



Benemérita Universidad Autónoma De Puebla

Facultad De Ingeniería Química

Colegio De Ingeniería En Materiales

**ESTUDIO DE LA PROTECCIÓN DEL ACERO API 5L X52 MEDIANTE
EL EMPLEO DEL LÍQUIDO IÓNICO YODURO 1-ETIL-2,3-DIMETIL-
1H-IMIDAZOL-3-IO A DIFERENTES REGÍMENES DE FLUJO EN
MEDIO ÁCIDO.**

TESIS

Para obtener el título de:

Licenciado en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Daniel Reyes Ponce de Leon

Director de Tesis:

Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

Codirector de Tesis:

Dra. Natalya Victorovna Likhanova

H. Puebla de Zaragoza, a 10 de Junio de 2025



Oficio No. FIQ/AC/228/2024
Asunto: Registro de Tema de Tesis.

C. Daniel Reyes Ponce de Leon
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

“ESTUDIO DE LA PROTECCIÓN DEL ACERO API 5L X52 MEDIANTE EL EMPLEO DEL LÍQUIDO IÓNICO YODURO 1-ETIL-2,3-DIMETIL-1H-IMIDAZOL-3-IO A DIFERENTES REGÍMENES DE FLUJO EN MEDIO ÁCIDO”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

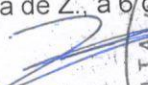
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Octavio Olivares Xometl.
Co-Directora de Tesis: Dra. Natalya Victorovna Likhanova

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**.

Atentamente
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., a 6 de noviembre de 2024


Dra. Valeria Jordana Gonzalez Coronel
Secretaria Académica

C.c.p. Directora de Tesis: Dr. Octavio Olivares Xometl.
C.c.p. Co-Directora de Tesis: Dra. Natalya Victorovna Likhanova.
C.c.p. Archivo.

CTAI01



**Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



CIUDAD UNIVERSITARIA

Mtro. Ricardo Valderrama Valdez
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
**AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS**

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería en Materiales

Daniel Reyes Ponce de Leon

Quién presenta como tema de tesis:

ESTUDIO DE LA PROTECCIÓN DEL ACERO API 5L X52 MEDIANTE EL EMPLEO DEL LÍQUIDO IÓNICO YODURO 1-ETIL-2,3-DIMETIL-1H-IMIDAZOL-3-IO A DIFERENTES REGÍMENES DE FLUJO EN MEDIO ÁCIDO.

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 12 de Junio de 2025

Director de Tesis
Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la vida la oportunidad que me ha brindado para poder prepararme en el ámbito profesional, dado que me ha enseñado que la educación siempre será la mejor arma para la vida y es para mí un gusto el simple hecho de estudiar.

Quiero agradecer a mis docentes, a mi familia y a mis amigas:

A mi querida casa de estudios, *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*, a mi *Facultad de Ingeniería Química*, por abrirme las puertas al conocimiento, a la investigación y a mi desarrollo profesional.

Ante todo, agradezco a mi madre, *María Guadalupe Reyes* por su apoyo incondicional, sus sabios consejos, sus regaños, su paciencia y su amor; que me fueron forjando en buenos valores, guiando mi educación hasta hoy en mi etapa profesional que ha sido mi mayor impulso en esta vida. También agradezco a mi familia por su apoyo en estos años, por creer en mí en todo momento, y ser un pilar en mi preparación estudiantil, sin su apoyo no sería la persona que soy.

Considero importante agradecer a mis directores de tesis, personas clave para la elaboración de esta tesis de licenciatura, fomentando día a día mi superación a nivel tanto personal como académico. De manera especial a mi director de tesis: *Dr. Octavio Olivares Xometl* por su valioso apoyo en la dirección al brindarme su confianza y su conocimiento debido a su amplia experiencia; de igual manera a mi codirectora: *Dra. Natalya Victorovna Likhanova*, por su extenso conocimiento, disposición y guía en todo momento, en específico en los análisis superficiales que fueron elaborados en esta tesis. De manera especial y con el cariño mostrado en todo momento a la *Dra. Janette Arriola Morales* y a la *Dra. Maribel Castillo Morales* por su gran ayuda, consejos, dedicación y por estar presentes en todo momento, su amplio conocimiento y experiencia fueron un soporte vital para la realización de esta tesis.

Con gran agradecimiento, a la *Dra. Paulina Arellanes Lozada*, por su juicio y su gran saber ha sido clave para la conclusión de esta investigación, por su constante observación de principio a fin, que dio resultados a las correcciones que me ayudaron a obtener este logro.

Y por último pero no menos importante, a mis amigas; *Montse* por ser mi apoyo emocional, al darme sus consejos que me han permitido salir adelante y al mismo tiempo ser una grata compañía en mi carrera estudiantil, además de estar en momentos difíciles; *Arleth* por ser mi compañera de estudio, mi apoyo en laboratorio y por estar presente en las últimas etapas de mi vida académica; la amistad permite superar momentos de adversidad, gracias por su compañerismo y cariño hacia mí persona, a lo largo de mi etapa universitaria; su apoyo ha sido fundamental para darme el impulso y salir adelante.

Gracias al amor, cariño y apoyo de las personas que formaron parte de la elaboración de este trabajo, así como de la conclusión de mi carrera profesional, he llegado hasta aquí por ustedes, me llena de gran dicha poder agradecerles, de todo corazón puedo decirles

“Gracias”.

Contenido

Resumen	4
Introducción.....	5
Hipótesis	6
Objetivos	7
Capítulo 1 Antecedentes.....	8
1.1 Corrosión	8
1.2 Inhibidores de corrosión	9
1.3 Uso de inhibidores de corrosión.	12
1.4 Uso de inhibidores de corrosión en condiciones hidrodinámicas	19
1.5 Condiciones de flujo.....	20
1.6 Adsorción de los inhibidores de corrosión.....	22
Capítulo 2. Metodología.....	23
2.1 Materiales empleados para las pruebas electroquímicas	24
2.2 Reactivos empleados.	25
2.3 Preparación de soluciones	25
2.4 Equipos utilizados.....	26
2.5 Pruebas electroquímicas en estado estacionario y dinámico.	28
Capítulo 3. Resultados y discusión	28
3.1 Polarización Potenciodinámica.....	28
3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	34
3.3 Eficiencias de Inhibición de las técnicas electroquímicas.....	40
3.4 Isotermas de adsorción.....	42
3.5 XPS	46
3.6 SEM-EDS.....	50
Conclusiones	52
Bibliografía	55

Resumen

El líquido iónico (LI) yoduro de 1-etil-2,3-dimetil-1H-imidazol-3-io $[DEIM^+]I^-$ del tipo imidazolio, se evaluó como inhibidor de la corrosión (IC) del acero al carbono API 5L X52 sumergido en H_2SO_4 a una concentración 1.0 M. Las pruebas se desarrollaron a números de Reynolds (N_{Re}) correspondientes al régimen estacionario, laminar, transitorio y turbulento a 25 °C y las concentraciones de LI estuvieron en el rango de 25 a 150 ppm. Las eficiencias de inhibición (EI) se calcularon mediante las técnicas de polarización potenciodinámica (PDP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las curvas de polarización revelaron una clara disminución de la densidad de corriente en las ramas catódica y anódica en función de la concentración. Sin embargo, la EI tendió a disminuir a medida que aumentaba el N_{Re} . El comportamiento mostrado de la densidad de corriente, velocidad de corrosión y EI como funciones de N_{Re} , sugirió que la desorción de IC de la superficie del acero fue provocada por la tasa de transferencia de momento y las fuerzas de corte tangenciales. Los porcentajes más altos de EI obtenidos fueron 94.9 % (100 ppm) y 84.2 % (150 ppm) para N_{Re} estacionario y de transición, respectivamente. El análisis de los resultados confirmó que el LI podría clasificarse como un IC de tipo mixto.

Introducción

Los materiales metálicos sufren un deterioro de sus propiedades, hay una pérdida real de material provocado por los procesos de corrosión. La composición e integridad física de un material metálico se altera en un ambiente corrosivo. La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal, es electroquímico y normalmente comienza en la superficie, es termodinámicamente posible para la mayoría de las condiciones ambientales. La corrosión es un problema complejo que involucra grandes costos económicos deterioro de estructuras de acero, pone en peligro la seguridad del personal involucrado en los procesos industriales, las consecuencias abarcan incluso pérdidas humanas y desastres ambientales originadas por accidentes durante los procesos químicos y/o petroleros. [1, 2]

Las soluciones acidas se utilizan comúnmente en diferentes ámbitos industriales, como en la producción de petróleo, empleando el método de acidificación de pozos petroleros o en la limpieza y reparación de estructuras metálicas. Sin embargo, estas soluciones ácidas provocan graves daños con importantes pérdidas de metal, que se transforman en déficit económico y costos indirectos asociados a problemas de seguridad, salud y medio ambiente.[3]

En México la industria petroquímica es un sector muy importante, incluyendo los sectores como la extracción, la transportación, refinación y la producción final de una gran cantidad de productos. Dentro del ámbito petroquímico el acero al carbono es un material que se emplea ampliamente en la industria, debido a sus muchas características ventajosas, pero desafortunadamente, se daña fácilmente por el fenómeno de corrosión. Como se mencionó anteriormente, de manera más específica, en el sector de la transportación, se cuenta con kilómetros de ductos de acero grado API (Instituto Americano del Petróleo), a través de los cuales se distribuye crudo, gas amargo, gas dulce, gasolinas y diésel. Los oleoductos y gasoductos están diseñados para una vida útil de 30 años. [4]

Las tuberías metálicas, en su mayoría fabricadas con acero al carbono y acero de baja aleación, son propensas a diferentes tipos de fallas, principalmente corrosión interna y externa.[5] Estos aceros están clasificados por el Instituto Americano del Petróleo (API) en orden de mayor resistencia, es decir, X42, X46, X52, X60, X65, X70, X80, X100 y X120. Estas propiedades se logran mediante una cuidadosa selección de la composición química (microaleación), el procesamiento termomecánico y el tratamiento de enfriamiento

acelerado.[5] En los ductos de acero API los fluidos pueden conducir a la generación de regímenes laminares, transitorios y turbulentos, fomentando la transportación de especies corrosivas hacia la superficie del metal, incrementando así la velocidad de corrosión del acero, para dar solución a este problema, se están empleando estrategias para controlar y mitigar la corrosión de los sistemas basados en acero al carbono, una de ellas es la implementación de inhibidores de corrosión (IC) ya que es un método económico y eficiente para controlar la corrosión de los aceros. Como principal estrategia, se han empleado líquidos iónicos, estas moléculas son sales formadas por aniones orgánicos o inorgánicos y cationes orgánicos que presentan características únicas que se derivan de la disposición y distribución química de sus iones.[6]

En entornos más reales es necesario estudiar el comportamiento de los inhibidores de corrosión no solo en condiciones de régimen estacionario, sino también en régimen dinámico a diferentes flujos o números de Reynolds (N_{Re}). En presencia de flujo, el mecanismo de adsorción se ve afectado por factores como esfuerzos cortantes y la formación de microvórtices que modifican la adsorción y desorción de moléculas de IC y especies corrosivas.[6]

En el presente trabajo el líquido iónico (LI) yoduro de 1-etil-2,3-dimetil-1H-imidazol-3-io $[DEIM^+]I^-$ se evaluó como inhibidor de corrosión del acero API 5L X52 en condiciones estacionarias y de flujo (números de Reynolds (N_{RE}) de 2000 a 4000) en una solución de H_2SO_4 1 M. Para analizar su efecto inhibidor se utilizaron las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica (PDP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Hipótesis

“El empleo del líquido iónico yoduro 1-etil-2,3-dimetil-1H-imidazol-3-io $[DEIM^+]I^-$, actuará como un inhibidor de corrosión del acero API 5L X52 en H_2SO_4 en condiciones estacionarias y dinámicas. Siendo la configuración química del anión y el catión el factor más relevante en la eficiencia de inhibición del LI estudiado”.

Objetivos

Objetivo General.

- Evaluar el comportamiento y eficiencia del líquido iónico yoduro 1-etil-2,3-dimetil-1H-imidazol-3-io $[DEIM^+]I^-$ en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X52 en H_2SO_4 como medio ácido.

Objetivos Específicos.

- Emplear técnicas electroquímicas para evaluar la eficiencia del líquido iónico del tipo imidazolio en la protección del acero API 5L X52.
- Estudiar el comportamiento del (LI) como inhibidor de corrosión en condiciones de flujo estacionarias y dinámicas, a distintas concentraciones y números de Reynolds (N_{Re}).
- Analizar el fenómeno superficial de adsorción del inhibidor de corrosión, en la superficie del acero API 5L X52, mediante el empleo de isotermas de adsorción y técnicas de análisis de superficie.

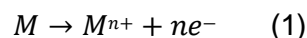
Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Corrosión

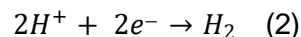
La destrucción de la superficie de un metal como resultado de la interacción ambiental se conoce como corrosión. El metal se convierte en un problema importante porque resulta en una pérdida económica significativa como resultado de la exposición a un gas y un fluido.[7] En los materiales metálicos, el proceso de corrosión es electroquímico, es decir, una reacción química en la que se produce la transferencia de electrones de una especie química a otra. Los átomos metálicos pierden o ceden electrones en lo que se denomina **reacción de oxidación**.

Se conoce que la corrosión de las aleaciones de acero es un fenómeno natural, espontáneo e irreversible, cuya mitigación requiere, principalmente, el control de las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en la superficie metálica ambas reacciones ocurren simultáneamente y con la misma velocidad.[8] Estas reacciones ocurren y se distribuyen en toda la superficie del acero, en ella se producen sitios catódicos y anódicos. El metal se convierte en un ion cargado positivamente y en el proceso pierde sus electrones de valencia n . El sitio en el que tiene lugar la oxidación se llama ánodo; La oxidación a veces se denomina reacción anódica.

La oxidación de un metal M se denota de acuerdo con la siguiente reacción:



Los electrones que se generan a partir de cada átomo de metal que se oxida, deben transferirse y convertirse en parte de otra especie química, en lo que se denomina una **reacción de reducción**. Algunos metales sufren corrosión en soluciones ácidas, que tienen una alta concentración de iones de hidrógeno (H); los iones H se reducen de la siguiente manera:



A la reacción (2) es lo que se le conoce como reducción de iones de hidrógeno en una solución ácida, los iones H se reducen para evolucionar a gas hidrógeno (H_2). La zona en el que se produce la reducción se denomina cátodo; es posible que dos o más de las reacciones de reducción ocurran de manera simultánea.

Las reacciones individuales de oxidación y reducción se denominan **semirreacciones**. En estas reacciones, la tasa total de oxidación debe ser igual a la tasa total de reducción, en otras palabras, quiere decir que todos los electrones generados a través de la oxidación deben ser consumidos por reducción.

1.2 Inhibidores de corrosión

Se requiere protección contra la corrosión para el acero al carbono. Los métodos tradicionales para la protección contra la corrosión son la protección por aislamiento y la protección electroquímica. En comparación con las medidas tradicionales de protección contra la corrosión, la adición de inhibidores de corrosión tiene ventajas como economía, alta eficiencia y viabilidad. [9] Durante décadas, la implementación de técnicas para el control de la corrosión ha sido un tema primordial en diferentes áreas, donde el uso de IC ha sido un método destacado, debido a la alta eficiencia y los bajos costos alcanzados por el empleo de estos compuestos. [3]

Los inhibidores de corrosión son compuestos que se introducen en el fluido de trabajo en pequeñas cantidades y se absorben en la superficie del metal de manera química, para evitar una mayor disolución y corrosión del metal. El uso de inhibidores de corrosión tiene el beneficio distintivo de no interferir con las actividades en proceso. Los inhibidores de corrosión se utilizan en una variedad de industrias, incluida la refinación de petróleo, la exploración, producción de petróleo y gas, el tratamiento de aguas, la fabricación pesada, la fabricación de productos químicos y los aditivos de productos. [7]

En general, los inhibidores de corrosión que se utilizan en medios agresivos contienen en su mayoría compuestos orgánicos como sus principales constituyentes químicos. Estos inhibidores contienen átomos de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, anillos heterocíclicos y aromáticos. [2] Los IC incluyen componentes con π -electrones como los grupos funcionales siguientes $-C = C-$, $-OR$, $-OH$, $-NR_2$, $-NH_2$ y $-SR$ producidos por la naturaleza química de muchos materiales. La adsorción del inhibidor en la superficie metálica es beneficiada por estos grupos funcionales. [10]

El mecanismo de acción de un IC está relacionado principalmente con su capacidad de adsorción sobre una superficie metálica, favoreciendo así la formación de una película protectora contra la corrosión. [3] Los IC controlan las reacciones de corrosión que tienen

lugar en el metal; mediante un proceso de adsorción que se ve afectado por diferentes factores, como la naturaleza y la carga superficial del metal, la estructura electrónica, los factores estéricos, la aromaticidad, los grupos funcionales con enlaces dobles y triples, y los heteroátomos de alta densidad (N, O, S y P) presentes en las moléculas orgánicas inhibitoras. [6]

Los compuestos inorgánicos como cromatos, nitratos, molibdatos, fosfatos, silicatos y arsénico se han utilizado como IC, cuando se combinan con la capa de óxido proporcionan a la superficie metálica protección a través de una pasivación. No obstante, estos compuestos representan un peligro potencial para la salud son productos químicos altamente tóxicos. En la actualidad, las regulaciones ambientales relativas al uso de sustancias químicas han limitado la aplicación de compuestos tóxicos, favoreciendo la síntesis de IC de baja toxicidad, fáciles de manejar y biodegradables, es decir, más respetuosos con el medio ambiente resaltando los LI. [6]

Los líquidos iónicos (LI) han surgido como inhibidores esenciales ecológicos y rentables, que han atraído un interés significativo, tanto de los investigadores académicos como de los ingenieros. [11] Las sales de tipo LIs son moléculas constituidas por aniones orgánicos o inorgánicos y cationes orgánicos, en general presentan puntos de fusión inferiores a 100 °C, es decir, estos son líquidos a temperatura ambiente y poseen características únicas que se derivan de la disposición y distribución química de sus iones. Las LIs tienen una presión de vapor insignificante, estabilidad térmica, no inflamabilidad, alta conductividad iónica y un amplio espectro de estabilidad electroquímica. La estructura química de los LI está formada por un grupo anfifílico con una cola hidrofóbica de cadena larga y una cabeza polar hidrofílica; La longitud de la cadena de hidrocarburo de un LI desempeña un papel muy importante. [6, 10]. A medida que aumenta la longitud de la cadena de hidrocarburos, aumentará la eficiencia de inhibición, la cadena de hidrocarburos cubre una mayor superficie del metal mediante el fenómeno de adsorción. Por lo tanto, una cantidad mínima de inhibidor es suficiente para lograr la máxima eficacia de inhibición.[12] Entre las diversas variantes químicas de los LI, los que incorporan imidazol como núcleo se han descrito ampliamente, debido a su excelente comportamiento resistente a la corrosión en acero dulce y otros metales.[13]

El imidazol, contiene un núcleo heterocíclico de cinco miembros con nitrógeno en forma catiónica. Este anillo se incorporó por primera vez en LIs en 1984 y desde entonces se ha convertido en un centro de atracción, debido a su capacidad para formar sales fundidas

catiónicas [36]. Existen otro tipo de IC como lo son los extractos de plantas siendo una alternativa ecológica y rentable. Cabe destacar que los LI a base de imidazolio se consideran productos químicos "verdes" potenciales para uso industrial, son seguros, económicos, no tóxicos, biodegradables y altamente solubles en agua. [14] En la nomenclatura de la IUPAC, los compuestos de imidazol se denominan 1,3-oxadiazoles, debido a su alta polaridad, son extremadamente solubles en agua. Estos compuestos se denominan compuestos aromáticos debido a los π electrones en el anillo. La sal donde se encuentra el grupo imidazol en la estructura catiónica se conoce como sal de imidazolio. [14]

Los científicos han intentado recientemente producir fármacos y extractos de plantas como IC de la corrosión verdes. La extracción y purificación de extractos de plantas es una operación que requiere mucho tiempo, mano de obra y dinero.[10] En la última década, los IC a base de extractos de plantas han ganado interés debido a la fácil disponibilidad de recursos, menor toxicidad y rentabilidad. [2] Estos inhibidores parten de la utilización de material de desecho de plantas de cultivo, proporcionando un mejor recurso para la inhibición de la corrosión. Indirectamente también reduce la acumulación de desechos en el medio ambiente. Los riesgos ambientales y para la salud asociados con el uso de inhibidores inorgánicos y orgánicos sintéticos han provocado la creciente necesidad de desarrollar IC "verdes" (por ejemplo, basados en extractos de plantas, biopolímeros o carbohidratos) capaces de ofrecer la máxima protección del metal con un impacto mínimo en los seres humanos y la naturaleza.[8]

Los requisitos para que un producto químico sea aprobado como IC verde han sido establecidos por organismos legislativos como la Comisión de París (PARCOM) y el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH), que han establecido que los IC verdes deben ser no bioacumulativos, biodegradables y con un nivel de toxicidad marina nulo o muy bajo. [8] Se puede decir que el propósito general de todo IC es ser eficientes en el medio corrosivo, retardando así la velocidad de corrosión del acero, de manera general todo estudio sobre IC considera su naturaleza química, los grupos sustituyentes, la nube de electrones, la presencia de los grupos funcionales, las características estructurales de la molécula y el medio corrosivo en el cual el IC se estudia. Existen dos posibles alternativas como IC vistas anteriormente, una de ellas son los LI y otros son los extractos, cada uno de ellos, será eficiente dependiendo de su desempeño. Existen dos principales formas de evaluar la EI de los IC, la primera son las técnicas de

pérdida de peso y las otras son las técnicas electroquímicas (resistencia a la polarización lineal (LPR), polarización potenciodinámica (PDP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las propiedades de protección de los IC se obtienen mediante el apoyo de técnicas de análisis superficial para entender los fenómenos en la superficie del acero. [8] Sin duda el uso de IC es una alternativa viable en la protección de materiales metálicos contra el proceso de corrosión, evitando así la pérdida de las propiedades del material y prolongando su vida útil.

1.3 Uso de inhibidores de corrosión.

Se han realizado estudios, probando distintos IC en diferentes medios para varios tipos de acero. En los próximos párrafos se presentan de manera cronológica los estudios que sean realizados en los últimos años.

En el año 2015 un estudio sobre ICs empleando LIs para la protección del acero en solución 1M de *HCl* como medio ácido, que lleva por nombre, *Adsorption, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of 1-hexyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl*, investiga el comportamiento de LIs base imidazolio con distintos aniones [15].

Los líquidos iónicos estudiados son, trifluorometanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazolio [*HMIM*][*TfO*], tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio [*HMIM*][*BF₄*], hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio [*HMIM*][*PF₆*] y yoduro de 1-hexil-3-metilimidazolio [*HMIM*][*I*] mediante mediciones electroquímicas, análisis espectroscópicos y cálculos químicos cuánticos.[15] En el estudio todos los líquidos iónicos presentan una eficiencia de inhibición alta de 73%-81%, las mediciones electroquímicas indican que son inhibidores de tipo mixto, el estudio se hizo a concentraciones que variaban de 100-500 ppm de LI en el medio ácido. El porcentaje de inhibición (%*EI*) a 500 ppm sigue el orden [*HMIM*][*TfO*] > [*HMIM*][*I*] > [*HMIM*][*BF₄*] > [*HMIM*][*PF₆*] para estos líquidos iónicos, sobre los parámetros de adsorción se obtuvo que el proceso de adsorción fue espontáneo ya que el valor de ΔG°_{ads} fue negativo. El rango de valores de ΔG°_{ads} sugiere que el mecanismo de adsorción de los LIs estudiadas presenta tanto fisisorción como quimisorción [15].

Posteriormente en el año 2018 se estudiaron tres líquidos iónicos, yoduro de 1-vinilo-3-metilimidazolio ([VMIM]I), yoduro de 1-vinil-3-propilimidazolio ([VPIM]I) y yoduro de 1-vinilo-3-butimidazolio ([VBIM]I) como inhibidores de corrosión, todos ellos yoduros con distintas partes catiónicas, en acero X70 en solución 0.5 M de H_2SO_4 como medio ácido, mostrando que el efecto de los aniones yoduro, tienen una buena inhibición de la corrosión del acero en el rango de 94%- 99%, también muestra que los inhibidores son del tipo mixto [16]. El orden de la eficiencia de inhibición de la corrosión es: [VMIM]I < [VPIM]I < [VBIM]I según el estudio teórico y experimental, indicando que el rendimiento de la inhibición mejoró con el aumento de la longitud de la cadena de alquilo unida al anillo de imidazolio, debido a su efecto donante de electrones de los grupos alquilo, además se comprobó que estos inhibidores se adsorben química y físicamente en la superficie del acero X70 para prevenir la corrosión. La adsorción de estos inhibidores obedeció a la isoterma de adsorción de Langmuir y los iones de yoduro tienen efecto sinérgico en el proceso de adsorción. [16].

Los estudios antes mencionados tienen la particularidad de que en el primero se conservan los cationes orgánicos de tipo imidazolio variando solamente la parte aniónica, en el segundo los aniones se conservan y varían los cationes orgánicos en la longitud de las cadenas sustituyentes en la molécula orgánica de tipo imidazolio. Gracias a estos estudios se tiene una idea clara del efecto al variar los aniones orgánicos o inorgánicos y cationes orgánicos en los LIs, en ambos estudios el proceso de adsorción de los LIs indica que se adsorben física y químicamente en la superficie del metal.

En este mismo año 2018 se analizó el fenómeno de adsorción de los siguientes LIs cloruro de 2-hidroxietil-trimetil-amonio [Chl] [Cl], yoduro de 2-hidroxietil-trimetil-amonio [Chl] [I], y acetato de 2-hidroxietil-trimetil-amonio [Chl] [Ac], en la superficie de acero dulce en HCl 1M. En dicho estudio se realizaron análisis de pérdida de peso y análisis electroquímicos, mostrando que los LIs se comportaron como inhibidores de corrosión interfaciales y de tipo mixto. [17] El proceso de adsorción en la interfaz del acero obedeció la isoterma de adsorción Temkin, Las eficiencias máximas están en el orden; [Chl] [Cl] con el 92.04% siendo una eficiencia menor que [Chl] [I] con el 96.02%, a su vez es menor que [Chl] [Ac] con el 96.59% siendo esta última la mejor eficiencia a la concentración de $17.91 \times 10^{-4} M$ para todos los casos. Se demostró que el uso del anión yoduro presenta una mejor eficiencia respecto al anión cloruro en la molécula de LI [17].

Los LI a base de imidazolio son ampliamente inhibidores en electrolitos basados en H_2SO_4 , los sustituyentes juegan un papel importante a la hora de determinar la eficacia de los

líquidos iónicos. En general, los LI de imidazolio con cadena de hidrocarburos hidrofóbicos exhiben una excelente actividad de inhibición de la corrosión, ya que forman micelas altamente protectoras en la interfaz del metal y el medio. [18]

Un año después en 2019 se evaluaron tres líquidos iónicos LIs derivados del imidazol como inhibidores de la corrosión ICs del acero AISI 1018 en H_2SO_4 a 0.5 y 1.0 M. Los LI fueron: cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio (*MBIC*), imidazolato de 1-metil-3-hexilimidazolio (*MIDI*) y acetato de 1-butyl-3-bencilimidazolio (*BBIA*). [19] Los resultados confirmaron que la *EI* fueron directamente proporcionales a la concentración, obteniendo la *EI* máxima de 60% a 100 ppm con el inhibidor *MBIC* a 45 °C, se mostró que el comportamiento de los *IC* fue de tipo mixto. Además, el proceso de adsorción de las moléculas de LI en la superficie del acero obedecía al modelo de adsorción de Temkin.[19]

También en 2019 Corrales-Luna et al. estudiaron el efecto inhibidor de la corrosión del líquido iónico Tiocianato de 1-etil 3-metilimidazolio (*EMIM*)⁺(*SCN*)⁻ en acero API 5L X52 en soluciones acuosas de H_2SO_4 0.5 M y *HCl* 0.5 M. Las propiedades del LI de (*EMIM*)⁺ (*SCN*)⁻ mostraron una buena eficiencia de inhibición, 82.9% y 77.4% para las soluciones H_2SO_4 (75 ppm) y *HCl* (100 ppm) respectivamente, en ambas soluciones el LI actúa como un inhibidor de tipo mixto. [20] En H_2SO_4 la *EI* aumentó con el aumento de la concentración de LI y la temperatura, mientras que *HCl* en la *EI* disminuyó con el aumento de la temperatura. El mecanismo de adsorción del LI se ajustó a la isoterma de Langmuir, presentando una competencia entre las interacciones físicas y químicas. [20] Este estudio comprueba que los LIs de tipo imidazolio presentan un mejor % *EI* en un medio de H_2SO_4 respecto al medio de *HCl*.

En el 2019 se estudió la propiedad inhibidora de corrosión del yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio (*MPII*) en acero dulce en un medio de H_2SO_4 1 M. Los resultados de polarización potenciodinámica, revelaron que el inhibidor yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio actúa como un inhibidor de tipo mixto, con una alta eficacia de inhibición del 91% a 25 °C, la adsorción del inhibidor en la superficie del acero dulce ajusto a la isoterma Langmuir confirmado un inhibidor de tipo mixto.[21]

En ese mismo año, 2019 se probaron los siguientes líquidos iónicos, dicianamida de 1-(2-hydroxietil)-3-metilimidazolio (*HEMIM*)⁺ (*CN*)⁻ y cloruro de 1,3 didecil-2-metilimidazolio (*DMIM*)⁺ (*Cl*)⁻, en acero API 5L X52 en un medio de 0.5 M *HCl*, las mediciones electroquímicas muestran que el porcentaje de inhibición (*EI* %) depende de la

concentración de LI y la temperatura. Los estudios de PDP mostraron que los LIs son inhibidores de tipo mixto y la adsorción obedeció la isoterma de adsorción Langmuir describiendo la interacción entre el acero y el LI. Las eficiencias máximas obtenidas fueron 92% y 97% de $(HEMIM)^+(CN)^-$ y $(DMIM)^+(Cl)^-$ a 100 ppm y 5 ppm respectivamente. [22]

Para el 2020 se reportaron las propiedades anticorrosivas del yoduro de 1-butil-3-metil-1H-benzimidazolio (*BMBM*) para acero inoxidable dúplex 2205 en solución de *HCl* 1.0 M, se han evaluado mediante técnicas electroquímicas (polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica) y microscopía electrónica de barrido. Los resultados revelan que el *BMBM* es un inhibidor de tipo mixto cuya adsorción es espontánea y obedece a la isoterma de adsorción de Langmuir. La eficiencia de inhibición aumentó con el aumento de la concentración, pero disminuyó cuando se elevó la temperatura, la eficiencia de inhibición más alta alcanzó el 96.9% a 5 mM de concentración. [23]

Los buenos porcentajes de EI para LIs de tipo imidazolio se siguen demostrando sin importar el medio y tipo de acero. En ese mismo año, el LI bromuro 3-(2,5-difluorobencil)-1-metil-1H-imidazol-3-lio [*DFBIM*]*Br* fue evaluado para mitigar la corrosión acero dulce en H_2SO_4 0.5 M. La EI obtenida por polarización y EIS fue del 99.39% el proceso de adsorción cumplió con el modelo de la isoterma de tipo Langmuir. El grado de cobertura superficial de [*DFBIM*]*Br* disminuyó a temperaturas más altas. [24]

En otra investigación en 2021 se mostró que los tres LIs siguientes: bromuro de 1-propil-3-metilimidazolio (*[PrMIm]Br*), bromuro de 1-aminopropil-3-metilimidazolio (*[APMIm]Br*) y 1,4-bis(3-metilimidazol-1-il) butano dibromuro (*[BMImB]Br₂*) para acero dulce (*MS*) en medio de H_2SO_4 . La inhibición de la corrosión de *[BMImB] Br₂*, *[APMIm]Br* y *[PrMIm]Br* fue del 92.9%, 88.0% y 69.6% a 30 °C, respectivamente. La adsorción de los tres líquidos se ajustó al modelo de una sola capa de Langmuir mediante adsorción física y química en la superficie con un mecanismo de inhibición de tipo mixto. [25]

Las propiedades de inhibición de dos compuestos bromuro de 1-hexil-1-metil-1H-imidazol-1-lio y bromuro de 1-dodecil-1-metil-1H-imidazol-1-lio en acero al carbono en *HCl* 1.0 M se estudiaron de igual forma en el 2021, concluyendo lo siguiente. La adsorción de derivados del bromuro de imidazol-1-lio es de tipo físico y coincide con la isoterma de adsorción de Langmuir, El $R_{12}IM$ con una longitud de cadena de hidrocarburos más larga tiene un mayor efecto de inhibición que el R_6IM , siendo sus eficiencias de 85.7% y 36.58% a 300 ppm respectivamente. Finalmente, los inhibidores actúan como inhibidores de tipo mixto, se

demuestra que la longitud de la cadena de alquilo en el imidazolio mejora notablemente el porcentaje de eficiencia de un inhibidor de corrosión. [26]

Los siguientes LIs también se investigaron en 2021, cloruro de (3-(2-etoxy metil)-1-octil-1-H-imidazol-3-io, cloruro de 1-decil-3-(2-etoxy metil)-1-H-imidazol-3-io y cloruro de 1-dodecil-3-(2-etoxy metil)-1-H-imidazol-3-io, se analizaron para la protección de acero inoxidable (201 SS) en una solución de *HCl* 2.0 M, las curvas de polarización reflejaron que son inhibidores de tipo mixto, presentan eficiencias desde 76% al 91.5%. [27]

En el año 2022 el estudio publicado centro su interés en la adsorción química y física de bromuro de 1-hexil-2,3-dimetil imidazolio (*HDMIMBr*), bromuro de 1-decil-2,3-dimetil imidazolio (*DDMIMBr*) y bromuro de 1-hexadecil-2,3-dimetil imidazolio (*C₁₆DMIMBr*), en la superficie de acero dulce a alta temperatura, con el fin de explorar el mecanismo de un IC en un entorno complejo. Los resultados mostraron que cuanto más larga es la cadena alquílica de los tres inhibidores de corrosión estudiados, mejor es el rendimiento de la inhibición de la corrosión. Esto se debe al efecto hidrofóbico de la larga cadena de alquilo, que tiene su propio efecto sinérgico y luego se autoensambla para formar una película de adsorción con una estructura multicapa. Además, concluye que los cationes de imidazolio con cadenas largas de alquilo forman micelas en solución ácida y son adsorbidas por el acero para formar una película de adsorción con una estructura multicapa. Los porcentajes de inhibición de la corrosión de los tres inhibidores fueron del 83.19% (*HDMIMBr*), 93.82% (*DDMIMBr*) y 95.93% (*C₁₆DMIMBr*), respectivamente. [28]

En el 2022 se estudió y analizó la propiedad de inhibición de la corrosión de un inhibidor de bromuro de 3-(4-clorobenzoilmetil) benzimidazolio recientemente sintetizado en 2022 contra la corrosión del acero al carbono en una solución de ácido clorhídrico *HCl* 1 M, el estudio de impedancia electroquímica dedujo que la eficiencia de inhibición aumentaba con el aumento de la concentración del inhibidor y daba un 93.5% a 250 ppm. El estudio de polarización potenciodinámica enfatizó que el inhibidor actuó como un inhibidor de tipo mixto y la adsorción del inhibidor en la superficie metálica siguió a la isoterma de adsorción de Langmuir. [29] Siguiendo con la búsqueda, en el mismo año el LI 1-butil-3-metilimidazolio trifluorometil sulfonato (*[BMIm]TfO*), fue estudiado como medio de protección en acero al carbono en soluciones de NaCl al 3,5% y se desempeñó de la siguiente manera. La eficacia de la inhibición se intensificó a medida que aumenta la concentración, el modo de adsorción siguió la isoterma de adsorción de Langmuir. Los resultados de polarización mostraron que *[BMIm] TfO* funciona como un inhibidor mixto y la mayor eficiencia reportada fue de 75%

a 800 ppm. [30] De igual manera el derivado de imidazolio, tiocianato de 1-butil-3 metilimidazolio (*BMI*m), se estudió en una aleación AA 6061 en solución de *HCl* 1 M a 303 K, 333 K y 363 K mediante pruebas gravimétricas, PDP y EIS. Los resultados indicaron que este LI inhibe la corrosión de AA 6061 en ácido con eficiencias máximas de inhibición de 98.2%, 86.6% y 41.2% obtenidas a 303 K, 333 K y 363 K respectivamente. Los resultados de *BMI*m asentaron un mecanismo de inhibición de tipo mixto con un efecto predominante en las reacciones catódicas.[31] Continuando con las investigaciones se reportó el IC cloruro de 3-(4-hidroxibutil)-1-fenetil-1H-imidazol-3-io (*[HB - Imid] Cl*) y el cloruro de 3-(2-clorobencil)-1-fenetil-1H-imidazol-3-io (*[CB - Imid]Cl*) para acero dulce en solución de ácido clorhídrico (*HCl*) 1.0 M. Los experimentos de PDP revelaron que los líquidos iónicos (LI) fueron inhibidores de tipo mixto. Los resultados de la EIS indicaron que estos compuestos mostraron un buen rendimiento de inhibición, con una eficiencia de inhibición de alrededor del 95% en la concentración óptima de 1.0×10^{-3} M. Los parámetros termodinámicos, sustentaron que las moléculas se adsorben en la superficie de acero a través de enlaces físicos y químicos.[32] Los estudios realizados en 2022 muestran que los LI de base imidazolio presentan en su mayoría un comportamiento de tipo mixto.

Para el 2023 nuevamente se reportan nuevos hallazgos con respecto a LIs derivados de imidazolio con diferentes cadenas de carbono aniónico: bromuro de 1-(2-metoxi-2-oxoetil)-3-metilimidazolio (ILR1), bromuro de 1-(2-etoxi-2-oxoetil)-3-metilimidazolio (ILR2) y bromuro de 1-(2-propoxi-2-oxoetil)-3-metilimidazolio (ILR3). La eficiencia de inhibición de ILR1, ILR2 e ILR3 en acero A1010 en *HCl* 1 M a 298 K se examinó utilizando experimentos electroquímicos y mediciones de pérdida de peso. La resistencia a la corrosión fue obtenida por el complemento de investigaciones prácticas y teóricas, donde nuevamente se reconfirma que la acción inhibitoria mejora con la longitud de la cadena alquílica localizada en el anillo de imidazolio. Siendo la concentración óptima de inhibidor de 1 mM/L, donde ILR1 (90%) < ILR2 (92%) < ILR3 (95%), respectivamente. Además, de presentar un mecanismo de adsorción fisisorción y quimisorción. [33]

Más recientemente en el año 2024 empleó el LI yoduro de 1-Hexil-3-metilimidazolio [*HMIM*][*I*] para mitigar la corrosión del acero Q235 en un entorno de ácido clorhídrico (*HCl*). La EI alcanzó un valor del 92.3% a una concentración de inhibidor de corrosión de 1 mM. Además, el mecanismo de adsorción permitió la formación de una monocapa de moléculas, que se adhirieron a la superficie del acero, por un proceso de adsorción fisicoquímico y la eficiencia de corrosión aumentó notablemente con el aumento

de la concentración del inhibidor.[34] Otro estudio publicado en el mismo año fue del LI yoduro de trimetilamonio (*DIMTI*) a 0.4 y 0.8 *mM* como IC en solución de *HCl* 1 M para acero inoxidable dúplex UNS S31803 soldado y tratado térmicamente. Las muestras sometidas a este medio corrosivo obtuvieron porcentajes de inhibición de la corrosión de 87% y 94%, respectivamente. Con base en las curvas de polarización, se encontró que el líquido iónico *DIMTI* actuó como un tipo mixto de inhibidor de corrosión. La eficiencia de inhibición aumentó con el aumento de la concentración, confirmando su adsorción en la superficie del metal.[35] En mismo tema se evaluó el cloruro de 3-(4-metilbencil)-1-octil-1-H-imidazolio, el cloruro de 3-(4-metilbencil)-1-decil-1-H-imidazolio y el cloruro de 3-(4-metilbencil)-1-dodecil-1-H-imidazolio como ICs del acero al carbono en *HCl* 1 M. El rendimiento de los LIs sintetizados se determinó mediante el estudio del efecto de la temperatura, las concentraciones y la diferencia en su estructura química como la longitud de la cadena de alquilo.[11] En este estudio se alcanzó la eficacia de inhibición de R12-IL fue del 97.16% y 98.33% a la concentración óptima de 100 ppm a 293 K. El modo de adsorción fue Langmuir y la evaluación de los parámetros mostró una asociación de adsorción física y química con un mecanismo de inhibición mixto. Hoy en día el efecto de la longitud de las cadenas de alquílica sigue siendo tema de estudio. Para un mejor entendimiento las técnicas electroquímicas están siendo soportadas con cálculos teóricos y análisis superficiales más complejos. En esta línea se seleccionaron cinco tipos de LIs bromuro de 1-alquil-3-metilimidazolio ($[C_xami]Br$) con diferentes longitudes de cadena alquílica (8, 10, 12, 14 y 16), como ICs para el acero Q235 en una solución de *HCl* 1M. Los resultados concluyen que estos cinco líquidos iónicos basados en imidazolio son todos inhibidores de tipo mixto, y pueden ser adsorbidos espontáneamente en la superficie de acero Q235. El proceso de adsorción se ajustó a la isoterma Langmuir que involucra procesos de fisisorción y quimisorción. La eficacia de inhibición aumento significativamente por debajo de la concentración micelar crítica (CMC) con un aumento de la longitud de la cadena de alquilo. La mayor EI fue de 95.17% para el inhibidor de $[C_{16}ami]Br$ a una concentración de 0.005 *mM*. Sin embargo, por encima de la CMC, la eficacia de la inhibición se ve mínimamente afectada por la longitud de la cadena de alquílica. Concluyéndose que todos los inhibidores de LIs tienen un alcance de saturación de sorción en la superficie del acero.[36]

De acuerdo con las investigaciones expuestas en orden cronológico, el uso de LIs como IC ha sido importante a lo largo de los años. Se han concluido resultados importantes, como su comportamiento en función del bloqueo de los sitios en distintos medios para diferentes

aleaciones, el efecto de la longitud de las cadenas alquílicas localizadas principalmente en el catión, la presencia de anillos aromáticos y grupos pendientes ricos en densidad electrónica, su mecanismo de adsorción en función de la orientación de las moléculas sobre la superficie protegida, entre otras. Estos estudios demuestran que la implementación de los LIs como IC es una opción viable con la ventaja que cumple con los criterios de la química verde.

1.4 Uso de inhibidores de corrosión en condiciones hidrodinámicas.

Recientemente y más enfocado al uso de los LI como IC se han hecho investigaciones en diferentes regímenes de flujo en medios ácidos, esto con el fin de estudiar a los LI en condiciones más reales y poder determinar su comportamiento. De forma cronológica, estudios presentan las principales aportaciones de IC para condiciones de flujo.

En el año 2019 dos derivados del imidazol, el 2-etil-4-metilimidazol y el 1-bencilimidazol en una solución de HCl 1.0 M para inhibir la corrosión del acero API X65 fueron investigados por PDP y EIS. Las concentraciones fueron 50-500 ppm a 0-1500 rpm, en presencia de IC la velocidad de corrosión disminuyó. Una eficiencia máxima del 82% fue obtenida con 1-bencilimidazol a 500 ppm y de 75% para 2-etil-4-metilimidazol a 500 ppm a 500 rpm de rotación del electrodo. Se concluyó que estas moléculas presentan protección al acero estudiado y bajo condiciones hidrodinámicas la eficiencia de inhibición es buena. [37]

En 2020 se realizó otro estudio sobre las propiedades de inhibición de corrosión en acero API 5L X52 en H_2SO_4 1 M, con yoduro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio $[DBIM^+]I^-$ y yoduro de 1-propil-2,3-dimetilimidazolio $[DPIM^+]I^-$. La EI siguiendo el orden $[DBIM^+]I^- > [DPIM^+]I^-$ en estado estacionario, sin embargo, bajo régimen de flujo laminar, la IE se invirtió. La adsorción de los LIs fue confirmada por con la isoterma de adsorción de Langmuir, los valores de adsorción de la energía libre estándar sugirieron principalmente una la adsorción fisicoquímica de $[DBIM^+]I^-$ y $[DPIM^+]I^-$ en la superficie metálica. [3]

Para 2021 un estudio hace énfasis sobre la evaluación de la inhibición de la corrosión del LI cloruro de 1-Decil-3-metilimidazolio ($DMIC$) en acero P110 en HCl al 15% bajo

condiciones estáticas y dinámicas. Los resultados de *EIS* revelan que las (Resistencia a la transferencia de carga) R_{ct} aumentan con la concentración de *DMIC*. La *PDP* sugiere la acción inhibitoria de *DMIC* clasificándolo como un inhibidor de tipo mixto. Adicionalmente, se confirmó la sinergia al desempeño del compuesto con la adición de *KI* (0.5 mM), mejorando su rendimiento de *DMIC* al 90.15% a 400 mg/L. [38] En condiciones hidrodinámicas la *EI* de *DMIC* fue (89.23%) en comparación con un estado estático (64.25%). Sin embargo, el rendimiento de *DMIC* disminuye cuando la velocidad de rotación es superior a 1500 rpm.[38]

En año 2022 un estudio similar fue realizado con el uso de decil(dimetil)sulfonio yoduro [$DDMS^+ I^-$], donde se reporta que la máxima *EI* fue de 93% a 150 ppm en el estado estacionario, mientras que, en flujo turbulento la *EI* cayó al 65% debido a la formación de microvórtices que promovieron una mayor desorción de las moléculas de *IL* de la superficie. Además, la eficiencia de [$DDMS^+ I^-$] aumento con la concentración y bajo condiciones hidrodinámicas la desorción de las moléculas de *LI* es debido a los esfuerzos cortantes. El cálculo de parámetros termodinámicos como ΔG°_{ads} sugirieron en que el proceso de adsorción es una combinación entre fisisorción y quimisorción. [6] Por la existencia de fenómenos físicos, como los esfuerzos de corte tangenciales a la superficie del acero y la velocidad de flujo, la adsorción de las moléculas es más compleja. Como resultado es limitada la aportación de estudios electroquímicos de *IC* evaluados en condiciones hidrodinámicas.

1.5 Condiciones de flujo

En presencia de condiciones de flujo, el mecanismo de adsorción de un *IC* se ve afectado por factores como la aparición de esfuerzos cortantes (τ) y la formación de microvórtices que modifican la adsorción y desorción de moléculas de *IC*. La estructura química del *IC* es fundamental para la formación de películas estables en condiciones de flujo.[6] En otras palabras, la adsorción de un inhibidor se ve afectada por las condiciones hidrodinámicas del fluido en la superficie del acero. Algunos autores han afirmado que un sistema corrosivo dinámico promueve la adsorción/desorción de las moléculas en la superficie metálica. Es decir, la transferencia de masa y el esfuerzo cortante por acción del flujo favorecen o dificultan la adsorción de un inhibidor en el metal.[3]

El indicativo para el establecimiento y la descripción de los regímenes de flujo está en la determinación de los números de Reynolds (N_{Re}) y el esfuerzo cortante (τ). Las condiciones hidrodinámicas afectan la capacidad de un LI en la inhibición de la corrosión, por los siguientes motivos. El transporte de masa de las moléculas inhibidoras aumenta en condiciones de flujo, haciendo que haya más moléculas inhibidoras en la superficie del metal. Si esto sucede la eficiencia del inhibidor con un flujo incrementa.[37] Además, el transporte de masa de los iones metálicos, producidos durante la disolución, puede aumentar en condiciones de flujo, desde la superficie metálica hasta la mayor parte de la solución. Cuando esto pasa hay menos inhibidor en la superficie del metal. Por lo tanto, se potenciará la corrosión en la superficie del metal. El alto esfuerzo cortante resultante de la alta velocidad del flujo en flujos turbulentos puede conducir al desprendimiento de moléculas inhibidoras adsorbidas de la superficie del metal, exponiendo el metal al medio agresivo y eso conducirá a una mayor corrosión de la superficie metálica. [37]

El número de Reynolds (N_{Re}) se utiliza para predecir si una condición de flujo será turbulento o laminar. Los valores bajos de N_{Re} indican que las partículas de fluido se mueven en línea recta fluyendo unas sobre otras a diferentes velocidades, sin prácticamente mezclarse entre las capas “flujo es laminar”. Si se presentan valores más grandes de N_{Re} implican que el flujo se caracteriza por el movimiento irregular de partículas del fluido a alta velocidad, y se dice que dicho “flujo es turbulento”. [37] En estudios experimentales las condiciones del flujo (N_{Re}) son simuladas con el electrodo de disco rotatorio (RDE). Siendo este, un electrodo de trabajo controlando el número de revoluciones por minuto (rpm) o también llamada velocidad de rotación y la velocidad angular (ω). En la Tabla 1 se observan los valores de (rpm), (ω), (N_{Re}) y (τ_{RDE}) en condiciones de régimen hidrodinámico laminar, transitorio y turbulento. [6]

Tabla 1. Parámetros para condiciones de régimen dinámico (hidrodinámicas).

Régimen	Velocidad de rotación (rpm)	(ω) ($rad\ s^{-1}$)	N_{Re}	τ_{RDE} (Pa)
Laminar	686	71.84	2000	1.04
Transitorio	1029	107.76	3000	2.07
Turbulento	1372	143.68	4000	3.38

1.6 Adsorción de los inhibidores de corrosión.

Los IC son eficientes en el control de los fenómenos de la corrosión y pueden experimentar una adsorción sobre la superficie metálica. Esto se puede explicar por la naturaleza química de cada LI y su mecanismo de adsorción con el uso de modelos matemáticos de isothermas de adsorción. Complementando lo anterior, la forma en la que actúa un IC es mediante la adsorción en la superficie metálica formando una capa protectora contra la corrosión. Los modelos de isothermas de adsorción se expresan en términos de la concentración molar de IC y el grado de superficie cubierta (θ) ecuación (3), que es un parámetro relacionado con la EI. [19]

$$\theta = EI/100. \quad (3)$$

Entre los modelos de isothermas de adsorción utilizados se encuentran, Langmuir, Frumkin, Temkin y Freundlich; a partir de estos se pueden calcular los valores de adsorción de las constantes de equilibrio (K_{ads}). La Tabla 2 muestra las expresiones matemáticas de los modelos de isothermas comúnmente empleados en el estudio de IC.

Tabla 2. Modelos de isothermas de adsorción utilizados para el ajuste de los datos experimentales.

	Modelo de Adsorción	Ecuación lineal
Langmuir	$\frac{\theta}{\theta - 1} = K_{ads}C_{inh}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}}$
Frumkin	$K_{ads}C_{inh} = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)e^{f\theta}$	$f\theta = \ln \left \frac{\theta}{(1 - \theta)C_{inh}} \right + \ln(K_{ads})$
Temkin	$e^{f\theta} = K_{ads}C_{inh}$	$\ln C_{inh} = f\theta - \ln(K_{ads})$ $f = -2a$
Freundlich	$\theta = K_{ads}C_{inh}$	$\ln \theta = \ln(C_{inh}) + \ln(K_{ads})$

Mediante estos modelos se calculan los valores de la energía libre estándar de equilibrio (K_{ads}) que expresa la afinidad de la molécula a la superficie de la aleación. Mientras que la energía libre de Gibbs de adsorción estándar de (ΔG°_{ads}) puede ser útil para comprender el tipo de adsorción del IC con la superficie metálica. La ΔG°_{ads} puede ser calcula con la Ecuación (4):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4)$$

Donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Algunos autores relacionan los valores de ΔG°_{ads} con el tipo de adsorción del IC. En donde se indica la interacción inhibidor-metal que puede ocurrir a través de adsorción física y/o química. Debido a que un LI derivado de imidazolio, puede ser adsorbido a través del anillo de imidazol y grupos pendientes a la superficie del acero, por medio de fuerzas de atracción electrostáticas, es decir, a través de un proceso de fisorción, o también se puede deber a un proceso de quimisorción. [19].

Capítulo 2. Metodología.

En este capítulo se explica la metodología usada en la parte experimental, para la evaluación del LI $[DEIM^+]I^-$ como IC del acero API 5L X52 en H_2SO_4 a una concentración 1.0 M. La Tabla 3 resume las técnicas empleadas para calcular la EI y el análisis superficial del LI como IC.

Tabla 3. Técnicas empleadas para evaluar al LI $[DEIM^+]I^-$ como IC.

Cálculo de EI y velocidad de corrosión.	Análisis de la superficie.
Empleando técnicas electroquímicas como: <ul style="list-style-type: none"> • Polarización Potenciodinámica (PDP). • Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). 	<ul style="list-style-type: none"> • Microscopia electrónica de barrido (SEM). • Espectroscopia de fotoelectrones inducido por rayos X (XPS).

Las eficiencias de inhibición (EI) para las técnicas de PDP y EIS se obtuvieron con las ecuaciones 5 y 6.

$$EI_{PDP}(\%) = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$EI_{EIS}(\%) = \left(\frac{R_p^{inh} - R_p^0}{R_p^{inh}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente en ($\mu A/cm^2$) y R_p es la resistencia a la polarización en (Ωcm^2)

2.1 Materiales empleados para las pruebas electroquímicas

Se emplearon probetas cilíndricas de acero al carbono API 5L X52 montadas en una base de teflón, unidas a un cable de cobre en un extremo como se muestra en la Figura 1. Las probetas utilizadas para las pruebas tuvieron un área de 0.2875 cm^2 y 0.1862 cm^2 para las pruebas en estado estacionario y dinámico, respectivamente.

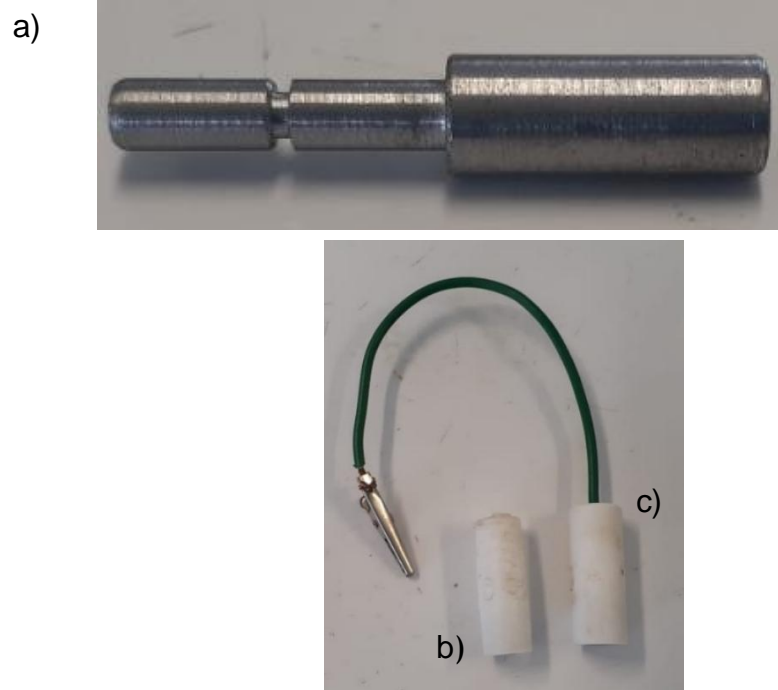


Figura 1. a) muestra de acero API 5L X 52, b) Probetas para pruebas en estado dinámico y c) Probetas para pruebas en estado estacionario.

La abrasión del acero se realiza con lijas de carburo de silicio grado 600 como inicio y posteriormente con grado 1200 para tener un área de estudio más homogénea. Se usaron soportes de Nylamid como se observa en la Figura 2 para tener un mejor control del desbaste mecánico y lograr terminados mecánicos más homogéneos. La importancia de la preparación de la superficie del acero radica en la reproducibilidad de los resultados. Posteriormente de la abrasión se realiza un proceso de limpieza en agua destilada y etanol.



Figura 2. Soporte de Nylamid para probeta de acero API 5L X52.

2.2 Reactivos empleados.

Líquido iónico yoduro de 1-etil-2,3-dimetil-1H-imidazol-3-io $[DEIM^+]I^-$.

Ácido sulfúrico H_2SO_4

Agua desionizada.

Alcohol Isopropílico. $CH_3CHOHCH_3$

La estructura del LI evaluado como IC se observa en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4. Estructura química del LI como IC para el acero API 5L X52.

Abreviación	Estructura del líquido iónico	PM ($g\ mol^{-1}$)
$[DEIM^+]I^-$		252.09

2.3 Preparación de soluciones.

Se utilizó como medio corrosivo una solución de H_2SO_4 a una concentración 1 M, midiendo un volumen de 54 ml de H_2SO_4 grado reactivo en 1000 mL de agua desionizada. Se preparó una solución madre de IC a una concentración de 1000 ppm de $[DEIM^+]I^-$ en alcohol isopropílico. Para la realización de las pruebas electroquímicas se tomaron alícuotas de la

solución madre y se dosificaron en 100 mL de solución de H_2SO_4 1M (Figura 3) obteniendo concentraciones de 25-150 ppm para estacionario y de 100-150 ppm para el estado dinámico.

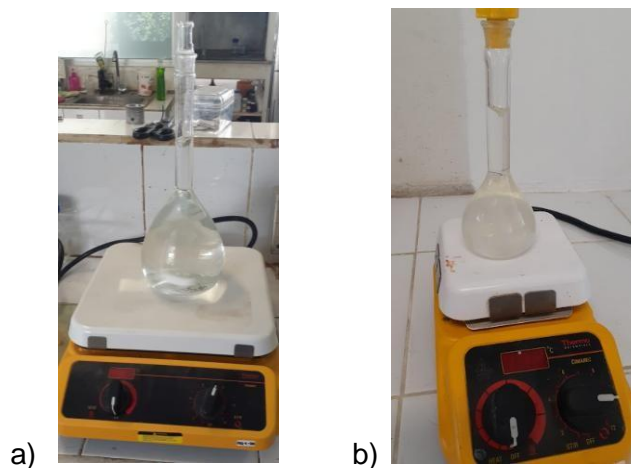


Figura 3. a) Solución de H_2SO_4 1M que se emplea como medio ácido y b) solución de 100 ml de H_2SO_4 - LI

2.4 Equipos utilizados.

Para la realización de las pruebas electroquímicas se utilizó un potenciostato/galvanostato (Figura 4 a) para las pruebas estacionarias y dinámicas. Con la diferencia que para el estado dinámico se acopló a un electrodo de disco rotatorio (RDE) (Figura 4 b). Ambos estudios fueron adaptados a un controlador digital programable (Figura 4 c).





Figura 4. a) potenciostato/galvanostato PGSTAT302N, modelo Autolab, b) electrodo de disco rotatorio (RDE) Metrohm y c) controlador digital programable.

Para realizar las pruebas electroquímicas, se empleó una celda estándar de tres electrodos con platino (99,99 % de pureza) como contraelectrodo; el electrodo de referencia fue Ag/AgCl, que se adaptó a un capilar Luggin para reducir la caída óhmica; el electrodo de trabajo en el caso de las pruebas en estado dinámico fue un RDE fabricado en acero API 5L X52. En la Figura 5, se presenta la celda estándar de tres electrodos para las pruebas en estado estacionario.

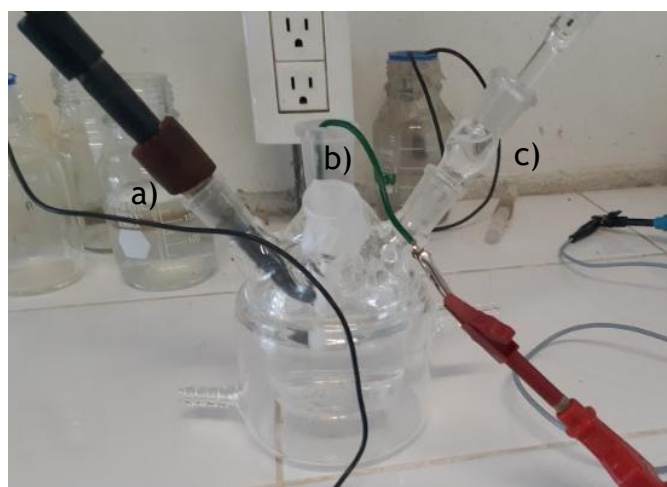


Figura 5. Celda estándar de tres electrodos para pruebas en estado estacionario, a) contraelectrodo, b) electrodo de trabajo y c) electrodo de referencia.

2.5 Pruebas electroquímicas en estado estacionario y dinámico.

Para evaluar el LI como IC del acero API 5L X 52 en H_2SO_4 1 M como medio ácido, se consideraron los análisis electroquímicos de polarización potenciodinámica (PDP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Diferentes parámetros electroquímicos fueron obtenidos y algunos fueron empleados para obtener las eficiencias de inhibición de acuerdo con la ecuación 5 y 6.

En esta investigación el régimen estacionario corresponde al número $N_{Re} = 0$, para laminar $N_{Re} = 2000$, transitorio $N_{Re} = 3000$ y turbulento $N_{Re} = 4000$. Para las pruebas PDP se utilizó un barrido de ± 250 mV a una velocidad 1 mV/s, ocupando como referencia el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) obtenido de la solución electrolítica a un tiempo de 900 s. Las pruebas EIS se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz con una amplitud de onda sinusoidal de 5 mV después de estabilizarse el E_{ocp} . Todas las pruebas se realizaron a temperatura de 25 °C y por duplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Polarización Potenciodinámica.

Los valores del potencial de circuito abierto (E_{ocp}) del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de las diferentes concentraciones de $[DEIM^+]I^-$ como inhibidor de corrosión en condiciones de flujo estacionario y dinámico se muestran en la Figura 6 y 7.

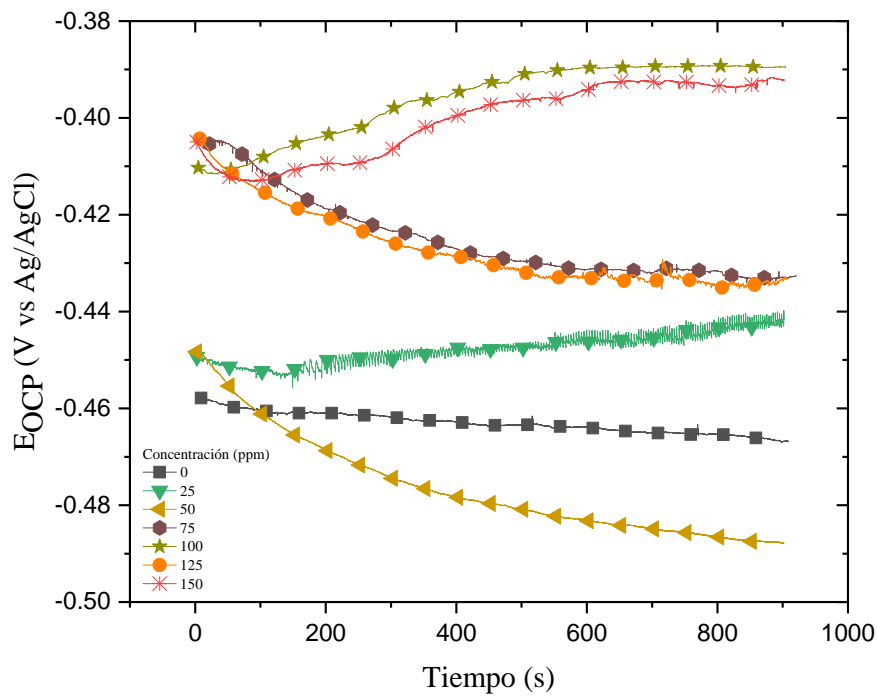


Figura 6. Comportamiento E_{OCP} en función del tiempo del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M en estado estacionario.

Se observa que a medida que aumenta la concentración de IC, los valores de E_{OCP} tienden a desplazarse hacia valores más positivos en contraste con el valor del blanco, fenómeno asociado al comportamiento del LI como IC y la formación de una película inhibitora sobre la superficie del metal. El $[DEIM^+]I^-$ mostro valores de E_{OCP} en diferentes intervalos de -488 mV a -389 mV para las condiciones en estado estacionario.

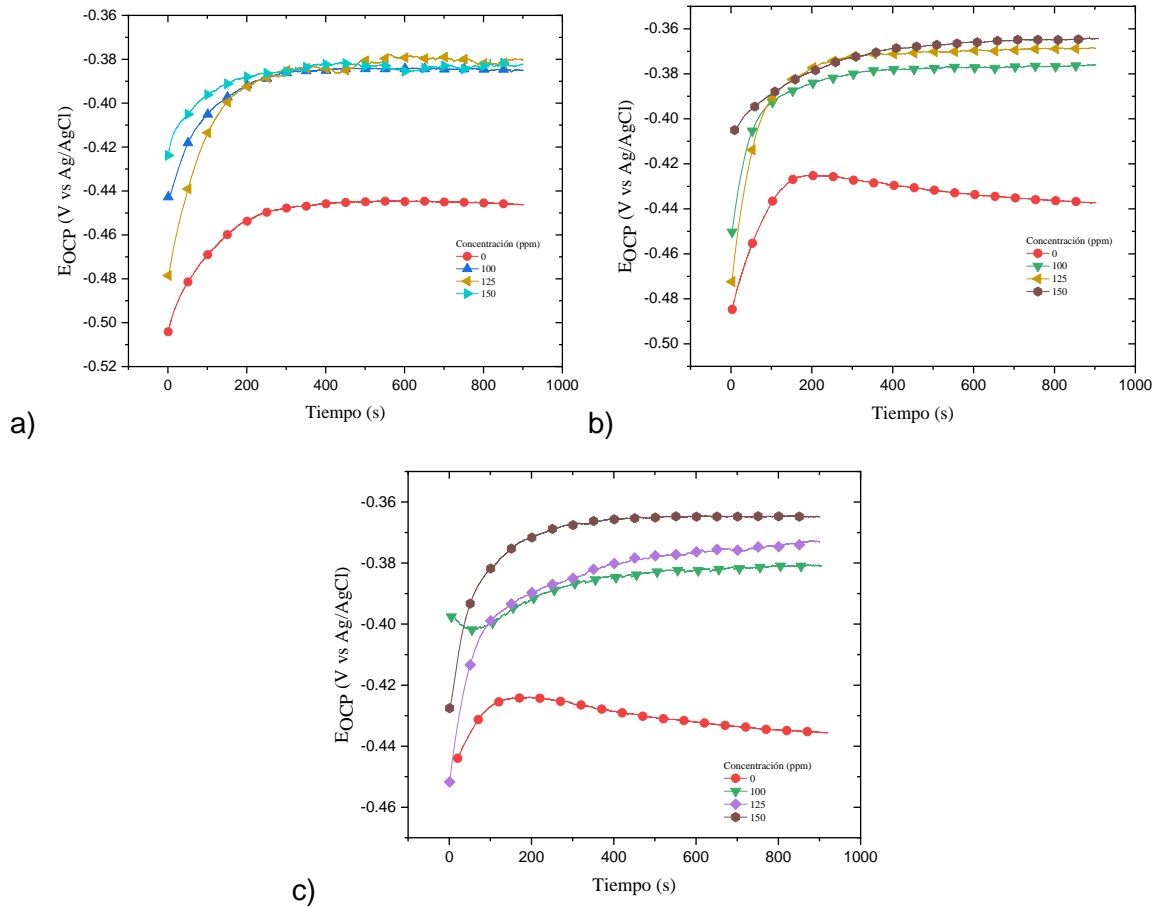


Figura 7. Comportamiento E_{OCP} en función del tiempo del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M en estado dinámico a diferentes flujos con N_{Re} , a) 2000, b) 3000 y c) 4000.

En la Figura 7, se observa el comportamiento del IC en condiciones dinámicas, a medida que aumenta la concentración de IC los valores de E_{OCP} tienden a desplazarse hacia valores más positivos respecto al blanco, implicando una rápida adsorción del LI. Los diferentes intervalos de E_{OCP} del LI a $N_{Re} = 2000$ fue de -504 mV a -378 mV , para $N_{Re} = 3000$ fue -485 mV a -364 mV y finalmente a $N_{Re} = 4000$ mostro un rango de -451 mV a -364 mV .

La Figura 8 muestra las curvas PDP del IC $[DEIM^+]I^-$ en condiciones de flujo estacionarias y dinámicas a diferentes N_{Re} , observándose el comportamiento de la densidad de corriente i_{corr} y potencial $E(V)$ en función de la concentración C_{Inh} de LI en (ppm).

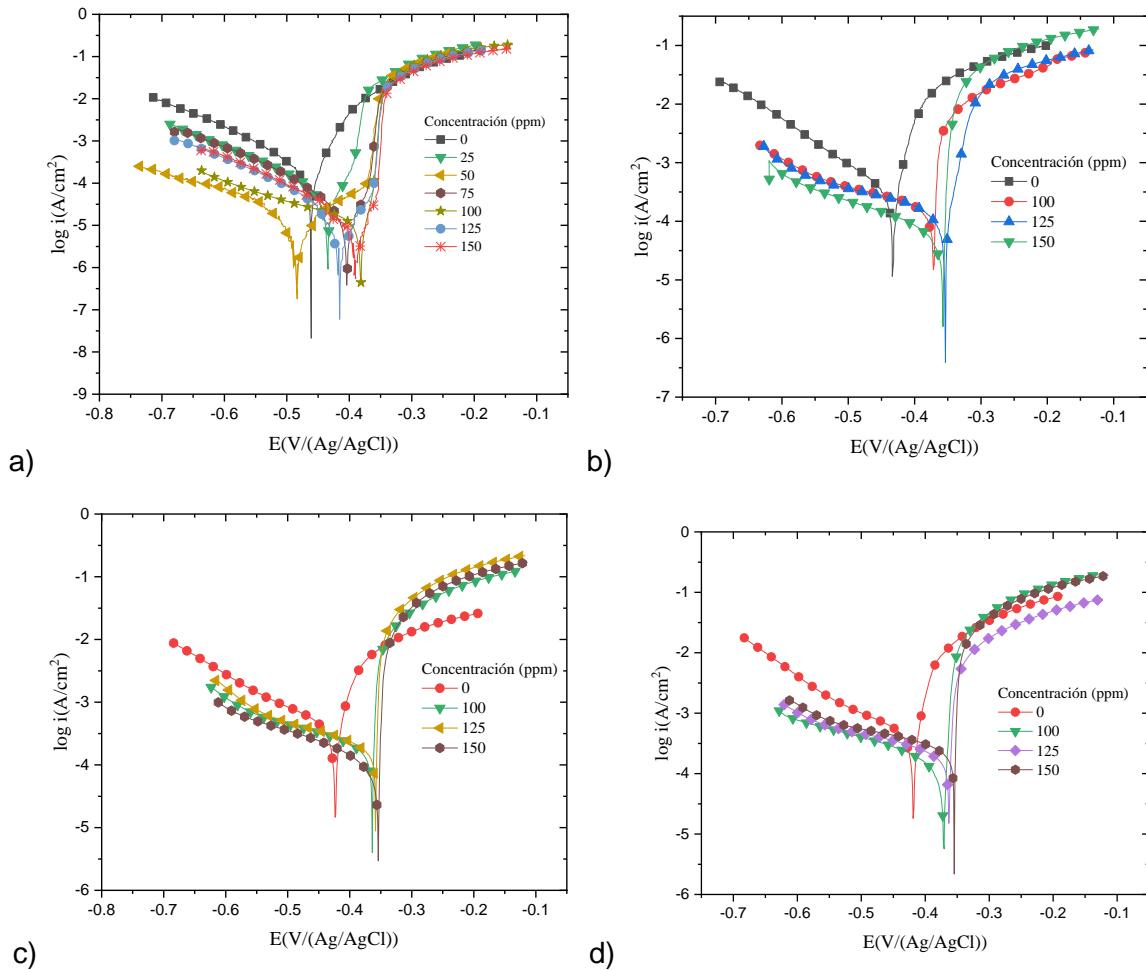


Figura 8. Curvas PDP del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M en estado estacionario a) y diferentes flujos con N_{Re} , b) 2000, c) 3000 y d) 4000.

En el estado estacionario y dinámico se observa que el aumento de la concentración provocó el desplazamiento de las curvas potenciodinámicas hacia valores bajos de densidad de corriente con respecto al blanco. En condiciones de flujo, el aumento de N_{Re} intensificó el proceso de corrosión en ausencia y presencia de LI, desplazando las curvas potenciodinámicas hacia valores de densidad de corriente más altos, indicando un daño superficial más grave en presencia de LI. Este fenómeno se atribuye al aumento de la transferencia de iones (oxígeno, sulfato, hidroxilo, etc.) desde el seno de la solución hacia la superficie del metal; por efecto de los vortex formados por la velocidad angular del electrodo. Sin embargo, la densidad de corriente en las ramas catódicas es menor con respecto al blanco, contrariamente en las ramas anódica se observa una rápida pérdida de masa debido al rápido cambio de la pendiente de las ramas anódicas.

Los gráficos de la Figura 8 en su mayoría presentan ramas anódicas que no cumplen con la linealidad de Tafel requerida para determinar la pendiente anódica (β_a). Este comportamiento en dichas ramas se debe principalmente a la alta actividad de los sitios activos anódicos, que no pueden ser bloqueados rápidamente por las moléculas de IC. Es decir, la orientación de los heteroátomos del catión/anión del LI esta posiblemente limitada por la formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero como sulfatos y oxihidróxidos de hierro.[19] La pendiente catódica (β_c) de Tafel no presenta un patrón de comportamiento definido con respecto al blanco, implicando que el LI solo actúa por simple bloqueo geométrico en los sitios activos sin afectar la reacción catódica. Del análisis de ambas ramas de Tafel se puede comprender que, bajo condiciones de flujo los esfuerzos de corte perpendiculares a la superficie del metal limitan la adsorción del compuesto, así como promueven la desorción rápida del compuesto de los sitios activos. Es por ello, que la pendiente β_a y $-\beta_c$ en condiciones estacionarias y dinámicas no son una función de la C_{inh} , al no presentar un comportamiento bien definido con respecto al Blanco. A pesar de ello, la presencia de moléculas del LI en el medio corrosivo si retarda la disolución del acero como la evolución de hidrógeno en las zonas catódicas. [39] Al realizar un análisis más detallado en las ramas catódicas, estas si exhiben un comportamiento matemático lineal típico de Tafel, indicando que el proceso de evolución de hidrógeno es controlado por activación, a través de especies catiónicas del anillo imidazolio. Observaciones similares reportadas en grupos funcionales amidas (pirrolidona y/o acrilamida) las cuales fueron adsorbidas en los sitios catódicos del acero inhibiendo dicha reacción. Mientras que la adsorción en sitios anódicos pudo ocurrir a partir de las especies aniónicas (yoduro y/o bromuro). [40]

En la Tabla 5 se muestran los parámetros electroquímicos del acero del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M por la técnica de PDP. Estos parámetros fueron obtenidos por extrapolación lineal solo de las ramas catódicas con respecto al E_{OCP} . [6, 23, 40] Se obtuvieron mayores valores de i_{corr} en condiciones de flujo debido al aumento del esfuerzo cortante de la pared (τ_{RDE}), este comportamiento se originó por el cambio de régimen de flujo, que provocó un mayor porcentaje de desorción de la película de IC a medida que aumentaba el N_{Re} he influyendo en la disminución progresiva de la EI .

Un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) fue observado en función de los regímenes de flujo y la adición de inhibidor. En estado estacionario y dinámico, los valores de desplazamiento de E_{corr} se encuentran dentro del intervalo de 28 mV a 81 mV, es decir

dentro del intervalo de ± 85 mV, lo que indica que coincide con el patrón de comportamiento de un IC de tipo mixto. [3, 6, 41] Retardando tanto las reacciones catódicas como anódicas que ocurren durante el proceso de corrosión con preferencia anódica debido al desplazamiento hacia potenciales positivos, que retrasan la evolución del hidrógeno y preferiblemente la disolución del acero.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos por PDP para el acero API 5L X52 en 1M H₂SO₄ en estado estacionario y estados dinámicos.

N _{Re}	C (ppm/mM)	-E _{corr} (mV)	-β _c (mV/dec)	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm year ⁻¹)	IE _{PDP} (%)
0	0	461 ± 2	6627 ± 274	254.77 ± 34	2.95 ± 0.396	-
	25/0.099	433 ± 3	5600 ± 449	62.10 ± 27	0.72 ± 0.323	75.62 ± 11
	50/0.198	484 ± 2	4486 ± 696	23.02 ± 2	0.26 ± 0.030	90.96 ± 2
	75/0.297	398 ± 8	7151 ± 301	33.71 ± 1	0.39 ± 0.015	86.76 ± 2
	100/0.396	380 ± 2	5547 ± 925	12.89 ± 4	0.14 ± 0.050	94.94 ± 2
	125/0.495	413 ± 3	7015 ± 396	26.45 ± 3	0.30 ± 0.045	89.61 ± 2
	150/0.595	392 ± 3	6547 ± 64	22.03 ± 4	0.25 ± 0.054	91.35 ± 2
2000	0	433 ± 1	7764 ± 247	239.42 ± 39	2.77 ± 0.460	-
	100/0.396	371 ± 1	4486 ± 186	98.37 ± 2	1.14 ± 0.023	58.91 ± 7
	125/0.495	354 ± 0	4673 ± 159	73.07 ± 7	0.84 ± 0.078	69.48 ± 6
	150/0.595	357 ± 0	5258 ± 127	37.70 ± 5	0.43 ± 0.063	84.25 ± 3
3000	0	423 ± 1	5551 ± 69	282.38 ± 22	3.27 ± 0.258	-
	100/0.396	364 ± 0	4112 ± 317	113.41 ± 6	1.31 ± 0.070	59.84 ± 4
	125/0.495	358 ± 0	5328 ± 286	82.38 ± 14	0.95 ± 0.161	70.83 ± 5
	150/0.595	354 ± 0	5380 ± 778	47.07 ± 10	0.54 ± 0.114	83.33 ± 4
4000	0	420 ± 2	5967 ± 660	268.88 ± 10	3.12 ± 0.117	-
	100/0.396	354 ± 1	4283 ± 188	113.41 ± 18	1.31 ± 0.212	57.82 ± 7
	125/0.495	360 ± 4	5067 ± 616	71.82 ± 15	0.83 ± 0.172	73.29 ± 6
	150/0.595	371 ± 0	4546 ± 115	69.67 ± 5	0.80 ± 0.061	74.09 ± 2

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Los diagramas de Nyquist del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M en presencia y ausencia de $[DEIM^+]I^-$ como inhibidor de corrosión obtenidas mediante la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica se observan la Figura 9.

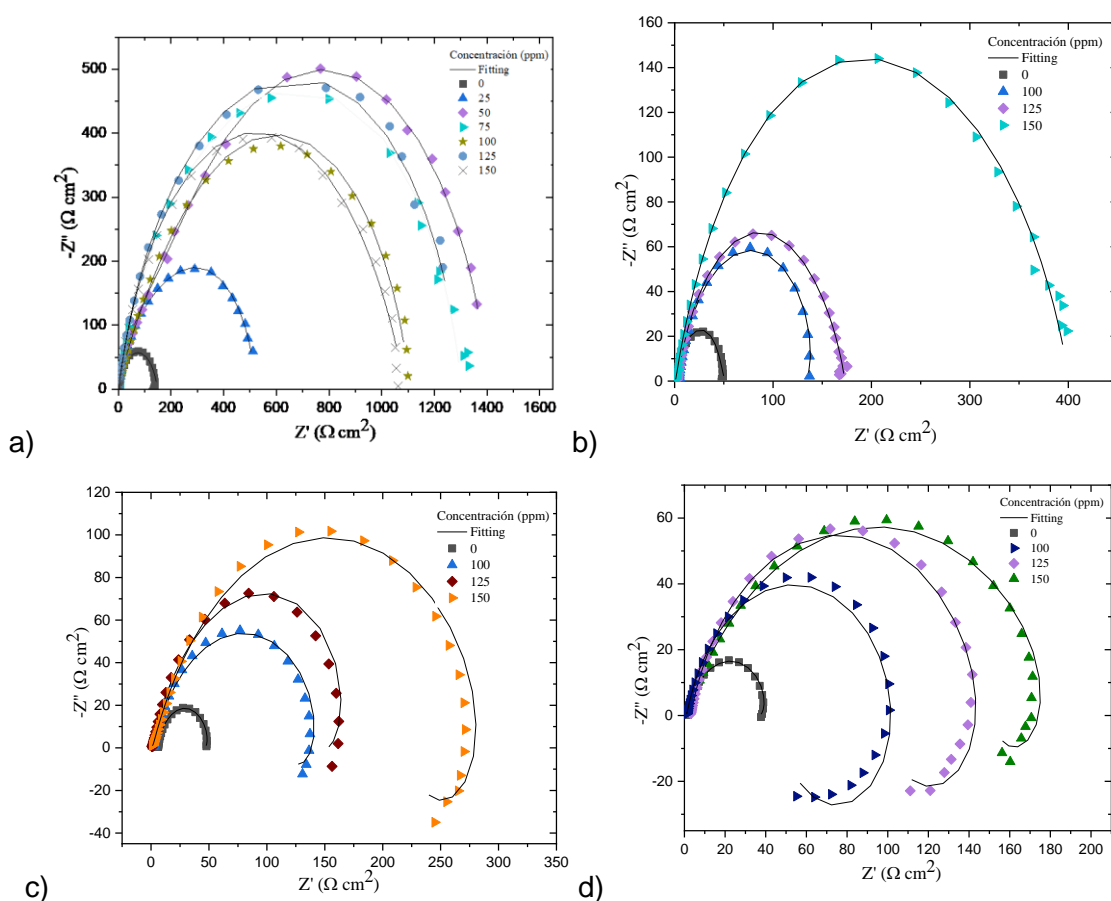


Figura 9. Espectros de Nyquist del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M en a) estado estacionario y diferentes flujos con N_{Re} , b) 2000, c) 3000 y d) 4000.

La Tabla 6 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica EIS en condiciones estacionarias y dinámicas. además de los valores de las resistencias R y la eficiencia de Inhibición (EI) en función de la concentración (C_{Inh}) y los N_{Re}

Tabla 6. Parámetros de EIS obtenidos para el acero API 5L X52 en 1M H₂SO₄ bajo condiciones estacionarias y dinámicas.

N_{Re}	C (ppm/mM)	χ^2	R_s ($\Omega\text{ cm}^2$)	$Y_{odl} \cdot 10^{-5}$ ($S\text{ s}^n\text{ cm}^{-2}$)	ndl	C_{dl} ($\mu F\text{ cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega\text{ cm}^2$)	$Y_{or} \cdot 10^{-7}$ ($S\text{ s}^n\text{ cm}^{-2}$)	nf	C_f ($\mu F\text{ cm}^{-2}$)	R_f ($\Omega\text{ cm}^2$)	R_L ($\Omega\text{ cm}^2$)	L ($H\text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega\text{ cm}^2$)	IE_{EIS} (%)
0	0	0.413±0.131	0.930±0.008	9.20±0.402	0.83±0.007	40.4±3.8	146.86±7.16							146.86±7.16	-
	25/0.099	0.535±0.185	0.443±0.013	11.9±2.94	0.91±0.054	89.4±31.1	328.18±30.6	903±40.7	0.80±0.044	33.3±13.2	192.88±12.1			521.07±29.4	71.8±2.10
	50/0.198	0.416±0.206	0.060±0.023	3.33±0.747	0.85±0.003	19.4±6.2	1209.51±441.74	271±19.7	0.78±0.135	6.51 ± 3.27	198.26±36.76			1407.77±478.5	89.6±3.68
	75/0.297	0.199±0.126	0.628±0.028	6.79±0.817	0.84±0.066	42.5±16.1	1100.75±389.12	840±14.1	0.85±0.017	42.2 ± 3.4	202.47±38.23			1303.22±350.89	88.7±3.13
	100/0.396	0.321±0.211	0.136±0.043	7.65±0.119	0.86±0.054	50.6±10.1	875.78±5.14	1560±253	0.66±0.191	29.8±3.3	230.85±15.65			1106.6±151.39	86.7±1.93
	125/0.495	0.669±0.450	0.800±0.014	6.39±1.07	0.80±0.032	33.7±2.29	1020.83±164.69	3080±38.9	0.96±0.067	282±29.2	282.77±0.11			1303.6±164.57	88.7±1.52
	150/0.595	0.031±0.135	0.806±0.022	6.47±3.81	0.86±0.139	40.7±8.7	801.32±56.41	1600±103	0.67±0.012	36.4±2.07	284.68±53.75			1086.00±26.59	86.5±0.73
2000	0	0.801±0.176	1.420±0.48	28.5±3.35	0.84±0.013	137.0±11.7	73.76±5.35					147.70±61.37	1.05±0.825	50.62±2.21	-
	100/0.396	0.081±0.038	-6.934±-2.95	8.94±0.99	0.85±0.004	41.9±5.68	148.80±14.96	0.0164±0.008	1.20±0.178	0.034±0.002	11.27±3.04	660.89±22.38	46.52±10.16	132.73±8.46	61.9±2.94
	125/0.495	0.005±0.001	-0.764±-0.357	11.2±1.35	0.80±0.021	45.7±2.74	196.58±26.35	0.672±0.045	1.07±0.067	0.186 ±0.001	3.68±0.264	1262.99±125.2	9.99±0.079	173.80±10.61	70.9±2.18
	150/0.595	0.006±0.003	-0.039±-0.003	7.64±4.18	0.78±0.017	30.6±1.75	458.31±17.64	0.0133±0.009	1.47±0.399	0.966±0.006	1.03±0.004	3140.26±158.0	20.71±0.922	400.98±71.50	87.4±2.33
3000	0	0.002±0.0001	5.912±0.021	29.4±1.22	0.85±0.002	143±7.19	46.87±3.91					343.50±8.018	21.57±0.334	47.16±2.91	-
	100/0.396	0.025±0.007	-2.307±-0.089	24.0±0.422	0.76±0.015	85.8±7.56	159.61±11.39	0.430±0.062	1.06±0.009	0.116±0.151	3.96±0.068	456.91±13.7	98.85±3.857	122.25±8.06	61.4±3.48
	125/0.495	0.027±0.005	-3.828±-0.159	19.8±2.55	0.79±0.017	85.6±12.4	209.94±53.68	0.427±0.153	1.02±0.088	0.0587±4.34	4.75±1.01	520.14±21.3	42.67±7.83	154.32±4.808	69.4±2.11
	150/0.595	0.065±0.028	-80.168±-0.53	13.1±2.16	0.73±0.050	40.5±1.89	305.16±88.56	0.558±0.061	0.59±0.023	0.000012±0.000001	81.57±5.41	866.57±53.7	456.43±28.30	307.26±56.59	84.7±3.00
4000	0	0.372±0.186	1.696±0.002	33.9±0.370	0.84±0.004	155±3.7	42.75±1.06					215.58±33.54	11.00±6.11	37.37±4.06	-
	100/0.396	0.032±0.003	-48.983±-11.7	15.5±0.755	0.81±0.001	62.7±7.55	106.39±2.87	0.0189±0.004	0.9±0.0003	0.0003±0.00008	50.07±12.16	82.74±6.18	46.96±1.56	96.62±10.58	61.3±5.9
	125/0.495	0.016±0.001	-46.563±-6.05	14.8±1.44	0.81±0.001	62.6±14.4	147.39±19.78	0.0177±0.009	0.91±0.053	0.0004±0.00001	49.60±5.36	280.02±12.34	195.91±86.69	146.17±23.31	74.4±4.95
	150/0.595	0.030±0.001	-7.275±-0.001	18.6±0.179	0.68±0.011	41.3±1.79	191.04±1.14	0.00835±0.005	1.21±0.155	0.023±0.0006	7.85±0.68	766.1±30.22	299.57±34.82	160.76±1.08	76.8± 2.53

En la Figura 9 se puede observar la formación de semicírculos depreciados, con un comportamiento capacitivo, cuyo centro se sitúa en el eje real de impedancia que se atribuye a la rugosidad y heterogeneidad de la superficie. Estos espectros de Nyquist presentan los resultados de impedancia ($Z = Z' + jZ''$) tanto la parte real Z' como la parte imaginaria $-Z''$. En contraste, en presencia de LI se puede observar un aumento en el diámetro del semicírculo en función de las concentraciones, lo que indica que el proceso de corrosión fue controlado por la resistencia de transferencia de carga a través de la interfaz, este patrón de comportamiento ocurrió tanto en estado estacionario como dinámico.

La idea anterior se complementa ya que la adición del LI en el medio ácido modificó la impedancia del acero, por el incremento de Z' a bajas frecuencias. Por el contrario, la disminución del diámetro en los semicírculos a medida que aumentaba el N_{Re} indica que el flujo hizo crecer la transferencia de carga y la tasa de desorción de las especies adsorbidas en la superficie metálica.

En el estado dinámico en ausencia y presencia de LI, se puede observar la formación de un bucle inductivo en la región de baja frecuencia, que puede atribuirse a reacciones intermedias relacionadas con la adsorción de agua, iones agresivos y/o productos de corrosión en solución insoluble. Lo anterior fue causado por procesos difusivos del electrolito en la interfaz metal/LI. En el ámbito laminar, transitorio y turbulento se observa que el diámetro del bucle capacitivo aumenta con la concentración del LI en el medio corrosivo, lo que sugiere que la cantidad de moléculas de LI es directamente proporcional a la impedancia del sustrato metálico. Sin embargo, en presencia de LI en el estado estacionario, el bucle inductivo desapareció, lo que sugiere la estabilización de los procesos de transferencia de carga debido a la formación de una película inhibidora más homogénea y estable que la producida en el estado dinámico.

Los espectros de Bode representados en la Figura 10 representan un eje conformado por el módulo de impedancia $|Z|$ en el eje vertical primario y el ángulo de fase ϕ en el eje vertical secundario, ambas variables en función del eje horizontal de frecuencia f . En los espectros de Bode se observa el desplazamiento de $|Z|$ en presencia de LI con respecto al blanco (H_2SO_4 1 M) esto hace referencia al aumento de la resistencia a la solución.

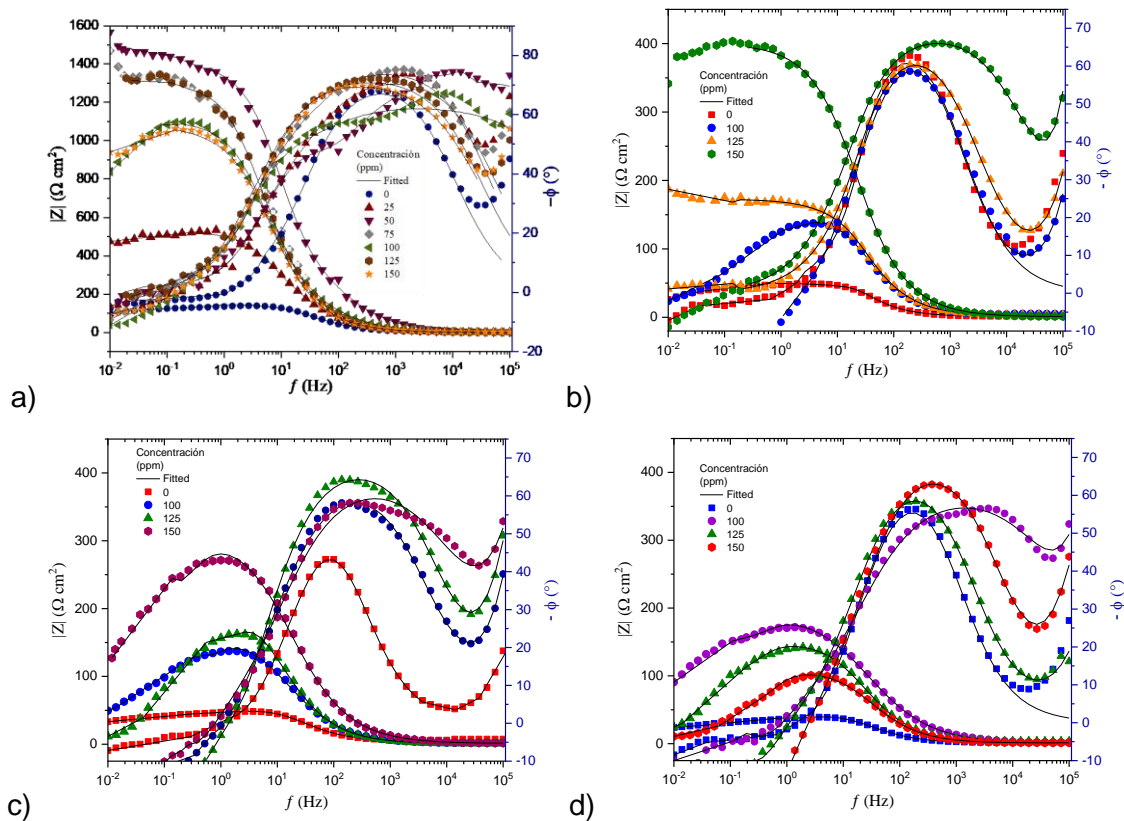
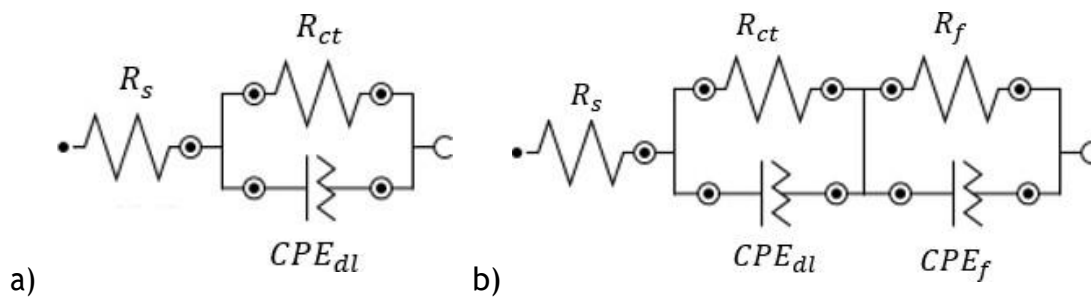


Figura 10. Espectros de Bode del acero API 5L X2 en H_2SO_4 1M en estado estacionario a) y diferentes flujos con N_{Re} , b) 2000, c) 3000 y d) 4000.

Los espectros de Nyquist y de Bode se ajustaron mediante un circuito eléctrico equivalente (EEC, por sus siglas en inglés) propuesto para ajustar los datos experimentales del acero API 5L X 52 en H_2SO_4 1 M en presencia y ausencia de LI en condiciones estacionarias y dinámicas. La Figura 11 muestra los EECs empleados para el ajuste de los datos experimentales.



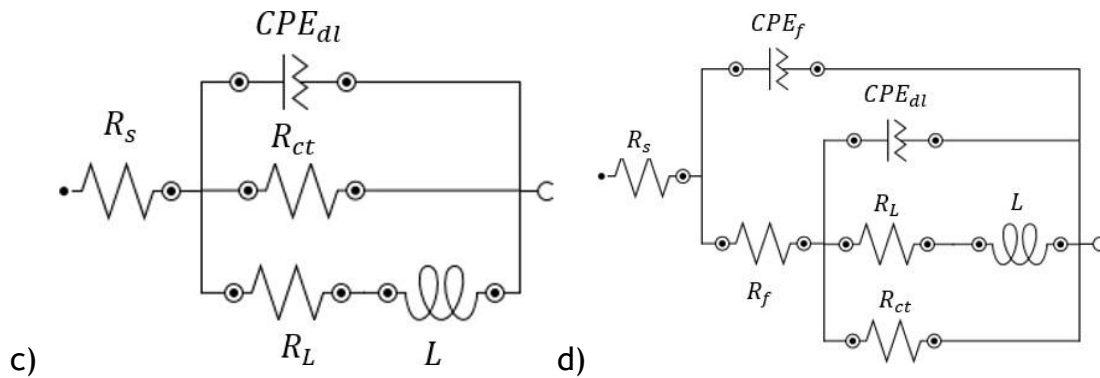


Figura 11. Circuitos eléctricos equivalentes del proceso de corrosión del acero API 5L X 52 en H_2SO_4 1M en estado estacionario a) en ausencia y b) en presencia de LI y en condiciones de dinámicas c) en ausencia y d) presencia de LI.

Los elementos de los ECCs se describen a continuación:

La R_s es la resistencia de la solución cuyo valor resulta de la intersección del bucle capacitivo con el eje real de impedancia a altas frecuencias en los espectros de Nyquist, esto nos permite describir la resistencia que presenta el electrodo de trabajo frente a la solución electrolítica. La R_{ct} y C_{dl} son los elementos que representan la resistencia a la transferencia de carga y el elemento capacitivo asociado a la doble capa eléctrica en la interfaz metal-solución representando en conjunto el proceso de transferencia de carga.

Los elementos R_L y L son la resistencia inductiva y e inductancia, respectivamente, ambos elementos representan la relajación de las especies intermedias involucradas en la reacción de oxidación. Se originan intermediarios adsorbidos originados por el medio ácido como H_3O^+ y SO_4^{2-} . R_f y C_f representan la resistencia y la capacitancia de la película formada en la superficie. Esta resistencia se relaciona con la formación de productos de corrosión y/o la película LI en el metal.

A continuación, se explican los elementos de fase constante ($CPEs$), un CPE se emplea para representar las capacitancias no ideales de los espectros de EIS como los semicírculos deprimidos, la impedancia de un CPE se puede calcular con dos parámetros, el factor proporcional Y_0 y el exponente n . La impedancia de un CPE se calcula por la ecuación 7.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (7)$$

Donde j es un número imaginario $(-1)^{1/2}$ y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular del valor máximo de la impedancia real y el exponente n representa la desviación del

comportamiento de una capacitancia ideal, cuyo intervalo es $-1 \leq n \leq 1$; donde los valores -1, 0 y 1 describen el *CPE* como un inductor, resistor y capacitor, respetivamente. [42, 43]

El exponente n representa las irregularidades de la superficie como la rugosidad, la adsorción de IC o la formación de capas porosas. La pseudocapacitancia C derivada de un *CPE* puede calcularse por la ecuación (8).

$$C = (Y_0 R^{1-n})^{1/n} \quad (8)$$

Donde R es la resistencia acoplada correspondiente. [6]

Para obtención de los valores de R_p estado estacionario se obtuvieron utilizando la ecuación (9).

$$R_p = R_{ct} + R_f \quad (9)$$

Para las condiciones hidrodinámicas en condiciones de flujo a los diferentes (N_{Re}) se obtuvo R_p mediante la ecuación 10.

$$R_p = R_f + \frac{R_{ct} R_L}{R_{ct} + R_L} \quad (10)$$

Los parámetros que se obtuvieron se describen la Tabla 6, en la cual también se presentan las *EI* proporcionadas por la técnica de EIS.

La doble capa eléctrica del sistema acero-electrolito se comporta eléctricamente como un condensador, es decir, hay un proceso de carga y descarga eléctrica que conduce al proceso de corrosión por transferencia de electrones. Este proceso se representa con el elemento eléctrico C_{dl} . En el estado dinámico, los valores de C_{dl} disminuyeron con respecto al blanco, lo que indica la formación de una película homogénea de LI que bloqueó los sitios de reacción distribuidos uniformemente en la interfase. No obstante, con el aumento de N_{Re} , se observa un crecimiento gradual de los valores de C_{dl} , lo que sugiere la modificación de la interfase metal-solución debido a la reducción del espesor de la doble capa y/o al aumento de la constante dieléctrica, es decir, a la formación de una película de IC más delgada y heterogénea que en el estado estacionario.

Lo anterior se puede atribuir a los procesos de difusión de electrolitos en la interfase metal-LI como consecuencia del daño superficial causado por la eliminación hidromecánica o procesos de desorción parcial la película del IC.

Los valores de R_{ct} para el estacionario y para los N_{Re} 2000, 3000 y 4000 incrementan respecto al blanco con el aumento de la concentración de IC en el medio ácido. Sugiriendo que las moléculas de $[DEIM^+]I^-$ se adsorben en la superficie del acero API, agregando con esto un efecto resistivo que permite la disminución de la transferencia de carga en la interfase metal-solución. Para el caso de N_{Re} 4000 el elemento R_{ct} aumento respecto al blanco, lo que indica que a pesar de que las moléculas de $[DEIM^+]I^-$ sufren un proceso de desorción en la superficie del metal, disminuyendo el efecto resistivo y aumentando la transferencia de carga en la interfase metal-solución, aún se mantiene la protección del acero en el medio ácido. Las resistencias R_s y R_f no mostraron un efecto significativo en presencia de LI para las condiciones estacionarias y dinámicas, sin embargo, en las condiciones dinámicas los valores de R_L y L , incrementaron con respecto al blanco, atribuido a la oposición del cambio de corriente eléctrica sobre la superficie del acero, indicando un mayor retardo del proceso de corrosión en la superficie metálica. [44]

Los valores de R_p se calcularon mediante la suma de los elementos resistivos correspondientes a cada EEC (ecuaciones 9 y 10). Se puede observar que los valores de R_p tienden a aumentar con el aumento de la concentración en estado estacionario, en el estado dinámico, a N_{Re} 2000, 3000 y 4000 se incrementan los valores de R_p en función de la concentración.

El R_p se incrementa con la concentración de LI. Este aumento está relacionado con un alto grado de inhibición de la corrosión, debido al hecho de que en la interfaz metal-solución, se genera un impedimento de transferencia de carga por la adsorción de $[DEIM^+]I^-$ con la disminución de la cinética de las reacciones redox involucradas en el proceso de corrosión. Se puede concluir que los valores de EIS confirman que el $[DEIM^+]I^-$ empleado como IC es eficiente para retrasar la corrosión del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1 M como medio ácido en condiciones estacionarias y dinámicas.

3.3 Eficiencias de Inhibición de las técnicas electroquímicas.

La Figura 12 muestra las EI que se obtuvieron mediante las técnicas electroquímicas de PDP y EIS del acero API 5L X52 expuesto en un medio de H_2SO_4 1M y en función de la (C_{Inh}) de $[DEIM^+]I^-$. Como se menciona en el aparte experimental el LI $[DEIM^+]I^-$ se evaluó en un intervalo de concentración de (25 – 150 ppm) para las condiciones

estacionarias, siendo este intervalo mayor respecto al intervalo de evaluación (100 – 150 ppm) para las condiciones hidrodinámicas a diferentes N_{Re} en los regímenes de flujo laminar, transitorio y turbulento.

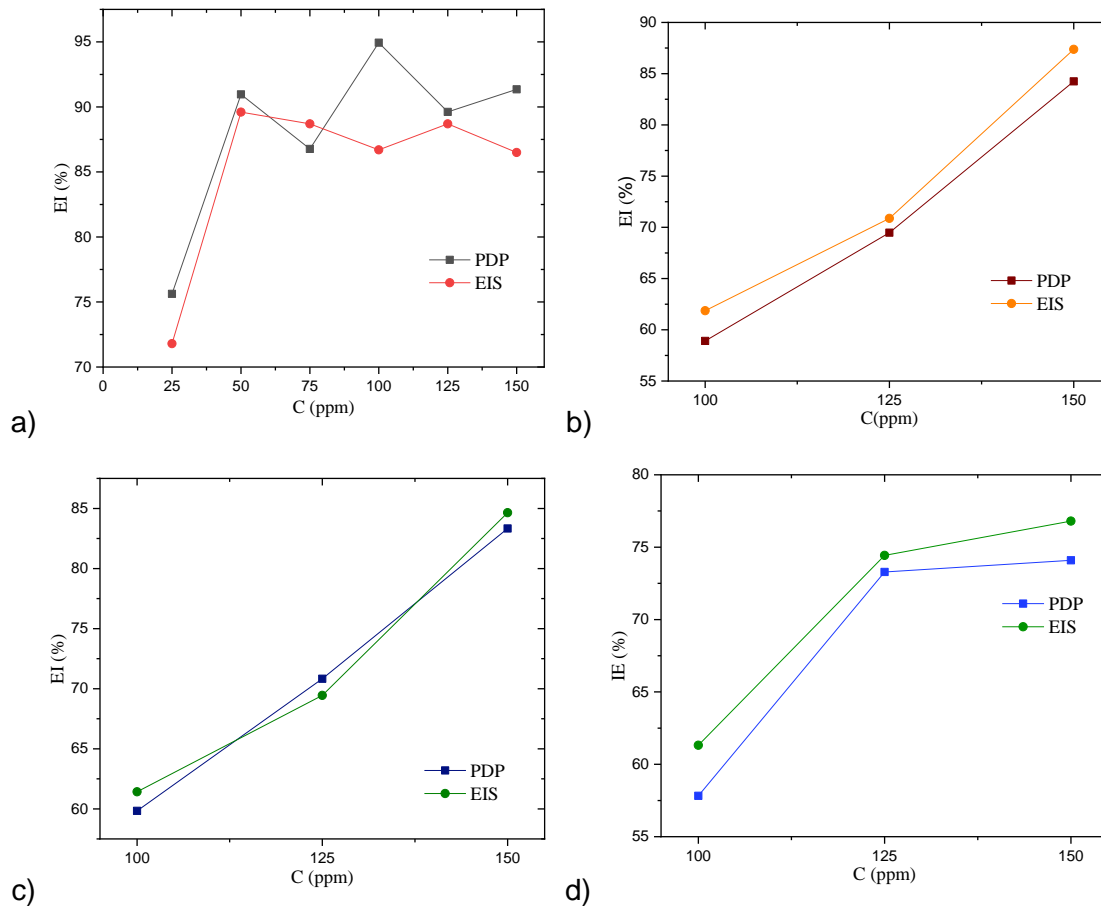


Figura 12. Eficiencias de inhibición EI obtenidas del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1M a diferentes (C_{Inh}) a) en condiciones estacionarias, y diferentes N_{Re} b) 2000, c) 3000 y c) 4000 bajo condiciones de flujo.

Como se puede observar las EI s se encuentran dentro del intervalo que va del 70% al 95% en el estado estacionario. Esto puede estar asociado a la competencia de las especies químicas por ocupar los sitios activos de la superficie disponibles y sugiere que en los sitios catódicos y anódicos ocurrió la adsorción preferencial de LI. Además, se revela que la concentración óptima de IC fue de (100 ppm) alcanzando una EI máxima de 94.94%.

No existe una relación específica que nos permita decir que hay una proporción ante al incremento de EI s con relación a la (C_{Inh}) en el régimen estacionario, porque con el

aumento de la concentración en la mayoría de los casos no hubo un aumento de la eficiencia de manera significativa. La disminución del EI_{PDP} con el aumento del N_{Re} , se debe a que también disminuyó la superficie cubierta por las moléculas inhibitoras adsorbidas, esto debido al efecto del esfuerzo cortante. De acuerdo con los resultados obtenidos, la adsorción de LI disminuyó en régimen laminar $N_{Re} = 2000$, atribuido al aumento en el transporte de moléculas de $[DEIM^+]I^-$ hacia la superficie metálica, que afectó la adsorción de LI y permitió la formación de complejos que a su vez redujeron el efecto de la EI .

La EI disminuyó del régimen transitorio $N_{Re} = 3000$ debido a la formación de microvórtices que promovieron una mayor desorción de las moléculas de $[DEIM^+]I^-$ de la superficie del acero API, dificultando la formación de una película de IC. Mientras tanto, en régimen turbulento $N_{Re} = 4000$, el fenómeno de la aparición de microvórtices y el esfuerzo cortante (τ) se intensificó, provocando la reducción de la EI . En general las condiciones hidrodinámicas dificultaron la adsorción y orientación de las moléculas de $[DEIM^+]I^-$, con ello, la formación de una película inhibitora uniforme. También provocó la desorción de complejos metal/LI/medio y la adsorción de iones agresivos en los sitios activos recién disponibles, aumentando así la inestabilidad de la superficie. Confirmando que los sistemas con mayor N_{Re} presentaron notables esfuerzos cortantes tangenciales a la superficie metálica. La EI tendió a incrementar en función de la concentración en el régimen laminar transitorio y turbulento.

3.4 Isotermas de adsorción.

El uso de isotermas de adsorción es un método empírico para estudiar cómo se adsorbe un LI como IC, basada en la concentración molar de IC (C_{Inh}) y el grado de superficie cubierta (θ) por la acción inhibitora del LI $[DEIM^+]I^-$. [19] Por ello, el uso de isotermas de adsorción ha sido un método empírico para estudiar cómo se adsorbe un LI como IC y los fenómenos que involucran dicho proceso. La manera en la que actúa un IC es mediante su capacidad de adsorción sobre la superficie metálica. El grado de superficie cubierta (θ) se calculó con la ecuación (11) y el valor de EI se calculó a partir de las eficiencias de las técnicas de PDP y EIS.

$$\theta = EI/100. \quad (11)$$

En la Figura 13, se muestra la isoterma de adsorción Langmuir de $[DEIM^+]I^-$ a una temperatura de 25 °C en condiciones estacionarias, este modelo propone la generación de

una monocapa en la superficie del acero, es decir conduce a la generación de una superficie homogénea con un número fijo de sitios de adsorción localizados y bien definidos característicos de una adsorción ideal, se asume que las moléculas de LI adsorbidas, son idénticas y equivalentes, sin interacción lateral ni obstáculo entre ellas, este modelo de isoterma es característica de los procesos de quimisorción.[45] La isoterma de Langmuir explica la cobertura de la superficie equilibrando las tasas relativas de adsorción y desorción a lo que se le llama equilibrio dinámico. [46]

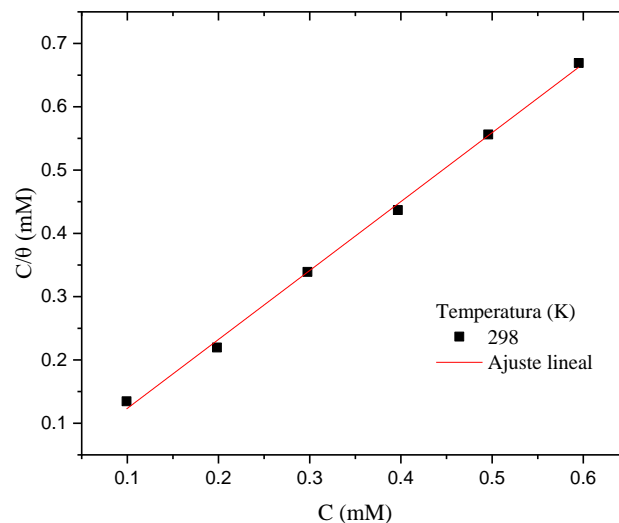


Figura 13. Isoterma de adsorción Langmuir del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1M en presencia de IC bajo condiciones estacionarias.

Para las condiciones hidrodinámicas de flujo laminar, transitorio a N_{Re} 2000 y 3000 respectivamente se ajustó al modelo de isoterma Freundlich que se presenta en la Figura 14. El modelo de isoterma de Freundlich describe un proceso de adsorción reversible es decir no ideal, sugiriendo la formación de multicapas de $[DEIM^+]I^-$ en la superficie del acero, el proceso de adsorción ocurre en una superficie heterogénea, este modelo de isoterma es característico de los procesos de fisorción. Esta isoterma define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías. Mientras que para las condiciones de flujo turbulento $N_{Re} = 4000$ se ajustó al modelo de isoterma Frumkin presentada en la Figura 15; generando una superficie heterogénea en el metal, debido a la formación de multicapas de moléculas inhibitoras de $[DEIM^+]I^-$ que se originan de las interacciones moleculares y la influencia de los productos de corrosión. La isoterma Frumkin contiene parámetros relacionados a la interacción molecular que describen los procesos de interacción lateral o de repulsión. [45, 46]

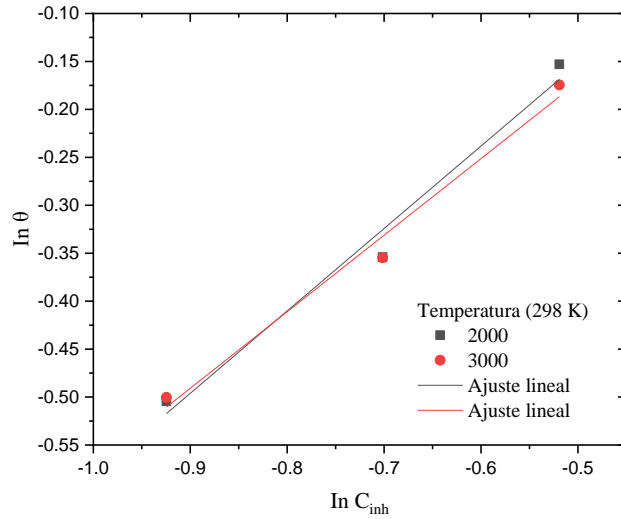


Figura 14. Isotherma de adsorción Freundlich del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1M en presencia de IC a N_{Re} 2000 y 3000.

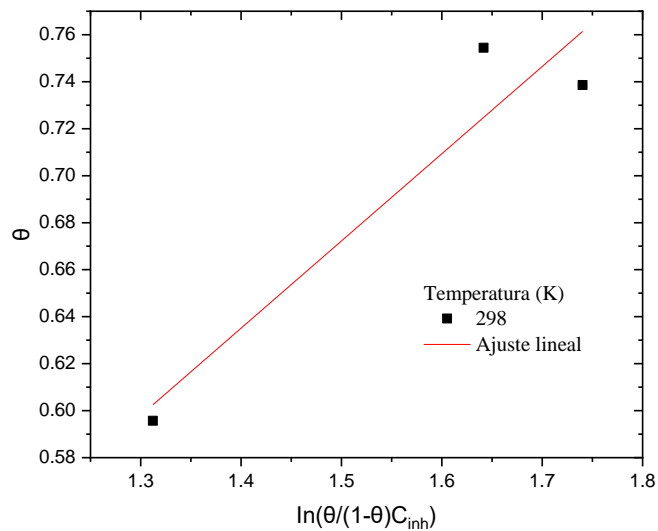


Figura 15. Isotherma de adsorción Frumkin del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1M en presencia de IC a $N_{Re} = 4000$.

Los parámetros termodinámicos y los valores de K_{ads} de $[DEIM^+]I^-$ sobre la superficie del acero API 5L X52 se observan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros termodinámicos de las isothermas de adsorción de IC a 298 K

N_{Re}	Isoterma	Temperatura (K)	R^2	Pendiente	K_{ads} (Lmol ⁻¹)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJmol ⁻¹)
0	Langmuir	298	0.99	1.089	14.6	16.59
2000	Freundlich		0.98	0.859	757.75	26.37
3000	Freundlich		0.98	0.798	796.44	10.51
4000	Frumkin		0.90	0.371	891.01	26.77

El valor más alto de K_{ads} 8.91×10^2 se observó en condiciones dinámicas ($N_{Re} = 4000$) indicando que hay una mejor eficiencia de adsorción en esas condiciones respecto a las condiciones estacionarias. La isoterma de Langmuir Figura 13 del sistema $H_2SO_4 - LI$ en estado estacionario, muestra que el ajuste lineal de los datos experimentales produjo un coeficiente de correlación (R^2) de 0.99, una pendiente de 1.089 y una intersección de 0.0146. Los valores de (ΔG°_{ads}) del LI fueron iguales a $-16.59 \text{ kJ mol}^{-1}$, expresando un proceso de adsorción espontáneo de las moléculas de IC adsorbidas en la superficie metálica. Sugiriendo que el mecanismo de adsorción de una monocapa de LI, que involucró la combinación de fisorción (fuerzas electrostáticas) y quimisorción (enlaces coordinados), resultando una mayor interacción entre el LI y la superficie de acero.

Se ha sugerido comúnmente que el tipo de adsorción de IC se puede establecer con (ΔG°_{ads}) cuando este valor es superior a -20 kJ mol^{-1} , el proceso de adsorción se debe a interacciones electrostáticas entre las moléculas de IC y la superficie del acero, lo que indica adsorción física o fisorción; cuando los valores son inferiores a -40 kJ mol^{-1} , se describe la formación de enlaces químicos conocidos como quimisorción. [3]

Los valores negativos de (ΔG°_{ads}) expresan un proceso de adsorción espontánea de las moléculas de IC adsorbidas en la superficie del metal. La energía libre de adsorción de Gibbs (ΔG°_{ads}) de la Tabla 7 se calculó a partir de la ecuación (11).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (11)$$

3.5 XPS

La composición química y el porcentaje atómico de la superficie del acero se obtuvieron por los espectros de XPS, el porcentaje atómico del acero API 5L X52 después de 4h de inmersión en H_2SO_4 1 M en ausencia y presencia de $[DEIM^+]I^-$ a partir del espectro general de XPS se observa en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8. Composición química obtenida por XPS del acero API 5L X52 en H_2SO_4 1 M.

Muestra	Composición % atómico					
	<i>Fe 2p</i>	<i>O 1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>S 2p</i>	<i>N 1s</i>	<i>I 3d</i>
Blanco	9.014	59.69	16.436	14.86	-	-
$[DEIM^+]I^-$	7.353	51.45	28.607	10.303	1.85	0.437

El espectro general de XPS detecto la presencia de los siguientes elementos *Fe*, *O*, *C*, *S*, *N* y *I*.

El elemento *Fe* deriva del sustrato metálico, los elementos *Fe*, *O* y *S* indican la presencia de productos de corrosión (óxidos de hierro, óxidos oxihidróxidos y sulfatos de hierro). La presencia de *I* y *N* de la muestra inhibida confirman el proceso de adsorción del IC sobre la superficie metálica.

El alto porcentaje atómico de oxígeno que se muestra en la Tabla 8, se debe a la presencia del ácido sulfúrico como medio corrosivo y dicho porcentaje es mayor en la muestra sin inhibidor de corrosión, lo que permite la formación de una gran cantidad de productos de corrosión como consecuencia al aumento de la velocidad de corrosión, el alto contenido de carbono se atribuye al carbono accidental, y a la presencia de IC en la superficie metálica. También hay una señal de yodo, que puede asociarse con la estructura del inhibidor de corrosión.

Para un análisis a detalle de la composición química de la superficie metálica y el tipo de especies químicas presentes, la siguiente Figura 16 (a-f) muestra los espectros de alta resolución de las señales a) *Fe* (2*p*), b) *O* (1*s*), c) *C* (1*s*), d) *S* (2*p*), e) *N* (1*s*) y f) *I* (3*d*).

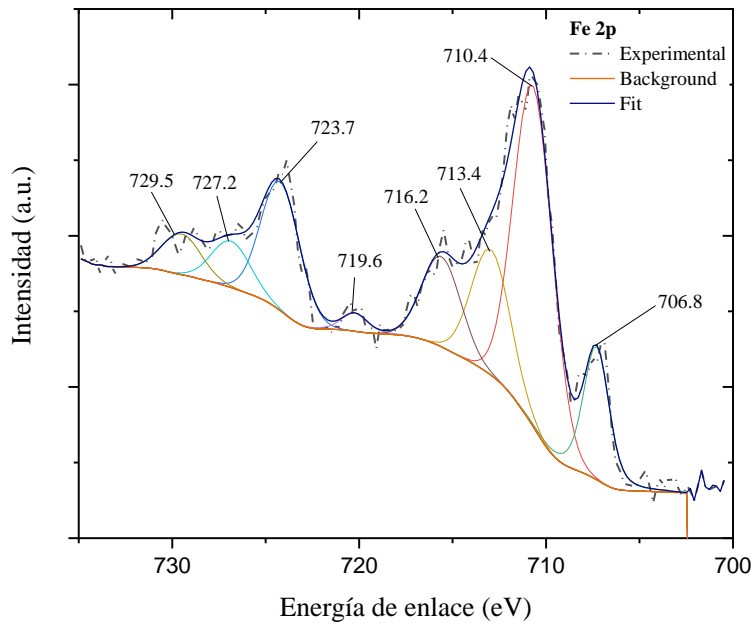


Figura 16 a). Espectros XPS Fe 2p de alta resolución del acero API 5L X 52 en presencia de [DEIM⁺]⁻ y 4h de inmersión.

En la Figura 16 a) se muestran los picos 706.8 eV ($Fe\ 2p_{3/2}$) y 719.6 eV ($Fe\ 2p_{1/2}$) correspondiente al metal Fe^0 ; las señales a 710.4 eV ($Fe\ 2p_{3/2}$) y 723.7 eV ($Fe\ 2p_{1/2}$) están relacionadas con el óxido ferrosférico (Fe_3O_4); los picos que aparecen a 713.4 eV ($Fe\ 2p_{3/2}$) y 727.2 eV ($Fe\ 2p_{1/2}$) correspondientes a los oxihidróxidos ($FeOOH$). [6] los picos del metal Fe^{2+} aparecen a ; 716.2 eV ($Fe\ 2p_{3/2}$) y 729.5 eV ($Fe\ 2p_{1/2}$). [47]

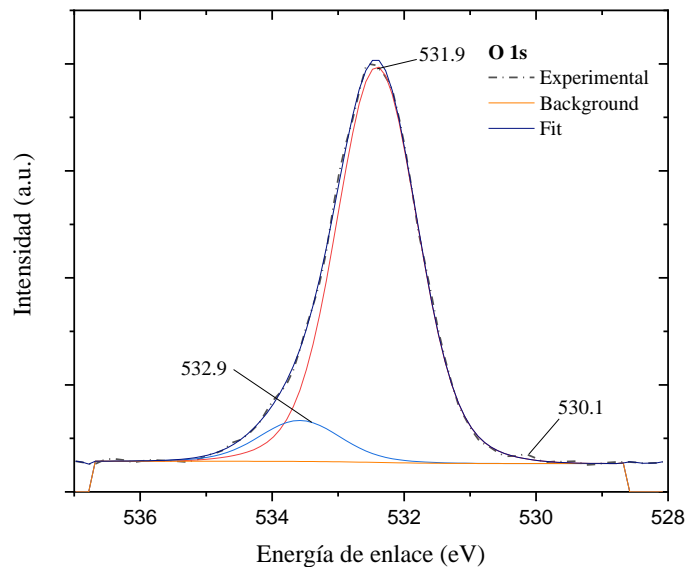


Figura 16 b). Espectros XPS O 1s de alta resolución del acero API 5L X 52 en presencia de [DEIM⁺]⁻ y 4h de inmersión.

En espectro de la figura 16 b) muestra el pico correspondiente a 531.9 eV que corresponde al oxígeno en su forma de hidróxido en el cual está presente oxihidróxidos ($FeOOH$), la señal 530.1 eV está asociada con el oxígeno en su forma de óxido ferrosuférico (Fe_3O_4), mientras que el pico 532.9 eV relacionado al oxígeno en el grupo sulfato (SO_4^{2-}).[6, 41]

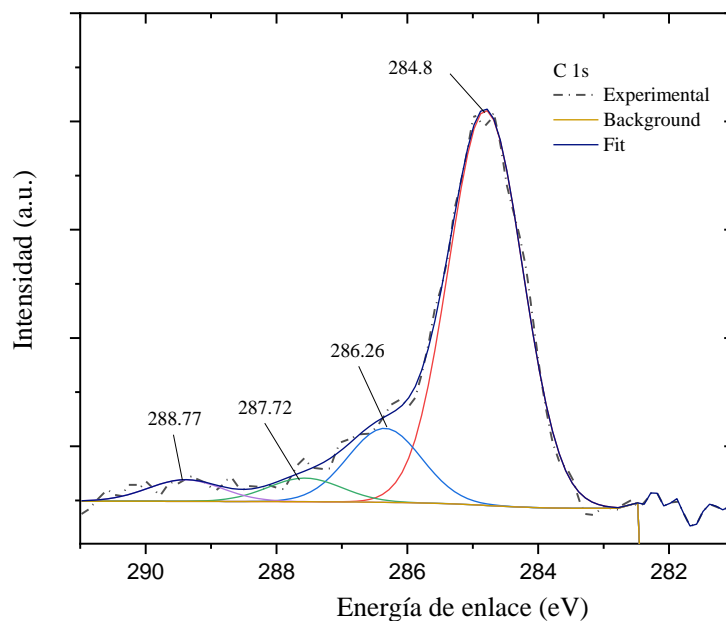


Figura 16 c). Espectros XPS C 1s de alta resolución del acero API 5L X 52 en presencia de [DEIM⁺]⁻ y 4h de inmersión.

Los picos a 284.8 eV, 286.26 eV, 287.72 eV y 288.77 eV en la figura 16 c) se atribuye a sp^3 de los enlaces $C - C$, $C = O$, $C - N$ y $C = N^+$ respectivamente, están señales se relacionan con enlaces químicos de átomos de carbono presentes en el catión del LI y a especies de carbono adventicio adsorbidas (RC_xH_y).[3]

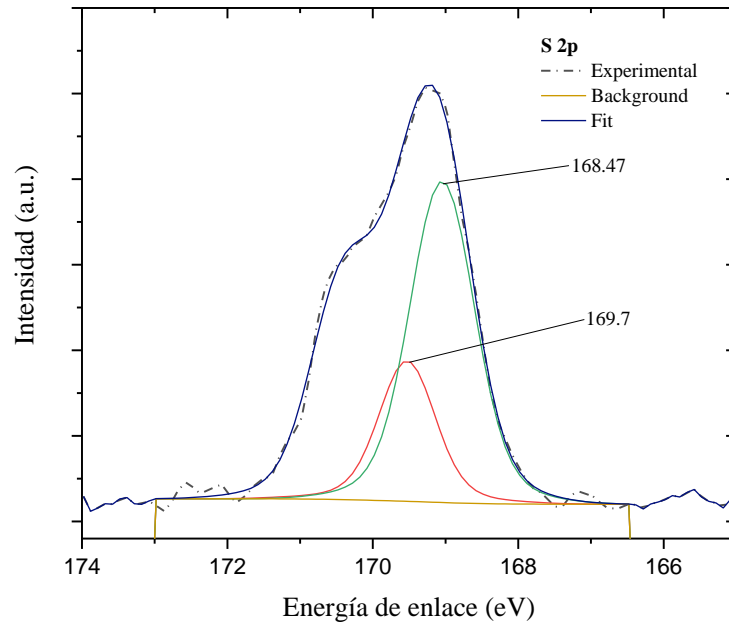


Figura 16 d). Espectros XPS S 2p de alta resolución del acero API 5L X 52 en presencia de [DEIM⁺]I⁻ y 4h de inmersión.

El espectro de S 2p (Figura 16 d) fue ajustado para $S^{6+} 2p_{3/2}$ (168.47 eV) y $S^{6+} 2p_{1/2}$ (169.7 eV) señales relacionadas con los enlaces azufre/oxígeno ($S = O$)/($S - O$), sugiriendo la presencia de SO_4^{2-} , relacionado con la naturaleza del medio.[3]

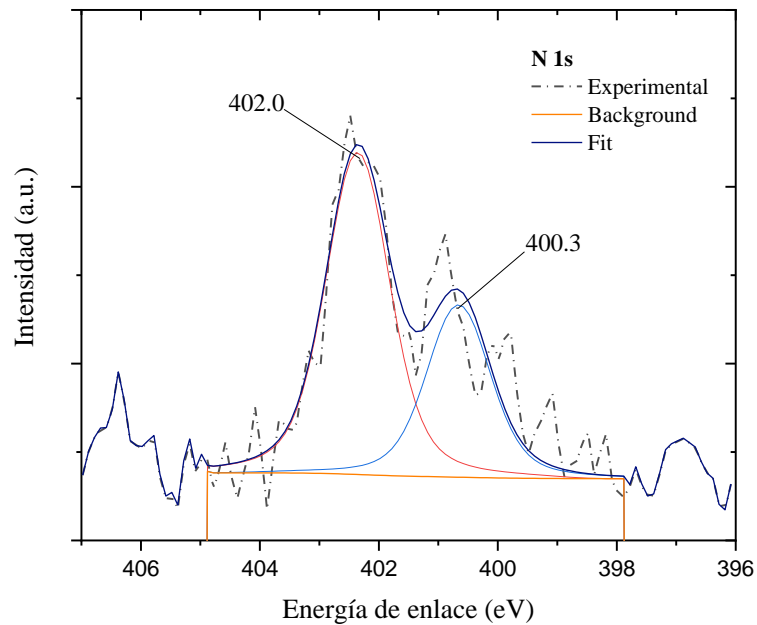


Figura 16 e). Espectros XPS N 1s de alta resolución del acero API 5L X 52 en presencia de [DEIM⁺]I⁻ y 4h de inmersión.

En el espectro de la Figura 16 e) se revela un pico principal a 400.3 eV relacionado a $N - C$ (del imidazolio) lo que indica la adsorción del anión y el catión en la superficie del metal.[3] La señal a 402.0 eV revela la presencia de la especie $C = NH^+$ atribuido a la presencia del anillo imidazolio. [41]

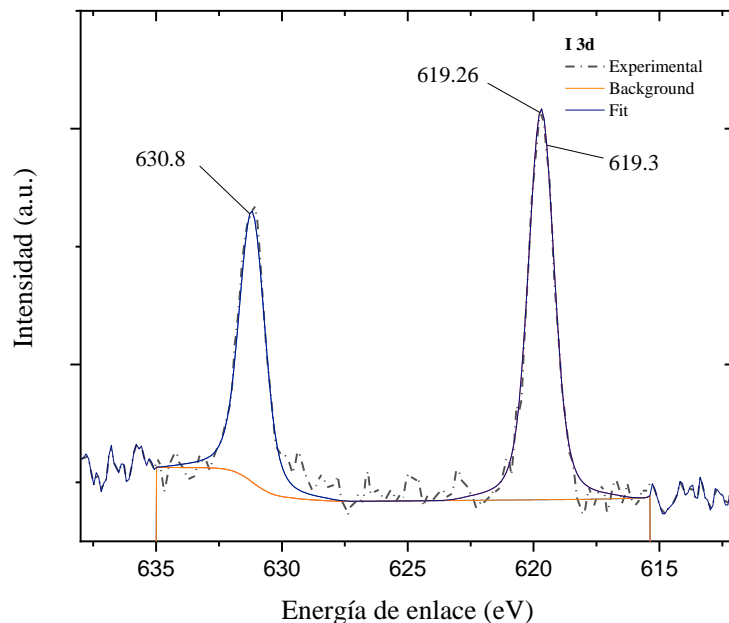


Figura 16 f). Espectros XPS I 3d de alta resolución del acero API 5L X 52 en presencia de $[DEIM^+]I^-$ y 4h de inmersión.

En la Figura 16 f) la señal que aparece 619.26 eV comprueba la adsorción del anión de $[DEIM^+]I^-$ en el sustrato metálico confirmando el típico doblete spin-orbita del $I 3d_{5/2, 3/2}$. [3].

Las dos señales principales situadas 619.3 eV y 630.8 eV se atribuye a los picos de fotoemisión $I 3d_{5/2}$ y $I 3d_{3/2}$ respectivamente, y corresponden al ion yoduro.[6]

3.6 SEM-EDS

Con el objetivo de evidenciar la eficiencia de inhibición de $[DEIM^+]I^-$ se realizó el análisis de superficie de la superficie del acero API 5L X 52 en presencia y ausencia en el medio corrosivo estudiado. La Figura 17 y 18 muestra las micrografías obtenidas de la superficie expuesta al medio corrosivo por 4 h en ausencia y presencia de LI. En la Figura 17 (a) se observa la superficie del acero en ausencia de IC en H_2SO_4 1 M. Primeramente, la capa de productos de corrosión está formada por sulfatos de hierro y óxidos de hierro en sus

diferentes fases, de acuerdo con las señales de los elementos oxígeno y azufre presentes sobre la superficie del acero obtenidas por EDS (Figura 17(b)).[3, 6] Además, esta capa tuvo la característica de ser porosa y no compacta, debido a ello, no fue posible el proceso de pasivación de los sitios activos, por ello, la velocidad de corrosión fue mayor debido a la evolución de la reacción anódica.

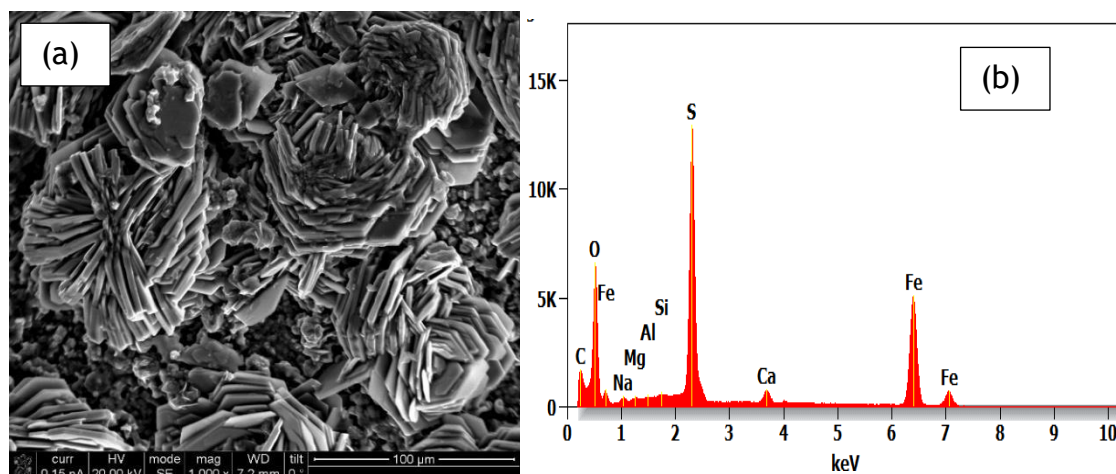


Figura 17. (a) Micrografías SEM del acero API 5L X52 en ausencia de inhibidor y (b) análisis EDS

En la Figura 18 (a) se observa la superficie del acero que fue protegida con $[DEIM^+]I^-$, donde está es más homogénea y con una ligera presencia de productos de corrosión. La presencia de productos de corrosión formados destaca primeramente por ser altamente porosos, lo que permite que existan procesos difusionales de iones agresivos (oxígeno y sulfatos) hacia la superficie del metal, así como de moléculas de IC. Sin embargo, debido a las características de la parte catiónica y aniónica estas tuvieron una mayor afinidad a los sitios activos del acero. Esto implica que primero las moléculas de IC desplazaron a las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del acero, posteriormente tuvo que existir una afinidad a la superficie mediante fuerzas de atracción físicas-químicas. Esta atracción se debió a rica densidad electrónica localizada en el catión del anillo imidazolio, como resultado los sitios activos fueron bloqueados y la velocidad de corrosión fue menor con IC que en ausencia. Por ello, en el análisis EDS de la Figura 18 (b) las señales de los átomos de oxígeno y azufre son relativamente bajas, confirmando que el proceso de oxidación o pérdida de masa del acero es mitigado por la adsorción de $[DEIM^+]I^-$.

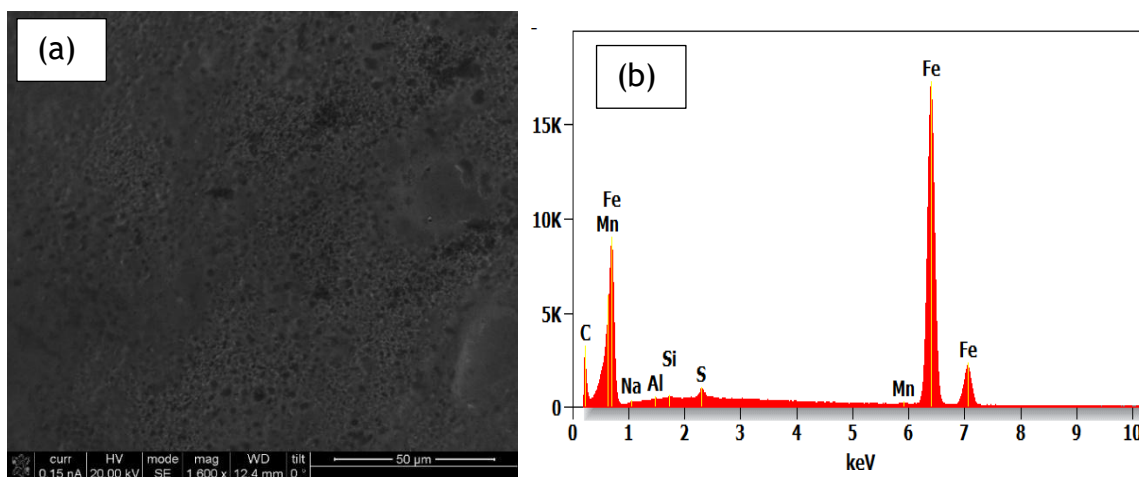


Figura 18. (a) Micrografías SEM del acero API 5L X52 en presencia de 150 ppm de inhibidor y (b) espectros EDS de la superficie analizada.

Conclusiones

La evaluación del LI $[DEIM^+]I^-$ como IC para el acero API 5L X52 en condiciones estacionarias y dinámicas en H_2SO_4 1 M mediante pruebas electroquímicas como PDP y EIS, además de los análisis de superficie mediante SEM y XPS permite determinar las siguientes conclusiones.

Los resultados de E_{OCP} muestran que a medida que aumenta la concentración de IC, los valores de E_{OCP} tienden a desplazarse hacia valores más positivos en contraste con el valor del blanco, fenómeno asociado a la formación de una película inhibidora sobre la superficie del metal. El LI $[DEIM^+]I^-$ mostro valores de E_{OCP} en diferentes intervalos de -488 mV a -389 mV para las condiciones en estado estacionario. Para las condiciones dinámicas, los diferentes intervalos de E_{OCP} del LI a $N_{Re} = 2000$ fue de -504 mV a -378 mV , para $N_{Re} = 3000$ fue -485 mV a -364 mV y finalmente a $N_{Re} = 4000$ mostro un rango de -451 mV a -364 mV .

Las curvas de PDP muestran que, en el estado estacionario y dinámico, el aumento de la concentración provocó el desplazamiento de las curvas potenciodinámicas hacia valores bajos de densidad de corriente con respecto al blanco. En el caso de condiciones de flujo, el aumento de N_{Re} intensificó el proceso de corrosión en ausencia y presencia de $[DEIM^+]I^-$, desplazando las curvas potenciodinámicas hacia valores de densidad de

corrientes más altos, indicando un daño superficial más grave, en las ramas anódica se observa una rápida pérdida de masa debido al rápido cambio de la pendiente de las ramas anódicas. Al realizar un análisis en las ramas catódicas estas si exhiben un comportamiento matemático lineal típico de Tafel, indicando que el proceso de evolución de hidrógeno es controlado por activación, a través de especies catiónicas del anillo imidazolio. Para los estados estacionario y dinámico, los valores de desplazamiento de E_{corr} se encuentran dentro del intervalo de $\pm 85 \text{ mV}$, lo que indica que coincide con el patrón de comportamiento de un IC de tipo mixto

La espectroscopía de impedancia electroquímica EIS mediante los espectros de Nyquist revelaron la formación de semicírculos depreciados, con un comportamiento capacitivo, que se atribuye a la rugosidad y heterogeneidad de la superficie, en presencia de LI se puede observar un aumento en el diámetro del semicírculo en función de las concentraciones, lo que indica que el proceso de corrosión fue controlado por la resistencia de transferencia de carga a través de la interfaz, este patrón de comportamiento ocurrió tanto en estado estacionario como dinámico. En el estado dinámico, se puede observar la formación de un bucle inductivo en la región de baja frecuencia, que puede atribuirse a reacciones intermedias relacionadas con la adsorción de agua, iones agresivos y/o productos de corrosión en solución, causado por procesos difusivos del electrolito en la interfaz metal/LI. En el ámbito laminar, transitorio y turbulento se observa que el diámetro del bucle capacitivo aumenta con la concentración del LI lo que sugiere que la cantidad de moléculas de $[DEIM^+]I^-$ es directamente proporcional a la impedancia del sustrato metálico. Sin embargo, en presencia de LI en el estado estacionario, el bucle inductivo desapareció, lo que sugiere la estabilización de los procesos de transferencia de carga debido a la formación de una película inhibidora más homogénea y estable que la producida en el estado dinámico. En los espectros de Bode se observa el desplazamiento de $|Z|$ en presencia de LI con respecto al blanco esto hace referencia al aumento de la resistencia a la solución.

Las EIs se encuentran dentro del intervalo que va del 70% al 95% en el estado estacionario, además, se revela que la concentración óptima de IC fue de (100 ppm) alcanzando una EI máxima de 94.94%. La disminución del EI_{PDP} con el aumento del N_{Re} , se debe a que también disminuyó la superficie cubierta por las moléculas inhibidoras adsorbidas, esto debido al efecto del esfuerzo cortante.

En condiciones dinámicas, la *EI* tendió a incrementar en función de la concentración en el régimen laminar, transitorio y turbulento, la eficiencia más alta obtenida en las condiciones dinámicas fue de 84.2 % (150 ppm) en el régimen laminar.

El modelo de adsorción en condiciones estacionarias obedeció a la isoterma Langmuir proponiendo la generación de una monocapa en la superficie del acero, es decir conduce a la adsorción en una superficie homogénea, para las condiciones hidrodinámicas de flujo laminar, transitorio a N_{Re} 2000 y 3000 respectivamente se ajustó al modelo de isoterma Freundlich describiendo un proceso de adsorción no ideal, sugiriendo la formación de multicapas de $[DEIM^+]I^-$ en la superficie del acero, el proceso de adsorción ocurre en una superficie heterogénea, finalmente para las condiciones de flujo turbulento $N_{Re} = 4000$ se ajustó al modelo de isoterma Frumkin generando la formación de multicapas de moléculas inhibitoras de $[DEIM^+]I^-$ que se originan de las interacciones moleculares y la influencia de los productos de corrosión. Los valores de (ΔG°_{ads}) en condiciones estacionarias fueron iguales a $-16.59 \text{ kJ mol}^{-1}$, expresando un proceso de adsorción espontáneo involucrando la combinación de fisisorción y quimisorción en la superficie del acero.

El espectro general de XPS detecto la presencia de los siguientes elementos *Fe*, *O*, *C*, *S*, *N* y *I*. El elemento *Fe* deriva del sustrato metálico, los elementos *Fe*, *O* y *S* indican la presencia de productos de corrosión (óxidos de hierro, óxidos oxihidróxidos y sulfatos de hierro). La presencia de *I* y *N* de la muestra inhibida confirman el proceso de adsorción del IC sobre la superficie metálica.

Los análisis superficiales de SEM – EDS soportan el efecto inhibitor de $[DEIM^+]I^-$ donde se observa que la superficie protegida es más homogénea y con una ligera presencia de productos de corrosión, en el análisis EDS en la superficie con IC las señales de los átomos de oxígeno y azufre son relativamente bajas, confirmando que el proceso de oxidación o pérdida de masa del acero es mitigado por la adsorción del LI.

Bibliografía

- [1] D. K. Verma, R. Aslam, J. Aslam, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, and C. Verma, "Computational Modeling: Theoretical Predictive Tools for Designing of Potential Organic Corrosion Inhibitors," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1236, p. 130294, 2021.DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130294.
- [2] N. Bhardwaj, P. Sharma, K. Singh, D. Rana, and V. Kumar, "Phyllanthus emblica seed extract as corrosion inhibitor for stainless steel used in petroleum industry (SS-410) in acidic medium," *Chemical Physics Impact*, vol. 3, p. 100038, 2021.DOI: 10.1016/j.chphi.2021.100038.
- [3] P. Arellanes-Lozada, V. Díaz-Jiménez, H. Hernández-Cocoletzi, N. Nava, O. Olivares-Xometl, and N. V. Likhanova, "Corrosion inhibition properties of iodide ionic liquids for API 5L X52 steel in acid medium," *Corrosion Science*, vol. 175, p. 108888, 2020.DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108888.
- [4] M. A. Beltrán-Zúñiga, D. I. Rivas-López, H. J. Dorantes-Rosales, W. González-Zapatero, C. Ferreira-Palma, V. M. López-Hirata, *et al.*, "Fatigue life assessment of low carbon API 5L X52 pipeline steels retired from long-term service," *Engineering Failure Analysis*, vol. 143, p. 106769, 2023.DOI: 10.1016/j.engfailanal.2022.106769.
- [5] K. Ranjbar and S. R. Alavi Zaree, "Longitudinal fracture and water accumulation at 6 o'clock position of an API 5L X52 oil pipeline," *Engineering Failure Analysis*, vol. 129, p. 105691, 2021.DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105691.
- [6] V. Diaz-Jimenez, P. Arellanes-Lozada, N. V. Likhanova, O. Olivares-Xometl, E. Chigo-Anota, I. V. Lijanova, *et al.*, "Investigation of Sulfonium-Iodide-Based Ionic Liquids to Inhibit Corrosion of API 5L X52 Steel in Different Flow Regimes in Acid Medium," *ACS Omega*, vol. 7, pp. 42975-42993, Nov 29 2022.DOI: 10.1021/acsomega.2c05192.
- [7] M. Zunita and Y. J. Kevin, "Ionic liquids as corrosion inhibitor: From research and development to commercialization," *Results in Engineering*, vol. 15, p. 100562, 2022.DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100562.
- [8] V. Diaz-Jimenez, G. Gomez-Sanchez, N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, I. V. Lijanova, *et al.*, "Current Overview of Corrosion Inhibition of API Steel in Different Environments," *ACS Omega*, vol. 9, pp. 27798-27831, Jul 2 2024.DOI: 10.1021/acsomega.4c01999.
- [9] G. Tian and K. Yuan, "Adsorption and inhibition behavior of imidazolium tetrafluoroborate derivatives as green corrosion inhibitors for carbon steel," *J Mol Model*, vol. 27, p. 195, Jun 3 2021.DOI: 10.1007/s00894-021-04794-1.
- [10] A. B. Richika Ganjoo, Shveta Sharma, Abhinay Thakur, Humira and A. K. Assad, "Imidazolium based ionic liquids as green corrosion inhibitors against corrosion of mild steel in acidic media," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2267, 2022.DOI: 10.1088/1742-6596/2267/1/012023.
- [11] R. A. El-Nagar, N. A. Khalil, Y. Atef, M. I. Nessim, and A. Ghanem, "Evaluation of ionic liquids based imidazolium salts as an environmentally friendly corrosion

inhibitors for carbon steel in HCl solutions," *Sci Rep*, vol. 14, p. 1889, Jan 22 2024.DOI: 10.1038/s41598-024-52174-5.

- [12] N. Kedimar, P. Rao, and S. A. Rao, "Imidazole-based ionic liquid as sustainable green inhibitor for corrosion control of steel alloys: A review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 411, p. 125789, 2024.DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125789.
- [13] S. Gurjar, S. K. Sharma, A. Sharma, and S. Ratnani, "Performance of imidazolium based ionic liquids as corrosion inhibitors in acidic medium: A review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, p. 100170, 2021.DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100170.
- [14] A. O. Gadioli, L. M. d. Souza, E. C. Pereira, S. N. Monteiro, and A. R. G. Azevedo, "Imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for stainless steel in different corrosive media: An overview," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 29, pp. 803-823, 2024.DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.01.066.
- [15] M. Mashuga, L. Olasunkanmi, A. Adekunle, S. Yesudass, M. Kabanda, and E. Ebenso, "Adsorption, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of 1-hexyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl," *Materials*, vol. 8, pp. 3607-3632, 2015.DOI: 10.3390/ma8063607.
- [16] L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, and S. Chen, "The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 215, pp. 229-241, 2018.DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.054.
- [17] C. Verma, I. B. Obot, I. Bahadur, E.-S. M. Sherif, and E. E. Ebenso, "Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steel surface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo simulation studies," *Applied Surface Science*, vol. 457, pp. 134-149, 2018.DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.035.
- [18] C. Verma, S. H. Alrefaee, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, and C. M. Hussain, "Recent developments in sustainable corrosion inhibition using ionic liquids: A review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, p. 114484, 2021.DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114484.
- [19] G. Gómez-Sánchez, N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, J. Arriola-Morales, N. Nava, O. Olivares-Xometl, *et al.*, "Electrochemical, Surface and 1018-steel Corrosion Product Characterization in Sulfuric Acid with New Imidazole-Derived Inhibitors," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, pp. 9255-9272, 2019.DOI: 10.20964/2019.09.65.
- [20] M. Corrales-Luna, T. Le Manh, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, and E. M. Arce-Estrada, "1-Ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H₂SO₄ and HCl media," *Corrosion Science*, vol. 153, pp. 85-99, 2019.DOI: 10.1016/j.corsci.2019.03.041.
- [21] G. Parveen, S. Bashir, A. Thakur, S. K. Saha, P. Banerjee, and A. Kumar, "Experimental and computational studies of imidazolium based ionic liquid 1-methyl-

- 3-propylimidazolium iodide on mild steel corrosion in acidic solution," *Materials Research Express*, vol. 7, p. 016510, 2019.DOI: 10.1088/2053-1591/ab5c6a.
- [22] T. L. M. Mónica Corrales-Luna, E.M. Arce-Estrada* "Performance of (HEMIM)+ (CN)- and (DMIM)+ (Cl)- as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in HCl medium " *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2019.DOI: 10.20964/2019.05.31.
- [23] X. Zhang, J. Li, X. Zheng, M. Gong, W. Emori, W. Li, *et al.*, "Corrosion inhibition effect of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide for 2205 duplex stainless steel in hydrochloric acid solution," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 15, pp. 3504-3516, 2020.DOI: 10.20964/2020.04.18.
- [24] Y. Bhaskaran, P. D. Pancharatana, R. K. Sharma, G. Kaur, S. Lata, and G. Singh, "To evaluate an ionic liquid for anticorrosive impact on iron–carbon steel: synthesis, computational and experimental mechanism," *Chemical Papers*, vol. 75, pp. 789-803, 2020.DOI: 10.1007/s11696-020-01341-9.
- [25] X. Zeng, X. Zheng, L. Guo, Q. Xu, H. Huang, and B. Tan, "Three imidazole ionic liquids as green and eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid medium," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 324, p. 115063, 2021.DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115063.
- [26] S. A. Abd El-Maksoud, F. I. El-Dossoki, M. A. Migahed, M. M. Gouda, and E.-S. R. H. El-Gharkawy, "New Imidazol-1-ium Bromide Derivative Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl Solutions: Experimental and Theoretical Studies," *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 7, 2021.DOI: 10.1007/s40735-021-00595-4.
- [27] M. I. N. Emad E. El-Katoria, M.A. Deyab, K. Shalabi, "Electrochemical, XPS and theoretical examination on the corrosion inhibition efficacy of stainless steel via novel imidazolium ionic liquids in acidic solution," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 337, 2021.DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116467.
- [28] P. Liu, S. Dai, J. Lan, H. Lu, B. Wang, and Y. Zhu, "Corrosion inhibition mechanism of imidazole ionic liquids with high temperature in 20% HCl solution," *J Mol Model*, vol. 29, p. 29, Dec 31 2022.DOI: 10.1007/s00894-022-05436-w.
- [29] P. Kannan, R. Rajeev, A. Varghese, and N. Rajendran, "Surface adsorption and anticorrosive behavior of benzimidazolium inhibitor in acid medium for carbon steel corrosion," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 52, pp. 1659-1674, 2022.DOI: 10.1007/s10800-022-01741-7.
- [30] M. A. Abbas, A. S. Ismail, K. Zakaria, A. M. El-Shamy, and S. Z. El Abedin, "Adsorption, thermodynamic, and quantum chemical investigations of an ionic liquid that inhibits corrosion of carbon steel in chloride solutions," *Sci Rep*, vol. 12, p. 12536, Jul 22 2022.DOI: 10.1038/s41598-022-16755-6.
- [31] X. Wang, A. Huang, D. Lin, M. Talha, H. Liu, and Y. Lin, "Imidazolium-based Ionic Liquid as Efficient Corrosion Inhibitor for AA 6061 Alloy in HCl Solution," *Materials (Basel)*, vol. 13, Oct 20 2020.DOI: 10.3390/ma13204672.
- [32] A. Nahlé, R. Salim, F. El Hajjaji, E. Ech-chihbi, A. Titi, M. Messali, *et al.*, "Experimental and theoretical approach for novel imidazolium ionic liquids as Smart

- Corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M hydrochloric acid," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, p. 103967, 2022.DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103967.
- [33] R. Haldhar, C. Jayprakash Raorane, V. K. Mishra, T. Periyasamy, A. Berisha, and S.-C. Kim, "Development of different chain lengths ionic liquids as green corrosion inhibitors for oil and gas industries: Experimental and theoretical investigations," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 372, p. 121168, 2023.DOI: 10.1016/j.molliq.2022.121168.
- [34] B. Li, L. Guo, X. Bai, S. Zhang, Z. Zhang, H. Zhou, *et al.*, "Experimental and theoretical investigation of 1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl environment," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 19, p. 100580, 2024.DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100580.
- [35] L. M. de Souza, E. C. Pereira, L. Matlakhova, S. N. Monteiro, and A. R. G. Azevedo, "The efficiency of trimethylamon iodide as a corrosion inhibitor for welded joint of duplex stainless steel UNS S31803," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 33, pp. 7902-7913, 2024.DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.11.041.
- [36] C. Liu, B. Wang, X. Wang, J. Liu, G. Gao, and J. Zhou, "Effect of Alkyl Chain Length on the Corrosion Inhibition Performance of Imidazolium-Based Ionic Liquids for Carbon Steel in 1 M HCl Solution: Experimental Evaluation and Theoretical Analysis," *Langmuir*, vol. 40, pp. 8806-8819, Apr 30 2024.DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c03853.
- [37] A. Ismail, H. M. Irshad, A. Zeino, and I. H. Toor, "Electrochemical Corrosion Performance of Aromatic Functionalized Imidazole Inhibitor Under Hydrodynamic Conditions on API X65 Carbon Steel in 1 M HCl Solution," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 44, pp. 5877-5888, 2019.DOI: 10.1007/s13369-019-03745-6.
- [38] A. Singh, K. R. Ansari, M. A. Quraishi, and P. Banerjee, "Corrosion inhibition and adsorption of imidazolium based ionic liquid over P110 steel surface in 15% HCl under static and dynamic conditions: Experimental, surface and theoretical analysis," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 323, p. 114608, 2021.DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114608.
- [39] Olivares Xomelt O., Arellanes Lozada P. , Likhanova Natalya. V, Irina Lijanova Irina. V., Vargas García Jorge R. ,Hernández-Ramírez Raquel E. , " Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel. ," *Molecular Liquids*, pp. 151-163, 2018.DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.153.
- [40] F. El Hajjaji, E. Ech-chihbi, R. Salim, A. Titi, M. Messali, B. El Ibrahimy, *et al.*, "A detailed electronic-scale DFT modeling/MD simulation, electrochemical and surface morphological explorations of imidazolium-based ionic liquids as sustainable and non-toxic corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 289, p. 116232, 2023.DOI: 10.1016/j.mseb.2022.116232.
- [41] G. Gomez-Sanchez, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, I. V. Lijanova, V. Diaz-Jimenez, *et al.*, "Inhibition Mechanism of Some Vinylalkylimidazolium-Based Polymeric Ionic Liquids against Acid Corrosion of API 5L X60 Steel: Electrochemical and Surface Studies," *ACS Omega*, vol. 7, pp. 37807-37824, Oct 25 2022.DOI: 10.1021/acsomega.2c04787.

- [42] M. Corrales Luna, T. Le Manh, R. Cabrera Sierra, J. V. Medina Flores, L. Lartundo Rojas, and E. M. Arce Estrada, "Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 289, p. 111106, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111106.
- [43] A. A. Farag and M. R. Noor El-Din, "The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid," *Corrosion Science*, vol. 64, pp. 174-183, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.07.016.
- [44] S. Kshama Shetty and A. Nityananda Shetty, "Eco-friendly benzimidazolium based ionic liquid as a corrosion inhibitor for aluminum alloy composite in acidic media," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 426-438, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.037.
- [45] E. Ituen, O. Akaranta, and A. James, "Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview," *Chemical Science International Journal*, vol. 18, pp. 1-34, 2017. DOI: 10.9734/csji/2017/28976.
- [46] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms," *Journal of Chemistry*, vol. 2017, pp. 1-11, 2017. DOI: 10.1155/2017/3039817.
- [47] J. F. M. W. F. Stickle and P. E. S. K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. United States of America, 1992.