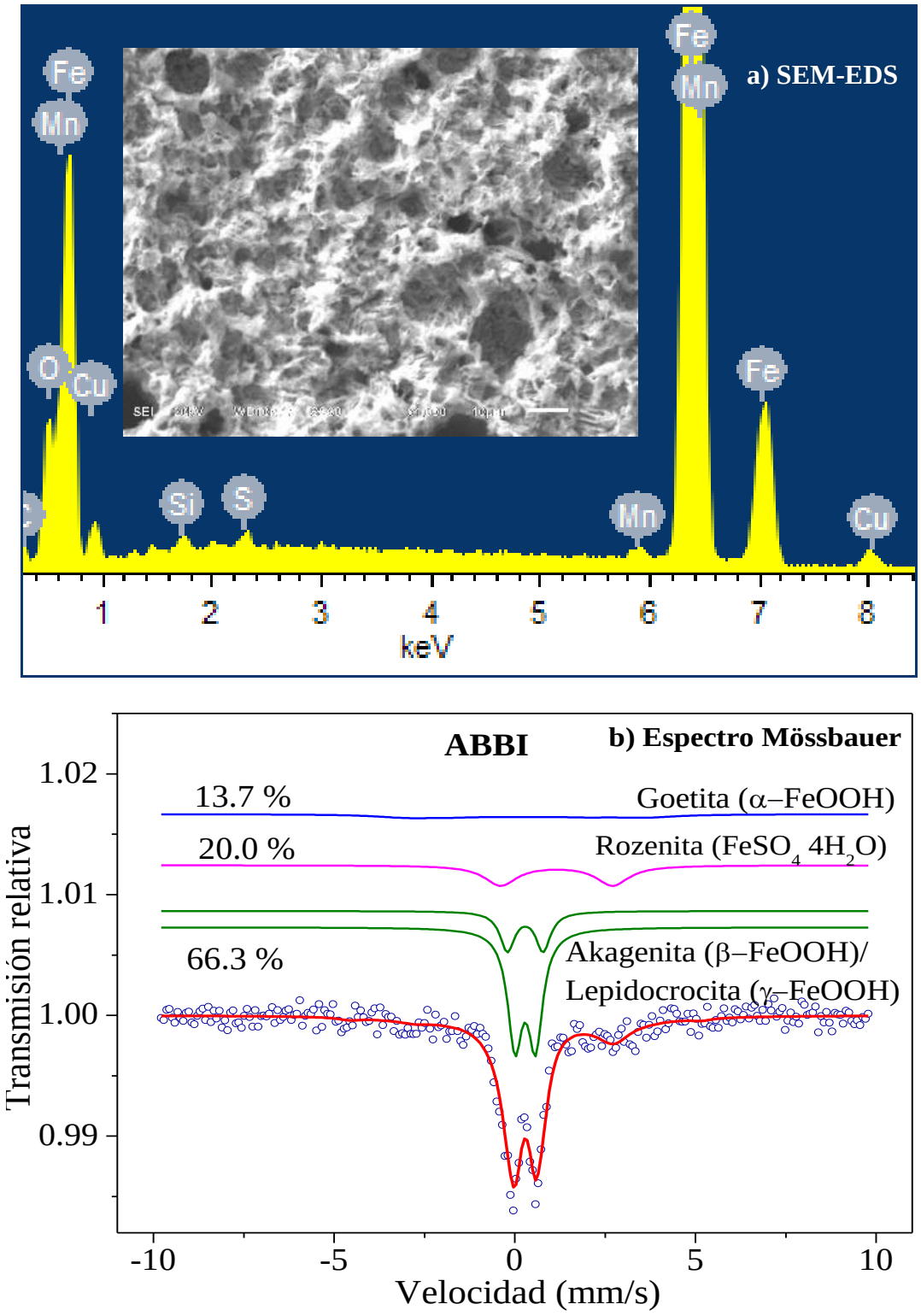


Fig. 23.- *Acero AISI 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M con 100 ppm de ABBI a la temperatura de 45 °C: a) Micrografía SEM y espectro EDS; b) Espectro Mössbauer.*

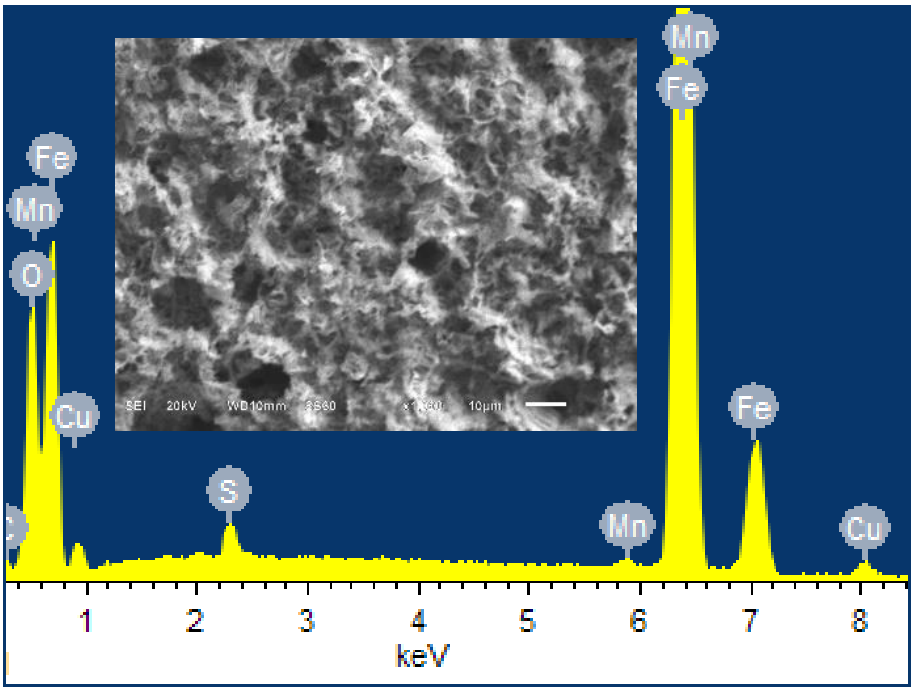


Fig. 24.- *Micrografía SEM y espectros EDS para el acero AISI 1018 1018 después de su inmersión en H_2SO_4 0.5 M con 100 ppm de IMID a la temperatura de 45 °C.*

3.7 Mecanismos de Corrosión e Inhibición del Acero AISI 1018.

La primera reacción que ocurre dentro del sistema es la disociación del ácido sulfúrico en el medio acuoso. Cuando éste se combina con el agua se disocia en dos etapas. La primera disociación queda expresada bajo la reacción (10).

$$H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \quad (10)$$

En esta primera disociación, se generan iones hidronio (H_3O^+) e iones sulfato ácido (HSO_4^-), propiciando un segundo grado de disociación, tal y como se muestra en la reacción (11). En ésta se obtiene al ion sulfato (SO_4^{2-}) e iones H_3O^+. En la secuencia de disociación se contempló únicamente iones H_3O^+ debido a que la solución es del tipo ácida [87,88].

$$HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad (11)$$

Combinando las reacciones (10) y (11) se obtiene la disociación neta del ácido sulfúrico (12):

$$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+ \quad (12)$$

Las reacciones 13 y 14 muestran el proceso neto de óxido-reducción del acero en ácido sulfúrico. En éstas se pueden observar que los iones sulfato de la reacción ceden sus electrones al hierro (14), formándose el compuesto sulfato de hierro ($FeSO_4$) generado en la zona anódica; así como la evolución de hidrógeno (H_2) propiciado en la zona catódica.

$$H_2SO_{4\,(l)} + 2H_2O_{(l)} + Fe_{(s)} \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 2e^- \quad (13)$$

$$2H_3O^+ + SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O_{(l)} + H_{2\,(g)} \quad (14)$$

La presencia de los LI's en la solución ácida ocasiona que sus cationes y aniones compitan con las especies corrosivas de la solución (H_2O, $SO4^{2-}$, H_3O^+/H^+) por lo sitios activos de la superficie del hierro. Ello propicia la formación de complejos que retardan su disolución, así como la evolución del H_2. Los cationes y aniones de los LI's actúan de manera conjunta a través de las fuerzas atractivas entre sí [25].

3.7.1 Zona anódica en ausencia y presencia del IC.

La disolución del hierro (reacción de oxidación) se muestra en la semirreacción (15) [89]. Al realizar la inmersión del acero en solución de H_2SO_4, el hierro en su estado estable (Fe^0) pierde los electrones del orbital $4s^2$, generando su forma iónica Fe^{2+}. Cabe mencionar que, de acuerdo con el diagrama Pourbaix, la forma Fe^{3+} no se generan durante estos análisis, porque se requiere de un mayor intervalo de barrido electroquímico.

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(ac)}^{2+} + 2e^- \quad (15)$$

Para obtenerse el $FeSO_4$, los iones sulfato y el hierro interactúan desde la interfase metal – solución [90], representado por el mecanismo de reacción (16-18):

$$Fe + SO_4^{2-} \rightleftharpoons (FeSO_4^{2-})_{ads} \quad (16)$$

$$(FeSO_4^{2-})_{ads} \rightleftharpoons (FeSO_4)_{ads} + 2e^- \quad (17)$$

$$(FeSO_4)_{ads} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (18)$$

Las reacciones anteriores denotan que los iones SO_4^{2-} en solución, son atraídos hacia la zona anódica de la superficie del acero, adsorbiéndose en los sitios activos formando el complejo $FeSO_4^{2-}$ que, al perder sus electrones, forma el compuesto adsorbido $FeSO_4$, siendo liberado hacia la solución en su forma iónica Fe^{2+} y SO_4^{2-}.

Las reacciones anódicas (19-21) sugieren que la presencia de agua propicia la formación de $FeSO_4$ hidratados, generando productos de corrosión como la rozenita ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$) [31], tal y como se reportaron en los espectros Mössbauer.

$$Fe + nH_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)n_{ads} \quad (19)$$

$$Fe(H_2O)n_{ads} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons Fe[(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads} \quad (20)$$

$$Fe[(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads} \rightarrow Fe[(H_2O)_nSO_4]_{ads} + 2e^- \quad (21)$$

El mecanismo anódico de las reacciones 22-24 [34] describe la adsorción de los LI's a partir del complejo formado $[Fe(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads}$ atrayendo al catión de los LI's estudiados $(Im)^+$.

$$[Fe(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads} + (Im)^+ \rightarrow [Fe(H_2O)_nSO_4^{2-}Im^+]_{ads} \quad (22)$$

$$[Fe(H_2O)_nSO_4^{2-}Im^+]_{ads} \rightarrow [Fe(H_2O)_nSO_4Im]^-_{ads} \quad (23)$$

$$[Fe(H_2O)_nSO_4Im]^-_{ads} + (Im)^+ + SO_4^{2-} \rightarrow (([Fe(H_2O)_nSO_4]_{ads}Im)^-Im^+SO_4^{2-} \quad (24)$$

La interacción inicial de los iones SO_4^{2-} y la superficie cargada positivamente es a través de fuerzas coulómbicas [34], formando el complejo $[Fe(H_2O)_nSO_4^{2-}]_{ads}$ que atrae a los iones $(Im)^+$ por medio de una adsorción física (fuerzas electrostáticas), generando una capa monomolecular $[Fe(H_2O)_nSO_4^{2-}Im^+]_{ads}$ como se muestra en la reacción (22).

La reacción (23) sugiere la generación del complejo $[Fe(H_2O)_nSO_4Im]^-_{ads}$, a partir de la posibilidad que el ion $(Im)^+$ acepte electrones aportados por la superficie del hierro para ser una molécula neutra. Esta suposición es soportada con los resultados de las $\Delta G°_{ads}$, donde dan la pauta a considerar un proceso de adsorción preferentemente químico en la superficie θ. Posteriormente, ocurre la formación de multicapas a partir de los iones presentes en el seno de la solución electrolítica (Reacción 24). Es importante mencionar que por las EI_{Tafel} obtenidas de los LI's estudiados, el complejo $[Fe(H_2O)_nSO_4Im]^-_{ads}$ se presentó a menor razón, sugiriendo que el fenómeno predominante fue la fisisorción.

También se sugiere que las interacciones de los aniones de los LI's (A^-) con la superficie (Reacción 25) atraen al $(Im)^+$ a partir de fuerzas de atracción generando el complejo $(FeA^-Im^+)_{ads}$ (Reacción 26).

$$Fe + A^- \rightleftharpoons (FeA^-)_{ads} \quad (25)$$

$$(FeA^-)_{ads} + (Im^+) \rightarrow (FeA^-Im^+)_{ads} \quad (26)$$

La superficie del acero expuesta a soluciones acuosas ácidas forma complejos acuosos de hidróxido de $Fe\ (II)$ (Reacción 27), siendo oxidados por el O_2 disuelto en la solución electrolítica (Reacción 28) generan oxihidróxidos de hierro, tal y como lo indica la reacción (29) [91].

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH^+)_{ads} + H^+ \quad (27)$$

$$2(FeOH^+)_{ads} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2[(FeOH^+)_2]_{ads} \quad (28)$$

$$2[(FeOH^+)_2]_{ads} \rightarrow 2(FeOOH)_{ads} + 2H^+ \quad (29)$$

De acuerdo a los espectros Mössbauer, los productos de corrosión encontrados fueron las especies goethita, akagenita y lepidocrocita, que son oxihidróxidos de hierro en sus diferentes fases.

En la Fig. 25 se muestra el mecanismo de las reacciones anteriores, donde se observa la secuencia de las interacciones que ocurren en la zona anódica entre el acero y los iones presentes en la solución electrolítica.

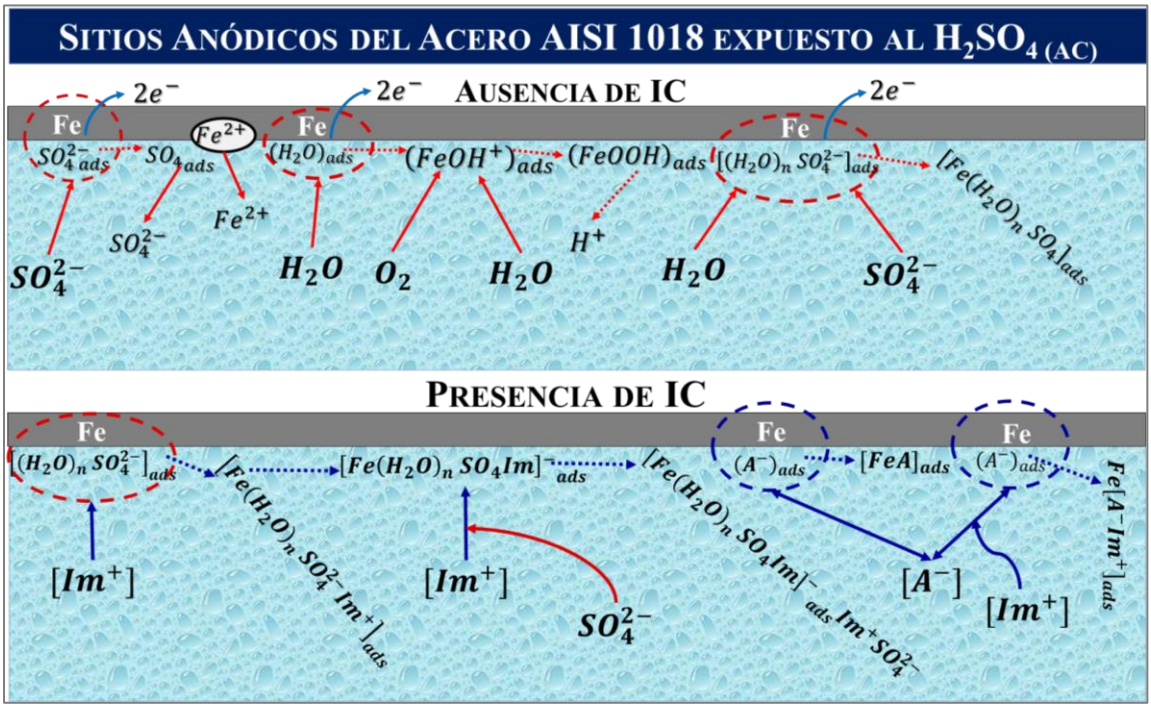


Fig. 25.- *Mecanismo de reacción de los sitios anódicos en el Acero AISI 1018 expuesto al $H_2SO_{4\,(Ac)}$ en ausencia y presencia de los IC's.*

3.7.2 Zona catódica en ausencia y presencia del IC

La evolución del hidrógeno (reacción de reducción) es llevada a cabo en la zona catódica, donde los iones H_3O^+ son adsorbidos en la superficie del hierro formando el complejo FeH_{ads} y al interactuar con otro ion hidronio, se desorbe como gas hidrógeno (H_2) [31]. Este fenómeno queda representado bajo el siguiente mecanismo de reacción (30-32) [92,93]:

$$Fe + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons FeH_{ads} + H_2O \quad (30)$$

$$FeH_{ads} + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_2 + Fe + H_2O \quad (31)$$

$$FeH_{ads} + FeH_{ads} \rightleftharpoons H_2 + 2Fe \quad (32)$$

Los iones (Im^+), se atraen por medio de fuerzas Van der Waals a la superficie del hierro, donde el proceso comienza por medio de la fisisorción (Reacción 33); sin embargo, no se descarta la formación de complejos de hierro – LI por medio de un proceso de quimisorción (Reacción 34).

$$Fe + [Im^+] \rightleftharpoons Fe[Im^+]_{ads} \quad (33)$$

$$Fe[Im^+]_{ads} + e^- \rightarrow Fe[Im]_{ads} \quad (34)$$

Con base a la mayor EI_{Tafel} del IMID presentado un desplazamiento catódico de E_{corr}, puede inferirse la adsorción del LI desplaza a las moléculas de agua [52,94] debido a que la estructura molecular de los LI's supera en tamaño al agua, ocupando mayor área al adsorberse sobre la superficie del acero. Las siguientes reacciones muestran que las moléculas de agua adsorbidas (Reacción 35) son sustituidas por el LI (Reacción 36), dejando la posibilidad de que éste atraiga más iones inhibidores y/o corrosivas.

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeH_2O_{ads} \quad (35)$$

$$FeH_2O_{ads} + (Im^+A^-) \rightleftharpoons Fe(Im^+A^-)_{ads} + H_2O \quad (36)$$

Los mecanismos anteriores de adsorción quedan representados por la Fig. 26, donde se observa principalmente la competencia de los iones H_3O^+ e Im^+por ocupar los sitios catódicos del hierro.

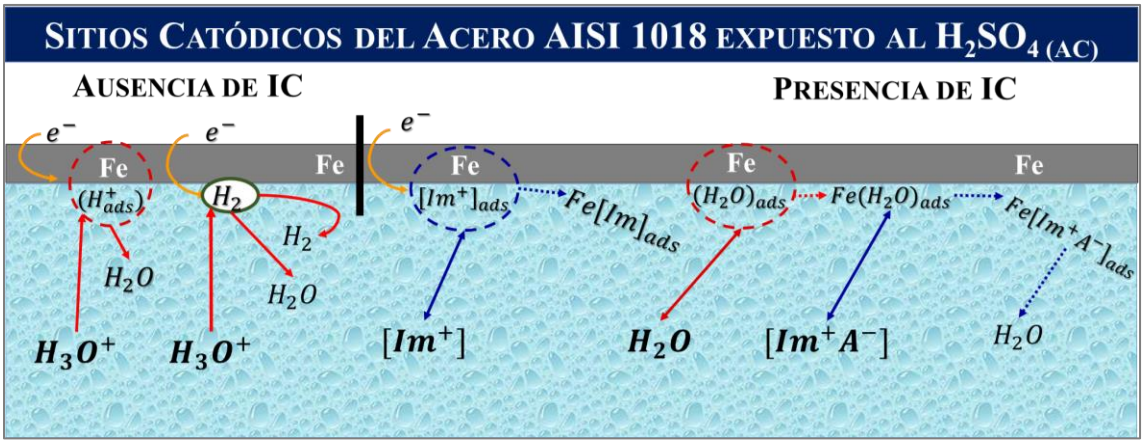


Fig. 26.- *Mecanismo de reacción de los sitios catódicos en el Acero AISI 1018 expuesto al $H_2SO_{4\,(Ac)}$ en ausencia y presencia de los IC's.*

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evalúo el efecto de la inhibición de tres LI's derivados de imidazolio (CMBI, IMID y ABBI) para la corrosión del acero AISI 1018 en H_2SO_4 0.5 y 1.0 M a temperaturas de 25, 35 y 45 °C. Con base a los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas, los análisis superficiales SEM-EDS y la identificación de productos mediante espectroscopía Mössbauer, se concluyó lo siguiente:

Las pruebas electroquímicas de polarización de Tafel y resistencia a la polarización mostraron una menor densidad de corriente (i_{corr}) a una concentración de 100 ppm de CMBI, IMID y ABBI, contribuyendo a la disminución de la velocidad de corrosión del acero en el medio ácido.

Se comprobó que la EI es dependiente de la temperatura, presentando diferentes efectos para cada IC evaluado; donde el IMID presentó la mayor eficiente a 25 °C; mientras que el CMBI y ABBI fueron más eficientes a las temperaturas de 35 y 45 °C. Los análisis de ΔE_{corr} mostraron desplazamientos de -8 a $+10\ mV$, indicando que estos LI's son IC's de tipo mixto.

El ajuste lineal de los modelos de isotermas de adsorción indicó que los IC's evaluados obedecen a la isoterma de Temkin; donde sus parámetros de interacción representaron a las fuerzas de repulsión entre sus cationes como sus aniones. También este modelo sugirió la formación de multicapas de iones en la superficie del acero provenientes del seno de la solución.

El parámetro termodinámico $\Delta G°_{ads}$ denota que los compuestos CMBI, IMID y ABBI interactuaron con el acero mediante procesos de adsorción físicos y químicos, debido a que sus valores estuvieron dentro del intervalo -20 a $-40\ kJ/mol$.

Los resultados de $\Delta H°_{ads}$ permitieron considerar la adsorción del IMID como predominante a la fisisorción por presentar un valor característico de un proceso exotérmico; por otro lado, los valores de CMBI y ABBI indicaron una adsorción preferentemente química atribuido a un proceso del tipo endotérmico.

Los valores de $\Delta S°_{ads}$ para CMBI y ABBI mostraron entropías positivas, atribuido a la formación de complejos del hierro; no obstante, los valores negativos del IMID indicaron una adsorción ordenada de sus iones.

Estos parámetros termodinámicos fueron muy útiles para demostrar el comportamiento del proceso de adsorción de los LI's en el acero. Encontrando que la adsorción del IMID es un proceso espontáneo a la temperatura de 25°C; por el contrario, la adsorción del CMBI y ABBI fue más espontánea a 45°C que a 25 y 35 °C.

El efecto de la temperatura se observó con la energía de activación (E_a), donde la E_a del blanco fue mayor que los líquidos de CMBI y ABBI, sugiriendo que los IC's necesitaron menos energía para adsorberse en el acero y formar complejos coordinados de hierro, siendo favorecido con el incremento de la temperatura. En el caso del IMID, fue cercano al blanco, indicando que la adsorción en el acero no fue favorecida cuando la temperatura aumentó, propiciando la desorción de sus moléculas a temperaturas más altas.

Con respecto a los análisis SEM/EDS, la muestra expuesta en H_2SO_4 mostró los daños al acero ocasionados por una corrosión localizada debido a la adsorción de los iones H_3O^+ y SO_4^{2-}. En contraste, las superficies en presencia de los LI's presentaron menor pérdida de masa y la disminución de oxígeno presente.

De acuerdo a todo lo anterior, se sugirió que el proceso de inhibición del IMID fue predominante por la interacción metal-catión, siendo atraído hacia la superficie mediante fuerzas electrostáticas, atribuido a la resonancia del grupo imidazolio y a su capacidad de donar electrones.

En el caso del CMBI y ABBI, se consideró una mayor EI por sus aniones debido a sus porcentajes bajos de rozenita, demostrando que los iones cloro y acetato fueron orientados hacia la superficie con mayor fuerza de atracción que los iones sulfato, debido a sus características de electronegatividad y tamaño molecular.

De acuerdo a los espectros Mössbauer, la superficie parcialmente no protegida $(1-\theta)$ se atribuyó al ataque de iones corrosivos como sulfato o hidronio, moléculas de agua y/o al oxígeno presente en la solución, formando productos de corrosión como oxihidróxidos (goetita, lepidocrocita y akagenita) y sulfato de hierro (rozenita).

REFERENCIAS

[1] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study, Texas, USA, 2016.

[2] National Geographic, Documentary The Bhopal Disaster India, India, 2014.

[3] Reuters, Accidente de plataforma de Abkatún, provocada por ruptura de tubería, El Financ. (2015).

[4] E. Barmatov, T. Hughes, J. Geddes, M. Nagl, Research on Corrosion Inhibitors for Acid Stimulation, NACE International Corrosion Conference Series, Texas, USA, 2012.

[5] D. Guzmán-Lucero, O. Olivares-Xometl, R. Martínez-Palou, N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, V. Garibay-Febles, 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.

[6] L.A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, A. Corona, Los inhibidores de corrosión, Rev. Metal. 39 (2003) 140 –158.

[7] N. Muthukumar, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, Green Inhibitors for Petroleum Product Pipelines, Electrochemestry. 75 (2007) 50 – 53.

[8] S. Valdez-Rodríguez, J. V. González-Sosa, S. Robles, M.I. Pech-Canul, Estudio electroquímico de un líquido ionico anfífilo sobre acero grado API, (2017) 16 – 19.

[9] S. Feliu, M. Andrade, Corrosión y protección metálica, 1a ed., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 1991.

[10] A. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, Electrochemical Dictionary, 1a ed., Springer,

Berlin, Germany, 2008.

[11] D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, D. Hill, T. Semerad, Corrosion in the Oil Industry, Oilf. Rev. 6 (1994) 4 – 18.

[12] L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, Int. J. Ind. Chem. 4 (2013) 1 – 15.

[13] N. Asrar, O. Birketveit, M. Stipanicev, J.E. Jackson, A. Jenkins, D. Melot, J. Scheie, J. Vittonato, La corrosión: la lucha más extensa, Oilf. Rev. 28 (2016) 36 – 51.

[14] V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions, 1a ed., Wiley, 2007.

[15] L.M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D. Cuervo, J. Asencio, J.G. González-Rodríguez, L. Martine-Gómez, Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined Effect of CO_2 and H_2S, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 12610 – 12620.

[16] Y.-S. Choi, S. Nesic, S. Ling, Effect of H_2S on the CO_2 corrosion of carbon steel in acidic solutions, Electrochim. Acta. 56 (2011) 1752 – 1760.

[17] G. Chilingar, R. Mourhatch, G. Al-Qahtani, The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers, 1a ed., Elsevier, 2009.

[18] E.A. Flores, O. Olivares, N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-aguilar, N. Nava, D. Guzman-lucero, M. Corrales, Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 53 (2011) 3899 – 3913.

[19] Y. El Bakri, L. Guo, E.H. Anouar, E.M. Essassi, Electrochemical, DFT and MD simulation of newly synthesized triazolotriazepine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl, J. Mol. Liq. 274 (2019) 759 – 769.

[20] ASM International, CORROSION: Understanding the Basics, 1a ed., ASM

International, USA, 2000.

[21] P.R. Roberge, M.E. Brown, P.K. Gallagher, Corrosion Engineering Principles and Practice, 1a ed., Mc Graw Hill, United States, 2008.

[22] Z. Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, 1a ed., Elsevier, Great Britain, 2006.

[23] A.A. Khadom, B.M. Abod, Mathematical model for galvanic corrosion of steel – copper couple in petroleum waste water in presence of friendly corrosion inhibitor, J. Appl. Res. Technol. 15 (2017) 14 – 20.

[24] F.C. Gómez, D.J. Alcaraz, Manual básico de corrosión para ingenieros, 1a ed., Universidad de Murcia, Murcia, España, 2004.

[25] B. Kirchner, Ionic Liquids, 1a ed., Springer, New York, USA, 2010.

[26] A. Pérez de Los Ríos, A. Irabien, F. Hollmann, J. Fernández Hernández, Ionic Liquids : Green Solvents for Chemical Processing, J. Chem. (2013) 2 – 4.

[27] A.A.J. Torriero, Electrochemistry in Ionic Liquids Volume 1: Fundamentals, 1a ed., Springer, Suiza, 2015.

[28] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, Thermochim. Acta. 357 (2000) 97 – 102.

[29] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, Electrochim. Acta. 54 (2009) 1881 – 1887.

[30] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Es'haghi, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm] Br Ionic liquid, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 267 – 271.

[31] N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment, Corros. Sci. 52 (2010) 2088 – 2097.

[32] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, L. Yin, J. He, J. Wu, Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H -benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid

solution, Corros. Sci. 80 (2014) 383 – 392.

[33] A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam, J. Akbari, Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions : experimental and theoretical studies, RSC Adv. 5 (2015) 11697 – 11713.

[34] Y. Ma, F. Han, Z. Li, C. Xia, Acidic-Functionalized Ionic Liquid as Corrosion Inhibitor for 304 Stainless Steel in Aqueous Sulfuric Acid, ACS Sustain. Chem. Eng. 4 (2016) 5046 – 5052.

[35] Y. Guo, B. Xu, Y. Liu, W. Yang, X. Yin, Y. Chen, J. Le, Z. Chen, Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium, J. Ind. Eng. Chem. 56 (2017) 234 – 247.

[36] S. Kshama, A. Nityananda, Eco-friendly benzimidazolium based ionic liquid as a corrosion inhibitor for aluminum alloy composite in acidic media, J. Mol. Liq. 225 (2017) 426 – 438.

[37] L. Bilurbina, F. Liesa, J.I. Iribarren, Corrosión y Protección, 1a ed., Ediciones UPC, 2003.

[38] B. Popov, Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems, 1a ed., Elsevier, USA, 2015.

[39] M. Criado, S. Fajardo, B. Valdez, J.M. Bastidas, Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad, en: Corros. y Preserv. la Infraestruct. Ind., 1a ed., OmniaScience, Barcelona, España, 2013: pp. 11 – 32.

[40] ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test Specimens, (2017) 1 – 9.

[41] ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2004) 1 – 8.

[42] ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and

Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, (2011) 1 – 12.

[43] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, (2014) 1 – 4.

[44] M. Finšgar, S. Fassbender, F. Nicolini, I. Milošev, Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media, Corros. Sci. 51 (2009) 525 – 533.

[45] M. Mobin, M. Basik, J. Aslam, Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl, Measurement. 134 (2019) 595 – 605.

[46] A. Pourghasemi Hanza, R. Naderi, E. Kowsari, M. Sayebani, Corrosion behavior of mild steel in H_2SO_4 solution with 1,4-di [1′-methylene-3′-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid, Corros. Sci. 107 (2016) 96 – 106.

[47] D. Fraenkel, Electrolytic nature of aqueous sulfuric acid.1. Activity, J. Phys. Chem. B. 116 (2012) 11662 – 11677.

[48] R. Haldhar, D. Prasad, A. Saxena, Armoracia rusticana as sustainable and eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 5230 – 5238.

[49] X. Wang, H. Yang, F. Wang, An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, Corros. Sci. 53 (2011) 113 – 121.

[50] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, Corros. Sci. 48 (2006) 2831 – 2842.

[51] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminium corrosion in

hydrochloric acid, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 863 – 877.

[52] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Xanthione: A new and effective corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution, Arab. J. Chem. 6 (2013) 211 – 223.

[53] J. Zhang, L. Zhang, G. Tao, N. Chen, Inhibition Effect and Adsorption Behavior of Two Imidazolium- based Ionic Liquids on X70 Steel in Sulfuric Acid Solution, Int. J. Electrochem. Sci. 13 (2018) 8645 – 8656.

[54] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, J.R. Vargas-García, I. V. Lijanova, Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel, J. Mol. Liq. 265 (2018) 151 – 163.

[55] A. Kumar Singh, S. Kumar Shukla, M.A. Quraishi, Corrosion Behaviour of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution in Presence of Ceftazidime, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 5802 – 5814.

[56] I.B. Obot, A. Madhankumar, Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol, Mater. Chem. Phys. 177 (2016) 266 – 275.

[57] A.A. Farag, M.R. Noor El-Din, The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid, Corros. Sci. 64 (2012) 174 – 183.

[58] M. Scendo, J. Uznanska, The effect of ionic liquids on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions, Int. J. Corros. 2011 (2011) 13.

[59] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, Corros. Sci. 53 (2011) 2902 – 2913.

[60] J.A. González Fernández, Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión, 1a ed., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, 1984.

[61] F. Ropital, Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of phenomena and applications in petroleum and process industries, Editions

Technip, París, Francia, 2010.

[62] Y. Zhou, L. Guo, S. Zhang, S. Kaya, X. Luo, B. Xiang, Corrosion control of mild steel in 0.1 M H2SO4 solution by benzimidazole and its derivatives: An experimental and theoretical study, RSC Adv. 7 (2017) 23961 – 23969.

[63] G. Vastag, A. Shaban, M. Vraneš, A. Tot, S. Belić, S. Gadžurić, Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion, J. Mol. Liq. 264 (2018) 526 – 533.

[64] S.O. Pehkonen, S. Yuan, Superhydrophobic Film Coatings for Corrosion Inhibition, en: Interface Sci. Technol., Academic P, Academic Press, 2019: pp. 133 – 184.

[65] V. Srivastava, J. Haque, C. Verma, P. Singh, H. Lgaz, R. Salghi, M.A. Quraishi, Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies, J. Mol. Liq. 244 (2017) 340 – 352.

[66] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, M. Gong, L. Yin, Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid, Corros. Sci. 95 (2015) 168 – 179.

[67] M.M. Solomon, S.A. Umoren, M.A. Quraishi, M.A. Jafar Mazumder, Corrosion inhibition of N80 steel in simulated acidizing environment by N-(2-(2-pentadecyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-YL) ethyl) palmitamide, J. Mol. Liq. 273 (2019) 476 – 487.

[68] G.A. Zhang, X.M. Hou, B.S. Hou, H.F. Liu, Benzimidazole derivatives as novel inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution: Experimental and theoretical studies, J. Mol. Liq. 278 (2019) 413 – 427.

[69] A. Popova, Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, Corros. Sci. 49 (2007) 2144 – 2158.

[70] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, A.A. Al-Ghamdi, Continuous Studies on Using Camel's Urine as Nontoxic Corrosion Inhibitor–Corrosion Inhibition of Al–Cu

Alloy in Alkaline Solutions, Arab. J. Sci. Eng. 44 (2018) 1 – 14.

[71] D.K. Yadav, B. Maiti, M.A. Quraishi, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 52 (2010) 3586 – 3598.

[72] A.A. El-Shafei, M.N.H. Moussa, A.A. El-Far, Corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution, Mater. Chem. Phys. 70 (2001) 175 – 180.

[73] F. Bentiss, M. Outirite, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, B. Hammouti, Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium by 3,6-bis (3-Pyridyl) Pyridazine, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 1699 – 1723.

[74] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. 156 (2010) 552 – 561.

[75] C. Machado Fernandes, L.X. Alvarez, N. Escarpini dos Santos, A.C. Maldonado Barrios, E. Ariel Ponzio, Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, Corros. Sci. (2019) 2451 – 2462.

[76] A.A. Khadom, A.N. Abd, N.A. Ahmed, Xanthium strumarium leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies, South African J. Chem. Eng. 25 (2018) 13 – 21.

[77] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 1072 – 1085.

[78] S. Morita, E. Meyer, R. Wiesendanger, Noncontact Atomic Force Microscopy, 1a ed., Springer, New York, USA, 2002.

[79] A. Rahiman, A.F. Sabirneeza, S. Sethumanickam, Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly(vinyl alcohol-cysteine) in molar HCl, Arab. J. Chem. 10 (2017) S3358 – S3366.

[80] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, Mater. Chem. Phys. 110 (2008) 145 – 154.

[81] L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, S. Chen, The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium, Mater. Chem. Phys. 215 (2018) 229 – 241.

[82] S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin /sulfuric acid system, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83 – 89.

[83] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, M. Messali, Temperature Effect , Activation Energies and Thermodynamic Adsorption Studies of L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride As Copper Corrosion Inhibitor In Nitric Acid 2M, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 6261 – 6274.

[84] W. Gong, B. Xu, X. Yin, Y. Liu, Y. Chen, W. Yang, Halogen-substituted thiazole derivates as corrosion inhibitors for mild steel in 0.5 M sulfuric acid at high temperautre, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 97 (2019) 466 – 479.

[85] P. Saha, S. Chowdhury, Insight Into Adsorption Thermodynamics, en: Thermodynamics, 1a ed., In Tech, Durgapur, India, 2011: pp. 349 – 362.

[86] J. Saranya, P. Sounthari, K. Parameswari, S. Chitra, Acenaphtho [1,2-b] quinoxaline and acenaphtho [1,2-b] pyrazine as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium, Measurement. 77 (2016) 175 – 186.

[87] D. Pavlov, H_2SO_4 Electrolyte – An Active Material in the Lead–Acid Cell, en: Lead-Acid Batter. Sci. Technol., 2a ed., Elsevier, Oxford, Great Britain, 2011: pp. 117 – 148.

[88] A.M. Margarella, K.A. Perrine, T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J.C.

Hemminger, Dissociation of sulfuric acid in aqueous solution: Determination of the photoelectron spectral fingerprints of H2SO4, HSO4 -, and SO42- in water, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 8131 – 8137.

[89] R. Chang, K.A. Goldsby, Química, 11a ed., Mc Graw Hill, China, 2013.

[90] R. Solmaz, M.E. Mert, G.Kardas, B. Yazici, M. Erbil, Adsorption and corrosion inhibition effect of 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole on mild steel in H_2SO_4 Solution and Synergistic Effect of Iodide Ion, Acta Physico-Chimica Sin. 24 (2008) 1185 – 1191.

[91] M. Corrales, Estudio del proceso y propuesta del mecanismo de corrosión para acero API 5L X52 en agua producida de yacimiento petrolero, Instituto Politécnico Nacional, 2014.

[92] G. Bereket, A. Yurt, Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected quaternary ammonium compounds, Anti-Corrosion Methods Mater. 49 (2002) 210 – 220.

[93] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic Liquids as Green Corrosion Inhibitors for Industrial Metals and Alloys, J. Mol. Liq. 233 (2017) 403 – 414.

[94] S. Yesudass, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 64 (2016) 252 – 268.

ANEXOS

Anexo A

Modelos de isotermas de adsorción evaluados

Tabla A-1.- *Ajuste lineal de las isotermas de adsorción evaluados y parámetros termodinámicos para el sistema H_2SO_4 0.5 M – IC.*

Sistema H_2SO_4 0.5 M – IC							
IC	**Isoterma**	**T, °C**	R^2	$m^{(*)}$	$b^{(**)}$	K_{ads}	$\Delta G°_{ads}$
CMBI	Langmuir	25	0.955	2.49	0.40	2482	-29.33
		35	0.993	2.14	0.32	3125	-30.91
		45	0.952	1.75	0.26	3914	-32.50
	Temkin	25	0.947	9.78	-3.83	46267	-36.58
		35	0.983	9.08	-4.03	56453	-38.32
		45	0.922	8.07	-4.25	69899	-40.13
	Frumkin	25	0.414	-2.30	0.83	2293	-29.14
		35	0.832	-2.99	1.33	3798	-31.41
		45	0.731	-3.30	1.93	6868	-33.99
	Freundlich	25	0.905	0.60	-0.61	543	-25.57
		35	0.962	0.52	-0.56	572	-26.56
		45	0.974	0.70	-0.55	577	-27.44
IMID	Langmuir	25	0.968	2.27	0.14	7230	-31.98
		35	0.102	-2.47	2.40	417	-25.74
		45	0.002	-0.11	1.28	781	-28.24
	Temkin	25	0.871	13.18	-5.95	384432	-41.83
		35	0.943	10.27	-3.37	29089	-36.62
		45	0.999	8.46	-3.35	28364	-37.74
	Frumkin	25	0.752	-8.52	3.69	40150	-36.23
		35	0.536	5.75	-1.14	319	-25.06
		45	0.356	1.97	-0.33	717	-28.02
	Freundlich	25	0.912	0.22	-0.79	455	-25.13
		35	0.827	1.30	0.10	1105	-28.24
		45	0.923	1.10	0.00	995	-28.88
ABBI	Langmuir	25	0.838	2.24	0.77	1300	-27.73
		35	0.985	2.65	0.32	3126	-30.91
		45	0.979	2.16	0.17	5907	-33.59
	Temkin	25	0.904	11.41	-3.58	35764	-35.95
		35	0.984	12.05	-4.39	80773	-39.24
		45	0.969	10.54	-5.02	151599	-42.18
	Frumkin	25	0.590	-2.45	0.36	1440	-27.98
		35	0.979	-5.16	1.56	4761	-31.99
		45	0.919	-5.40	2.60	13486	-35.78
	Freundlich	25	0.989	0.66	-0.80	447	-25.09
		35	0.995	0.47	-0.75	475	-26.08
		45	0.986	0.35	-0.59	554	-27.33

(*) m es la pendiente del ajuste lineal de las isotermas de adsorción.

(**) b representa la intersección de la ordenada en el origen del ajuste lineal de las isotermas de adsorción.

Anexo A

Modelos de isotermas de adsorción evaluados

Tabla A-2.- *Ajuste lineal de las isotermas de adsorción evaluados y parámetros termodinámicos para el sistema H_2SO_4 1.0 M – IC.*

Sistema H_2SO_4 1.0 M – IC							
IC	**Isoterma**	**T, °C**	R^2	m	b	K_{ads}	$\Delta G°_{ads}$
CMBI	Langmuir	25	0.024	0.85	2.45	408	-24.86
		35	0.982	2.97	0.50	2008	-29.77
		45	0.990	2.06	0.12	8600	-34.59
	Temkin	25	0.967	16.94	-3.34	28337	-35.37
		35	0.972	13.14	-4.01	55005	-38.25
		45	0.973	12.89	-6.33	562676	-45.65
	Frumkin	25	0.189	3.36	-1.12	326	-24.30
		35	0.916	-5.45	1.04	2823	-30.65
		45	0.945	-8.43	4.14	62948	-39.85
	Freundlich	25	0.863	1.06	-0.80	447	-25.08
		35	0.987	0.49	-0.98	374	-25.47
		45	0.986	0.22	-0.66	515	-27.14
IMID	Langmuir	25	0.996	2.17	0.14	7182	-31.97
		35	0.114	1.33	1.76	569	-26.54
		45	0.749	1.93	0.66	1526	-30.01
	Temkin	25	0.997	11.40	-5.47	236771	-40.63
		35	0.717	9.98	-2.87	17725	-35.35
		45	0.972	9.88	-3.68	39569	-38.62
	Frumkin	25	0.991	-6.52	3.13	22818	-34.83
		35	0.002	0.21	-0.57	563	-26.52
		45	0.022	-0.46	0.28	1329	-29.65
	Freundlich	25	0.988	0.30	-0.62	538	-25.54
		35	0.880	0.74	-1.16	313	-25.01
		45	0.888	0.79	-0.41	667	-27.82
ABBI	Langmuir	25	0.984	3.91	0.27	3770	-30.37
		35	0.999	3.30	0.12	8090	-33.34
		45	0.993	2.24	0.10	10188	-35.04
	Temkin	25	0.911	15.07	-4.53	93209	-38.32
		35	0.929	15.52	-5.55	258123	-42.21
		45	0.975	13.80	-6.51	670984	-46.11
	Frumkin	25	0.568	-6.08	1.36	3895	-30.45
		35	0.799	-9.12	2.85	17225	-35.28
		45	0.953	-9.15	4.26	70503	-40.15
	Freundlich	25	0.861	0.46	-0.93	395	-24.77
		35	0.894	0.30	-0.90	407	-25.68
		45	0.990	0.23	-0.68	504	-27.08

(*) m es la pendiente del ajuste lineal de las isotermas de adsorción.

(**) b representa la intersección de la ordenada en el origen del ajuste lineal de las isotermas de adsorción.