

# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Estudio electroquímico y computacional de Poli(Líquidos  
Iónicos) como inhibidores de corrosión para el acero API 5L  
X52 en medio ácido y en régimen laminar”

Tesis de Doctorado

Para obtener el grado de  
Doctor en Ingeniería Química

**Presenta**

MIQ. Víctor Miguel de Jesús Díaz Jiménez

**Matricula:**

220570126

**Director de Tesis:**

Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl  
Cuerpo Académico - Facultad de Ingeniería en Química

**Asesor de Tesis:**

Dr. Ernesto Chigo Anota  
Cuerpo Académico - Ingeniería en Materiales - FIQ



H. Puebla de Z, Puebla a marzo del 2024



**BUAP**

Oficio: FIQ/SIEP/022/2024

Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza  
Director General de Bibliotecas  
Presenta

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título  
**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y COMPUTACIONAL DE POLI(LIQUIDOS IÓNICOS) COMO  
INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA EL ACERO API 5L X52 EN MEDIO ÁCIDO Y EN RÉGIMEN  
LAMINAR**

ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por lo tanto, se autoriza la impresión de tesis del alumno:

Nombre del alumno	Matrícula	Facultad	Posgrado	Programa Educativo
Víctor Miguel de Jesús Díaz Jiménez	220570126	Ingeniería Química	Ingeniería Química	Doctorado en Ingeniería Química

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.

Atentamente

"Pensar bien, para vivir mejor"  
H. Puebla de Z. a 13 de marzo de 2024

Dra. Esmeralda Vidal Robles  
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrados



Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl  
Director de Tesis



**BUAP**

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO  
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



**ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS**

Nombre del (de la) estudiante: Víctor Miguel de Jesús Díaz Jiménez

Matrícula: 220570126

Nombre del director: Crescencio Octavio Olivares Xometl

Nombre del codirector: Ernesto Chigo Anota

**Título de la Tesis:**

“Estudio electroquímico y computacional de Poli(Líquidos Iónicos) como inhibidores de corrosión para el acero API 5L X52 en medio ácido y en régimen laminar”

**Comisión Revisora:**

Presidente: Dra. Nancy Tepale Ochoa

Firma: \_\_\_\_\_

Secretario(a): Dr. Álvaro Sampieri Croda

Firma: \_\_\_\_\_

Vocal (1): Dra. Paulina Arellanes Lozada

Firma: \_\_\_\_\_

Vocal (2): Dra. Irina Victorovna Lijanova

Firma: \_\_\_\_\_

Vocal (3): Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

Firma: \_\_\_\_\_

Suplente: Dr. Ernesto Chigo Anota

Firma: \_\_\_\_\_

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de doctorado que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, hora y lugar que se indican a continuación.**

Fecha: viernes 22 de marzo de 2024

Hora: 12:00 hrs

Lugar: FIQ 7/Salón 301

**Indicaciones:** Entregar original para su revisión y autorización en la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado (SIEP). La copia de este documento deberá ser incluida en la tesis empastada y en su versión electrónica.



## RESUMEN

Se realizaron pruebas electroquímicas, análisis superficial y computacional para evaluar la eficiencia de inhibición a la corrosión de cuatro Poli(Líquidos Iónicos) (*PLI's*) y dos Líquidos Iónicos (*LI's*). El sustrato metálico fue acero API 5L X52, evaluado en condiciones estacionarias primeramente en solución de HCl 1.0 M, y luego en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M. Posteriormente se realizó el estudio en condiciones de flujo para régimen laminar, transitorio y turbulento en el mismo medio.

En primera instancia, el incremento de la concentración de inhibidor de corrosión (*IC*) favoreció la eficiencia de inhibición (*EI*) de todos los compuestos en ambos medios corrosivos para las pruebas de Resistencia a la Polarización (*RP*), Polarización Potenciodinámica (*PDP*) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*EIS*); sin embargo, los resultados demuestran mayor comportamiento inhibitor de la corrosión por parte de los *LI's* en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en comparación con los *PLI's*. En el caso de los *PLI's*, las *EI's* reportadas fueron inferiores a 20% en HCl 1 M, en cambio, el *LI* [Geminid] reportó *EI's* menores en comparación con el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>], asociado a la preferencia de la adsorción del [I<sup>-</sup>] en comparación con [Cl<sup>-</sup>] y [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Por otra parte, el incremento del N<sub>RE</sub> para el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] disminuye moderadamente su *EI*.

Los resultados de las pruebas electroquímicas para [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] fueron confirmados mediante el análisis morfológico del sustrato metálico con la aplicación de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido acoplado con espectrómetro de energía dispersa (SEM/EDS), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El proceso de adsorción que presentaron los *IC's* con respecto a la superficie metálica se sugirió teóricamente a partir de diferentes modelos de isothermas de adsorción.

Posteriormente, el análisis computacional de las estructuras químicas reveló la localización de las cargas y orbitales moleculares, es decir, los sitios reactivos de cada molécula. Asimismo, las interacciones entre el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] resultaron en el incremento de energía de interacción (fisorción → quimisorción) conforme se incrementó el número de moléculas. Finalmente, se realizó la propuesta de mecanismos de inhibición de la corrosión para el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>].

## **DEDICATORIA**

A Dios que me inspiró durante la conclusión de esta tesis.

A mi amada esposa Giselle, por su amor, paciencia y comprensión durante este largo camino. Tu apoyo ha sido mi faro y motivación para seguir adelante. Este logro no sólo es mío, sino también tuyo. Gracias por estar a mi lado en cada paso de este viaje.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer, a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) para poder realizar mis estudios de doctorado. De igual manera, al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por brindarme apoyo económico. Un agradecimiento al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales (Proyecto: [202204078C](#)), el apoyo y la asistencia técnica brindados. Y por los recursos computacionales a través del proyecto CONICYT (Chile)/FONDEQUIP [EQM180180](#).

Especial agradecimiento a la Dra. Natalya Likhanova del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por la facilitación de los compuestos a evaluar y técnicas de análisis superficial durante este trabajo doctoral. Por su parte, agradecimientos a la Dra. Irina Victorovna Lijanova y al Dr. David Jaramillo Viguera por las facilidades y apoyo recibidas durante la estancia en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC/IPN).

Agradecimiento al Dr. Octavio Olivares Xometl por su dirección, soporte y discusión crítica que me permitió un buen aprovechamiento del trabajo realizado. Así como al Dr. Ernesto Chigo Anota por acceder a ser mi codirector de tesis y compartir su amplio conocimiento y experiencia en simulación, así como proveerme de herramientas/software que facilitaron en gran medida el aprendizaje, por su ayuda y paciencia, y, principalmente por sus sugerencias y aportaciones para mejorar este trabajo.

A la Dra. Nancy Tepale Ochoa, Dr. Álvaro Sampieri Croda y Dra. Paulina Arellanes Lozada por el tiempo dedicado a la lectura, revisión y sugerencias que hicieron posible un análisis detallado de la información durante el desarrollo y culminación de esta tesis. Y el agradecimiento más especial a ti, Giselle Gómez, por tu apoyo incondicional durante todo el proceso de escritura de mi tesis. Tú has sido mi compañera de vida, mi mejor amiga y ahora mi esposa, siempre codo a codo en las buenas y en las malas. Gracias por darme el ánimo necesario para seguir adelante cuando las cosas se ponían difíciles. Tu amor y dedicación han sido mi mayor inspiración en este camino hacia la terminación del doctorado.

A mi suegra y cuñados por apoyarnos todo este tiempo. A mis padres quienes me dieron educación, apoyo y consejos durante mi vida y mis estudios de doctorado.

A mis compañeros de estudio del doctorado y maestros, quienes sin su apoyo no hubiera podido hacer esta tesis. En especial, al Mtro. Olmo Dennis Quiñonez y a la Dra. Tania Martínez Ramos, por su sincera y desinteresada amistad. Al Mtro. Emiliano Cornejo y la Dra. Evelyn Calvillo por su amistad incondicional y apoyo durante la estancia en el CIITEC y fuera de este.

# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
DEDICATORIA .....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
ÍNDICE GENERAL.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.- GENERALIDADES .....	3
1.1.- Corrosión .....	3
1.2.- Corrosión a nivel industrial .....	4
1.3.- Corrosión en condiciones de flujo .....	5
1.4.- Consecuencias de la corrosión .....	6
1.5.- Implementación de IC's .....	8
1.6.- Tipos de IC's .....	8
1.7.- Estado del arte.....	10
CAPÍTULO 2.- MATERIALES Y METODOLOGÍA .....	14
2.1.- Preparación de las soluciones corrosivas en ausencia y presencia de los IC's.....	14
2.2.- Preparación de los testigos metálicos .....	15
2.3.- Pruebas electroquímicas en estado estacionario y dinámico.....	15
2.4.- Análisis superficial .....	16
2.5.- Análisis computacional.....	16
CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	18
3.1.- Resistencia a la Polarización .....	18
3.2.- Polarización Potenciodinámica.....	21
3.3.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	25
3.4.- Eficiencia de Inhibición .....	33
3.5.- Pruebas con Electrodo de Disco Rotatorio .....	35
3.5.1.- Resistencia a la Polarización y Polarización Potenciodinámica.....	35
3.5.2.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	37
3.5.3.- Eficiencia de Inhibición .....	40
3.5.4.- $\Delta E_{corr}$ en condiciones de flujo.....	41
3.6.- Isotermas de adsorción.....	41
3.7.- Análisis superficial .....	46
3.7.1.- SEM/EDS .....	46

3.7.2.- DRIFTS .....	48
3.7.3.- XPS.....	50
<b>3.8.- Análisis computacional.....</b>	<b>52</b>
3.8.1.- [DDMS <sup>+</sup> I].....	52
3.8.2.- [Geminid].....	54
3.8.3.- Especies monoméricas .....	57
3.8.4.- Especies corrosivas. ....	59
3.8.5.- Análisis energético .....	60
3.8.6.- Interacciones moleculares.....	66
<b>3.9.- Mecanismo de inhibición .....</b>	<b>71</b>
3.9.1.- Corrosión ácida .....	71
3.9.2.- Poli(Líquidos Iónicos) .....	72
3.9.3.- Líquidos Iónicos .....	74
3.9.3.1.- [DDMS <sup>+</sup> I] .....	75
3.9.3.2.- [Geminid].....	76
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>77</b>
<b>CRONOGRAMA.....</b>	<b>79</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>80</b>
<i>Anexo A1.- Comparativo de isothermas de adsorción aplicados a PLI's y LI's. ....</i>	<i>89</i>
<i>Anexo A2.- Comparativo de basis sets para el [DDMS<sup>+</sup>I]/vacío con el funcional híbrido B3LYP.....</i>	<i>91</i>
<i>Anexo A3.- Comparativo de funcionales y tiempo de cómputo para el [DDMS<sup>+</sup>I]/agua con la base MIDIx. ....</i>	<i>92</i>
<i>Anexo A4.- Posiciones de interacción [DDMS<sup>+</sup>]/[I] en vacío.....</i>	<i>93</i>
<i>Anexo A5.- Análisis energético de las posiciones de interacción [DDMS<sup>+</sup>]/[I] a nivel B3LYP/MIDIx en vacío.....</i>	<i>94</i>
<i>Anexo A6.- Espectro NMR teórico de hidrogeno y carbono para el [DDMS<sup>+</sup>I] a nivel B3LYP/MIDIx [Ref: TMS].....</i>	<i>95</i>
<i>Anexo A7.- Optimización geométrica y espectros IR de agua, hidronio, ion sulfato y bisulfato a nivel B3LYP/MIDIx.....</i>	<i>96</i>
<i>Anexo A8.- Representación de la distribución de carga de NBO y los valores de carga del [DDMS<sup>+</sup>I] en (I) vacío y (II) agua obtenidos en B3LYP/MIDIx. ....</i>	<i>97</i>
<i>Anexo A8.- Representación de la distribución de carga de NBO y los valores de carga del [DDMS<sup>+</sup>I] en (I) vacío y (II) agua obtenidos en B3LYP/MIDIx (continuación).....</i>	<i>98</i>
<i>Anexo A9.- Interacciones de [DDMS<sup>+</sup>I]. ....</i>	<i>99</i>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.-</b> Zonas catódicas y anódicas de una aleación.....	3
<b>Figura 2.-</b> Corrosión del acero en presencia de HCl.....	4
<b>Figura 3.-</b> Esquema de la capa límite hidrodinámica que se desarrolla en la superficie en régimen laminar.....	5
<b>Figura 4.-</b> Régimen de velocidad en función de $N_{RE}$ .....	6
<b>Figura 5.-</b> Representación del mecanismo de un IC de adsorción.....	8
<b>Figura 6.-</b> Estructura base de un LI.....	9
<b>Figura 7.-</b> Poli(líquido iónico) a base de monómeros de LI's (X-Y-Z).....	10
<b>Figura 8.-</b> Esquema del electrodo de disco rotatorio (RDE).....	11
<b>Figura 9.-</b> Esquema de instalación de la probeta del acero API 5L X52.....	15
<b>Figura 10.-</b> Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.....	18
<b>Figura 11.-</b> Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LI.....	19
<b>Figura 12.-</b> Curvas potenciodinámicas del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.....	21
<b>Figura 13.-</b> Curvas potenciodinámicas del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LI.....	22
<b>Figura 14.-</b> (a) Curvas de Impedancia de Nyquist y (b) Diagrama de bode obtenidos del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.....	25
<b>Figura 15.-</b> EEC Randles modificado y aplicado al acero API 5L X52 en HCl en ausencia y presencia de PLI's.....	26
<b>Figura 16.-</b> Curvas de Nyquist y Diagramas de Bode del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M y $H_2SO_4$ 1.0 M a diferentes concentraciones de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] y [Geminid].....	29
<b>Figura 17.-</b> EEC del acero API 5L X52 en $H_2SO_4$ 1.0 M en (a) ausencia y presencia de [Geminid] y (b) [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ].....	30
<b>Figura 18.-</b> Eficiencia de Inhibición obtenida mediante la técnica de RP y PDP a diferentes concentraciones de PLI's para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M.....	33
<b>Figura 19.-</b> Eficiencia de Inhibición obtenidas mediante las técnicas de RP y PDP a diferentes concentraciones de LI's.....	34
<b>Figura 20.-</b> a) Resistencia a la polarización y b) Polarización Potenciodinámica del acero API 5L X52 con 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] en $H_2SO_4$ 1.0 M a diferentes $N_{RE}$ .....	36
<b>Figura 21.-</b> (a) Curvas de Nyquist y (b) Diagramas de Bode del acero API 5L x52 con 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] a diferentes $N_{RE}$ .....	37
<b>Figura 22.-</b> EEC del [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] en condiciones hidrodinámicas.....	38
<b>Figura 23.-</b> EI de 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] obtenidas mediante las técnicas de RP, PDP y EIS para el acero API 5L X52 en $H_2SO_4$ 1.0 M a diferentes $N_{RE}$ .....	40
<b>Figura 24.-</b> Desplazamientos de $E_{corr}$ del acero API 5L x52 en presencia de 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] en $H_2SO_4$ 1.0 M y diferentes $N_{RE}$ .....	41
<b>Figura 25.-</b> Ajuste lineal a las isothermas de (a) Frumkin, (b-c-e) Freundlich, (d) Temkin, (f) Langmuir para los PLI's y LI's en diferentes medios ácidos.....	43
<b>Figura 26.-</b> Valores de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ para cada medio ácido y PLI/LI.....	45
<b>Figura 27.-</b> SEM/EDS del acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de (a, c) $H_2SO_4$ 1.0 M y (b, d) 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ].....	47
<b>Figura 28.-</b> Espectro IR del acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de $H_2SO_4$ 1.0 M y presencia de 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ].....	48

<b>Figura 29.-</b> Espectros IR específicos para (a) Goetita, (b) Lepidocrocita y (c) Óxidos de hierro obtenidos para el acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M y presencia de 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I].	50
<b>Figura 30.-</b> Perfiles desconvolucionados de XPS de los elementos principales en la superficie de hierro.	51
<b>Figura 31.-</b> Espectro teórico (a) IR y (b) UV-VIS del [DDMS <sup>+</sup> I] obtenido a nivel B3LYP/MIDIX en agua.	55
<b>Figura 32.-</b> Espectro teórico (a) IR y (b) UV-VIS del [Geminid] obtenido a nivel B3LYP/6-311G en agua.	57
<b>Figura 33.-</b> Espectros teóricos (a) IR y (b) UV-VIS de los PLI's obtenido a nivel B3LYP/6-311G en agua.	59
<b>Figura 34.-</b> Superficie MEP obtenidas para las estructuras optimizadas en agua del [DDMS <sup>+</sup> I] a nivel B3LYP/MIDIX y [Geminid], a nivel B3LYP/6-311G.	62
<b>Figura 35.-</b> Superficie MEP obtenidas para las estructuras optimizadas en agua de las especies monoméricas a nivel B3LYP/6-311G.	63
<b>Figura 36.-</b> Representación de HOMO y LUMO, los niveles de energía orbital y $\Delta E_{L-H}$ para [DDMS <sup>+</sup> I], [Geminid], monómeros y especies corrosivas en agua.	65
<b>Figura 37.-</b> Parámetros cuánticos obtenidos para [DDMS <sup>+</sup> I], [Geminid], monómeros y especies corrosivas de sus geometrías optimizadas en agua.	66
<b>Figura 38.-</b> MEP de los arreglos de [DDMS <sup>+</sup> I] obtenidos a nivel B3LYP/MIDIX en agua.	69
<b>Figura 39.-</b> Interacciones del [DDMS <sup>+</sup> I] con átomos de Fe en diferentes configuraciones: Anión con (a) 2Fe, (b) 3Fe lineal y (c) 3Fe triangular y Cation con (d) 2Fe, (e) 3Fe lineal y (f) 3Fe triangular en medio acuoso.	70
<b>Figura 40.-</b> Representación esquemática de la adsorción de un PLI con segmentos entrecruzados y lineales.	73
<b>Figura 41.-</b> Mecanismo de inhibición de la corrosión del acero API 5L X52 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M que contiene [DDMS <sup>+</sup> I].	75
<b>Figura 42.-</b> Esquema representativo de la adsorción planar de los anillos del [Geminid].	76

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Estado del arte de IC's para aceros API en condiciones de flujo. ....	12
<b>Tabla 2.-</b> Poli(Líquidos Iónicos) y Líquidos Iónicos evaluados en el proyecto. ....	14
<b>Tabla 3.-</b> Datos electroquímicos obtenidos mediante la técnica de RP para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI. ....	20
<b>Tabla 4.-</b> Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LI. ....	21
<b>Tabla 5.-</b> Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de PDP para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI. ....	23
<b>Tabla 6.-</b> Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de PDP para el acero API 5L X52 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M a diferentes concentraciones de LI. ....	24
<b>Tabla 7.-</b> Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI. ....	27
<b>Tabla 8.-</b> Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de LI. ....	31
<b>Tabla 9.-</b> Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L X52 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M a diferentes concentraciones de [DDMS <sup>+</sup> I]. ....	32
<b>Tabla 10.-</b> Cálculos de WSS a los diferentes N <sub>RE</sub> evaluados. ....	35
<b>Tabla 11.-</b> Datos electroquímicos obtenidos mediante las técnicas de RP y PDP para el acero API 5L X52 con 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I] a diferentes N <sub>RE</sub> . ....	36
<b>Tabla 12.-</b> Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L x52 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M con 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I] a diferentes N <sub>RE</sub> . ....	38
<b>Tabla 13.-</b> Modelos de isothermas de adsorción. ....	42
<b>Tabla 14.-</b> Valores de K <sub>ads</sub> obtenido para los LI's evaluados. ....	44
<b>Tabla 15.-</b> Bandas características del Espectro IR para el acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 M + 150 ppm de [DDMS <sup>+</sup> I]. ....	49
<b>Tabla 16.-</b> Estructura optimizada del [DDMS <sup>+</sup> I] a nivel B3LYP/MIDIx. ....	53
<b>Tabla 17.-</b> Longitudes y Ángulos de enlace del [DDMS <sup>+</sup> I] obtenidas a nivel B3LYP/MIDIx. ....	54
<b>Tabla 18.-</b> Estructura optimizada del [Geminid] a nivel B3LYP/6-311G. ....	56
<b>Tabla 19.-</b> Estructuras optimizadas de los monómeros presentes en PLI's evaluados. ....	58
<b>Tabla 20.-</b> HOMO y LUMO del [DDMS <sup>+</sup> I] y [Geminid] obtenidas de las estructuras optimizadas en agua a nivel B3LYP/MIDIx y B3LYP/6-311G, respectivamente. ....	60
<b>Tabla 21.-</b> HOMO y LUMO de las especies monoméricas obtenidas de las estructuras optimizadas en agua a nivel B3LYP/6-311G. ....	61
<b>Tabla 22.-</b> Parámetros cuánticos obtenidos de los ICs. ....	64
<b>Tabla 23.-</b> Análisis de energía de interacción de componentes del [DDMS <sup>+</sup> I] y [Geminid]. ...	67
<b>Tabla 24.-</b> Energías y tipo de interacción obtenidas de LI a nivel B3LYP/MIDIx. ....	68
<b>Tabla 25.-</b> Interacciones LI y hierro a nivel wB97XD/MIDIx+6-311G en agua. ....	70

## INTRODUCCIÓN

Entre todos los materiales empleados durante la fabricación de instalaciones y equipos de procesos unitarios en diferentes sectores industriales, el acero es el máspreciado debido a sus destacadas propiedades mecánicas y bajo costo en comparación con otros metales. Sin embargo, al igual que cualquier sustrato metálico se deteriora por efecto del fenómeno de la corrosión bajo diferentes condiciones de operación, ocasionando la pérdida del material y/o de sus propiedades fisicoquímicas en presencia de aire, agua, suelo, medios ácidos, vapor de agua, gases de combustión, etc., donde los productos de corrosión se adhieren a la superficie metálica, ejerciendo una acción protectora discontinua y poco resistente, fomentando así el deterioro de materiales metálicos en diferentes sectores industriales, tales como: química, petrolera, transporte, construcción, entre otras. Por lo cual, se generan grandes costos directos (mantenimiento y reparación, remplazo de maquinaria, monitoreo de la corrosión, medidas preventivas, entre otros), así como costos indirectos (pérdida de eficiencia del proceso, contaminación o pérdida del producto, cierre de la planta, daños al medio ambiente, entre otros), provocando pérdidas económicas de miles de millones de dólares [1, 2].

Para combatir el proceso de corrosión se emplean diversos métodos de control, entre los cuales destacan el uso de *IC's*. A nivel industrial se emplean diferentes tipos de *IC's*, destacando los compuestos inorgánicos como nitratos, cromatos y fosfonatos, por ser económicos, aunque son tóxicos y representan peligros para el suelo y vida acuática. Otra alternativa es el uso de *IC's* orgánicos que incluyen imidazolinás, aldehídos, alcoholes acetilénicos y alquilfenonas. Sin embargo, la mayoría de estos *IC's* son de síntesis compleja y costosa. Su mecanismo de acción se basa en el desarrollo de películas o capas protectoras formadas de la interacción física y/o química entre la superficie metálica y los heteroátomos de S, N, O, enlaces  $\pi$ , anillos de fenilo y grupos funcionales polares ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Cl}$ , etc.) que participan como sitios donantes de electrones o de anclaje [3, 4].

Una clasificación de *IC's* que cumplen los requerimientos medioambientales actuales y que han ganado auge en las últimas décadas son los *LI's*; estos son un grupo diverso de sales compuestas por cationes orgánicos y aniones, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, los cuales, a diferencia de las sales fundidas clásicas, presentan un punto de fusión generalmente menor a los  $100^\circ\text{C}$ , siendo líquidos a temperatura ambiente [5].

Cada estructura de *LI* presenta propiedades funcionales para diversas aplicaciones debido a la cantidad de combinaciones posibles entre aniones y cationes, y que dan origen a una subclasificación obtenida a partir de estos. Los derivados de *LI*'s son denominados Poli(Líquidos Iónicos) (*PLI*'s), que son una arquitectura macromolecular de materiales funcionales basados en monómeros de *LI*'s conectados a través de un esqueleto polimérico y que poseen características únicas en sus estructuras poliméricas, los cuales atraen la atención y aportan nuevas propiedades y funciones como densidad, viscosidad y tensión superficial) [6, 7].

Por otro lado, las simulaciones computacionales son una forma alternativa de desarrollo de compuestos como posibles *IC*'s. Esta herramienta involucra la combinación de modelos matemáticos y leyes de la física para la predicción de propiedades físico-químicas de compuestos, siendo útil en el diseño y desarrollo de compuestos para determinadas aplicaciones y visto como un área de oportunidad en los últimos años. Las simulaciones computacionales permiten el modelado de estructuras difíciles de sintetizar a costo computacional relativamente bajo, dando lugar a la predicción de cargas y orbitales moleculares, así como diversos espectros teóricos (RMN/IR/UV-VIS). Entre sus principales ventajas se encuentra la reducción de costos en materias primas, equipos y horas-hombre, exploración y predicción de propiedades fisicoquímicas de nuevos compuestos y apoyo del comportamiento experimental [8, 9].

De acuerdo con lo anterior, el presente proyecto realizó el estudio de *PLI*'s y *LI*'s como *IC*'s para el acero API 5L X52 en medios de HCl 1.0 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M en estado estacionario y dinámico mediante pruebas electroquímicas de RP, PDP y EIS. Respaldo los resultados electroquímicos con análisis superficiales por SEM, DRIFTS y XPS, así como por cálculos teóricos de las moléculas haciendo uso de la teoría funcional de la densidad (DFT).

# CAPÍTULO 1.- GENERALIDADES

## 1.1.- Corrosión

La corrosión es la degradación de metales y aleaciones mediante reacciones químicas y electroquímicas con su entorno [10]. La velocidad a la que ocurre dicho proceso, es decir, la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ), se encuentra relacionada al medio donde se lleva a cabo, la composición y propiedades mecánicas y electroquímicas del metal [11] y, está ocurre cuando los metales regresan a su forma oxidativa: óxidos y sales, consecuencia al ser expuestos al entorno. Es un problema complejo debido a la existencia de la gran diversidad de mecanismos que influyen en la formación, desarrollo y propagación de la corrosión.

Cuando se exponen a un medio de corrosión, los metales tienden a reaccionar con los elementos del medio de corrosión, dando lugar a la formación de diferentes productos minerales estables similares a los encontrados en la naturaleza a los que se denomina producto de corrosión. Por ejemplo, el hierro al encontrarse expuesto a un medio acuoso produce  $Fe(OH)_2$  como producto primario, sin embargo, puede producir otras especies complejas influenciado por la presencia de agua y oxígeno, tales como hematita ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ), así como magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y su forma hidratada  $Fe_3O_4 \cdot H_2O$  [12]. Es un fenómeno natural e inevitable a nivel mundial que afecta fuertemente los ambientes naturales e industriales [13]. Mientras que, si el metal se encuentra expuesto a un medio ácido, se debe considerar la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, que incluyen por lo menos dos reacciones electroquímicas parciales.

Particularmente, la corrosión electroquímica es un tipo de corrosión que interviene en la oxidación de los metales [12] e involucra la transferencia de electrones ( $e^-$ ) de una región anódica a una catódica en un metal [14]. Durante el proceso de transferencia de  $e^-$  se distinguen dos zonas sobre la superficie: ánodos, donde ocurre la liberación de  $e^-$ , y cátodos, donde se absorben los  $e^-$  (Figura 1). Entre estas dos zonas existe una diferencia en el potencial eléctrico y se desarrolla un circuito eléctrico completo, permitiendo que ocurra el proceso de corrosión.



Figura 1.- Zonas catódicas y anódicas de una aleación.

En una superficie metálica, los iones con carga negativa se atraen hacia los sitios anódicos (+), mientras que las cargas positivas hacia los sitios catódicos (-) para completar el circuito electroquímico. El incremento en el flujo de corriente conlleva a una mayor disolución del metal. Durante el proceso de corrosión, los sitios con carga positiva y negativa pueden cambiar ubicaciones en la superficie, siendo un proceso que ocurre cuando se produce corrosión general o uniforme, dando lugar al desplazamiento uniforme de las áreas anódicas sobre la superficie del metal [15].

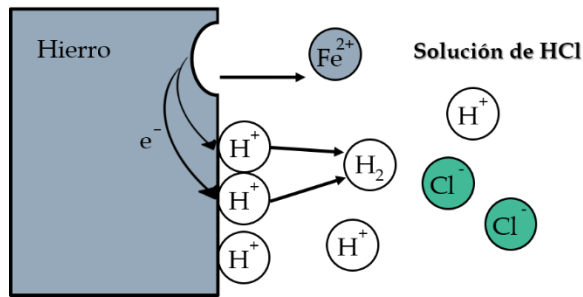
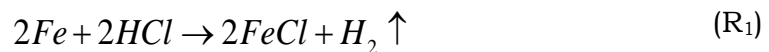
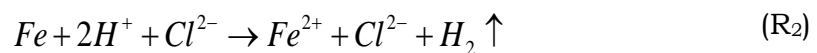


Figura 2.- Corrosión del acero en presencia de HCl.

Por ejemplo, durante la interacción entre el hierro y HCl acuoso, ocurren dos reacciones, una catódica (reducción) y otra anódica (oxidación) como las mostradas en la **Figura 2**. Las reacciones que se llevan a cabo se pueden expresar de la siguiente manera (R<sub>1</sub>):



Sin embargo, a nivel electroquímico las reacciones pasan a ser la siguiente reacción (R<sub>2</sub>), donde ocurre un intercambio de electrones:



Al ocurrir la disociación de \$H^+\$ y \$Cl^-\$ del HCl al entrar en contacto con el agua, el \$H^+\$ interacciona con el hierro, el cual se convierte en su forma iónica (\$Fe^{2+}\$) al donar dos \$e^-\$ (oxidación), los cuales son recibidos por los iones de hidrogeno (reducción) y dando la formación de \$H\_2\$ en forma gaseosa [15].

## 1.2.- Corrosión a nivel industrial

Uno de los mayores retos para sustentar la creciente demanda mundial de combustibles fósiles proviene de la corrosión, que es un factor dominante que causa fallas y fugas en líneas de tubería, daños a equipos e instalaciones, y debido a ello, se busca conocer las condiciones que la originan e identificar las medidas más efectivas de control por medio del desarrollo de estrategias de gestión [16, 17].

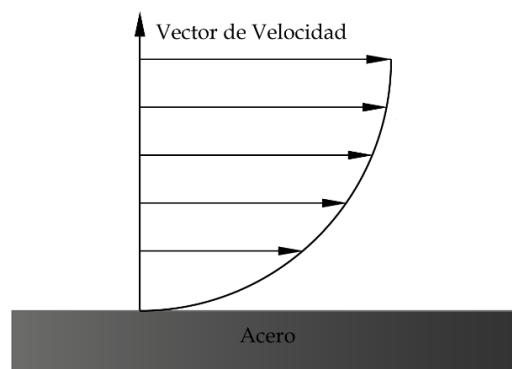
En la industria petrolera y química, la corrosión se presenta en forma de daños en mayor o menor grado durante todos los procesos, reduciendo la vida útil de las aleaciones

empleadas en líneas de transporte, almacenamiento y refinación, ocasionando fallas desde las más leves hasta catastróficas, debido al deterioro de los materiales metálicos [11]. Particularmente, en los sistemas de producción de un pozo, se presentan medios cada vez más agresivos para los metales, como es el caso del agua de producción, cuya composición se encuentra vinculada a la formación geológica, generando una amplia variedad en composición y agresividad del medio que ocasionan daño a las líneas de procesos [18].

### 1.3.- Corrosión en condiciones de flujo

Cuando un fluido fluye paralelamente a una superficie sólida estacionaria, las moléculas del fluido entran en contacto y se adhieren a la superficie, promoviendo una velocidad igual a 0. Por otro lado, las capas de fluido adyacentes presentan un gradiente de velocidad con respecto a la capa límite en la superficie como se muestra en la *Figura 3*, creando un perfil de velocidad parabólico [19].

La caracterización de la interacción entre el fluido y la superficie metálica se lleva a cabo mediante el cálculo del esfuerzo cortante de la pared (*WSS*, por sus siglas en inglés), que se define como la pérdida de presión isotérmica en un fluido en movimiento dentro de una longitud incremental debido a la fricción del fluido como resultado de contacto con un muro estacionario, siendo un parámetro calculado a partir de ecuaciones empíricas que miden la pérdida de energía viscosa dentro de la capa límite y que se encuentra relacionada con la intensidad del fluido [20].



*Figura 3.- Esquema de la capa límite hidrodinámica que se desarrolla en la superficie en régimen laminar.*

Al mismo tiempo, un parámetro adimensional que evalúa la relación entre las fuerzas de inercia del líquido y sus fuerzas de arrastre, y que sugiere el tipo de capa límite que se desarrolla en la superficie en función del fluido es el Número de Reynolds ( $N_{RE}$ ), el cual depende de la velocidad del flujo, el diámetro de la tubería, la viscosidad y densidad del fluido [21]. De acuerdo al valor estimado del  $N_{RE}$  (*Figura 4*), el régimen de flujo es considerado como laminar ( $N_{RE} < 2000$ ), es decir, las moléculas del fluido se mueven en

numerosas capas o “laminas” ordenadas una sobre otra, o turbulento ( $N_{RE} > 3000$ ), donde las moléculas se vuelven más desorganizadas o caóticas y comienzan la formación de vórtices espirales en el fluido. Mientras que para  $N_{RE}$  comprendido entre 2000-3000, se le conoce como región de transición laminar-turbulenta y se caracteriza por la inestabilidad del flujo laminar, así como la aparición de microvórtices espirales y desarrollo gradual de la turbulencia en el seno de la solución [22, 23].

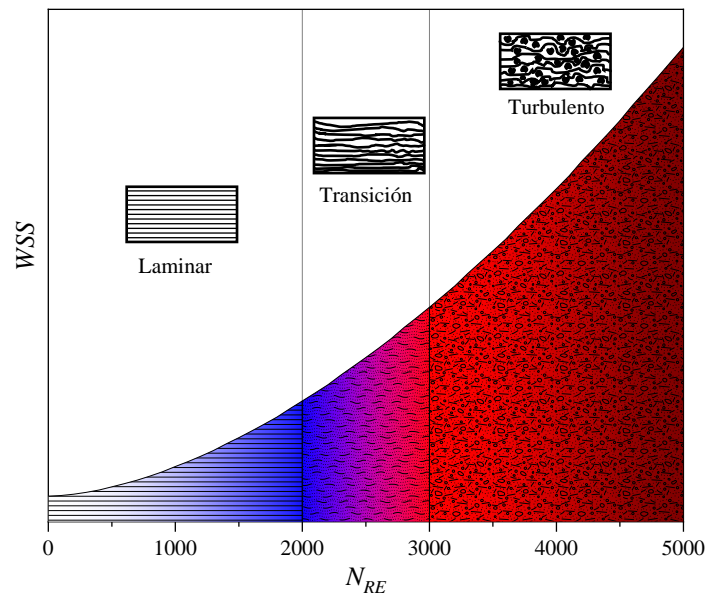


Figura 4.- Régimen de velocidad en función de  $N_{RE}$ .

En un régimen de flujo, tanto los gradientes de velocidad como el  $WSS$  se encuentran presentes a lo largo de la interacción metal-fluido e intervienen en la formación de capas de productos de corrosión en la superficie, incrementando la  $V_{corr}$  [21]. Por lo cual, dificulta su estudio a nivel industrial debido a los fenómenos superficiales como las interacciones de la pared de la tubería con el flujo de electrolitos presentes en un medio determinado [23]. En particular, el estudio del efecto del flujo sobre la corrosión de metales es complejo y variado debido a que se encuentra relacionado con la influencia del flujo en el movimiento, distribución y mezcla de fluidos en el sistema que presentan efecto sobre la cinética de las reacciones de corrosión y las fases que participan en la reacción de corrosión [20].

#### 1.4.- Consecuencias de la corrosión

A nivel industrial existen tres razones principales para el estudio de la corrosión: seguridad, economía y ambiente, esto debido a que las tuberías pueden presentar fallas prematuras, es decir, fugas y pueden ocasionar desde daño al medio ambiente, condiciones inseguras de operación e importantes pérdidas económicas hasta lesiones humanas o incluso la pérdida de vidas [15, 24]. Entre las pérdidas económicas se

encuentran los costos asociados al reemplazo del material corroído incluyendo mano de obra, así como materiales y las inspecciones o pruebas de rutina de los equipos mediante instrumentos de monitoreo de corrosión en línea con la finalidad de disminuir las pérdidas de la durabilidad de los activos de infraestructura, eficiencia de un proceso y rentabilidad de la industria así como la calidad del medio ambiente [13, 15].

Debido a esta problemática, tanto el sector industrial, así como organismos internacionales como la Organización Mundial contra la Corrosión (*WCO, por sus siglas en inglés*) [4], buscan implementar sistemas adecuados de control y gestión de la corrosión, a fin de minimizar su efecto a nivel mundial.

Por lo tanto, en esta crisis energética mundial y agitación económica, el control rentable de la corrosión extenderá la vida útil de la infraestructura y ahorrará grandes gastos en materiales, equipos y estructuras, resultando esencial desarrollar y aplicar métodos y técnicas de control de la corrosión, en particular aquellos que sean amigables con el medio ambiente [13]. Resultando la prevención como la mejor manera de combatirlo.

#### *Medidas preventivas*

Los procesos de corrosión son imposibles de controlar, no obstante, es posible mitigar los daños que ocasionan. Durante el proceso de selección de un material destinado para una determinada aplicación se deben considerar las propiedades físicas, mecánicas y resistencia a la corrosión; no obstante, en el mercado del acero y sus aleaciones existe una gran cantidad de materiales metálicos que cumplen con los criterios de la aplicación. Una consideración importante a tomar es el costo de estas aleaciones que puede llegar a ser excesivo y poco viable a nivel industrial.

Por esta razón, el acero al carbono es el material más empleado en diversos campos debido a que ofrece la mejor relación costo - resistencia mecánica respecto a otras aleaciones, así como disponibilidad y propiedades particulares y únicas [15]. Sin embargo, a causa de presencia de otros elementos, principalmente al C, el hierro se vuelve susceptible a la corrosión en presencia de aire, agua, suelo, medios ácidos, vapor de agua, gases de combustión, etc. [1, 2] y debido a esto, se incurre en altos costos de mantenimiento, reparación y protección que afectan a numerosas industrias de todo el mundo, resaltando la necesidad de mejorar los IC's actuales.

### 1.5.- Implementación de IC's

Durante el proceso de corrosión se forman los productos que se adhieren a la superficie metálica y que ejercen una acción protectora discontinua y poco resistente, dando lugar a una película protectora frágil y poco adherente que recubre una porción de la superficie del acero y, dependiendo de las condiciones de operación, puede llegar a controlar los procesos de corrosión, disminuyendo la velocidad a la que ocurre este fenómeno [23]. Sin embargo, no es suficiente para la protección frente a medios agresivos y/o flujo debido a la fragilidad y fácil desorción que presentan los productos formados, ocasionando que el proceso de corrosión continúe, y posteriormente, ocurra el fallo de la superficie metálica [12, 25].

Por esta razón, a lo largo de las últimas décadas se ha realizado investigación, desarrollo e implementación de diversos métodos para el control de la corrosión a nivel industrial, dando lugar a la aplicación de IC's, compuestos químicos que al añadirse en pequeñas concentraciones (ppm) a un medio corrosivo disminuyen la  $V_{corr}$  de los materiales metálicos, los cuales han obtenido gran aceptación debido a que contribuyen de manera significativa a la conservación de las superficies metálicas con un daño mínimo a los ecosistemas [26, 27].

### 1.6.- Tipos de IC's

De acuerdo con la función que desempeñan, los IC's se pueden clasificar en dos tipos: 1) los que alteran el ambiente corrosivo interactuando con las especies corrosivas (modificadores de entorno) y 2) los que interactúan con la superficie metálica (adsorción) [28], siendo estos últimos los de mayor interés a nivel industrial.

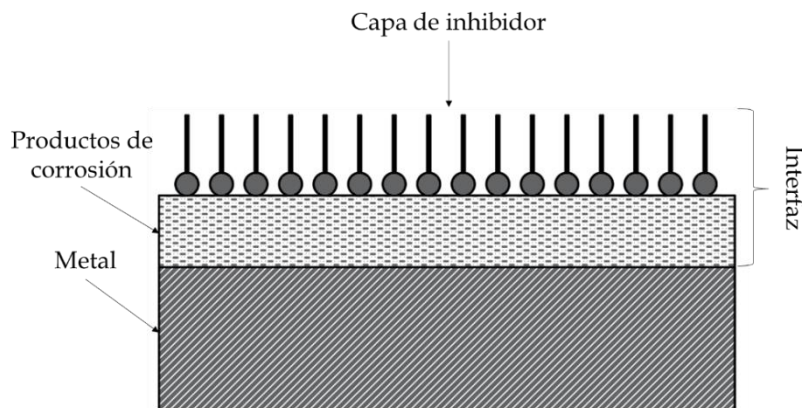


Figura 5.- Representación del mecanismo de un IC de adsorción.

Los IC's de tipo adsorción o formadores de película presentan la capacidad de estabilizar y ralentizar el proceso de corrosión al adsorberse en la superficie del metal para reemplazar a las moléculas de agua y especies agresivas de la interfaz (Figura 5). Sin

embargo, la adsorción de estos compuestos se encuentra influenciada por la naturaleza y carga superficial del metal, así como de la estructura electrónica, factores estéricos, aromaticidad, presencia de grupos funcionales con dobles y triples enlaces ( $=NH$ ,  $-N=N-$ ,  $-CHO$ ,  $R-OH$ ,  $R=R$ ,  $R-COOH$ ,  $R-NH$ , etc.) y heteroátomos de alta densidad electrónica (N, O, S y P) en las moléculas inhibidoras [2, 29].

Otro factor fundamental que influye en el proceso de adsorción de las moléculas en la superficie, es la naturaleza del fluido, originado por el incremento de la velocidad del fluido y por consecuencia, la continua eliminación de la capa pasiva del *IC's* [17], incurriendo en el incremento de la  $V_{corr}$  debido al incremento del transporte tanto de *IC* como de iones agresivos y su interacción con la superficie metálica influidos por las condiciones hidrodinámicas, conllevando a que la eficiencia del *IC* no sea fácil de estimar y su dependencia del mecanismo de corrosión/inhibición.

Los *IC's* a base de amidas, piridinas, imidazolinas, cromatos, nitratos, molibdatos, fosfatos, silicatos y arsénico han sido ampliamente utilizados en los procesos de transporte, producción y refinación de hidrocarburos y sus derivados, debido a que al combinarse con la capa de óxido proveen protección de pasivación a la superficie metálica [26, 30]. No obstante, representan un peligro potencial para la salud debido a que resultan ser compuestos altamente tóxicos y peligrosos [31]. Además, como resultado del aumento de las estrictas regulaciones y preocupaciones por la protección del medio ambiente, las normas de protección ambiental han restringido su aplicación, por lo que se han establecido nuevos requerimientos a nivel industrial para la formulación de *IC's* que reemplacen los *IC's* dañinos, exigiendo entre sus principales propiedades la baja toxicidad, fácil manipulación, biodegradabilidad, bajo costo y alta eficiencia, dando lugar al desarrollo de compuestos más amigables con el ambiente y fáciles de usar denominándolos como “verdes” [29, 32].



*Figura 6.- Estructura base de un LI.*

Una clasificación de compuestos que cumplen estas características son los denominados Líquidos Iónicos (*LI's*), los cuales son un grupo diverso de sales compuestas por cationes orgánicos y aniones (*Figura 6*), que presentan un punto de fusión generalmente menor

a los 100°C, es decir, son líquidos a temperatura ambiente [33], y que poseen un carácter iónico único y variado debido a su arreglo y distribución química. Entre sus propiedades se encuentran la presión de vapor despreciable, estabilidad térmica, no inflamabilidad, alta conductividad iónica y una amplia ventana de estabilidad electroquímica.

A partir de estos se originan los Poli(Líquidos Iónicos) (PLI's), o líquidos iónicos polimerizados, que son estructuras macromoleculares compuestas de un esqueleto polimérico a partir de monómeros de LI que le confieren sus características únicas, y adicionalmente propiedades como autoensamblaje, capacidad de procesamiento, durabilidad y estabilidad mecánica [6, 34, 35].

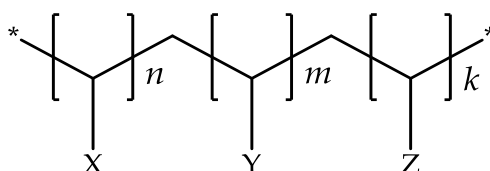


Figura 7.- Poli(líquido iónico) a base de monómeros de LI's (X-Y-Z).

En la Figura 7 se presenta un ejemplo de PLI tribloque, donde los sustituyentes XYZ pueden ser diferentes LI's e incluso monómeros comunes. Su aplicación como IC's ha atraído considerable atención debido a su estabilidad, bajo precio, disponibilidad y rentabilidad. Su mecanismo de protección consiste en la adsorción y formación de complejos con los iones metálicos de la superficie a través de sus grupos funcionales, ocupando una mayor área superficial en comparación con los compuestos orgánicos y LI's convencionales.

### 1.7.- Estado del arte

A nivel industrial, los IC's se encuentran a diferentes condiciones que comprometen su estabilidad y disminuyen su eficiencia de inhibición (EI's). Una forma de evaluar el impacto del flujo ( $N_{RE}$ ) a nivel laboratorio es mediante el uso del electrodo de disco rotatorio (RDE) (Figura 8). Un RDE es un electrodo de trabajo hidrodinámico utilizado en un sistema de tres electrodos, donde el electrodo gira durante los experimentos e induce un flujo controlado de analito hacia el electrodo. Estos electrodos de trabajo se utilizan en estudios electroquímicos cuando se investigan mecanismos de reacción redox. De acuerdo a la literatura, el emplear un RDE implica ciertas ventajas como:

- ✓ Generación de condiciones de flujo uniforme, es decir, velocidad de transporte de masa controlada hacia la superficie, asegurando la distribución controlada y uniforme de corriente-potencial en la superficie [36].
- ✓ Emplea cantidades relativamente pequeñas de fluido de prueba.

- ✓ Facilidad de limpieza [37].

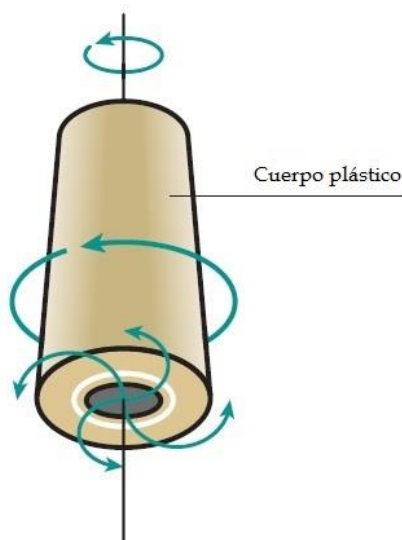
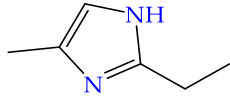
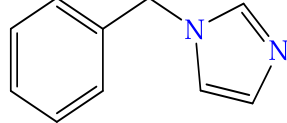
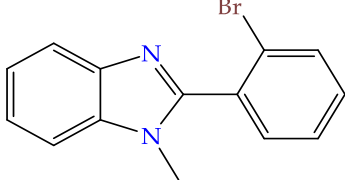
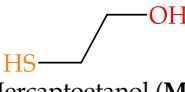
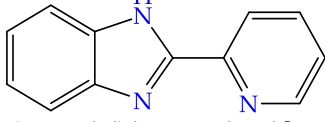
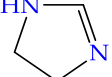


Figura 8.- Esquema del electrodo de disco rotatorio (RDE).

En la última década se encontraron pocos estudios acerca de  $IC$ 's aplicados para aceros API en condiciones de flujo, siendo mayormente analizados en medios salinos (salmueras) y dulces ( $CO_2$ ), y limitado a solo un estudio en HCl. Como se observa en la *Tabla 1*, la mayoría de las estructuras analizadas para aceros API se basan en nitroimidazoles o bencilimidazoles, esto atribuido a la presencia de heteroátomos de N y anillos aromáticos que favorecen la adsorción de las estructuras químicas sobre el acero. En el estudio llevado a cabo por de Freitas *et al.* [38], se analizaron ocho compuestos a base de N como aminas, diaminas e imidazolinas para acero API X65, encontrando que en general, los compuestos que contienen diaminas e imidazolinas obtuvieron mayores  $EI$  en comparación con los compuestos de una sola amina, siendo atribuido a la mayor presencia de heteroátomos que fungen como sitios reactivos de la molécula, permitiendo una mayor interacción. Por su parte, el grado de alcoxilación no presentó un comportamiento constante. En cambio, Ismail *et al.* [22] estudiaron dos derivados de imidazol, [2-EM-Imz] y [1-B-Imz], encontrando que en HCl 1 M y 50 ppm, ambos compuestos presentan incrementos importantes en la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y, por lo tanto, una disminución significativa de la  $EI$ . Sin embargo, el [1-B-Imz] presentó un valor ligeramente superior al [2-EM-Imz], asociado a la presencia de un anillo aromático como grupo terminal del anillo imidazolina, que contribuye a las interacciones de electrones  $\pi$  de ambos anillos aromáticos con la superficie metálica. En su estudio, ambos compuestos fueron sometidos a diferentes flujos, sugiriendo a partir de los resultados obtenidos, que el flujo propicia una menor adsorción, y de

incrementarse el esfuerzo cortante, la desorción de complejos metal/IC adsorbidos en la superficie metálica.

**Tabla 1.- Estado del arte de IC's para aceros API en condiciones de flujo.**

IC's	Acero API	Medio	Concentraciones de IC	Velocidades evaluadas	Ref
A1 Amina grasa (coco) etoxilada A2 Amina grasa (sebo) etoxilada B1 Diamina grasa (sebo) etoxilada (-) B2 Diamina grasa (sebo) etoxilada (+) C1 Diamina grasa (sebo) propoxilada (-) C2 Diamina grasa (sebo) propoxilada (+) D1 Imidazolina grasa D2 Imidazolina grasa etoxilada *(-) menor grado de alcoxilación; (+) mayor grado de alcoxilación.	X65	Saturado de CO <sub>2</sub> y mezcla de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S en fase acuosa y una fase oleosa.	10 - 50 ppm	320 rpm	[38]
 2-etil-4-metilimidazol [2-EM-Imz]	X65	HCl 1.0 M	50 - 500 ppm	500 - 1500 rpm	[22]
 1-bencilimidazol [1-B-Imz]					
 2-(2-Bromofenil)-1-metil-1H-benzimidazol [BPMB]	X60	3.5% NaCl saturado de CO <sub>2</sub>	0.14 - 0.34 mM	500 - 1500 rpm	[36]
 Mercaptoetanol (ME)					
 2-(2-pyridyl) benzimidazol [2PB]	X60	Salmuera NACE ID196	2.56 - 7.68 mM	500 - 2000 rpm	[39]
 Imidazolina [Imi]	X100	Salmuera NACE 1D182	50 ppm	100 - 6000 rpm	[40]

Por su parte, Obot *et al.* [36] analizaron el comportamiento inhibitor del compuesto tricíclico nitrogenado [BPMB] y el efecto sinérgico del compuesto lineal azufrado [ME] para acero API X60 en medio 3.5% NaCl. En el caso de [BPMB], los autores encontraron que el esfuerzo cortante para este medio limitó las interacciones entre el metal, CI's y iones agresivos del medio, repercutiendo en la EI. Adicionalmente, analizaron el efecto del tiempo de Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés) bajo condiciones de flujo (1500 rpm) y encontraron un incremento significativo de la EI a

mayor tiempo. Posteriormente, la adición del agente sinérgico [ME] favoreció considerablemente la *EI*, incrementando de 52 hasta 75.4% en OCP de 1 h y 92.1 hasta 99.0% a 12 h, atribuido a la adsorción cooperativa del [BPMB] y [ME]. De acuerdo a los autores, el [BPMB] ocupa mayores áreas debido a la presencia de tres anillos, mientras que el [ME] con su menor tamaño, relleno los espacios vacíos de la superficie metálica, ocupando más sitios activos de la superficie, aún bajo condiciones de flujo. Para completar su investigación, los autores emplearon cálculos bajo la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y simulaciones Monte Carlo. Sin embargo, su coautor Onyeachu *et al.* [39] continuaron con el estudio de un compuesto tricíclico nitrogenado, [2PB]. Durante su estudio, se observó que el flujo presentó un efecto negativo sobre las *EI*'s, sin embargo, no fue tan significativo en comparación con los trabajos anteriores. En cambio, Campechano-Lira *et al.* [40] estudiaron el efecto inhibitor de la corrosión de la imidazolina [Imi] en el acero API X100 expuesto a una salmuera sintética y condiciones de flujo turbulento. Como era de esperarse, el incremento de la velocidad de rotación incide sobre la película inhibitor adsorbida sobre la superficie metálica, ocasionando daño y su posible fractura.

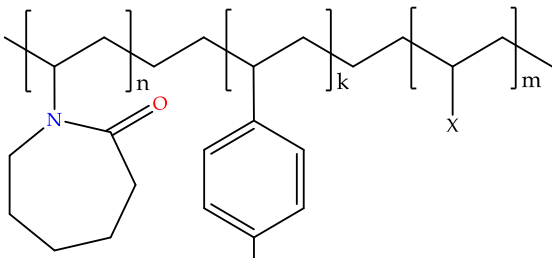
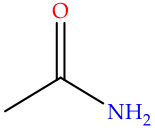
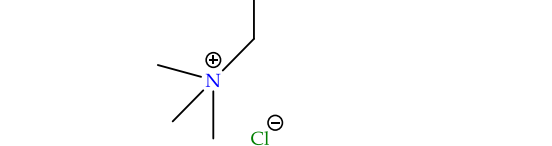
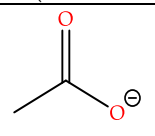
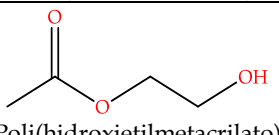
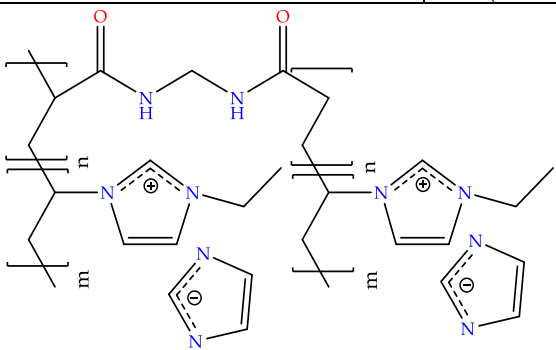
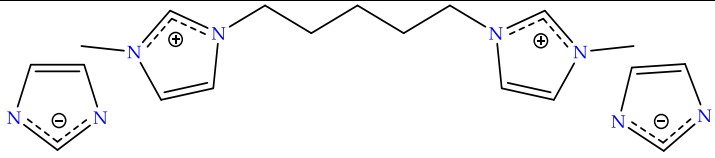
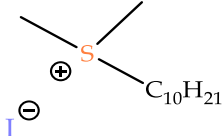
Por esta razón, el estudio de inhibidores de corrosión que presenten altas *EI*'s (>90%) y su posterior análisis bajo condiciones de flujo resulta relevante para el posible desarrollo de *IC*'s con potencial aplicación a nivel industrial mediante pruebas electroquímicas, análisis superficial y computacional del comportamiento inhibitor de cada compuesto.

## CAPÍTULO 2.- MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 2.1.- Preparación de las soluciones corrosivas en ausencia y presencia de los IC's.

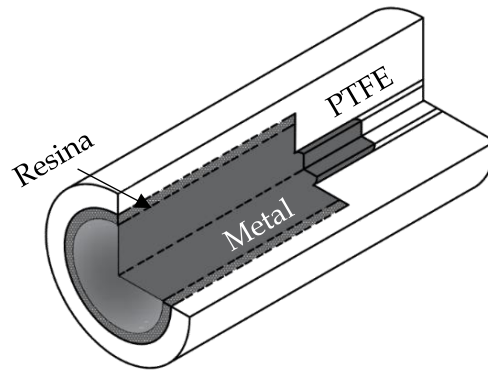
Los medios corrosivos a evaluar en este proyecto fueron solución de ácido clorhídrico (HCl) y sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1.0 M, las cuales se prepararon con ácidos grado reactivo y agua desionizada. Posteriormente se tomaron volúmenes correspondientes a las concentraciones de 25, 50, 75 y 100 ppm de cada *PLI* mostrados en la *Tabla 2*.

*Tabla 2.- Poli(Líquidos Iónicos) y Líquidos Iónicos evaluados en el proyecto.*

Abreviatura	Esqueleto polimérico	Sustituyente (-X)
<b>PLI-AA</b> P(VCap-VBTM-AA)		 Poli(acrilamida)
<b>PLI-MANa</b> P(VCap-VBTM-MANa)		 Poli(acrilato de sodio)
<b>PLI-HEM</b> P(VCap-VBTM-HEM)	Poli(caprolactama)-co-Poli(cloruro benciltrimetilamonio)-co-(Sustituyente) *n = 90, k = 5, m = 5	de  Poli(hidroxietilmetacrilato)...
<b>PLI-VIM2C</b> P(VIM2C) [IM]	 Poli(Imidazolato de imidazolio)+Poli(Metilendiacetamida)	
<b>[Geminid]</b>	 1,1'-(pentano-1,5-diil)-bis-(3-metil-imidazolio)	
<b>[DDMS+I]</b>	 Yoduro de Decildimetil Sulfonio	

## 2.2.- Preparación de los testigos metálicos

Se emplearon testigos de acero API 5L X52 de forma cilíndrica como sustrato metálico cuya composición química es 0.16% C, 0.45% Si, 1.65% Mn, 0.02% P, 0.07% V, 0.05% Nb, 0.04% Ti, y el resto de Fe, que se montó dentro de un tubo de teflón resanado con resina epóxica como se muestra en la *Figura 9* para obtener un área de contacto de aproximadamente 0.2893 cm<sup>2</sup>. Previo cada experimento, los testigos metálicos se pulieron con lijas de SiC de grado 320, 400, 600 y 1200. Posteriormente se lavaron con agua desionizada, enjuagaron con *i*-propanol, y finalmente se secaron con aire a temperatura ambiente [41].



*Figura 9.- Esquema de instalación de la probeta del acero API 5L X52.*

## 2.3.- Pruebas electroquímicas en estado estacionario y dinámico.

Se empleó una celda de vidrio de 3 electrodos compuesta por un contraelectrodo de Platino 99%, electrodo de trabajo de acero API 5L X52 y electrodo de referencia de Ag/AgCl. La temperatura de la solución fue controlada mediante un baño recirculador (25±1°C) [41]. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato AutoLab modelo PGSTAT302N marca Metrohm acoplado a un equipo de cómputo empleando el software NOVA 2.1.4.

Para las pruebas en condiciones hidrodinámicas se añadió el Controlador Digital Programable para el Disco Rotatorio Metrohm No. Serie RDE 80629 y se emplearon diferentes flujos (laminar, transitorio y turbulento) con valores de Número de Reynolds ( $N_{RE}$ ) de 1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 calculados a partir de la siguiente ecuación [42]:

$$N_{RE} = \frac{U \cdot d}{\nu} \quad (1)$$

donde,  $U$  es la velocidad periférica del cilindro,  $d$  es el diámetro del electrodo y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del electrolito. También se calculó el esfuerzo cortante ( $\tau_{RDE}$ ) generado en la superficie derivado de la aplicación del RDE [43, 44]:

$$\tau_{RDE} = 0.079 \cdot N_{RE}^{-0.3} \cdot \rho \cdot r^2 \cdot \omega^2 \quad (2)$$

donde,  $\rho$  es la densidad,  $r$  es el radio del cilindro y  $\omega$  es la velocidad angular del electrodo.

Previo a cada experimento, el electrodo de trabajo fue inmerso en la solución electrolítica hasta alcanzar el Potencial de Circuito Abierto ( $E_{OCP}$ ). Posteriormente, las mediciones de Resistencia a la Polarización (RP) se realizaron en un rango de potencial respecto al  $E_{OCP}$  de  $\pm 25$  mV [45], mientras que para la Polarización Potenciodinámica (PDP), el rango fue de  $\pm 250$  mV [46] aplicando la velocidad de barrido de 0.1666 mV/seg y 1 mV/seg, respectivamente. Las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se llevaron a cabo con un intervalo de Frecuencia desde 100 kHz hasta 10 mHz usando una onda sinusoidal de 5 mV de amplitud después de estabilizarse el  $E_{OCP}$  [47]. Todas las pruebas se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los experimentos electroquímicos [48].

Para el cálculo de las  $EI$ 's de cada técnica se utilizaron las ecuaciones 3 y 4 [27, 49]:

$$EI_{RP-EIS} = \left( \frac{Rp^{Inh} - Rp^0}{Rp^{Inh}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

$$EI_{PDP} = \left( \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{Inh}}{i_{corr}^0} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

donde,  $Rp$  es la resistencia a la polarización en  $\Omega \text{ cm}^2$ ,  $i_{corr}$  es la densidad de corriente en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , superíndices  $^{Inh}$  y  $^0$  en presencia y ausencia de IC, respectivamente.

## 2.4.- Análisis superficial

Los testigos metálicos fueron inmersos a temperatura ambiente en ausencia y presencia de 150 ppm de [DDMS+I] a un determinado tiempo (4 h). Posteriormente, fueron retirados del medio corrosivo y enjuagados con agua desionizada y secados con aire a temperatura ambiente para analizarse en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca JEOL-JSM-6300. Adicionalmente, se llevó a cabo mediciones de Espectroscopia por Transformada de Fourier Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS) *in situ* utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 560. Finalmente para evidenciar la adsorción de los  $PLI$ 's se realizaron análisis XPS en un equipo VG Scientific Spectrometer modelo ESCALAB 250 [50].

## 2.5.- Análisis computacional

Las propiedades inhibitorias de corrosión de los IC's fueron analizadas utilizando cálculos de energía de primeros principios. Previo los cálculos, se optimizaron estructuralmente. Todos los cálculos se desarrollaron a nivel DFT implementado en el

paquete Gaussian 09W [51] v9.05 mediante el conjunto de base funcional híbrido de B3LYP y se compararon diferentes conjuntos de bases como 3-21G, STO-6G, LANL2DZ, DGDZVP, 6-31G/6-311G y MIDIX [52, 53]. Previamente las entradas fueron generadas mediante el software Avogadro v1.2 y Gauss View v6.0.16. Por otro lado, una forma de aplicar la simulación molecular para polímeros es mediante el análisis de las especies contenidas en cada bloque de manera individual. Para el caso de los *PLI's*, se realizó la optimización estructural de las formas vinílicas de cada monómero en los compuestos analizados a nivel B3LYP/6-311G en medio acuoso.

Se analizó la energía del orbital molecular ocupado más alto ( $E_{HOMO}$ ) y la energía del orbital molecular desocupado más bajo ( $E_{LUMO}$ ), así como los parámetros mostrados en las ecuaciones 5 a 10: momento dipolar ( $\mu$ ), potencial de ionización (I), afinidad electrónica (A), dureza ( $\eta$ ), suavidad ( $\sigma$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y la Brecha energética ( $\Delta E_{L-H}$ ), los cuales fueron calculados a partir de la estructura optimizada en condiciones estándares de temperatura y presión. Este enfoque ha sido empleado en otros trabajos de *IC's* encontrados en literatura.

$$I = -E_{HOMO} \quad (5)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (8)$$

$$\chi = -\mu = \frac{I + A}{2} \quad (9)$$

$$\Delta E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (10)$$

## CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la determinación de los parámetros electroquímicos, así como las  $EI$ 's (Ecuaciones 3-4), se realizaron las técnicas electroquímicas de RP, PDP y EIS. Además, se evaluó el mejor inhibidor en condiciones de flujo. Posteriormente, se realizó el ajuste de los datos experimentales a modelos teóricos de isothermas de adsorción, así como análisis superficiales mediante SEM/EDS, DRIFTS y XPS. Adicionalmente, se realizó la simulación molecular y análisis de cada  $PLI/LI$  evaluado. En el caso de los  $PLI$ 's, las técnicas electroquímicas se realizaron solamente en HCl 1.0 M debido a sus  $EI$ 's ( $\leq 20\%$ ). Mientras que los  $LI$ 's también se evaluaron en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M.

### 3.1.- Resistencia a la Polarización

A continuación, se presentan las gráficas de RP para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M en ausencia y presencia de PLI-AA, PLI-MANa, PLI-HEM y PLI-VIM2C, donde se grafica la  $i_{corr}$  en función del sobrepotencial aplicado ( $\eta$ ).

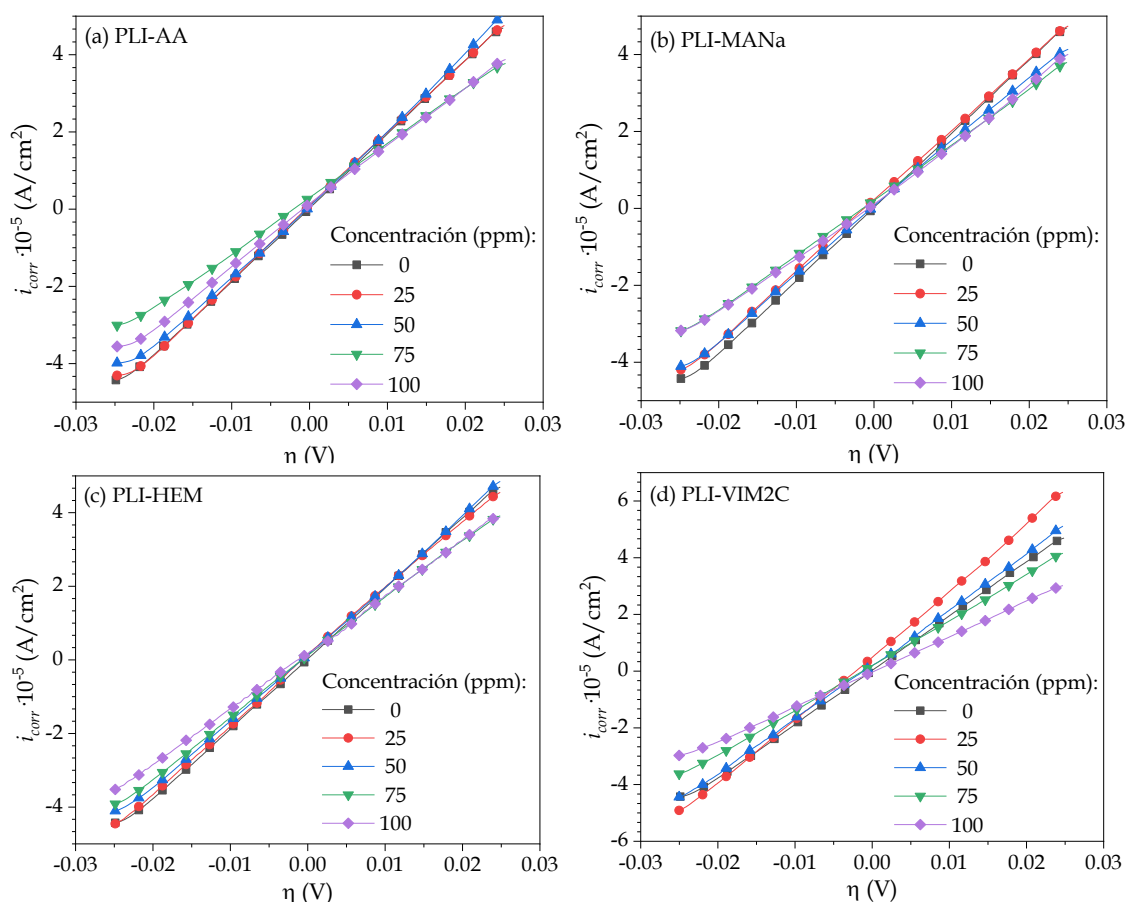
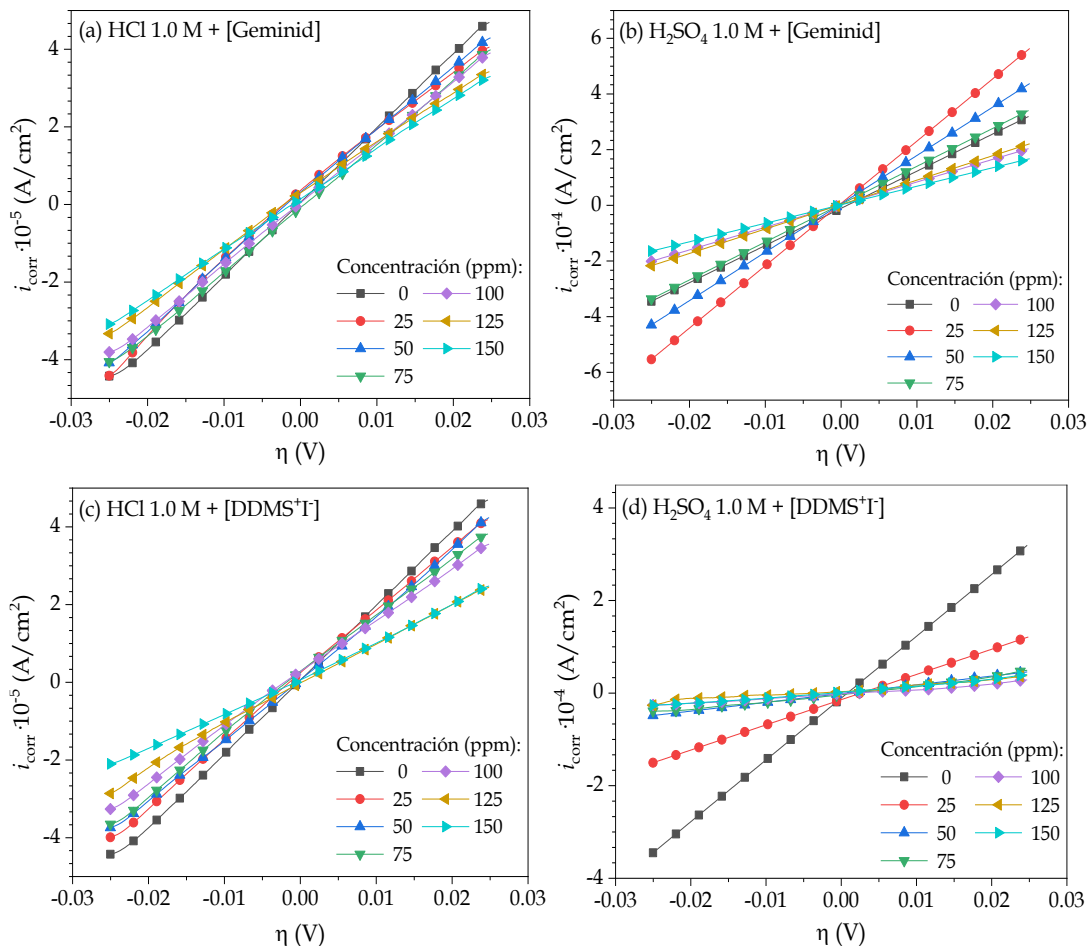


Figura 10.- Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.

En la **Figura 10** se observa que las curvas de RP en ausencia de *PLI* presentan pendientes ligeramente mayores respecto a los sistemas con *PLI*, es decir, la concentración del *IC* es inversamente proporcional con las pendientes de las curvas de RP, sugiriendo que su presencia en la solución disminuye la  $i_{corr}$  que presenta el acero frente al medio corrosivo conforme se incrementa la concentración del *PLI*. Mientras que a las mayores concentraciones del *PLI* (75-100 ppm) se encuentra el valor más bajo de la pendiente, representando los valores más altos de  $R_p$  ( $= 1/\text{pendiente}$ ) y, por lo tanto, la mayor  $EI_{RP}$  para cada *IC* a estas concentraciones.



**Figura 11.-** Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de *LI*.

Por otro lado, en la **Figura 11** se presentan las gráficas de RP para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M en ausencia y presencia de [Geminid] y [DDMS+I]. En el caso de [Geminid] en HCl 1.0 M, la **Figura 11 (a)** se observa que las concentraciones de *LI* presentan menor valor de pendiente con respecto al blanco, conllevando a un incremento en el valor de  $R_p$  y, por lo tanto, un proceso de inhibición [54]. Sin embargo, la **Figura 11 (b)** muestra que las concentraciones más bajas (25 – 50 ppm) de [Geminid] en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan una mayor pendiente, indicando que ocurre un proceso de corrosión

atribuido a un efecto electrocatalítico de la molécula por su interacción con los iones  $H_3O^+$  y  $SO_4^{2-}$ , donde al incrementar la concentración del *LI*, este comportamiento se modifica, observando el decremento de la pendiente *y*, por lo tanto, su efecto inhibitor. En el caso de [DDMS+I], la *Figura 11 (c) y (d)* muestra un comportamiento similar al obtenido por [Geminid], conllevando a un incremento en el valor de  $R_p$ , siendo más notorio en  $H_2SO_4$ . Estos resultados sugieren que ambos *LI*'s propician el proceso de inhibición de la corrosión.

En la *Tabla 3* se presentan los datos electroquímicos obtenidos a partir de la *Figura 10* para RP, donde,  $R_p$  es la resistencia a la polarización y  $EI_{RP}$  es la eficiencia del inhibidor obtenida a partir de la Ecuación 3. Se observa que los valores de  $R_p$  tienden a incrementar conforme al incremento de la concentración del *PLI* con respecto al blanco, lo cual se ve reflejado de manera positiva en la  $EI_{RP}$ , sugiriendo que está es dependiente de la concentración del *PLI* presente en la solución.

*Tabla 3.- Datos electroquímicos obtenidos mediante la técnica de RP para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.*

<i>PLI</i>	<i>C</i> (ppm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$EI_{RP}$ (%)	<i>PLI</i>	<i>C</i> (ppm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$EI_{RP}$ (%)
<b>Blanco</b>	0	536 ± 8	-	<b>Blanco</b>	0	535 ± 8	-
<b>AA</b>	25	545 ± 15	2 ± 3	<b>HEM</b>	25	543 ± 11	1 ± 2
	50	586 ± 9	9 ± 2		50	553 ± 4	3 ± 2
	75	603 ± 6	11 ± 2		75	583 ± 6	8 ± 2
	100	590 ± 2	9 ± 1		100	602 ± 12	11 ± 2
<b>MANa</b>	25	560 ± 16	4 ± 3	<b>VIM2C</b>	25	538 ± 14	0 ± 3
	50	583 ± 20	8 ± 3		50	554 ± 10	3 ± 2
	75	610 ± 7	12 ± 2		75	608 ± 7	12 ± 2
	100	613 ± 13	13 ± 2		100	636 ± 5	15 ± 1

En el caso del *PLI-AA/MANa* presenta  $EI_{RP}$  próximas entre sí a bajas concentraciones (25-50 ppm), sin embargo, al incrementar la concentración (75-100 ppm), *PLI-MANa* presenta pequeños incrementos no significativos (~2%) con respecto a *PLI-AA/HEM* que se le atribuyen a la presencia de cargas iónicas ( $O^-$ ,  $Na^+$ ) que, comparado con grupos  $NH_2-C=O$  y  $C=O/C-OH$  de *AA* y *HEM*, podrían facilitar el proceso de adsorción en la superficie. Mientras que, en el caso de *PLI-VIM2C*, se esperaba que obtuviera mayores  $EI_{RP}$  al contener un mayor número de aniones imidazolato [ $Im^-$ ] y grupos diacetamida entrecruzados. Por otro lado, en la *Tabla 4* se muestran las  $EI_{RP}$  obtenidas de la *Figura 11* para cada *LI* en HCl 1.0 M y  $H_2SO_4$  1.0 M. Para ambos medios ácidos el comportamiento de *IC* se confirma mediante los valores de  $R_p$  que presenta [Geminid] y [DDMS+I] con respecto al blanco, siendo en  $H_2SO_4$  1.0 M donde presentó valores de  $R_p$

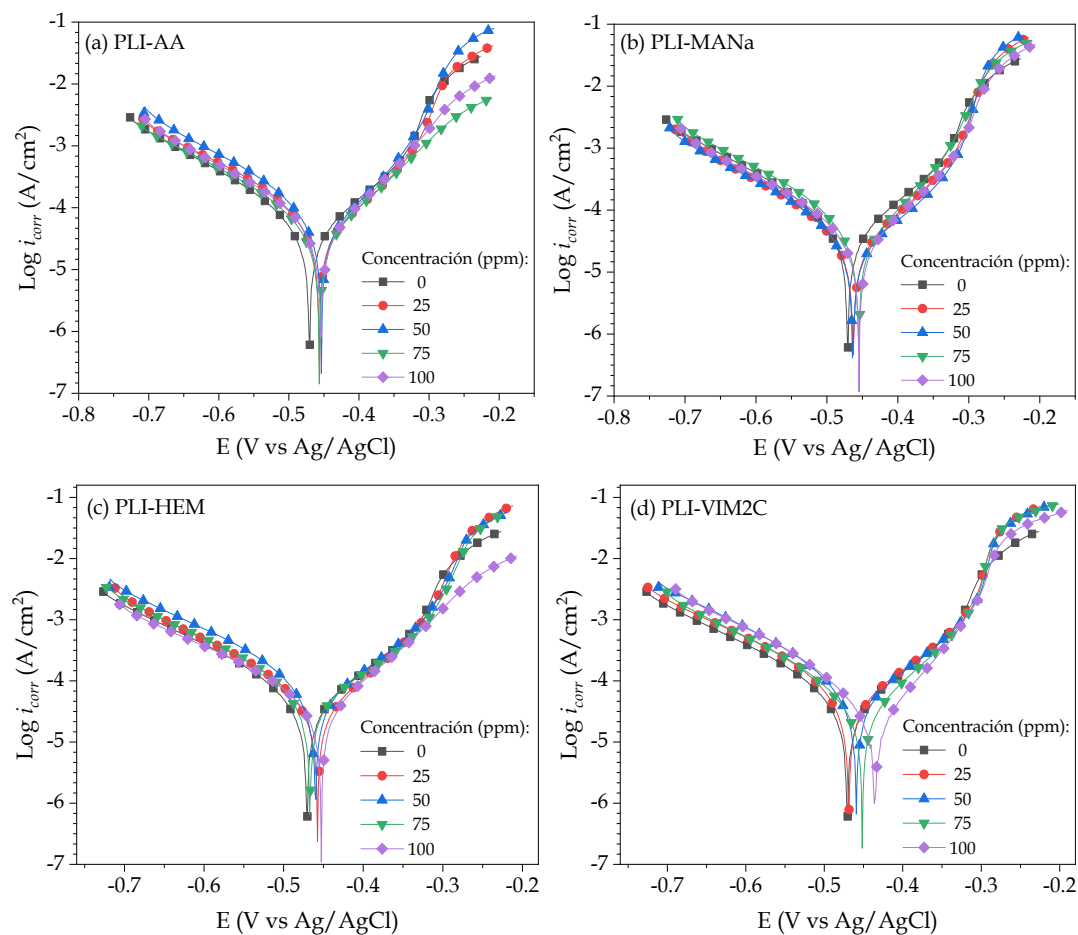
más altos para el [DDMS+I]. Por su parte, [Geminid] presentó sus máximos valores de  $R_p$  en HCl 1.0 M y en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M a partir de las concentraciones de 75 ppm.

**Tabla 4.- Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de LI.**

Medio	LI	Parámetro	Concentración (ppm)						
			0	25	50	75	100	125	150
HCl	[DDMS+I]	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	536 ± 8	595 ± 6	641 ± 17	740 ± 15	764 ± 6	929 ± 24	1007 ± 75
		$EI_{RP}$ (%)	-	10 ± 1	16 ± 2	27 ± 1	30 ± 1	42 ± 1	47 ± 4
	[Geminid]	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	536 ± 8	553 ± 5	564 ± 4	565 ± 10	568 ± 4	602 ± 9	589 ± 50
		$EI_{RP}$ (%)	-	3 ± 1	5 ± 0	5 ± 2	6 ± 1	11 ± 1	13 ± 4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[DDMS+I]	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	50 ± 1	95 ± 2	371 ± 7	473 ± 24	699 ± 35	673 ± 18	674 ± 17
		$EI_{RP}$ (%)	-	47 ± 1	86 ± 0	89 ± 1	92 ± 2	92 ± 1	93 ± 1
	[Geminid]	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	50 ± 1	36 ± 1	44 ± 1	52 ± 1	68 ± 2	90 ± 2	90 ± 1
		$EI_{RP}$ (%)	-	-39 ± 2	-13 ± 3	5 ± 1	27 ± 2	45 ± 1	45 ± 0

### 3.2.- Polarización Potenciodinámica

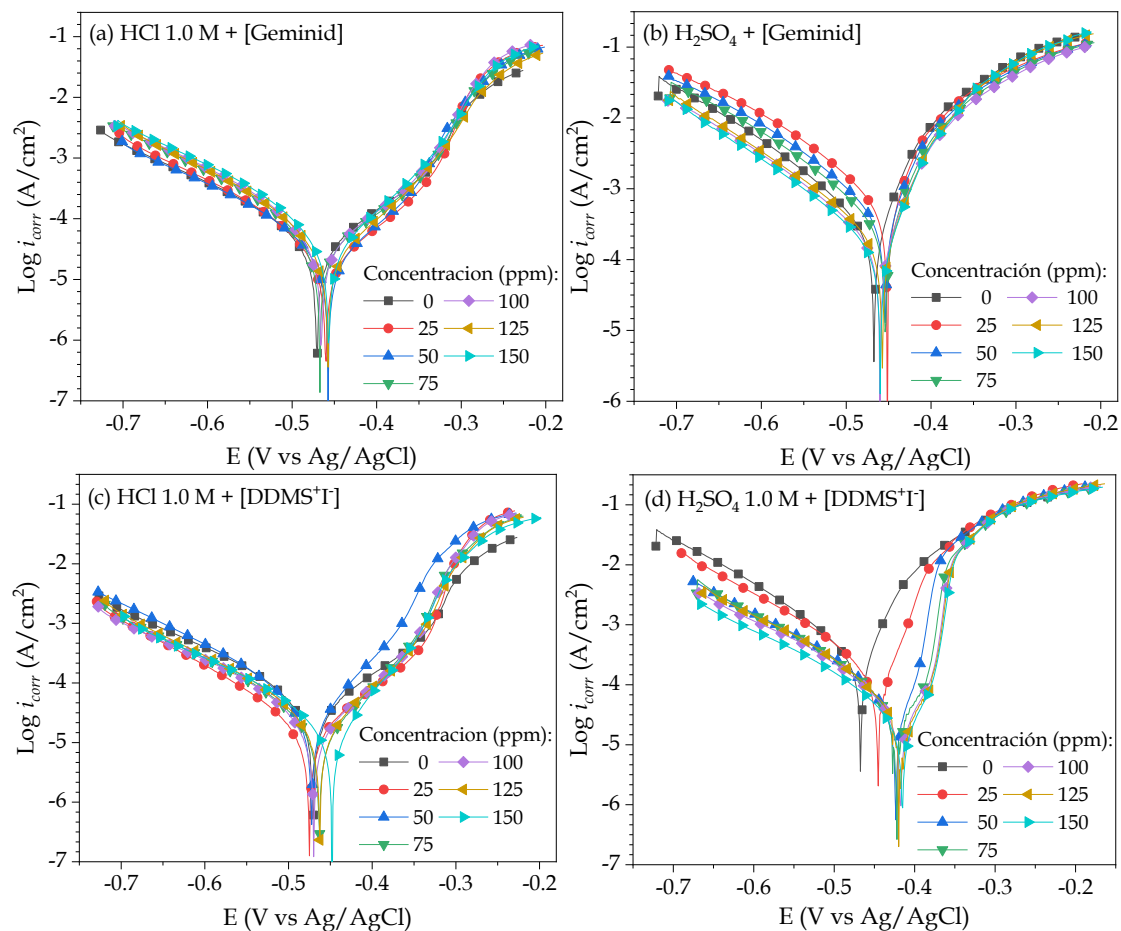
En la **Figura 12** se presentan las curvas obtenidas por la técnica de Polarización Potenciodinámica (PDP) del acero API 5L X52 en medio ácido en ausencia y presencia de *PLI*, respectivamente, donde se grafica el logaritmo de la densidad de corriente ( $\text{Log } i_{corr}$ ) en función del potencial ( $E$ ) referido al electrodo de Ag/AgCl.



**Figura 12.-** Curvas potenciodinámicas del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de *PLI*.

Como se observa, la adición de diferentes concentraciones de *PLI*'s en el medio corrosivo genera un desplazamiento de las curvas de Tafel hacia valores más bajos de densidad de corriente con respecto al blanco ( $i_{corr}^{inh} < i_{corr}^0$ ), conllevando a una disminución de la  $V_{corr}$ , sugiriendo que existe un proceso de inhibición por parte de los *PLI*'s [55], principalmente en presencia de *PLI*-VIM2C.

Por otro lado, en la **Figura 13** se presentan las curvas obtenidas por la técnica de PDP del acero API 5L X52 en medio de HCl 1.0 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M en ausencia y presencia de los *LI*'s: [DDMS+I] y [Geminid].



**Figura 13.-** Curvas potenciodinámicas del acero API 5L X52 a diferentes concentraciones de *LI*.

Como se observa, [Geminid] presentó diferentes comportamientos dependiendo del medio ácido donde fue evaluado; en la **Figura 13 (a)** se observa que su adición en HCl 1.0 M se presentó un decremento de la  $i_{corr}$ , indicando que ocurre un proceso de inhibición. Mientras que en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M [**Figura 13 (b)**], como se observó en RP, las curvas de Tafel correspondientes a las concentraciones de 25 y 50 ppm presenta mayor  $i_{corr}$  que el blanco, sugiriendo que, al contrario, se presenta corrosión de la muestra metálica. A partir de 75 ppm las curvas empiezan a desplazarse hacia valores de  $i_{corr}$  más bajos, mostrando el comportamiento de *IC*.

Por otro lado, en el caso del [DDMS+I], se observa en la *Figura 13 (c) y (d)* desplazamientos hacia valores de  $i_{corr}$  más bajos en proporción a la concentración, demostrando una dependencia a la concentración de éste. Sin embargo, al llegar a la concentración de 75 ppm, dicho desplazamiento disminuye, mostrando un apilamiento de las curvas de Tafel, incluso al incrementar la concentración hasta 150 ppm, sugiriendo que existe un proceso de saturación por parte del IC e iones agresivos en la superficie del acero [56].

**Tabla 5.-** Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de PDP para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.

PLI-	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/año)	$EI_{PDP}$ (%)
Blanco	-	470	143	143	53	0.61	-
AA	25	456	135	120	49.7	0.58	5
	50	456	140	130	47.5	0.54	9
	75	455	127	140	44.4	0.52	15
	100	454	108	130	46.4	0.53	13
MANa	25	457	163	150	47.7	0.57	7
	50	464	164	137	46.9	0.54	11
	75	460	127	144	45.3	0.51	16
	100	454	136	151	46.1	0.52	15
HEM	25	466	131	148	49.4	0.57	4
	50	473	134	127	48.4	0.56	7
	75	472	137	108	47.5	0.55	8
	100	460	119	149	44.9	0.52	13
VIM2C	25	471	135	121	51.9	0.60	0
	50	462	126	112	49.8	0.57	4
	75	453	120	124	44.4	0.51	13
	100	445	136	142	43.7	0.50	16

En la *Tabla 5*, se reportan los datos electroquímicos como el potencial de corrosión del metal ( $E_{corr}$ ), pendientes de las ramas anódicas ( $\beta_a$ ) y catódicas ( $\beta_c$ ), velocidad de corrosión del metal en presencia del medio ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del inhibidor ( $EI_{PDP}$ ) obtenidos del análisis de la *Figura 12*. Se observa que en presencia de las diferentes concentraciones de los PLI's ocurre un desplazamiento de  $E_{corr}$  ( $\Delta E_{corr} \neq 0$ ), los cuales se encuentran comprendidos en un valor de  $E_{corr}^0 \pm 85$  mV, lo que sugiere que los PLI's evaluados presentan comportamiento de IC del tipo mixto, es decir, retardan tanto las reacciones anódicas como catódicas del proceso de corrosión [57, 58], en particular, con una predominancia anódica debido al desplazamiento hacia potenciales positivos ( $E_{corr}^0 < E_{corr}^{inh}$ ) [59]. Al comparar los experimentos en ausencia y presencia de PLI no se muestran cambios significativos en los valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , en cambio, se observa una disminución de los valores de  $i_{corr}$  y  $V_{corr}$ ; ambos comportamientos se atribuyen al

bloqueo de sitios activos de la superficie metálica resultado del proceso de adsorción del IC [60, 61].

En la **Tabla 6**, se reportan los datos electroquímicos como el potencial de corrosión del metal ( $E_{corr}$ ), pendientes de las ramas anódicas ( $\beta_a$ ) y catódicas ( $\beta_c$ ), velocidad de corrosión del metal en presencia del medio ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del inhibidor ( $EI_{PDP}$ ) obtenidos del análisis de la **Figura 13**.

**Tabla 6.-** Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de PDP para el acero API 5L X52 en  $H_2SO_4$  1.0 M a diferentes concentraciones de LI.

LI-	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/año)	$EI_{PDP}$ (%)	
-	-	474	138	151	52	0.60	-	
HCl	25	471	138	141	40	0.47	22	
	50	466	190	171	39	0.46	24	
	[DDMS+I] 75	468	281	164	35	0.41	31	
	100	462	116	125	34	0.40	34	
	125	457	92	121	29	0.34	43	
	150	450	92	145	27	0.32	47	
	[Geminid]	25	464	248	139	51	0.59	2
		50	461	175	143	50	0.58	5
		75	463	134	110	49	0.56	6
		100	463	131	118	48	0.55	8
		125	457	133	113	45	0.52	13
		150	457	112	118	44	0.51	15
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	466	45	108	300	3.48	-
		25	444	41	121	170	1.98	43
		50	426	54	125	64	0.74	79
[DDMS+I] 75		429	60	98	48	0.56	84	
100		418	52	86	27	0.31	91	
125		420	56	78	24	0.28	92	
150		419	49	81	23	0.27	92	
[Geminid]		25	452	37	87	434	5.04	-45
		50	453	39	90	371	4.31	-24
		75	453	40	91	276	3.20	8
		100	458	46	113	217	2.51	28
		125	457	43	113	204	2.37	32
		150	458	41	110	186	2.16	38

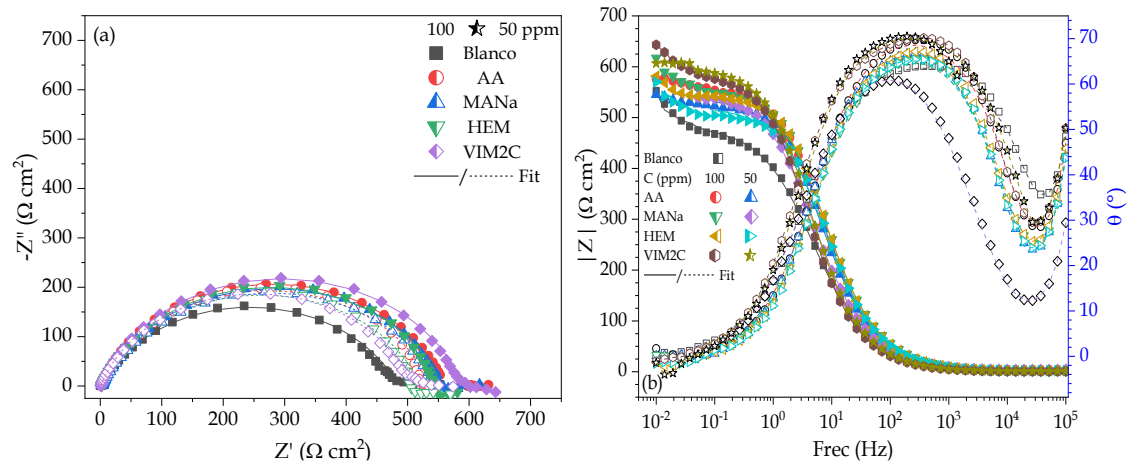
De manera similar al caso de los *PLI's*, la adición de [DDMS+I] y [Geminid] en ambos medios ácidos ocasiona un  $\Delta E_{corr} \neq 0$ , comprendido en valores de  $E_{corr}^0 \pm 85$  mV, sugiriendo que ambos *LI's* presentan comportamiento de IC del tipo mixto, retardando las reacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión [57, 58], mostrando una predominancia anódica debido al desplazamiento hacia potenciales positivos ( $E_{corr}^0 < E_{corr}^{Inh}$ ) [59]. Además, no muestra cambios significativos en los valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ .

Por otro lado, se observa una disminución de los valores de  $i_{corr}$  y  $V_{corr}$  que se atribuye al bloqueo de sitios activos de la superficie metálica producto de la adsorción del IC [60, 61].

### 3.3.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En la *Figura 14* se presentan (a) curvas de impedancia de Nyquist y (b) Diagrama de Bode obtenidas por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M en ausencia y presencia de los *PLI's*, respectivamente, donde se interpretan mediante la correlación matemática con determinados modelos llamados *Circuito Eléctrico Equivalente* (EEC), que están diseñados con diferentes componentes eléctricos conectados en serie o paralelo para reproducir los espectros EIS experimentales. Debido a los resultados obtenidos en RP y PDP ( $EI < 50\%$ ), los *PLI's* solo se evaluaron en dos concentraciones (50 y 100 ppm).

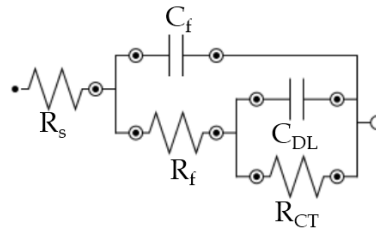
Las curvas de impedancia de Nyquist en la *Figura 14 (a)* presentan semicírculos incompletos, siendo atribuido a la rugosidad y heterogeneidad de la superficie, indicando que la presencia de *PLI's* no cambia el mecanismo de corrosión. Sin embargo, ocurre un leve incremento en el diámetro del semicírculo conforme la concentración de los *PLI's* incrementa (50  $\rightarrow$  100 ppm), sugiriendo que el proceso de corrosión fue controlado por la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfaz [62].



**Figura 14.-** (a) Curvas de Impedancia de Nyquist y (b) Diagrama de bode obtenidos del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.

Por otro lado, en los diagramas de Bode de la *Figura 14 (b)* se observa un moderado incremento de los valores de impedancia absoluta ( $|Z|$ ) en función del barrido de frecuencias en presencia de *PLI* en comparación con la solución de HCl 1.0 M [62]. También muestra la existencia de un único máximo en  $|Z|$ , lo que implica una única constante de tiempo de relajación [63].

Los parámetros de EIS se obtuvieron mediante la simulación de todos los espectros de impedancia a través del EEC apropiado. En la literatura se encontró diferentes modelos de EEC para HCl [64, 65], sin embargo, el que presentó el mayor ajuste para los datos experimentales de los espectros de impedancia se muestran en la *Figura 15*, también conocido como modelo de Randles, que describe el proceso de transferencia de carga a través de una única interfaz. Se compone de 3 elementos:  $R_S$  representa la resistencia a la solución,  $R_{CT}$  es la resistencia a la transferencia de carga en la superficie y  $C_{DL}$  es la capacitancia de la doble capa [66]. Adicionalmente, al modelo se agregaron una resistencia y capacitancia,  $R_f$  y  $C_f$  asociados a la formación de una película de productos de corrosión/*PLI* [63].



*Figura 15.- EEC Randles modificado y aplicado al acero API 5L X52 en HCl en ausencia y presencia de PLI's.*

Con la finalidad de validar la precisión del EEC al modelar el comportamiento de impedancia de los sistemas evaluados se superpusieron a los gráficos experimentales. A partir del EEC, se estima el valor de  $C_{DL}$  que sugiere el comportamiento pseudo-capacitivo de las especies químicas adsorbidas en la doble capa eléctrica que se encuentra expresado en la ecuación 11.

$$C_{DL} = (Y_0 \cdot R_p^{1-n})^{1/n} \quad (11)$$

donde  $Y_0$  es la admitancia,  $n$  es el exponente de  $C_{DL}$ ,  $j = (-1)^{1/2}$  es un número imaginario. En la literatura se reporta que  $C_{DL}$  es directamente proporcional a la constante dieléctrica local del sistema e inversamente proporcional al espesor de la doble capa [54].

En la *Tabla 7* se presentan los parámetros eléctricos obtenidos del modelo propuesto. Se observa que la adición de *PLI* a la solución incurre en un insignificante cambio de sus propiedades resistivas ( $\Delta R_S = \pm 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Adicionalmente, se sugiere que los *PLI's* pudieron interactuar con los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , formando una película de complejos de productos de corrosión/*PLI* que presenta un mínimo cambio ( $\Delta R_f = \pm 4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), que, a su vez, de acuerdo a la tendencia en los valores de  $C_f$ , promueven un leve incremento en la capacidad de adsorción y acumulación de especies en la película de complejos/solución [66], es decir, la disminución del espesor de la película de complejos, que puede ser atribuido al tamaño de los *PLI's* y/o la formación de películas

discontinuas y/o porosas formada de iones insolubles y/o productos de corrosión, resultando en una película muy fina y probablemente no conductora [63] debido a la solubilidad de los complejos y su rápida desorción.

**Tabla 7.-** Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de PLI.

	PLI-	AA		MANa		HEM		VIM2C	
Concentración (ppm)	Blanco	50	100	50	100	50	100	50	100
$R_S (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.08	1.40	1.26	3.30	1.85	1.90	1.70	0.75	1.17
$R_f (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2.17	2.74	2.32	6.96	3.35	3.54	3.25	1.62	1.95
$C_f (\mu\text{f}/\text{cm}^2)$	0.05	0.15	0.12	0.04	0.15	0.14	0.15	0.14	0.08
$R_{CT} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	475	544	559	542	568	509	573	540	559
$Y_0 \cdot 10^{-6} (\text{S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2)$	48	90	63	117	94	30	99	64	57
$n_0$	0.76	0.81	0.81	0.78	0.80	0.81	0.81	0.82	0.83
$C_{DL} (\mu\text{f}/\text{cm}^2)$	13	46	33	58	46	53	51	38	35
$\tau_{DL} (\text{ms})$	6.18	25.0	18.4	31.4	26.1	26.9	29.2	20.5	19.5
$R_P (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	478	548	563	553	573	515	578	543	562
$EI_{EIS} (\%)$	-	13	15	13	17	7	17	12	15

De todos los elementos resistivos, el  $R_{CT}$  es el que mayor contribución proporciona al valor del  $R_P$  debido a que es asociada a la cinética del proceso de corrosión. Este elemento presenta dependencia al incremento de la concentración del PLI, sugiriendo que el proceso de inhibición es controlado por un proceso de transferencia de carga [64]. Debido a que el valor de  $n_0 < 1$ , se sugiere el comportamiento pseudocapacitivo de las especies químicas adsorbidas en la doble capa eléctrica y se obtiene el valor de  $C_{DL}$  de acuerdo a la Ec. 11, donde se observa un incremento de dicho valor con la adición de los PLI's, sugiriendo que ocurre la disminución del espesor de la película de PLI debido a la deficiente adsorción que este presenta (heterogeneidad en la superficie metálica), permitiendo el ataque del medio a la superficie ( $C_{DL} \uparrow = \downarrow$  Espesor de la película) [66].

Por otro lado, el parámetro de impedancia ( $\tau_{DL}$ ) mide el tiempo requerido por la interfaz metal/solución para retornar a un estado de equilibrio obtenido a partir de la Ec. 12 y es reportado en la **Tabla 7**:

$$\tau_{DL} = C_{DL} \cdot R_{CT} \quad (12)$$

Se observa el incremento de los valores de  $\tau_{DL}$  en función de la concentración de IC, indicando que un mayor número de moléculas de LI adsorbidas en la superficie ralentiza el proceso de carga y descarga eléctrica, es decir, reduce la  $V_{corr}$  [67].

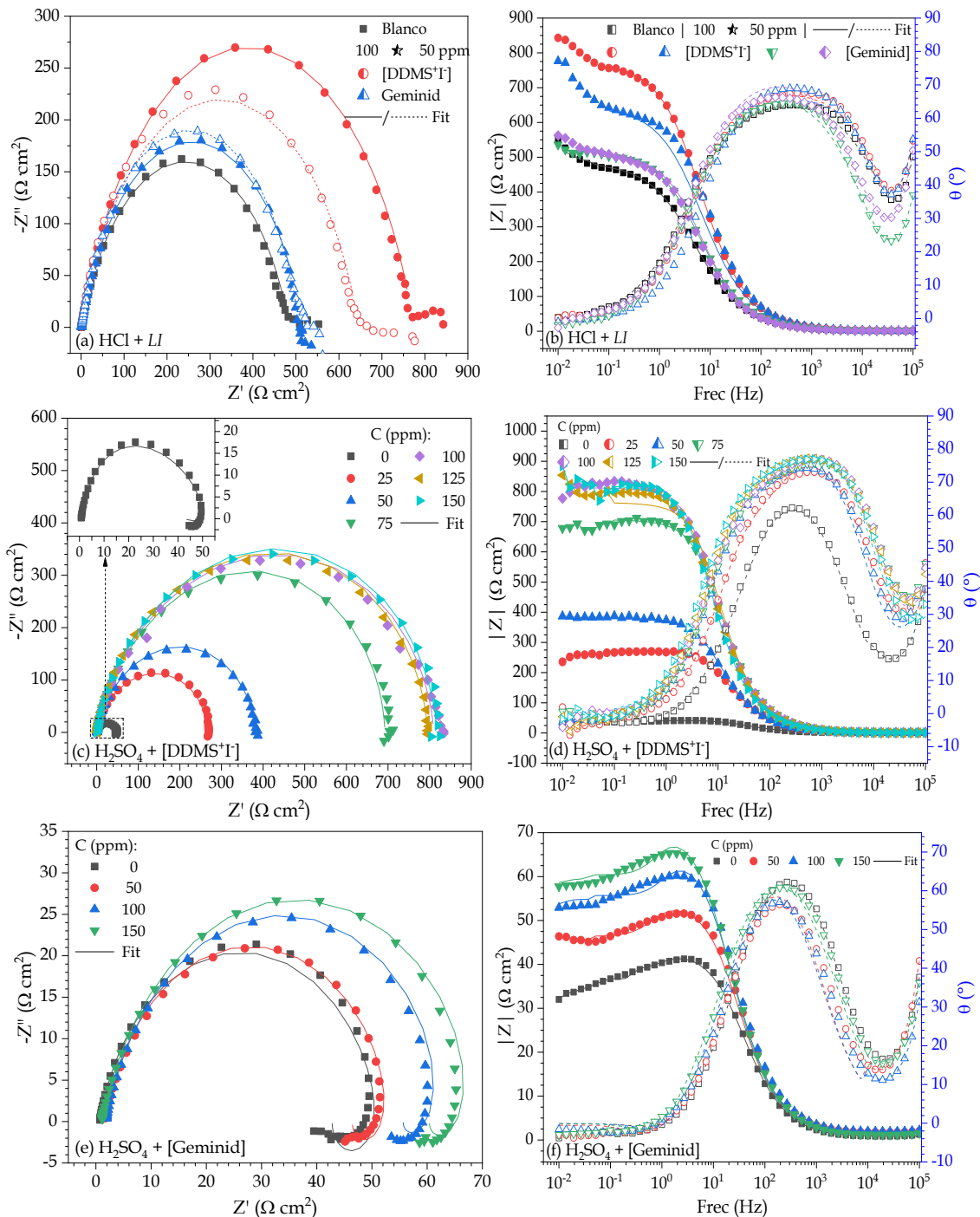
Finalmente, los valores de  $R_P$  se calcularon con la sumatoria de los elementos resistivos que componen el sistema ( $R_P = R_S + R_f + R_{CT}$ ), donde se observa un incremento dependiente de la concentración, es decir, mayor efecto inhibidor ( $EI_{EIS}$ ).

En la **Figura 16** se presentan las curvas de impedancia de Nyquist y Diagrama de Bode obtenidas por la técnica de EIS del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M en ausencia y presencia de [DDMS+I] y [Geminid], respectivamente, donde los símbolos representan los datos experimentales, mientras que la línea sólida y punteada el ajuste lineal mediante el EEC. Debido a los resultados obtenidos en RP y PDP ( $EI < 50\%$ ), los LI's se evaluaron solamente a dos concentraciones (100 y 50 ppm), con excepción de [DDMS+I] en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M que fue evaluado hasta 150 ppm para confirmar su efecto inhibidor. Por otro lado, en la **Figura 16 (a)** y **(b)** se presentan semicírculos incompletos de manera similar a las curvas de Nyquist de *PLI*, indicando que la presencia de LI's no cambia el mecanismo de corrosión siendo atribuido a la rugosidad y heterogeneidad de la superficie producto de la deficiente interacción metal-LI. Adicionalmente, en la **Figura 16 (b)** se observa un bucle inductivo en la región de baja frecuencia que puede atribuirse a la adsorción de iones y/o productos de corrosión insolubles de la solución, pero también puede indicar la existencia de reacciones intermedias relacionadas con la adsorción de iones agresivos, que producen inestabilidad de la superficie del electrodo [63]. Para ambos casos, ocurre un leve incremento en el diámetro del semicírculo conforme se incrementa la concentración de los LI's, siendo en el caso de [DDMS+I] donde se presenta un mayor desplazamiento, indicando que el proceso de corrosión para ambos IC's fue controlado por la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfaz [68].

En cambio, en la **Figura 16 (c)** se observa mayor desplazamiento de las curvas de Nyquist hacia valores de  $Z'$  y  $Z''$  mayores con el incremento de la concentración del [DDMS+I], así como un cambio en el comportamiento con la ausencia del bucle inductivo característico del acero API 5L X52 en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, indicando que la adición del LI disminuyó la capacitancia de la interfaz metal-solución y presentó un proceso de inhibición dominado por la resistencia a la transferencia de carga.

Por otro lado, los diagramas de Bode en la **Figura 16 (b)** y **(f)** presentan desplazamientos moderados de  $|Z|$  y  $\theta$ , los cuales conservan similitud entre sí, sugiriendo que se presenta un efecto inhibidor deficiente. Mientras que en la **Figura 16 (d)** se observa que ocurre un mayor desplazamiento en los valores de  $|Z|$  y  $\theta$ , modificando su comportamiento y validando lo reportado en las curvas de Nyquist. Además, los diagramas muestran un único máximo en  $|Z|$  a frecuencias medias, sugiriendo la existencia de una constante de tiempo de relajación (CPE) [63]. Asimismo, se reporta la aparición de otra CPE a altas frecuencias que también se observa al principio de las

curvas del Nyquist, relacionada con un proceso pseudocapacitivo por la acumulación de productos de corrosión/IC dado que aun en presencia de *LI*, los iones agresivos del medio se adsorbieron y ocasionaron daño en diferente grado según fue el caso.



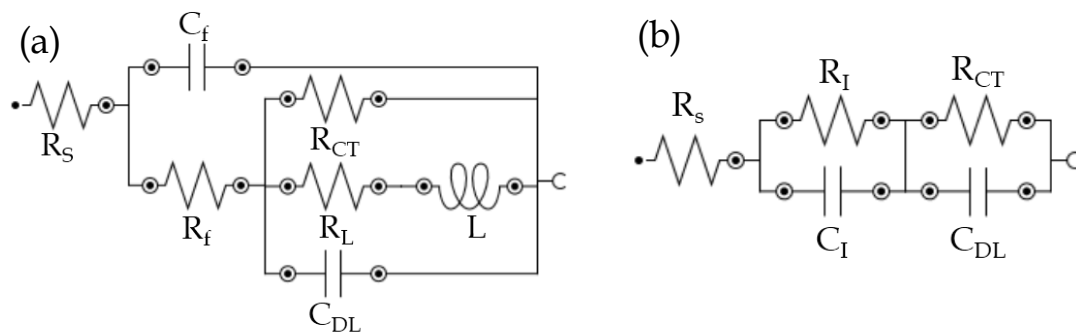
**Figura 16.-** Curvas de Nyquist y Diagramas de Bode del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M a diferentes concentraciones de [DDMS<sup>+</sup>I] y [Geminid].

En el caso de ambos *LI*'s en HCl [Figura 16 (a-b)], se utilizó el mismo EEC empleado para los *PLI*'s. Mientras que para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se emplearon los EEC mostrados en la Figura 17; en el caso de los blancos y a las diferentes concentraciones de [Geminid] se ocupó el mismo

circuito (a), mientras que [DDMS+I] presentó el mayor ajuste para los datos experimentales de los espectros de impedancia con el circuito (b) [69, 70].

Se conocen diferentes modelos de EEC para  $H_2SO_4$  en presencia de IC, sin embargo, no presentaban el ajuste para los diagramas de bodes a altas frecuencias, por lo que se utilizó el modelo mostrado en la *Figura 17 (b)* conocido como el modelo de la doble capa, que describe el fenómeno de superficies de electrodos cubiertas capa por capa que representan la interfaz electrodo/LI y LI/electrolito; cada interfaz implica un circuito en paralelo [ $R_x | C_x$ ]. A continuación, se describe la interpretación física de los elementos presentes en los EEC's [69, 71]:

- $R_s$  representa la resistencia a la solución.
- $R_{CT}$  es la resistencia a la transferencia de carga en la superficie, y depende de la transferencia de carga entre la región de conducción electrónica (metal) y la región de conducción iónica (solución).
- $C_{DL}$  es la capacitancia de la doble capa de un elemento de fase constante que sugiere la acumulación de carga en esa interfaz.
- $R_L$  es una resistencia inductiva y  $L$  es un inductor, ambos representan el proceso de relajación de intermediarios involucrados en reacciones de oxidación, produciendo especies adsorbidas como  $H_3O^+$  y  $SO_4^{2-}$ .
- $C_I$  es una capacitancia de contacto, relacionado con la acumulación de carga entre el metal y el IC.
- $R_I$  es la resistencia de contacto y depende del contacto eléctrico entre el metal y el LI, así como de la resistencia eléctrica del propio LI.
- $R_f$  y  $C_f$  asociados a la formación de una película de productos de corrosión/IC.



*Figura 17.- EEC del acero API 5L X52 en  $H_2SO_4$  1.0 M en (a) ausencia y presencia de [Geminid] y (b) [DDMS+I].*

De manera análoga a los resultados obtenidos de los *PLI's*, los parámetros de EIS se obtuvieron mediante el ajuste de datos experimentales a través de los EEC's descritos

anteriormente. En la **Tabla 8** se presentan los parámetros eléctricos obtenidos del modelo propuesto para HCl 1.0 M. Se observa pequeñas variaciones del valor de  $R_s$  ( $\Delta R_s \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), sugiriendo que no se presenta un efecto significativo en las propiedades de la solución con la adición de concentraciones bajas de *LI* (ppm). De manera similar, los valores de  $R_f$  y  $C_f$  no muestran efectos significativos en la interfaz película de complejos-solución con el incremento del *LI*.

**Tabla 8.-** Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de *LI*.

Concentración (ppm)	<i>LI</i>		[Geminid]		[DDMS+I]	
	Blanco	50	100	50	100	
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.08	1.64	0.98	1.10	1.22	
$R_f (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2.17	2.60	2.48	2.05	2.32	
$C_f (\mu\text{f}/\text{cm}^2)$	0.05	0.11	0.19	0.11	0.12	
$R_{CT} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	475	512	569	668	739	
$Y_0 \cdot 10^{-6} (\text{S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2)$	48	87	136	58	58	
$n_0$	0.76	0.80	0.81	0.79	0.78	
$C_{DL} (\mu\text{f}/\text{cm}^2)$	13	46	76	29	28	
$\tau_{DL} (\text{ms})$	6.18	23.55	43.24	19.37	20.69	
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	479	516	572	671	742	
$EI_{EIS} (\%)$	-	7	16	29	36	

Por otro lado, el elemento resistivo con mayor contribución del circuito analizado fue  $R_{CT}$ , cuyos valores confirman lo observado en las curvas de Nyquist, reportando un incremento dependiente de la concentración del *LI*, principalmente para el [DDMS+I], sugiriendo que el proceso de corrosión fue controlado por la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfaz, es decir, el bloqueo de los sitios activos de reacción disponibles en el metal [68]. También se observa la disminución del espesor de la película de complejos en la superficie debido al incremento de los valores de  $C_{DL}$  en presencia de los *LI*'s, siendo este comportamiento en el orden [Geminid] > [DDMS+I] surgiendo la formación de una película discontinua, porosa e ineficiente en la superficie. Adicionalmente, el incremento de la  $\tau_{DL}$  en función de la concentración de *IC* indica la ralentización del proceso de carga y descarga eléctrica sobre la interfaz metal/solución. Para los valores de  $R_p$  en HCl, se observó que [DDMS+I] presentó mayores valores comparado con [Geminid] y, por lo tanto, mayor  $EI_{EIS}$ . Sin embargo, los aniones [I<sup>-</sup>] e Imidazolato [Im<sup>-</sup>] no resultaron ser competencia con el Cl<sup>-</sup>, indicando que estos *LI*'s no resultan ser eficientes ( $EI_{EIS} < 40\%$ ) en este medio.

En la **Tabla 9** se presentan los parámetros EIS obtenidos de los circuitos propuestos para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M. Se observa que  $R_s$  presenta un cambio mínimo, en orden [Geminid] >

[DDMS+I] > Blanco, sugiriendo que se presenta un insignificante efecto en las propiedades de la solución con la adición de *LI*.

**Tabla 9.-** Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L X52 en  $H_2SO_4$  1.0 M a diferentes concentraciones de [DDMS+I].

Concentración (ppm)	Blanco	[Geminid]			[DDMS+I]					
		50	100	150	25	50	75	100	125	150
$R_S (\Omega \cdot cm^2)$	0.68	1.82	1.56	1.45	1.00	1.17	1.13	1.27	1.26	1.16
$R_f (\Omega \cdot cm^2)$	1.47	4.76	3.38	3.09	-	-	-	-	-	-
$C_f (\mu f/cm^2)$	0.09	0.11	0.16	0.16	-	-	-	-	-	-
$R_{CT} (\Omega \cdot cm^2)$	48	51	64	88	278	354	621	842	735	759
$R_L (\Omega \cdot cm^2)$	277	260	349	430	-	-	-	-	-	-
$L (H \cdot cm^2)$	30	29	32	77	-	-	-	-	-	-
$Y_0 \cdot 10^{-6} (S \cdot s^n/cm^2)$	281	304	259	289	71	80	50	39	46	63
$n_0$	0.86	0.83	0.84	0.81	0.88	0.88	0.89	0.89	0.89	0.89
$C_{DL} (\mu f/cm^2)$	140	129	119	122	41	50	32	26	30	42
$\tau_{DL} (ms)$	6.72	6.58	7.62	10.73	11.52	17.70	19.79	21.56	21.95	31.94
$R_I (\Omega \cdot cm^2)$	-	-	-	-	1.73	1.91	1.88	1.98	1.98	1.87
$C_I (\mu f/cm^2)$	-	-	-	-	0.31	0.25	0.26	0.21	0.18	0.14
$R_P (\Omega \cdot cm^2)$	43	49	59	77	281	357	624	845	738	762
$EI_{EIS} (\%)$	-	12	27	44	85	88	93	95	94	94

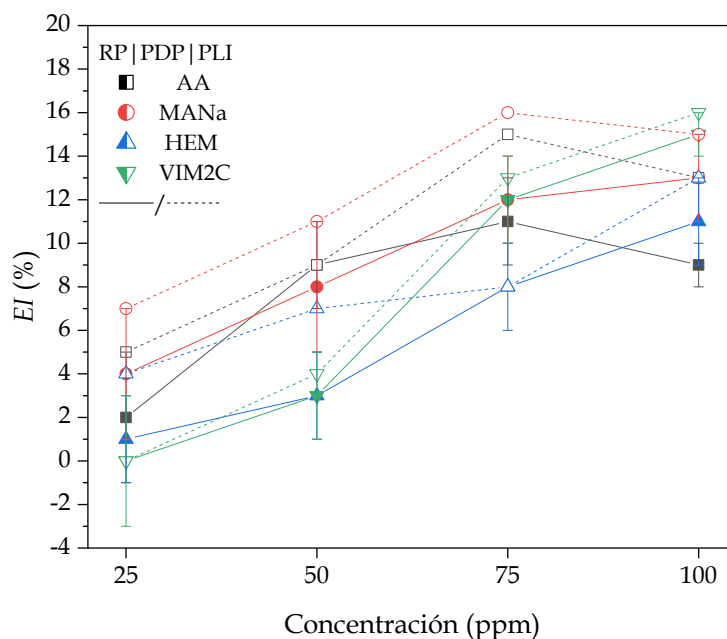
Mientras que los valores de  $R_{CT}$  presentan un incremento despreciable en el caso de [Geminid] ( $\Delta R_{CTmax} = 40 \Omega \cdot cm^2$ ), para [DDMS+I] resultan una orden de magnitud más alta y con dependencia de la concentración del *LI*, sugiriendo que el proceso de corrosión fue controlado por la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfaz mediante la adsorción del *LI*. Los valores de  $R_P$  se calcularon mediante la suma de los elementos resistivos correspondientes a cada modelo. También se observa que  $R_L$  y  $L$  tienden a incrementarse gradualmente con la concentración de [Geminid], y se vincula con el proceso de relajación de intermediarios involucrados en reacciones de oxidación y en la producción de especies adsorbidas como  $H^+$  y  $SO_4^{2-}$ . Caso contrario, los valores de  $C_{DL}$  se redujeron, principalmente para el [DDMS+I], sugiriendo que ocurre una modificación en la interfaz metal-solución debido al aumento del espesor de la doble capa eléctrica, es decir, el desarrollo de una película de *LI* más gruesa donde la carga se acumula en recubrimientos más voluminosos atribuido a la difusión homogénea del electrolito que ocasiona sitios de reacción uniformemente distribuidos en la interfaz, característico de un proceso de corrosión uniforme [66, 69]. Por otro lado,  $\tau_{DL}$  presentó el mismo comportamiento obtenido para los  $IC$ 's anteriores, donde se observa su incremento en función de la concentración, es decir, la disminución en la velocidad del proceso de carga y descarga eléctrica debido al mayor número de moléculas de *IC* adsorbidos sobre la superficie.

En el caso del [DDMS+I], los valores de  $R_i$  presentan pequeños cambios que se pueden relacionar a la resistencia eléctrica del propio  $LI$ . Por su parte, los valores de  $C_i$  para todos los sistemas presentan variaciones despreciables, sugiriendo una insignificante contribución a los procesos de inhibición.

### 3.4.- Eficiencia de Inhibición

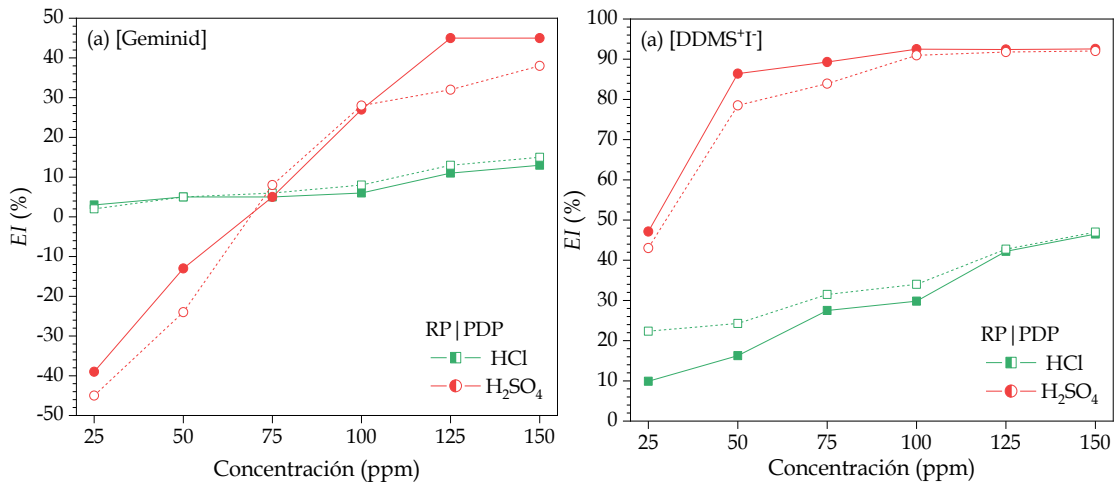
En la *Figura 18* se muestran las  $EI$ 's obtenidas a diferentes concentraciones de los  $PLI$  mediante las técnicas de RP y PDP. Como se observa, la  $EI$  mostró una dependencia proporcional a la concentración presente el  $IC$  tanto en las técnicas de RP, PDP y EIS. Mientras que las bajas concentraciones no mostraron  $EI$ 's mayores al 10%, y al incrementar las concentraciones a 50, 75 y 100 ppm no se observó una notable mejoría de las  $EI$ 's, donde el máximo encontrado fue de 17%. La  $EI_{EIS}$  obtenidas fueron similares a la reportadas por RP y PDP y no se incluyen en el gráfico. Además, presentan el orden de  $PLI-MANa > AA > HEM > VIM2C$ .

De acuerdo a la literatura, en el caso de los  $PLI-AA/MANa/HEM$ , la contribución de los grupos poli(vinil-Caprolactama) [90/100] y poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio) [5/100] pueden presentar efectos de impedimento estérico que influyen de manera negativa en el acomodo y distribución, así como durante el proceso de adsorción de los  $PLI$ 's en la superficie del acero [72]. Por su parte, el cambio del tercer sustituyente que representa una contribución de los monómeros [5/100] no muestra un efecto significativo sobre la  $EI$  aun a concentraciones de hasta 100 ppm del  $PLI$ .



*Figura 18.- Eficiencia de Inhibición obtenida mediante la técnica de RP y PDP a diferentes concentraciones de  $PLI$ 's para el acero API 5L X52 en HCl 1.0 M.*

Por otro lado, se esperaba que el PLI-VIM2C al contener grupos imidazolio en su estructura polimérica presentara mejores  $EI$ 's que los PLI-AA/MANa/HEM en medio de HCl, sin embargo, este comportamiento se atribuye a la presencia de grupos [Im-], que al igual que los otros heterociclos, presentan procesos de impedimentos estéricos que repercuten negativamente en la  $EI$  de los IC's [73, 74]. Además, los valores de  $EI_{RP-PDP}$  son inferiores al 20%, lo cual sugiere que estos PLI's no resultan ser IC's eficientes ( $EI > 90\%$ ).



**Figura 19.-** Eficiencia de Inhibición obtenidas mediante las técnicas de RP y PDP a diferentes concentraciones de LI's.

En la **Figura 19** se muestran las  $EI_{RP-PDP}$  obtenidas mediante las técnicas de RP y PDP para el acero API 5L X52 en medio HCl 1.0 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M. Para el [DDMS+I], las  $V_{corr}$  en ausencia y presencia de IC presentaron más daño en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que en HCl, que se encuentra relacionado con el tipo de iones disueltos en el medio, donde en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se presenta una mayor cantidad de Hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) que disuelven la película de óxidos formada en la interface metálica, y por lo tanto, la disponibilidad del oxígeno en la superficie del metal incrementa, favoreciendo la despolarización del oxígeno y consecuentemente se genera una mayor disolución del metal por la penetración de especies agresivas en el sustrato metálico [10, 75].

Como se observa, tanto [DDMS+I] como [Geminid] presentaron las mayores  $EI$ 's en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M, vinculado a la preferencia y competición de las especies químicas en los procesos de adsorción que ocurren en la superficie, donde, de acuerdo a los resultados obtenidos del  $\Delta E_{corr}$  en PDP, ambos LI's presentan un comportamiento anódico, es decir, [I-] e [Im-] compiten contra los iones  $SO_4^{2-}$ , siendo el [DDMS+I] con mayor preferencia comparado con [Geminid]. Por otro lado, las  $EI_{EIS}$  se encuentran favorecidas para el [DDMS+I] en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mientras que el [Geminid] presenta menores  $EI_{EIS}$ ,

sugiriendo que este último comportamiento representa una superficie de electrodo con una película permeable y deficiente, donde el movimiento electrostático, efectos de difusión y/o concentración afectan la interfaz electrodo/LI, incrementando el movimiento de  $e$  cerca de la superficie del electrodo y obteniendo valores de  $R_{CT}$  menores [71].

### 3.5.- Pruebas con Electrodo de Disco Rotatorio

El proceso de corrosión de una superficie metálica es influenciado por la dinámica de la solución que interactúa con el metal dentro de una pequeña capa límite de la interfaz metal/solución. Se realizaron las pruebas de RP, PDP y EIS con un RDE de acero API 5L X52 en  $H_2SO_4$  1.0 M a la concentración de 150 ppm del [DDMS+I] con la finalidad de observar su comportamiento como IC bajo condiciones hidrodinámicas.

En la **Tabla 10** se observan los valores de velocidad angular ( $\omega$ ), velocidad periférica ( $\bar{v}$ ) y rotación para el cálculo de WSS ( $\tau_{RDE}$ ) en diferentes  $N_{RE}$  a partir de la Ecuación 2. Como se observa, el incremento de la velocidad de flujo adimensional ( $N_{RE}$ ) derivado del cambio de régimen implica un mayor daño superficial, y de acuerdo a la literatura, repercute en los procesos de adsorción de IC's debido a que la hidrodinámica del sistema produce mayor velocidad de desorción, tanto de compuestos solubles como insolubles, es decir, la inestabilidad de la superficie [36].

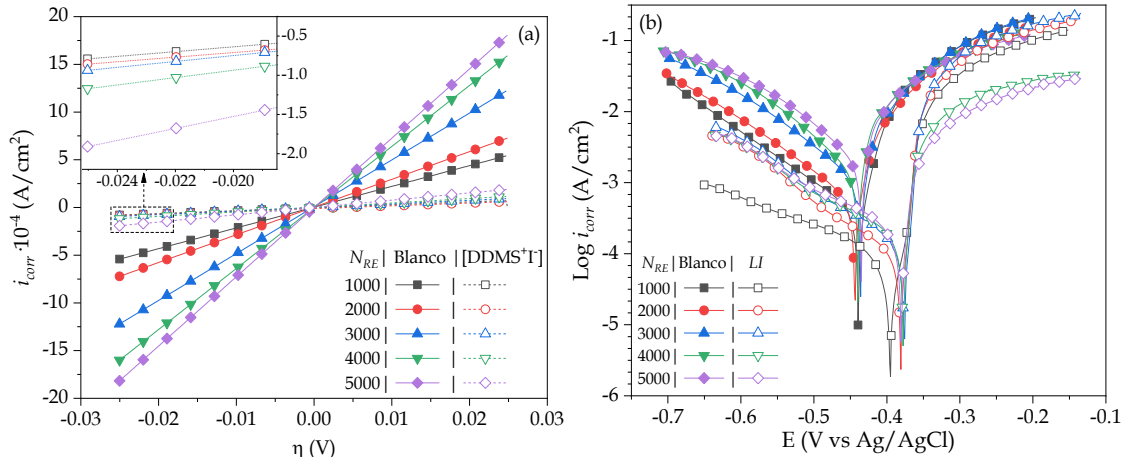
**Tabla 10.-** Cálculos de WSS a los diferentes  $N_{RE}$  evaluados.

Régimen	$N_{RE}$	Vel. angular, $\omega$ (rad/s)	Vel. periférica, $\bar{v}$ (m/s)	Rotación (RPM)	$\tau_{RDE}$ (Pa)
Laminar	1000	35.9	0.1796	343	0.3202
	2000	71.84	0.3592	686	1.0404
Transitorio	3000	107.76	0.5388	1029	2.0729
Turbulento	4000	143.68	0.7184	1372	3.3805
	5000	179.6	0.8980	1715	4.9400

#### 3.5.1.- Resistencia a la Polarización y Polarización Potenciodinámica

A continuación, se presentan las gráficas de Resistencia a la Polarización (RP) y Polarización Potenciodinámica del acero API 5L X52 en  $H_2SO_4$  1.0 M con 150 ppm de [DDMS+I] y a diferentes  $N_{RE}$ . En la **Figura 20 (a)**, las curvas en presencia del LI presentan menor valor de pendiente con respecto al blanco a los diferentes  $N_{RE}$ , respectivamente, conllevando a un incremento en el valor de  $R_p$  y, por lo tanto, un proceso de inhibición por la adsorción del LI. Por otro lado, en la **Figura 20 (b)**, las curvas de Tafel en presencia del LI presentan una disminución del valor de  $\text{Log}(i_{corr})$  con respecto al blanco a los diferentes  $N_{RE}$ , respectivamente, sugiriendo un proceso de inhibición de la corrosión que

se atribuye al bloqueo de sitios activos de la superficie metálica producto de la adsorción del IC [60, 61]. Ambas técnicas presentaron la disminución del efecto inhibitor del [DDMS+I] conforme se incrementa el  $N_{RE}$ , siendo más notorio a partir del 3000. Adicionalmente, se observa que en condiciones de flujo se incrementan los valores de  $i_{corr}$ , siendo mayor valor para las condiciones de flujo transitorio y turbulento en comparación con el flujo laminar. Este comportamiento se observa incluso en presencia del [DDMS+I].



**Figura 20.-** a) Resistencia a la polarización y b) Polarización Potenciodinámica del acero API 5L X52 con 150 ppm de [DDMS+I] en  $H_2SO_4$  1.0 M a diferentes  $N_{RE}$ .

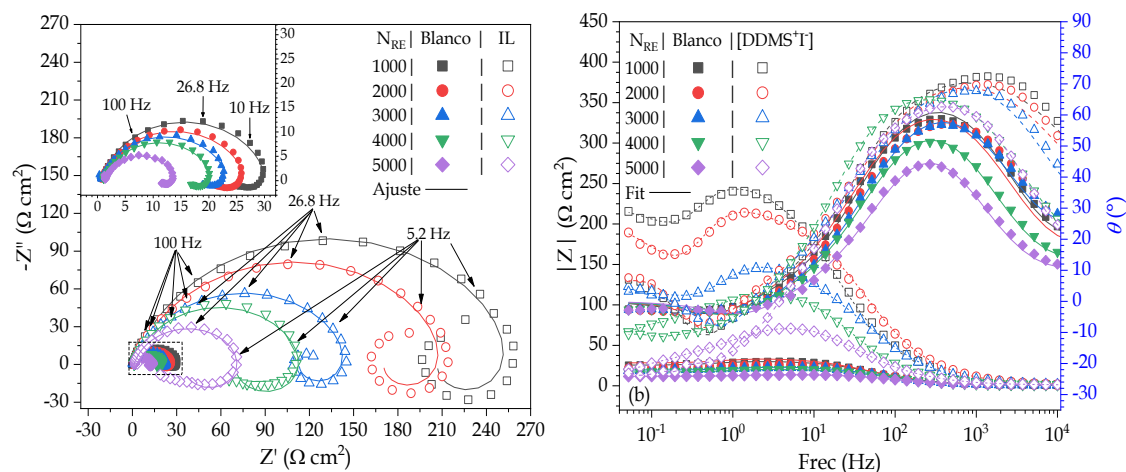
En la **Tabla 11** se muestran las  $EI_{RP}$  y  $EI_{PDP}$  obtenidas para el acero API 5L x52 en  $H_2SO_4$  1.0 M a diferentes  $N_{RE}$ . Como se observa, los valores de  $R_p$  disminuyen en función del  $N_{RE}$  tanto para los blancos y en presencia del LI, sin embargo, los valores de  $EI$  para ambas técnicas se mantienen entre 86 y 67% aproximadamente, siendo atribuido a la resistencia al  $\tau_{RDE}$  que presentan los productos complejos formados por las interacciones metal/LI/medio que se mantienen adsorbidos aún en condiciones de flujo turbulento.

**Tabla 11.-** Datos electroquímicos obtenidos mediante las técnicas de RP y PDP para el acero API 5L X52 con 150 ppm de [DDMS+I] a diferentes  $N_{RE}$ .

	$N_{RE}$	$-E_{corr}$ (mV)	RP		PDP			
			$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$EI_{RP}$ (%)	$\beta_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)	$EI_{PDP}$ (%)
Blanco	1000	437 ± 0	44 ± 1	-	164 ± 31	156 ± 3	6.248 ± 0.122	-
	2000	444 ± 0	38 ± 2	-	141 ± 12	174 ± 19	6.977 ± 0.155	-
	3000	436 ± 0	23 ± 1	-	126 ± 10	322 ± 4	12.942 ± 0.146	-
	4000	439 ± 0	16 ± 1	-	108 ± 3	334 ± 18	14.351 ± 0.103	-
	5000	439 ± 0	16 ± 0	-	121 ± 13	482 ± 11	19.387 ± 0.433	-
[DDMS+I]	1000	394 ± 1	317 ± 0	86 ± 0	207 ± 15	24 ± 0	0.983 ± 0.001	84 ± 0
	2000	381 ± 1	278 ± 1	86 ± 0	172 ± 21	26 ± 1	1.054 ± 0.007	85 ± 2
	3000	376 ± 0	151 ± 1	84 ± 1	176 ± 4	51 ± 1	2.044 ± 0.003	84 ± 1
	4000	380 ± 4	87 ± 2	81 ± 1	224 ± 1	75 ± 1	2.994 ± 0.010	77 ± 1
	5000	388 ± 3	48 ± 1	67 ± 1	216 ± 14	117 ± 9	4.700 ± 0.139	75 ± 2

### 3.5.2.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En la **Figura 21** se presentan las curvas de impedancia de Nyquist y Diagrama de Bode obtenidas por la técnica de EIS para el acero API 5L x52 en  $H_2SO_4$  1.0 M en ausencia y presencia de 150 ppm [DDMS+I]. En la **Figura 21 (a)**, los espectros de Nyquist en ausencia y presencia de *LI* presentan semicírculos deprimidos en la región de frecuencia media atribuido a la rugosidad y heterogeneidad de la superficie. Por otro lado, un bucle inductivo en la región de baja frecuencia asociado a la adsorción de agua, iones agresivos [ $H_3O^+$  y  $SO_4^{2-}$ ] y/o *LI*, y sus reacciones intermedias que producen inestabilidad en la superficie, es decir, la disminución de la cobertura superficial [63, 76]. También se observa el decremento del diámetro del semicírculo conforme se incrementa el  $N_{RE}$ , indicando que el proceso de corrosión fue controlado por la resistencia a la transferencia [68]. Adicionalmente, en presencia de *LI* ocurre la disminución del bucle inductivo conforme incrementa el  $N_{RE}$  por la formación de microvórtices como consecuencia del efecto hidrodinámico que repercute en los procesos de adsorción y desorción de especies en la superficie [22].



**Figura 21.-** (a) Curvas de Nyquist y (b) Diagramas de Bode del acero API 5L x52 con 150 ppm de [DDMS+I] a diferentes  $N_{RE}$ .

Por otro lado, en la **Figura 21 (b)** se observa el decremento de los valores de  $|Z|$  en función del  $N_{RE}$  tanto para blancos como para *LI*, validando lo reportado en las curvas de Nyquist. Sin embargo, los valores de  $|Z|$  en presencia de *LI* son notoriamente mayores que los reportados al blanco respectivo, sugiriendo el proceso de inhibición de corrosión. Además, los diagramas en ausencia y presencia de *LI* muestran un único máximo de  $\theta$ , implicando la existencia de una CPE a frecuencias medias [63]. En el caso de los blancos a los diferentes  $N_{RE}$ , se observa la aparición de otro CPE al principio de las curvas del Nyquist y a altas frecuencias del diagrama de Bode, asociada con un

proceso pseudocapacitivo por la acumulación de productos de corrosión, sugiriendo la adsorción de los iones agresivos del medio y el incremento del daño por efecto del flujo de fluidos.

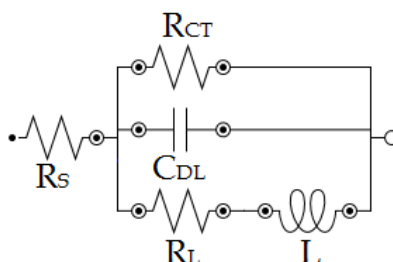


Figura 22.- EEC del [DDMS<sup>+</sup>I] en condiciones hidrodinámicas.

En ausencia de *LI* se utilizó el mismo EEC para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la Figura 17 (a). Mientras que en presencia de [DDMS<sup>+</sup>I] se empleó el EEC mostrado en la Figura 22 [77]. Este modelo fue aplicado debido a que describe la remoción mecánica parcial de la película de *IC* y productos de corrosión con la pérdida de los elementos [*R<sub>f</sub>* | *C<sub>f</sub>*], donde ocurre el anclaje de las especies del *LI* y el incremento de la velocidad de desorción de los complejos formados por las interacciones metal/*LI*/medio, disminuyendo la superficie protegida y promoviendo la disolución de los productos de corrosión solubles (FeSO<sub>4</sub>) con la formación de una película mixta y presencia de canales como consecuencia de los microvórtices de fluido que inciden en el electrodo conforme se incrementa el *N<sub>RE</sub>*.

Tabla 12.- Parámetros EIS obtenidos del acero API 5L x52 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M con 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I] a diferentes *N<sub>RE</sub>*

Régimen	Laminar				Transición		Turbulento			
	1000		2000		3000		4000		5000	
<i>N<sub>RE</sub></i>	0	150	0	150	0	150	0	150	0	150
Concentración (ppm)	0	150	0	150	0	150	0	150	0	150
<i>R<sub>S</sub></i> (Ω · cm <sup>2</sup> )	1.15	0.55	1.11	0.91	1.56	0.78	2.09	1.59	1.75	1.03
<i>R<sub>F</sub></i> (Ω · cm <sup>2</sup> )	1.91	-	1.87		2.28		3.15		3.93	
<i>C<sub>F</sub></i> (μf/cm <sup>2</sup> )	0.38	-	0.42		0.37		0.15		0.15	
<i>R<sub>CT</sub></i> (Ω · cm <sup>2</sup> )	29	261	27	226	22	170	23	175	17	101
<i>R<sub>L</sub></i> (Ω · cm <sup>2</sup> )	131	988	109	962	91	587	90	294	74	123
<i>L</i> (H · cm <sup>2</sup> )	41	266	28	230	16	125	16	58	11	40
<i>Y<sub>DL</sub></i> 10 <sup>-6</sup> (S · s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> )	296	55	351	74	378	89	392	137	406	159
<i>N<sub>DL</sub></i>	0.86	0.83	0.83	0.81	0.84	0.82	0.83	0.82	0.85	0.83
<i>C<sub>DL</sub></i> (μf/cm <sup>2</sup> )	136	24	138	28	151	35	152	59	166	68
<i>τ<sub>DL</sub></i> (ms)	3.92	6.15	3.68	6.23	3.32	5.95	3.45	10.3	2.88	6.91
<i>R<sub>P</sub></i> (Ω · cm <sup>2</sup> )	27	207	24	184	22	133	23	111	20	57
<i>EI<sub>EIS</sub></i> (%)	-	87	-	87	-	84	-	79	-	65

De manera análoga a los resultados obtenidos en estado estacionario, en la *Tabla 12* se presentan los parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales a través de los EEC's mencionados anteriormente.

En ausencia y presencia de [DDMS+I], se observa que los valores de  $R_s$  presentaron pequeños cambios ( $\Delta R_s \leq 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), sin embargo, no representa un efecto significativo en las propiedades de la solución aún en condiciones de flujo. Se observa que los valores de  $R_f$  presentan un ligero incremento, caso contrario,  $C_f$  presentó disminución, sugiriendo el incremento del espesor de la película como consecuencia del incremento de la velocidad de formación de productos de corrosión por efectos hidrodinámicos.

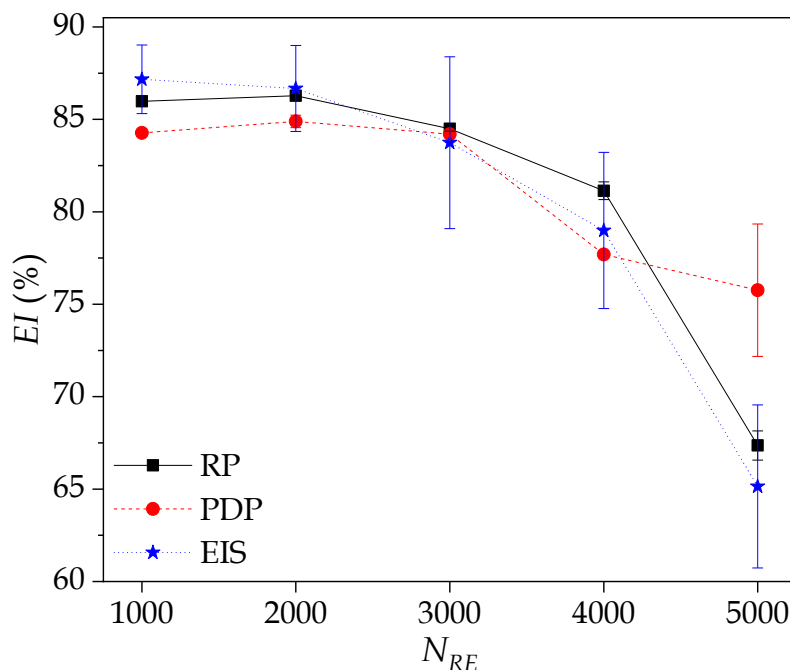
Por otro lado, los valores de  $R_{CT}$  presentan decremento conforme se incrementa el  $N_{RE}$  como sugiere la disminución del diámetro de los espectros de Nyquist. En cambio, los valores de  $R_{CT}$  se incrementan en presencia de  $LI$ , indicando que esta resistencia es el parámetro dominante en el proceso de inhibición de la corrosión del [DDMS+I] [68].

Asimismo, se observa que los valores de  $R_L$  y  $L$  tienden a decrementarse, principalmente al cambiar a régimen transitorio y turbulento, sugiriendo el incremento de la velocidad de desorción de los productos intermedios involucrados en reacciones de oxidación/reducción y en la producción de especies adsorbidas, comportamiento asociado al bucle inductivo en las bajas frecuencias de los gráficos de Nyquist, donde ocurre un "aplanamiento" conforme se incrementa  $N_{RE}$ .

Y como era de esperarse, con el incremento del  $N_{RE}$  se observa un incremento gradual de los valores de  $C_{DL}$ , sugiriendo la modificación en la interfaz metal - solución debido a la reducción del espesor de la doble capa [66, 69], es decir, la formación de una película más delgada de  $IC$  (comparado con estado estacionario) atribuido a los procesos difusivos del electrolito en la interfaz como consecuencia del daño superficial por efectos de remoción hidrodinámica parcial de la película, conllevando a la disminución de los valores de  $R_p$  y repercutiendo negativamente en la  $EI_{EIS}$ , propiciando una variación de hasta 22% con el cambio del régimen. Los valores de  $R_p$  se calcularon mediante la suma de los elementos resistivos correspondientes a cada modelo. Por otra parte, el estado dinámico del proceso provoca la disminución de  $\tau_{DL}$ , es decir, la aceleración de la transferencia de electrones, confirmando el incremento del daño superficial.

### 3.5.3.- Eficiencia de Inhibición

En la **Figura 23** se presentan los valores de *EI* obtenidas para el acero API x52 en presencia de 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] y condiciones de flujo mediante las técnicas electroquímicas anteriormente analizadas.

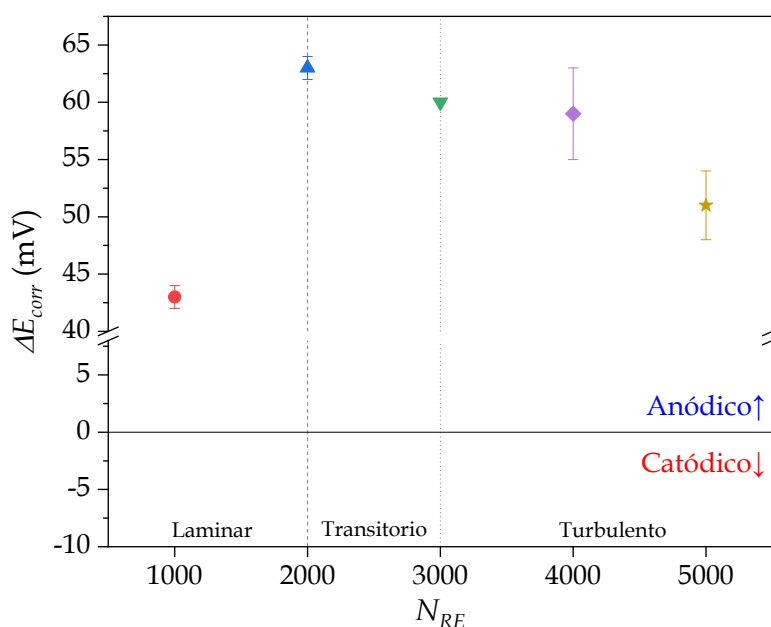


**Figura 23.-** *EI* de 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] obtenidas mediante las técnicas de RP, PDP y EIS para el acero API 5L X52 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M a diferentes  $N_{RE}$ .

Se observa que en régimen laminar el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] presentó una alta resistencia al  $\tau_{RDE}$ , mostrando  $\Delta EI \sim 8\%$  con respecto al estado estacionario. Mientras que en régimen transitorio empieza a decaer el efecto inhibitor ( $\Delta EI \sim 12\%$ ) por la aparición de los primeros microvórtices en la superficie que promueven una mayor velocidad de desorción por efectos mecánicos. Consiguientemente, al llegar a régimen turbulento se intensifica la formación de microvórtices en la superficie ( $\uparrow \tau_{RDE}$ ) y periferia del RDE llevando la *EI* hasta valores cercanos al 65% por el efecto de remoción hidrodinámico que producen los microvórtices en la superficie y la formación de una película inhibitor discontinua, la desorción de complejos metal/LI/medio y la adsorción de iones agresivos en los sitios activos disponibles. Adicionalmente a la resistencia al  $\tau_{RDE}$  en régimen laminar, se sugiere que ocurrió un efecto sinérgico debido a la mayor disponibilidad de moléculas hacia la superficie del RDE que mantienen la formación y adsorción de complejos [78, 79] compensando parte del proceso de desorción a bajos  $N_{RE}$ , sin embargo, este efecto no fue tan notorio a partir de  $N_{RE} \geq 3000$ .

### 3.5.4.- $\Delta E_{corr}$ en condiciones de flujo

A partir de las pruebas electroquímicas realizadas a diferentes  $N_{RE}$  utilizando 150 ppm de [DDMS+I] para el acero API 5L x52 en  $H_2SO_4$  1.0 M se obtuvieron los siguientes  $\Delta E_{corr}$ . En la **Figura 24**, se observa que la presencia de 150 ppm de [DDMS+I] origina un cambio en el valor del  $E_{corr}$  del acero, comprendidos en un valor de  $\Delta E_{corr} \pm 85$  mV, sugiriendo que presenta comportamiento de IC del tipo mixto con predominancia anódica ( $0 < \Delta E_{corr} < 85$  mV), retardando tanto las reacciones anódicas como catódicas del proceso de corrosión [57-59], mostrando este comportamiento independientemente del  $N_{RE}$  aplicado.



**Figura 24.-** Desplazamientos de  $E_{corr}$  del acero API 5L x52 en presencia de 150 ppm de [DDMS+I] en  $H_2SO_4$  1.0 M y diferentes  $N_{RE}$ .

De acuerdo al comportamiento sugerido por medio del  $\Delta E_{corr}$ , el [DDMS+I] presenta la adsorción preferencial en los sitios anódicos del hierro por parte del [I<sup>-</sup>] y la atracción del [DDMS<sup>+</sup>] con sus cadenas alquílicas hidrofóbicas, ocupando mayor área superficial y repeliendo a las moléculas de agua e iones agresivos del medio. Este comportamiento permaneció presente aun en condiciones hidrodinámicas, disminuyendo ligeramente conforme se incrementaba el  $N_{RE}$ .

### 3.6.- Isotermas de adsorción

La inhibición de un  $PLI/LI$  es influido por un proceso de adsorción en la superficie metálica, donde intervienen algunos factores como la naturaleza agresiva del medio, estructura química y carga del IC, distribución de cargas y la naturaleza del metal.

Una forma de interpretar los procesos de adsorción que se desarrollan en una interfaz sólido-líquido es mediante los modelos de isotermas de adsorción debido a que permiten

obtener información del equilibrio de adsorción y sugerir si el mecanismo de adsorción es llevado a cabo a través de procesos de adsorción física, química o combinación de estas. En general, los modelos de isoterma de adsorción describen el fenómeno que gobierna la retención o movilidad de sustancias de un medio acuoso a una interfaz sólido a una temperatura constante.

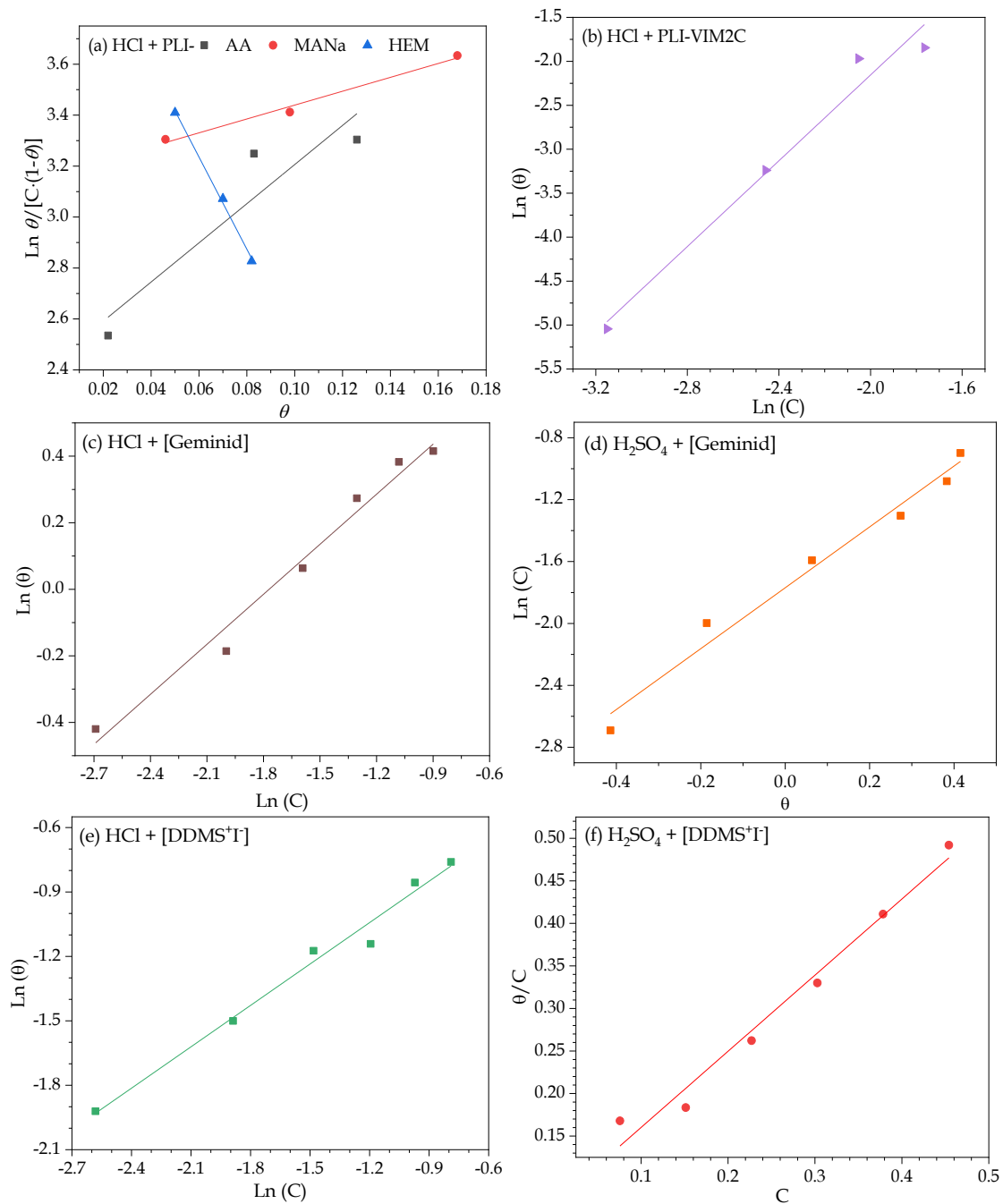
En la **Tabla 13** se muestran los modelos de isotermas aplicados y su forma linealizada, donde la correlación matemática se suele representar gráficamente en la forma linealizada de la ecuación correspondiente a cada modelo [80-83]. Para estos modelos,  $\theta$  es la fracción cubierta de la superficie por parte del IC ( $=EI/100$ ),  $C$  es la concentración del IC en mM y  $K_{ads}$  es la constante de adsorción.

**Tabla 13.- Modelos de isotermas de adsorción.**

Modelo	Linealizada ( $y= mx + b$ )
Langmuir	$\frac{\theta}{C} = \frac{1}{K_{ads}} + C$
Freundlich	$Ln(\theta) = Ln(K_{ads}) + Ln(C)$
Temkin	$Ln(C) = Ln(K_{ads}) + \theta$
Frumkin	$Ln\left(\frac{\theta}{C(1-\theta)}\right) = Ln(K_{ads}) + \theta$
Flory-Huggins	$Ln\left(\frac{C}{\theta}\right) = Ln(K_{ads}) + Ln(1-\theta)$
El-Awady	$Ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = Ln(K_{ads}) + Ln(C)$
Adejo Ekwenchi	$Ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) = Ln(K_{ads}) + Ln(C)$

Se realizó el ajuste lineal a los modelos de isotermas mostrados en la **Tabla 13** tanto de los *PLI's* como los *LI's*, seleccionando las que presentaron el mayor ajuste como se observa en la **Figura 25**.

En el caso de los *PLI-AA/MANa/HEM* se presentó el mayor ajuste en la isoterma de Frumkin, mientras que el *PLI-VIM2C* fue Freundlich. Por otro lado, en el caso de los *LI's*, [Geminid] presentó mayor ajuste a las isotermas de Freundlich y Temkin para HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Mientras que el [DDMS<sup>+</sup>I] presentó mejor ajuste a las isotermas de Freundlich y Langmuir en el caso de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente [Ver *anexo A1*].



**Figura 25.-** Ajuste lineal a las isothermas de (a) Frumkin, (b-c-e) Freundlich, (d) Temkin, (f) Langmuir para los PLI's y LI's en diferentes medios ácidos.

La isoterma de Langmuir propone que la superficie del acero es de carácter homogéneo y posee sitios de adsorción idénticos y energéticamente equivalentes (adsorción ideal), sugiriendo que solo una molécula de LI se adsorbe en un sitio de activo del acero, favoreciendo la formación de la monocapa sobre la superficie y sin procesos de interacción lateral entre ellas [80]. También supone que la entalpía de adsorción es independiente de la cantidad de LI adsorbida. Es una isoterma característica de procesos de quimisorción. En cambio, la isoterma de Freundlich describe la adsorción reversible y no ideal, sugiriendo la formación de multicapas de LI en la superficie. Se basa en la

adsorción en una superficie heterogenea derivado de una disminución logaritmica de la entalpía de adsorción con el incremento de los sitios ocupados. Es una isoterma carateristica de procesos de fisisorción.

Por otro lado, las isotermas de Frumkin y Temkin sugieren una superficie heterogenea debido a la formación de multicapas de moléculas inhibidoras originadas por las interacciones moleculares y la influencia de productos de corrosión complejos [83-85]. Ambas isotermas contienen parámetros de interaccion molecular que describen los procesos de interacción lateral o de repulsion. Sin embargo, Temkin supone que el calor de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ) de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente debido al aumento de la cobertura de la superficie ( $\theta$ ) [81].

En la **Tabla 14** se muestran los valores calculados de las constantes de adsorción ( $K_{ads}$ ) a partir de los modelos de isotermas de mayor ajuste lineal ( $R^2 \approx 1$ ). Para los PLI-AA/MANa, la isoterma de Frumkin con valores de  $m$  con signo positivo sugieren la presencia de interacciones laterales entre los grupos AA y MANa de las moléculas, que propiciaron su acumulación parcial y aleatoria en la superficie. Mientras que PLI-HEM sugiere que el grupo HEM presentó procesos de repulsión con las moléculas cercanas, indicando la formación de una película con características inferiores comparado con PLI-AA/MANa [86].

**Tabla 14.-** Valores de  $K_{ads}$  obtenido para los LI's evaluados.

Tipo	Compuesto	Medio	Isoterma	$m$	$a$	$b$	$R^2$	$K_{ads}$ (M <sup>-1</sup> )
PLI	AA	HCl	Frumkin	7.6671	3.8336	0.6187	0.9979	538.6
	MANa		Frumkin	2.7249	1.3625	0.7176	0.9424	487.9
	HEM		Frumkin	-18.4898	-9.2449	0.3463	0.9999	707.3
	VIM2C		Freundlich	2.4395		2.723713	0.9735	15.24
LI	[Geminid]	HCl	Freundlich	0.9062		-1.2427	0.9779	288.6
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temkin	0.4867	1.0121	0.8580	0.9808	2358.4
	[DDMS+I]	HCl	Freundlich	0.6426		-0.2714	0.9833	762.3
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Langmuir	0.8949		0.0706	0.9887	28200.5

Por otro lado, PLI-VIM2C sugiere, mediante la isoterma de Freundlich, la formación de multicapas de IC en la superficie, que retardan las reacciones de corrosión. El comportamiento sugerido por las isotermas se asocia a lo analizado durante la técnica de EIS, donde los PLI's presentaron una disminución en el espesor de la película de productos de corrosión/complejos ( $= \uparrow C_{DL}$ ).

En el caso de [Geminid] en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el valor positivo de  $m$  indica la participación de un proceso de interacciones laterales entre las moléculas del inhibidor al ser adsorbidos en

la superficie [85]. En cambio, en HCl solamente se sugiere la formación de una multicapa de IC. Similar al caso de los PLI's, [Geminid] presentó un decremento en el espesor de la película, dando lugar a una película delgada, discontinua e ineficiente que permite el ataque de las especies agresivas del medio.

Asimismo, [DDMS+I] en HCl presentó el mismo comportamiento descrito anteriormente, donde se sugiere la formación de multicapas de moléculas de LI debido a la competencia con el grupo [Cl] por un sitio activo de la superficie, confirmando los resultados obtenidos en EIS. Caso contrario, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la isoterma de Langmuir sugiere la formación de monocapa de moléculas, donde, de acuerdo a los resultados de EIS, la película de moléculas presenta un incremento en espesor, esto debido a la mejor organización que presentan las moléculas de [DDMS+I] al ser adsorbidas, que bloquean los sitios activos del metal y disminuyen el ataque por parte del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

El cálculo de los valores de la energía libre de Gibbs de adsorción ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) se determinó por medio de la ecuación 13 [31]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln(55.5 \cdot K_{ads}) \quad (13)$$

donde, R es la constante universal de los gases (8.314 kJ/mol K), T es la temperatura del sistema corrosivo (K) y 55.5 la concentración del agua en la solución.

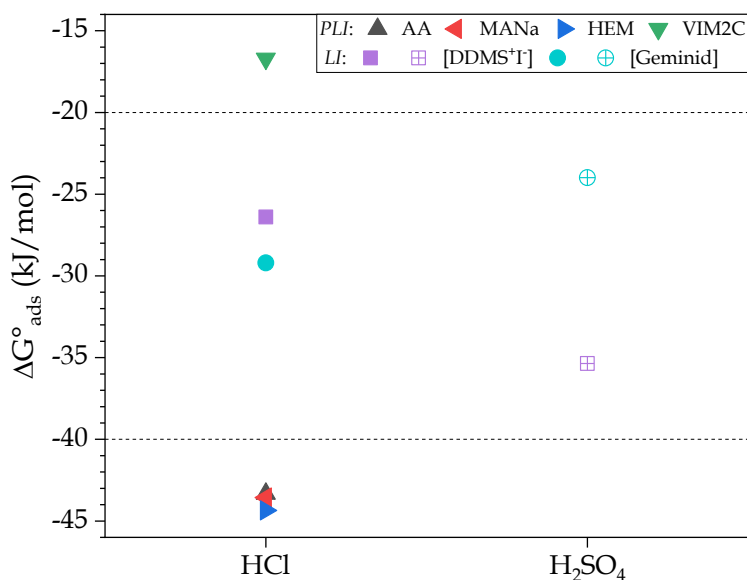


Figura 26.- Valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  para cada medio ácido y PLI/LI.

De acuerdo a la literatura, cuando los valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  son negativos, indican una adsorción espontánea sobre la superficie del metal. Para valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ} > -20$  kJ/mol, se sugiere que el proceso de adsorción es por medio de interacciones electrostáticas entre las moléculas del IC y el metal, indicando la adsorción física o fisorción. Mientras que valores  $\Delta G_{ads}^{\circ} < -40$  kJ/mol describen la formación de enlaces químicos entre la

superficie y el IC, denominado quimisorción. No obstante, para valores intermedios de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , se considera que en la superficie metálica se presenta la combinación de ambos tipos de adsorción [87].

En la *Figura 26*, se muestran los valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  obtenidos para los *PLI's* y *LI's*. Para el caso de los *PLI-AA/MANa/HEM* se presentan valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  inferiores a -40 kJ/mol, sugiriendo que los *PLI's* presentan la formación de enlaces coordinados mediante un proceso de adsorción química. Sin embargo, los valores de *EI* obtenidos en estos evidencian que los productos formados por este tipo de interacciones son altamente solubles en el medio, disminuyendo el tiempo que permanecen adsorbidos en la superficie del acero. En el caso de *PLI-VIM2C*, los valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  sugieren interacciones electrostáticas que pueden asociarse a la mala orientación y adsorción parcial del *PLI* sobre la superficie.

Por otro lado, [Geminid] presentó valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  por encima de los -40 kJ/mol, reportando en HCl el valor más bajo, sugiriendo la posible formación de enlaces coordinados con el Fe, siendo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> donde ocurren con mayor frecuencia las interacciones electrostáticas. De acuerdo a las *EI's* obtenidas (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HCl), se sugiere que los productos complejos con enlaces coordinados formados a partir de [Cl<sup>-</sup>] presentan mayor solubilidad y se desorben a mayor velocidad que los obtenidos de interacciones electrostáticas con el Fe.

Mientras que [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] en presencia de HCl muestra valores cercanos a -20 kJ/mol, es decir, presenta un comportamiento predominante físico, en cambio, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> los valores son cercanos a -40 kJ/mol indicando el incremento en la formación de enlaces coordinados, es decir, existe un proceso de adsorción predominante químico [61] que implica mayor interacción y estabilidad en el proceso de adsorción [I<sup>-</sup>] > [Cl<sup>-</sup>] > [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] [88, 89], sugiriendo que las moléculas de los *LI's* poseen una capacidad de adsorción eficiente sobre la superficie de acero, atribuida a la presencia de heteroátomos como el azufre en el catión que, al igual que el [I<sup>-</sup>] funcionan como centros de adsorción [90].

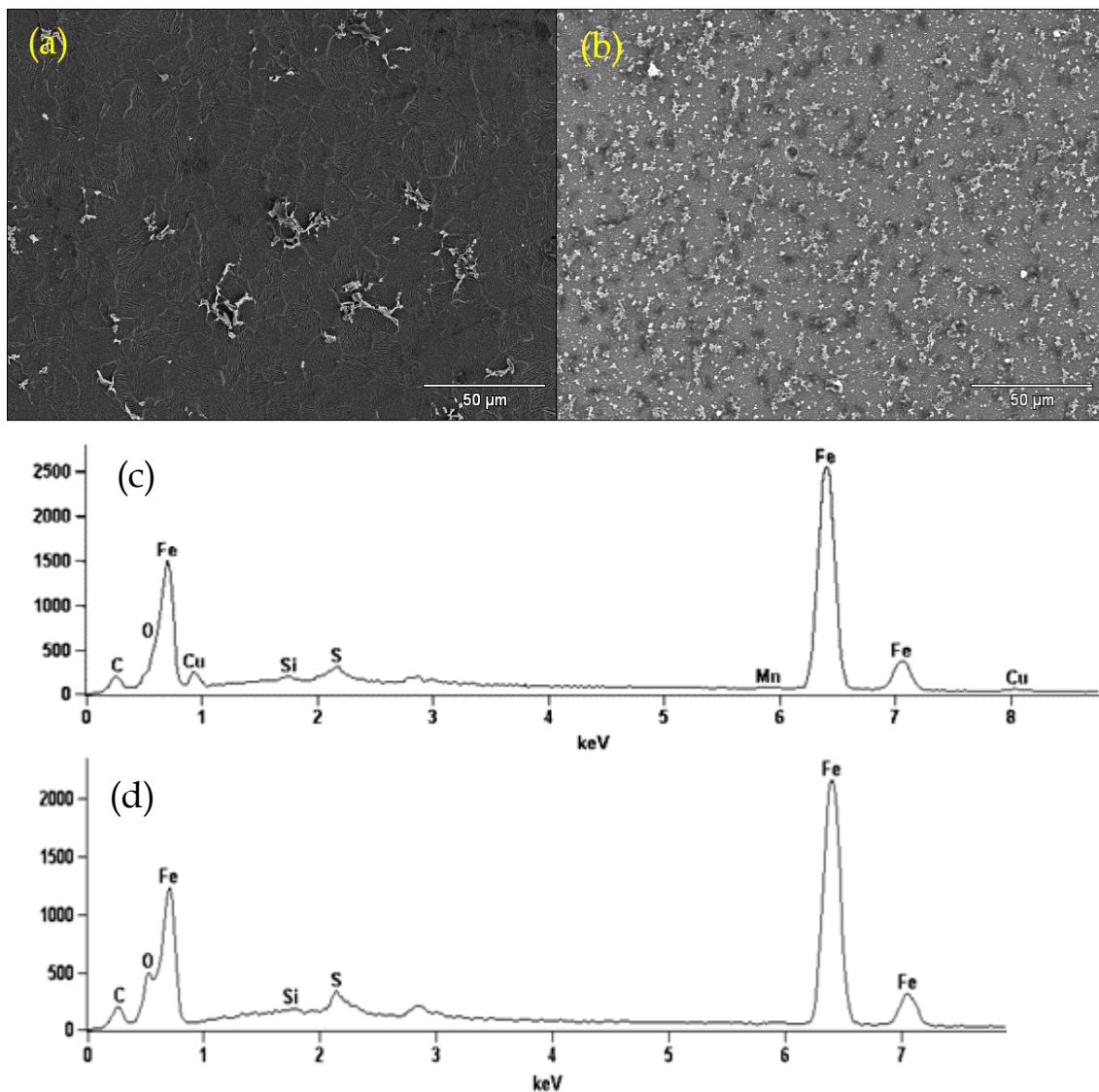
### 3.7.- Análisis superficial

#### 3.7.1.- SEM/EDS

Con la finalidad de observar los cambios morfológicos y confirmar su efecto de IC, se realizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) al acero API 5L x52 en

ausencia y presencia de 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I] en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M. Los análisis fueron llevados a cabo a un voltaje de aceleración de 15 kV.

En la *Figura 27 (a)* se presenta la micrografía del acero API 5L x52 como una superficie heterogénea, es decir, con daño superficial, en la que se observa la formación de productos de corrosión que presentan formas irregulares característica del proceso de corrosión uniforme; además, se observa la presencia de productos de corrosión en los límites de grano. Por otro lado, en la *Figura 27 (b)*, la superficie del acero presenta una morfología heterogénea con mayor formación de productos de corrosión con formas irregulares en la superficie que podrían atribuirse a la adsorción y acumulación de los complejos de óxido-[DDMS<sup>+</sup>I] que protegen la superficie del ataque de los iones  $SO_4^{2-}$ .

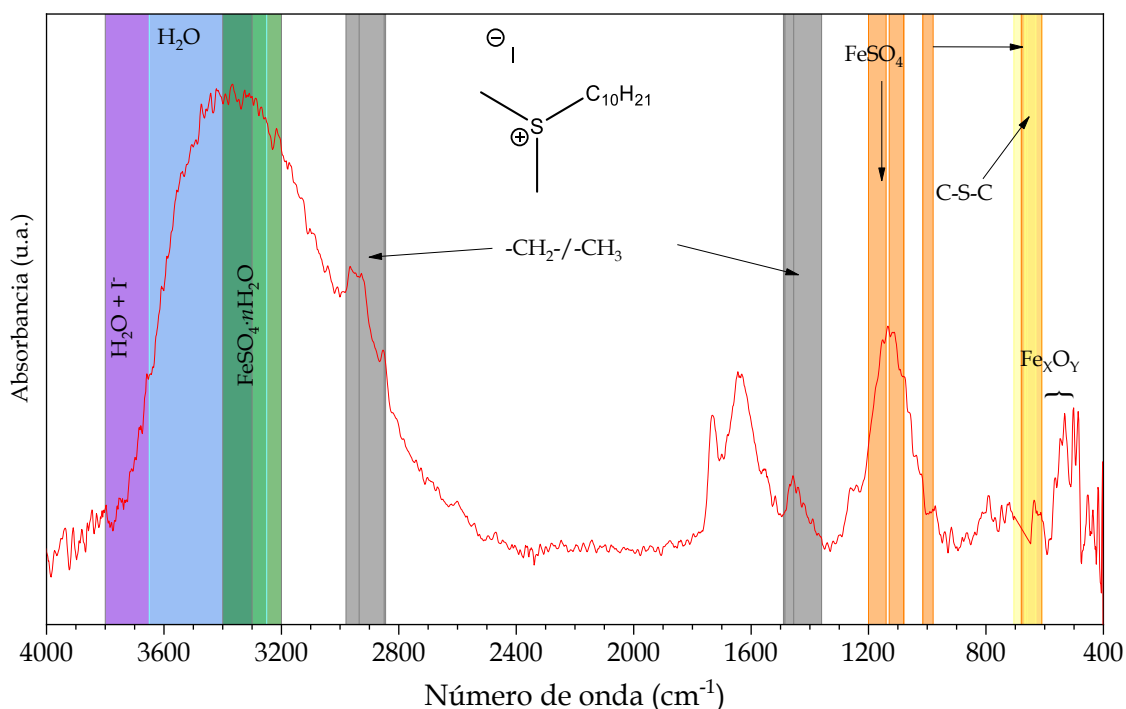


*Figura 27.- SEM/EDS del acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de (a, c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y (b, d) 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I].*

En el caso de los análisis EDS de la *Figura 27 (c)* se observan los picos correspondientes al S y O asociados al  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  y  $\text{FeSO}_4$ . Mientras que en la *Figura 27 (d)* continúan presentes las señales de S y O, sugiriendo la formación de complejos óxido-LI con baja solubilidad que disminuyen el ataque a la superficie. Por su parte, ambos espectros EDS muestran parte de la composición elemental del acero API 5L X52. De acuerdo a los porcentajes peso, en la muestra con presencia de  $[\text{DDMS}^+\text{I}^-]$  se reportó mayor cantidad de Fe, confirmando los resultados obtenidos mediante pruebas electroquímicas (RP, PDP, EIS).

### 3.7.2.- DRIFTS

Se realizó la prueba de DRIFTS para la identificación de grupos funcionales de los productos de corrosión asociados a la adsorción del  $[\text{DDMS}^+\text{I}^-]$  sobre la superficie del acero después de 4 h de exposición al medio, confirmando así su efecto inhibitor de la corrosión como se observa en la *Figura 28*.



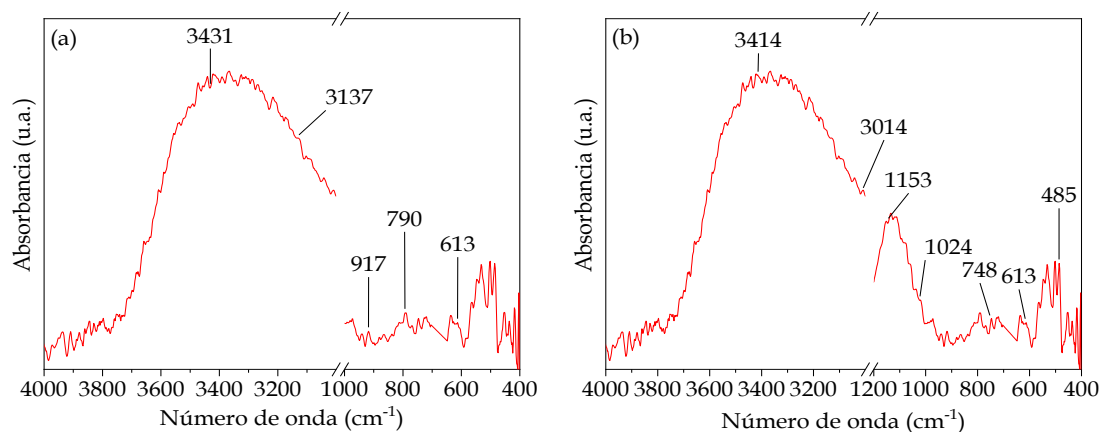
*Figura 28.- Espectro IR del acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M y presencia de 150 ppm de  $[\text{DDMS}^+\text{I}^-]$ .*

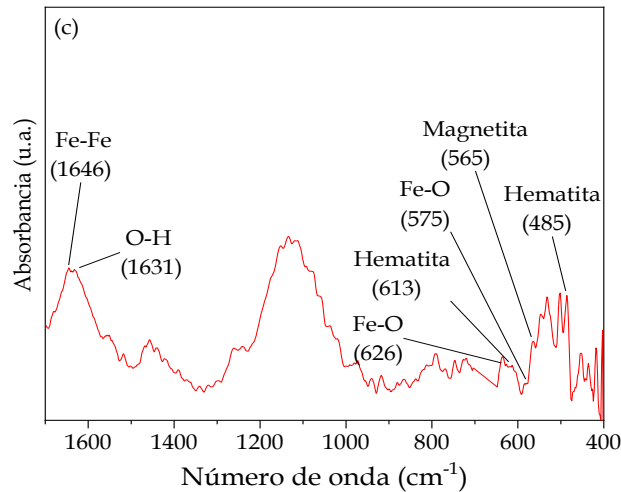
Los espectros IR muestran las bandas típicas de productos de corrosión ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ),  $\text{FeSO}_4$  y  $n\text{OH}$  del agua molecular fisisorbida, así como bandas características del  $[\text{DDMS}^+\text{I}^-]$  como son los grupos  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{SC}_3$ , y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{I}^-$ . En la *Tabla 15* se muestran las bandas características analizadas del espectro de la figura anterior encontradas en la literatura.

**Tabla 15.-** Bandas características del Espectro IR para el acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de  $H_2SO_4$  1.0 M + 150 ppm de  $[DDMS^+I^-]$ .

Movimiento vibracional	Banda ( $cm^{-1}$ )	Ref
Estiramiento simétrico y asimétrico $-CH_3$	2850 - 2980	[91]
Flexión simétrica y asimétrica $-CH_3$	1360 - 1490	[91]
Estiramiento simétrico y asimétrico $-CH_2-$	2935 - 2845	[92]
Flexión simétrica y asimétrica $-CH_2-$	1445 - 1485	[93]
Estiramiento $CH_3 - S$	630 - 660	[94]
Estiramiento simétrico C - S - C	610 - 670	[95]
Estiramiento asimétrico C - S - C	665 - 705	[95]
Estiramiento simétrico $SC_3$	648	[92]
Estiramiento asimétrico $SC_3$	727	[92]
Enlaces de $nOH$ (Agua)	3250 - 3650	[94]
Ion $SO_4^{2-}$ (Estiramiento asimétrico/simétrico)	1130 - 1080/680 - 610	[94]
Estiramiento simétrico $SO_4^{2-}$	980 - 1015	[96]
Estiramiento asimétrico $SO_4^{2-}$	1080 - 1140	[96]
Ion $SO_4^{2-}$	1140 - 1200	[96]
$H_2O + I^-$	3300 - 3800	[97]
Fe (sustrato metálico)	1670	[98]

Posteriormente se encontraron óxidos, oxihidróxidos y sulfatos de hierro presentes en la superficie metálica (*Figura 29*). La muestra presenta bandas características de adsorción para diferentes productos de corrosión como goetita ( $\alpha$ -FeOOH) en 613, 790, 905, 3136 y 3431  $cm^{-1}$ , lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) 485, 613, 748, 1024, 1153, 3014 y 3414  $cm^{-1}$  [99], así como algunos óxidos de hierro como hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 485 y 613, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a 360 y 565  $cm^{-1}$  [100, 101], óxido de hierro (Fe-O) a 577 y 626  $cm^{-1}$  [102]. Por otro lado, la banda en 1646 es asociada a la superficie metálica (Fe-Fe) [98].



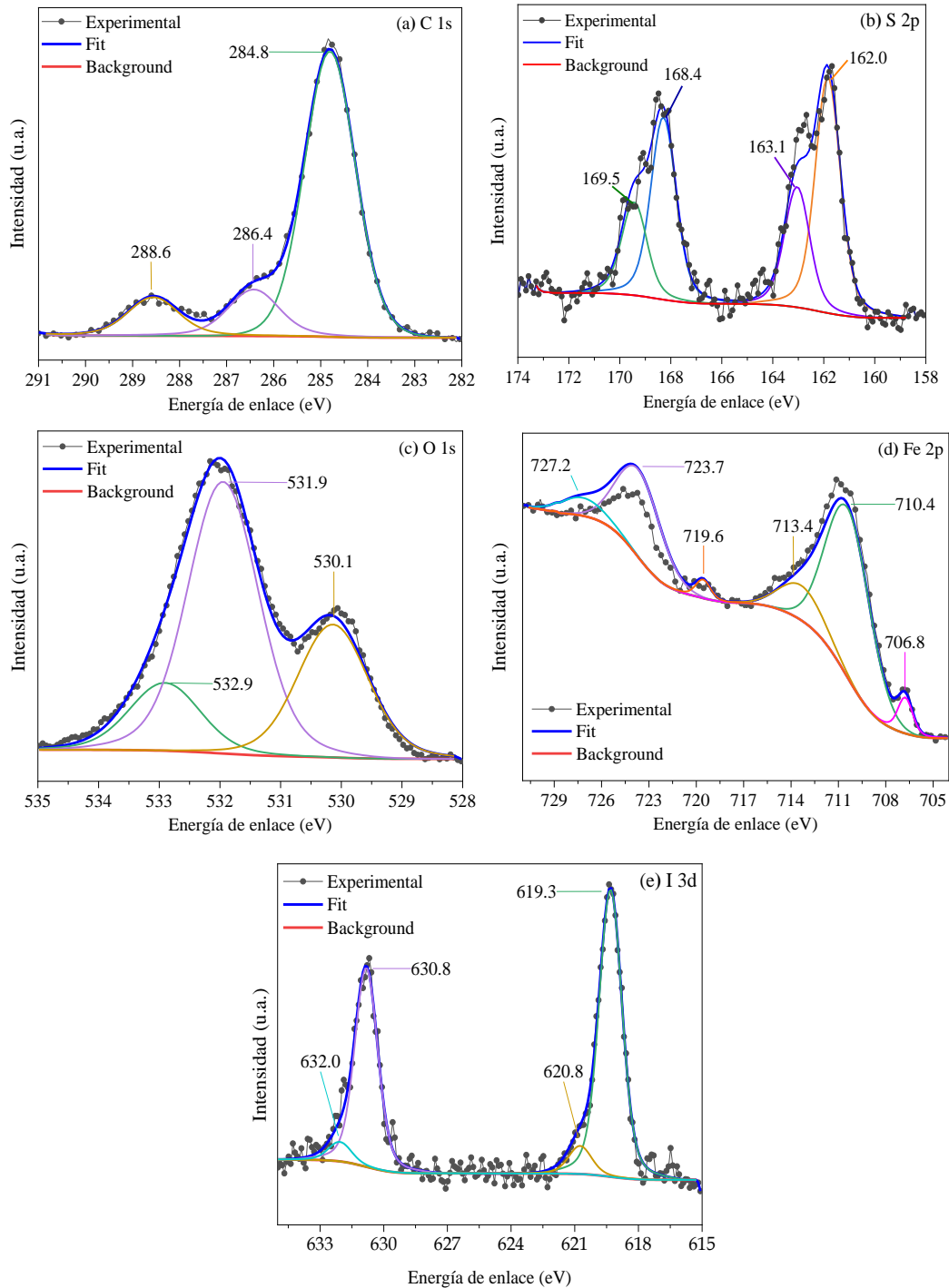


**Figura 29.-** Espectros IR específicos para (a) Goetita, (b) Lepidocrocita y (c) Óxidos de hierro obtenidos para el acero API 5L x52 después de 4 h de inmersión en solución de  $H_2SO_4$  1.0 M y presencia de 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I].

### 3.7.3.- XPS

Se utilizó la técnica XPS para examinar el estado de oxidación de los elementos presentes en la superficie del acero API 5L X52 expuesto a  $H_2SO_4$  1.0 M y 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I] durante 4 h. El espectro XPS general indica la presencia de C (1s), O (1s), Fe (2p), S (2p) e I (3d). El Fe se atribuye al sustrato metálico. Las señales de O y S son asociadas principalmente con los productos de corrosión y las sales depositadas en la superficie del metal debido al medio corrosivo. La alta señal de C (60.4%) se asocia a carbono adventicio y a la presencia del IC en la superficie. También hay una señal de yodo, que puede relacionarse con la estructura del inhibidor de corrosión.

La **Figura 30 (a)** muestra el espectro de alta resolución del pico C 1s, que se deconvoluciona en tres picos: 1) 284.8 eV, indica la presencia de enlaces C - C y C - H atribuidos al enlace de las cadenas alquílicas [103, 104] y 2) 286.4 asociada a los enlaces C - S [103, 105] del [DDMS<sup>+</sup>]. Mientras que la señal a 3) 288.6 eV se atribuye al carbono adventicio y del presente en la composición del acero API 5L X52 [106, 107]. Mientras que la **Figura 30 (b)** muestra el pico S 2p de alta resolución desconvolucionado en cuatro señales. Las energías de enlace de S 2p<sub>3/2</sub> a 162.0 y S 2p<sub>1</sub> a 163.1 eV se asociaron con el enlace S-C, mientras que los picos a 168.4 y 169.5 eV para S 2p<sub>3/2</sub> y S 2p<sub>1</sub>, respectivamente, los cuales se atribuyen al FeSO<sub>4</sub>, sugiriendo el grado de oxidación del azufre [103, 108-111].



**Figura 30.-** Perfiles desconvolucionados de XPS de los elementos principales en la superficie de hierro. En la **Figura 30 (c)** se muestra la región O 1s que corresponden a tres tipos de productos de corrosión encontrados en la superficie: 530.1 eV atribuido al O en forma oxidada correspondiente al óxido ferrosférico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [112, 113], 531.9 eV corresponde al O en su forma de hidróxido, asociado a la presencia de oxihidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) [106, 114] y 532.9 eV asociado al O del grupo sulfato ( $\text{FeSO}_4$ ) [115]. De igual forma, en la **Figura 30 (d)** el espectro Fe 2p muestra tres picos: 1) 706.8 y 719.6 eV correspondientes al Fe

2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub> asociados al metal Fe<sup>0</sup>, 2) 710.4 y 723.7 eV del Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub> relacionados al óxido ferrosférico (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [116]; 3) 713.4 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) y 727.2 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) corresponden a oxihidróxidos (FeOOH) [117].

Por último, en la *Figura 30 (e)* las señales presentes en 619.3 y 630.8 eV se pueden atribuir a los picos de fotoemisión del I3<sub>d5</sub> e I3<sub>d3</sub>, respectivamente, y corresponden al anión yoduro del LI [118, 119].

### 3.8.- Análisis computacional

El análisis computacional se incluyó con la finalidad de obtener información sobre los procesos de adsorción y orientación de las moléculas de LI sobre átomos de Fe al estudiar sus propiedades cuánticas mediante la teoría DFT. Como primera etapa de simulación molecular, se optimizó la estructura del catión y anión por separado bajo el mismo nivel de teoría. Posteriormente, se realizó la interacción en diferentes posiciones geométricas entre sí, esto con el fin de encontrar la interacción de más baja energía, es decir, la óptima.

#### 3.8.1.- [DDMS+I]

Se consideraron diferentes conjuntos de base, sin embargo, algunos subestimaron o sobreestimaron parámetros, incluso fallaron durante la optimización de la geometría de la molécula (interacción) por problemas de convergencia, tal fue el caso de 3-21G, STO-6G, LANL2DZ, DGDZVP, 6-31G/6-311G utilizando la funcional B3LYP de manera inicial [ver *Anexo A2*], solo logrando la optimización para cuando se consideró la carga catiónica. Sin embargo, el conjunto de base MIDIX optimizó sin presentar errores, siendo atribuido a que se encuentra parametrizado para predecir geometrías y distribución de carga con velocidad, precisión y mínimo esfuerzo computacional al estar definido específicamente para moléculas que contengan átomos de H, Li, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br y/o I [52].

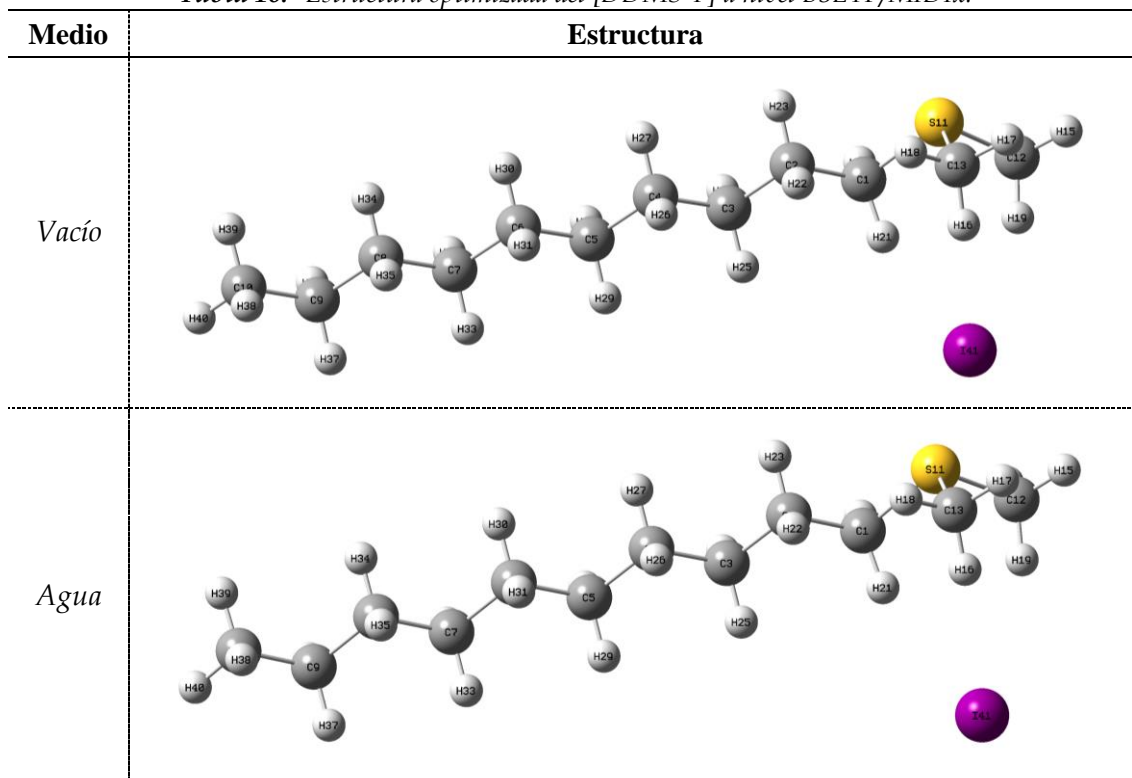
Con el fin de disminuir el tiempo de cómputo y aumentar la precisión de los cálculos, se analizaron los niveles de teoría de Hartree-Fock (HF), DFT (B3LYP, BPW91 y HSEh1PBE) y TD-DFT (wB97XD, LC-wPBE y CAM-B3LYP) con la base MIDIX, encontrando que, efectivamente, B3LYP presenta alta precisión con un menor tiempo computacional en el caso del [DDMS+I] [ver *Anexo A3*].

##### 3.8.1.1.- Optimización geométrica

Previo a los cálculos de las propiedades del LI, el catión fue optimizado estructuralmente. Posteriormente, se interactuó con el anión respectivo en diferentes posiciones sin ninguna restricción de simetría para encontrar la configuración de más

baja energía [ver *Anexos A4* y *A5*]. La carga neutra ( $Q = 0$ ) y la multiplicidad 1 (estado de espín electrónico singlete) lograron llevar a la molécula al estado fundamental, es decir, estado de energía más bajo posible.

*Tabla 16.- Estructura optimizada del [DDMS<sup>+</sup>I] a nivel B3LYP/MID1x.*



En la estructura óptima de la *Tabla 16*, los grupos metil y decil se distribuyeron hacia fuera del plano con respecto al [S<sup>+</sup>] (forma de pirámide trigonal). El [I<sup>-</sup>] presentó la preferencia de situarse sobre los grupos alquílicos unidos al [S<sup>+</sup>], sitio donde la interacción con el azufre se minimiza por los átomos de carbono e hidrógeno como se reporta en otro estudio con diferentes haluros [120]. Por otro lado, el grupo decil presentó una conformación lineal característica de una cadena alquílica de C>4 que ha sido reportada en diferentes *LI's* [121, 122].

En la *Tabla 17* se muestra la estructura geométrica, esto es, las longitudes de enlace para cada par de átomos ( $L_{Bond}$ ). Se observa que los enlaces C - C, S - C y C - H no presentan cambios al simularlo en vacío y medio acuoso [empleando el modelo de solvatación COSMO (Conductor-like Screening MOdel) que usa una constante dieléctrica de 78.4 para representar al medio [123]], en cambio, el S...I muestra un alejamiento del [I<sup>-</sup>], incrementando su capacidad de interacción con otras moléculas presentes en el medio sin afectar su estabilidad debido a la complejidad de los *LI's*, los cuales combinan interacciones electrostáticas con sus propiedades hidrofóbicas. Los ángulos ( $A_{Bond}$ ) de enlace por cada grupo de átomos presentan variaciones insignificantes al cambiar el

medio, sugiriendo que no se afecta la distribución de los átomos del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] y el nivel de teoría es el adecuado en el proceso de simulación.

*Tabla 17.- Longitudes y Ángulos de enlace del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] obtenidas a nivel B3LYP/MIDIx.*

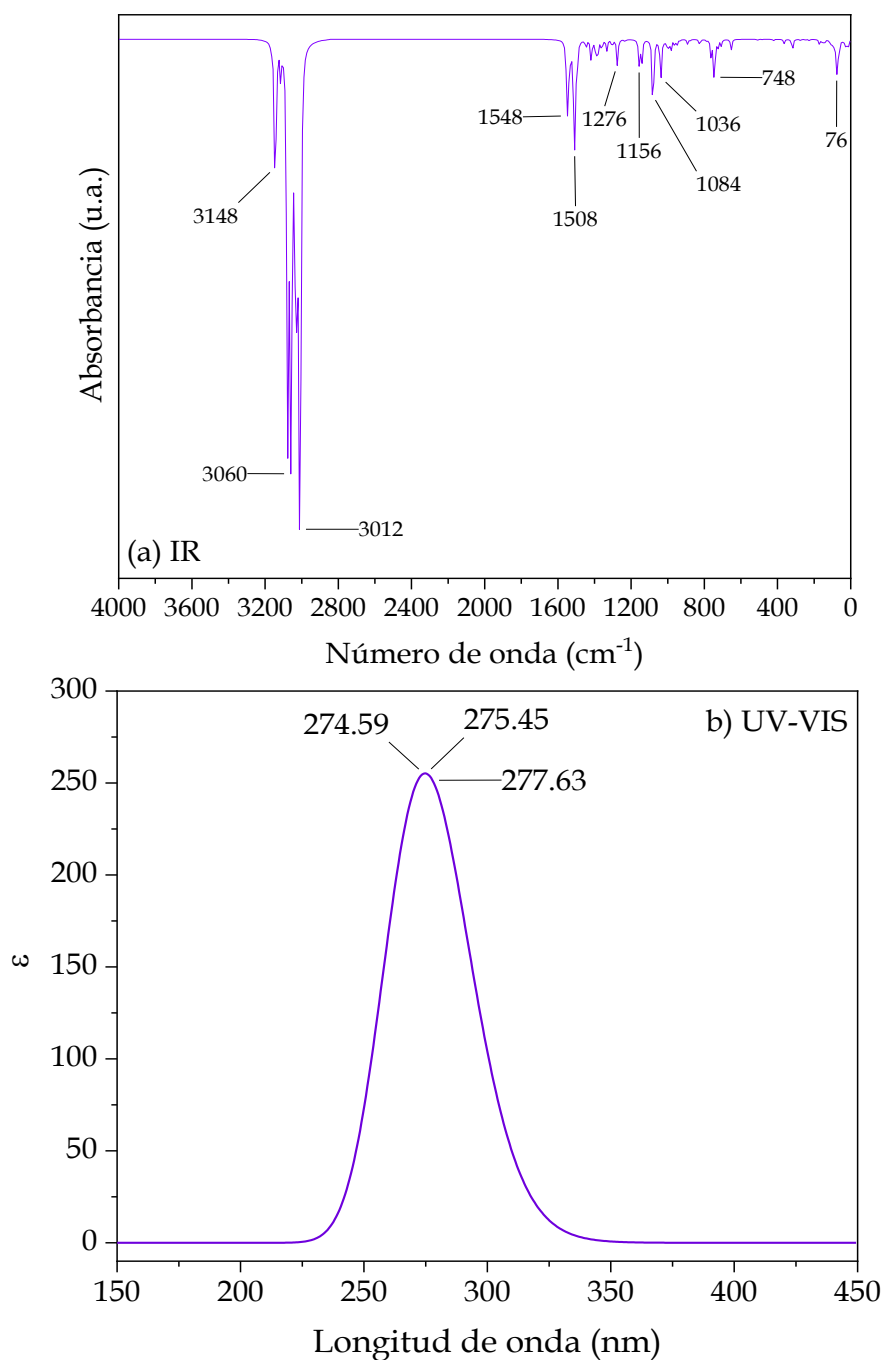
	Enlace	Medio	
		Vacío	Agua
$L_{\text{Bond}}$ (Å)	C - C	1.54	1.54
	S - C	1.84	1.84
	C - H	1.10	1.10
	S ... I	4.20	4.53
$A_{\text{Bond}}$ (°)	C - C - C	59.25	59.25
	C - S - C	39.41 ± 0.01	39.41 ± 0.01
	H - C - H	112.15 ± 0.03	112.15 ± 0.03
	H - H - H	60.4 ± 0.04	60.4 ± 0.04
	S - C - C	110.28	110.28
	C - C - C	112.26 ± 0.84	112.26 ± 0.84
	H - C - H	107.85 ± 1.13	107.85 ± 1.13
	H - H - H	59.99	59.99

### 3.8.1.2.- Espectro IR y UV-VIS

A partir de la estructura optimizada del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] a nivel B3LYP/MIDIx se reportan los espectros teóricos IR y UV-VIS mostrados en la *Figura 31*. En el caso de IR, se muestran la ausencia de frecuencias imaginarias, confirmando la estabilidad del sistema. Al comparar las bandas características de IR que reportó la simulación molecular del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] con las reportadas en la *Tabla 15*, se observa un corrimiento hacia la izquierda de las bandas características del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] de los grupos -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub> y C-S-C/S-C<sub>3</sub> [Estiramiento simétrico/asimétrico -CH<sub>2</sub>-/-CH<sub>3</sub> (2991.94 - 3166.51 cm<sup>-1</sup>), flexión simétrica/asimétrica -CH<sub>2</sub>-/-CH<sub>3</sub> (1233.34 - 1550.29 cm<sup>-1</sup>) y estiramiento simétrico/asimétrico de C-S-C/S-C<sub>3</sub> (422.17 - 1156.76 cm<sup>-1</sup>)]. Por otro lado, el espectro teórico UV-VIS del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] presenta picos a 274, 275 y 277 nm, los cuales se encuentran en la región UV (10-380 nm), es decir, el compuesto no presenta coloración, comportamiento atribuido a la transición de electrones  $\pi$  a  $\pi^*$  desde el LUMO hacia HOMO [124]. También se obtuvieron los espectros NMR de carbono e hidrógeno [Ver *Anexo A6*].

### 3.8.2.- [Geminid]

Para este LI se utilizó la base 6-311G, la cual ha sido ampliamente empleada en la literatura para compuestos de naturaleza similar [125, 126], dando resultados óptimos. Del mismo modo, se empleó el funcional híbrido B3LYP con la finalidad de obtener menores tiempos computacionales y con alta precisión de cálculo.

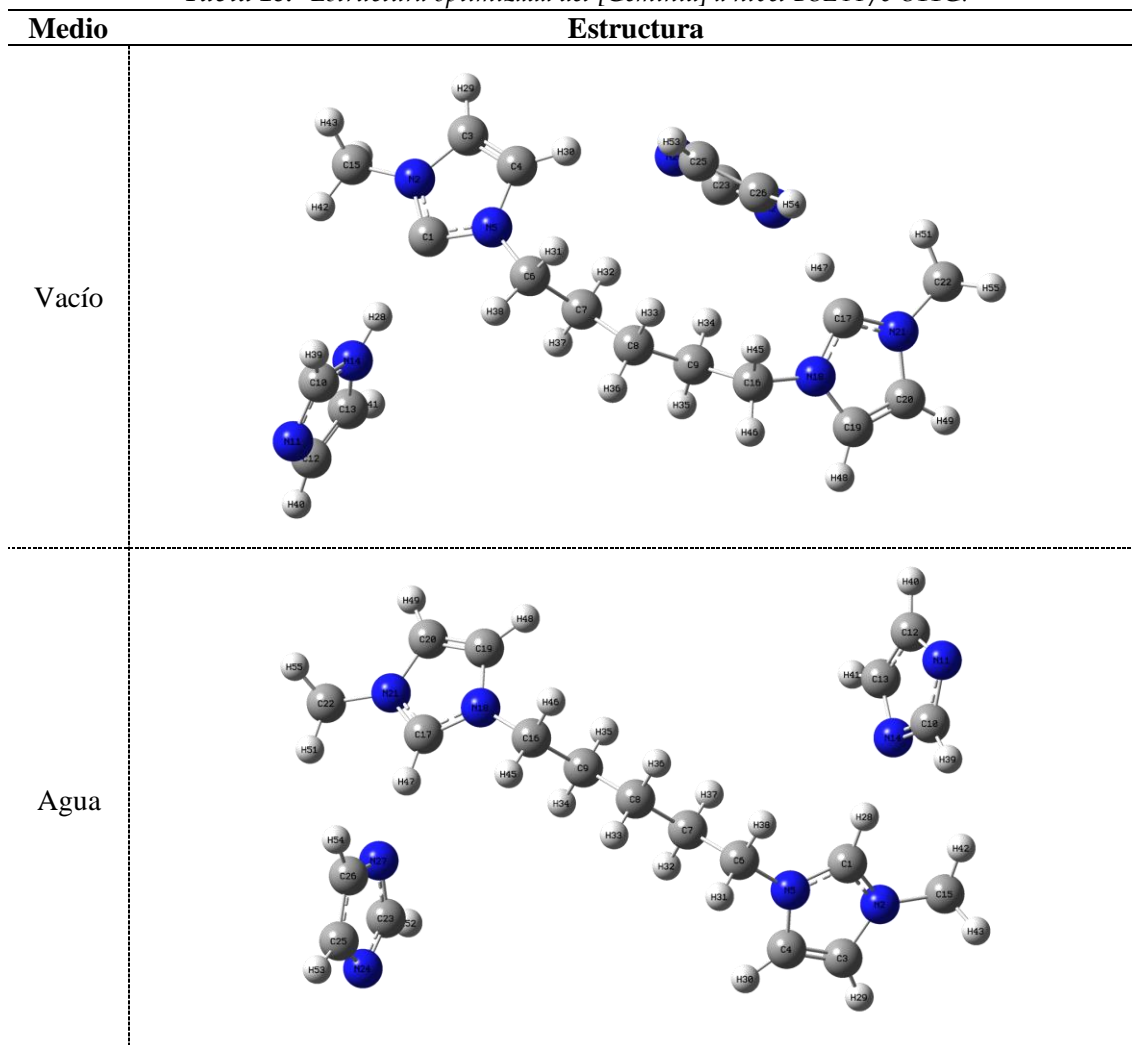


**Figura 31.-** Espectro teórico (a) IR y (b) UV-VIS del  $[DDMS^+I^-]$  obtenido a nivel B3LYP/MID1x en agua.

### 3.8.2.1.- Optimización geométrica

Como primer paso de la simulación, el catión y anión fueron optimizados geoméricamente en diferentes configuraciones moleculares. Posteriormente, el catión  $[BisImid^+]$  de menor energía se interactuó con los aniones  $[Im^-]$  de menor energía en diferentes posiciones sin ninguna restricción de simetría para encontrar la configuración de más baja energía. Nuevamente, el estado de espín electrónico singlete [o Multiplicidad ( $2S_T+1$ ;  $S_T =$  espín total =1)] llevó a la molécula al estado fundamental de menor energía.

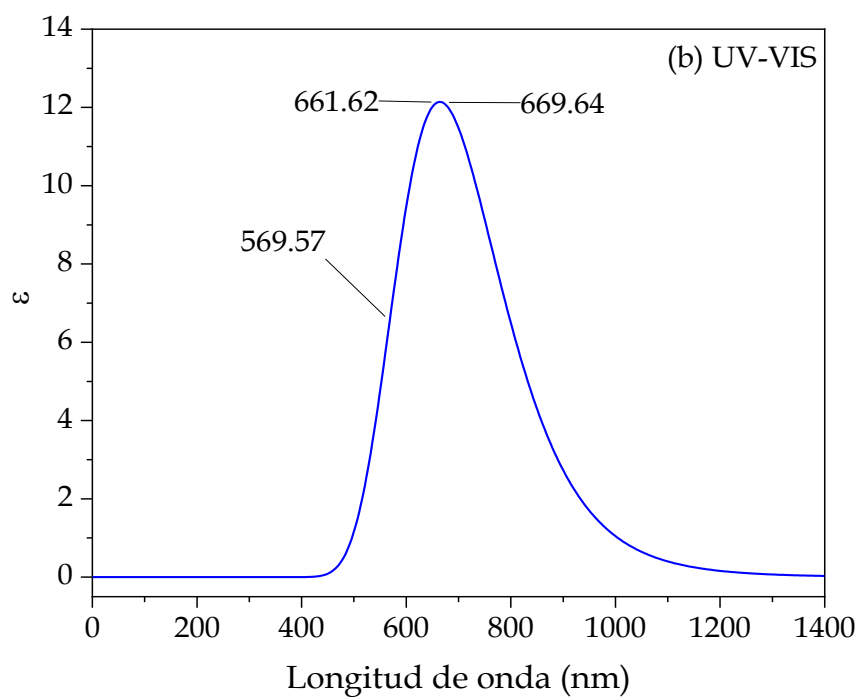
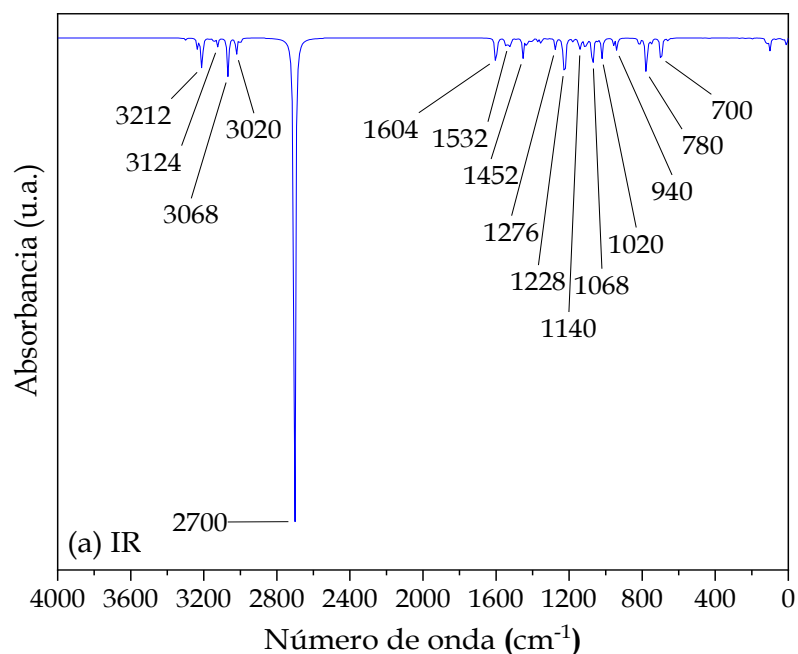
**Tabla 18.- Estructura optimizada del [Geminid] a nivel B3LYP/6-311G.**



En la estructura óptima de la **Tabla 18**, se observa que los anillos imidazolio del catión [BisImid<sup>+</sup>] presentan una conformación alternada en forma de silla, siendo la configuración de menor energía. Sin embargo, los grupos [Im] se situaron en dos posiciones diferentes en vacío, perdiendo la simetría de la molécula en comparación con la conformación que presentó en agua, prefiriendo situarse orientados hacia el H localizado en el carbono entre los N, posición donde interactúan con la carga positiva del catión. Mientras que la cadena pentil- que une los grupos imidazolio presentó una conformación lineal característica de una cadena alquílica de C>4.

### 3.8.2.2.- Espectro IR y UV-VIS.

A partir de la estructura optimizada del [Geminid] a nivel B3LYP/6-311G se reporta el espectro teórico IR mostrado en la **Figura 32 (a)**, mostrando la ausencia de frecuencias imaginarias y confirmando la estabilidad del sistema. Como se observa en el espectro UV-VIS [**Figura 32 (b)**], el [Geminid] se encuentra en la región visible del espectro (380-780 nm), indicando que el compuesto presenta coloración.



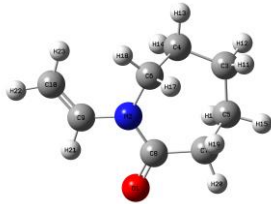

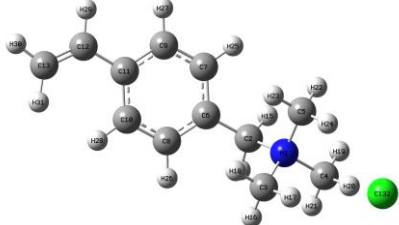
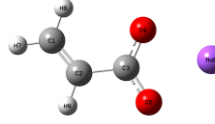
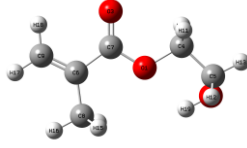
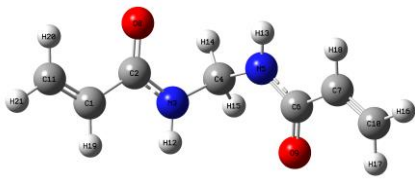
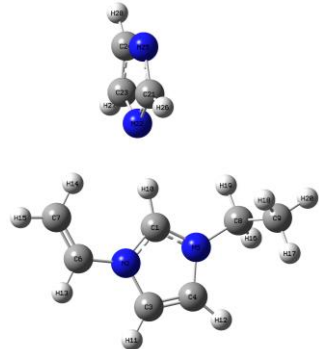
**Figura 32.-** Espectro teórico (a) IR y (b) UV-VIS del [Geminid] obtenido a nivel B3LYP/6-311G en agua.

### 3.8.3.- Especies monoméricas

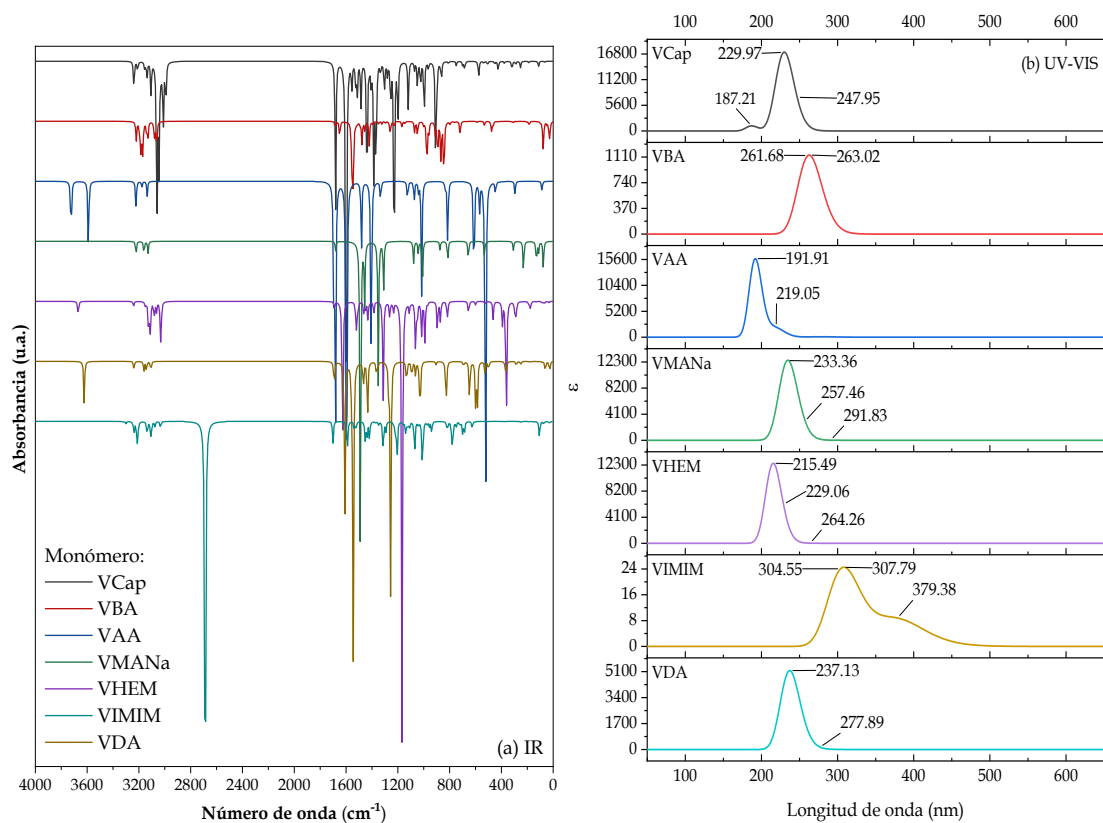
#### 3.8.3.1.- Optimización geométrica

Una estrategia para la simulación computacional de polímeros es mediante el análisis de los monómeros. Por esta razón, los monómeros, tanto especies orgánicas como *LI's* que componen los cuatro *PLI's* evaluados fueron optimizados estructuralmente de manera individual como se observan en la **Tabla 19**. Nuevamente, el estado de espín electrónico singlete llevó a cada molécula al estado fundamental de menor energía.

Tabla 19.- Estructuras optimizadas de los monómeros presentes en PLI's evaluados.

PLI	Abrev.	Estructura optimizada	Abrev.	Estructura optimizada
PLI-	VCap		VAA	
	VBA		VMANa	
			VHEM	
	VDA			
VIM2C	VIMIM			

En el vinilcaprolactama (VCap) se observa el anillo característico para  $C_7$  sustituidos [127]. Por otro lado, se observa el enlace resonante correspondiente a la amina ( $C \equiv N$ ) presente en VCap, vinilacrilamida (VAA) y vinildiacetamida (VDA) atribuido a la presencia de grupos amida [127, 128]. En el caso del vinilacrilato de sodio (VMANa), este presentó la resonancia característica del grupo carboxilato. Mientras que el vinilhidroxietilmetacrilato (VHEM) presento una conformación similar a otros trabajos [129]. Por otra parte, el cloruro de vinilbenciltrimetilamonio (VBA) muestra la característica aromaticidad de los anillos bencílicos y la conformación de silla con respecto al grupo trimetilamonio hacia fuera del plano [130]. En el caso del imidazolato de vinil-etilimidazolio (VIMIM) mostró una estructura característica del catión imidazolio similar a la obtenida durante la simulación de [Geminid] (anillo plano con cadenas alquílicas hacia fuera del plano).



**Figura 33.-** Espectros teóricos (a) IR y (b) UV-VIS de los PLI's obtenido a nivel B3LYP/6-311G en agua.

### 3.8.3.2.- Espectro IR y UV-VIS.

A partir de la estructura optimizada de cada monómero a nivel B3LYP/6-311G se reportan los espectros teóricos IR y UV-VIS mostrados en la **Figura 33**, exhibiendo la ausencia de frecuencias imaginarias y confirmando la estabilidad del sistema (espectro IR). Por otro lado, el espectro UV-VIS confirma la ausencia de coloración de manera individual al encontrar las bandas de los monómeros que componen a PLI-AA/MANa/HEM en la región UV. Por el contrario, el monómero VIMIM del PLI-VIM2C presenta una banda en la región visible (400-700 nm), confirmando la coloración del compuesto.

### 3.8.4.- Especies corrosivas.

Adicionalmente, se realizó la optimización bajo las mismas condiciones de simulación (B3LYP/MIDIX) de especies presentes en el medio ácido como agua, hidronio, ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y bisulfato ( $HSO_4^-$ ) [131, 132], las cuales se pueden observar en el **Anexo A7**. Se observa la ubicación de las cargas para cada especie corrosiva, así como la ubicación de los orbitales moleculares (HOMO/LUMO), localizadas generalmente en los átomos de O, S e H.


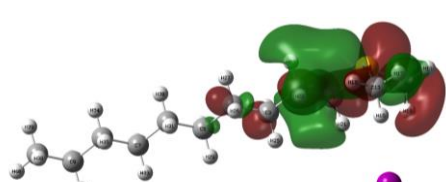
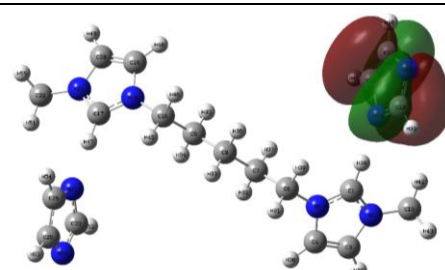
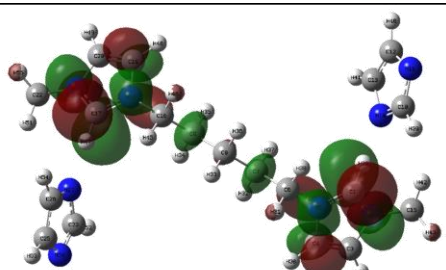
### 3.8.5.- Análisis energético

Se analizaron los orbitales moleculares ( $MO's$ ), energía ( $E_{HOMO}$  y  $E_{LUMO}$ ) y brecha energética ( $\Delta E_{L-H}$ ) así como los parámetros cuánticos momento dipolar ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ), dureza global ( $\eta$ ) suavidad global ( $\sigma$ ), potencial de ionización (I) y afinidad electrónica (A) de las estructuras evaluadas en comparación con los obtenidos de las especies corrosivas. Adicionalmente se analizó el Potencial electrostático molecular (MEP, por sus siglas en inglés) de los  $LI's$ .

#### 3.8.5.1.- $MO's$ y MEP

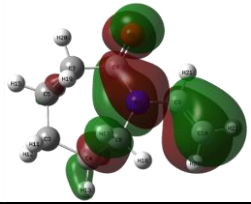
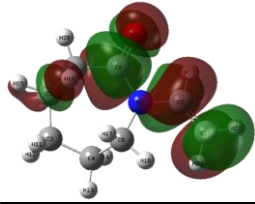
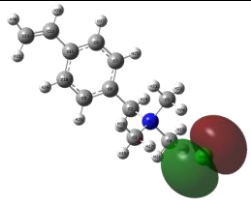
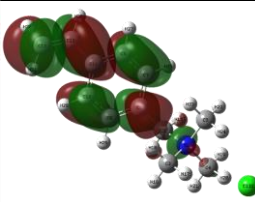
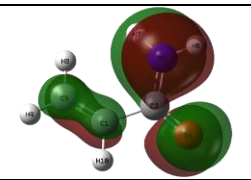
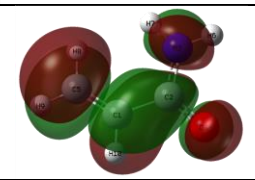
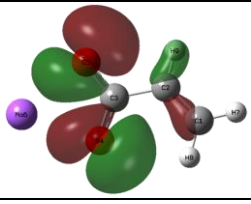
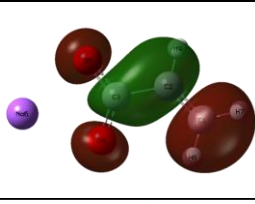
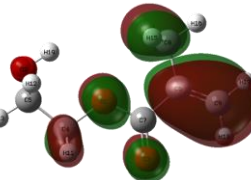
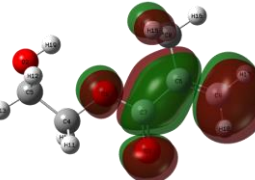
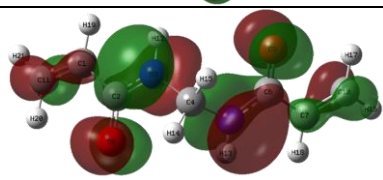
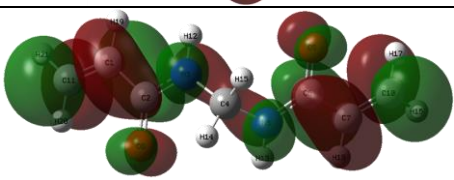
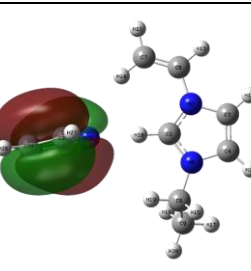
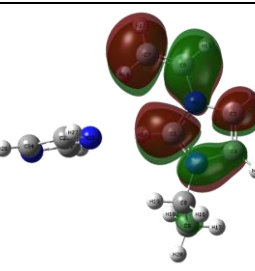
De acuerdo a la teoría DFT aplicada a  $IC's$ , el HOMO funciona como donante de  $e^-$  debido a que es el orbital externo ocupado, y como se observa en la **Tabla 20**, se encuentra localizado en [I-]. Mientras que LUMO funciona como aceptante de  $e^-$  al ser el orbital interno vacío, localizado en el catión, específicamente, donde se encuentra el  $[S^+]$  y grupos metil [121].

**Tabla 20.-** HOMO y LUMO del  $[DDMS^+I^-]$  y  $[Geminid]$  obtenidas de las estructuras optimizadas en agua a nivel B3LYP/MIDIx y B3LYP/6-311G, respectivamente.

Especie	HOMO	LUMO
$[DDMS^+I^-]$		
$[Geminid]$		

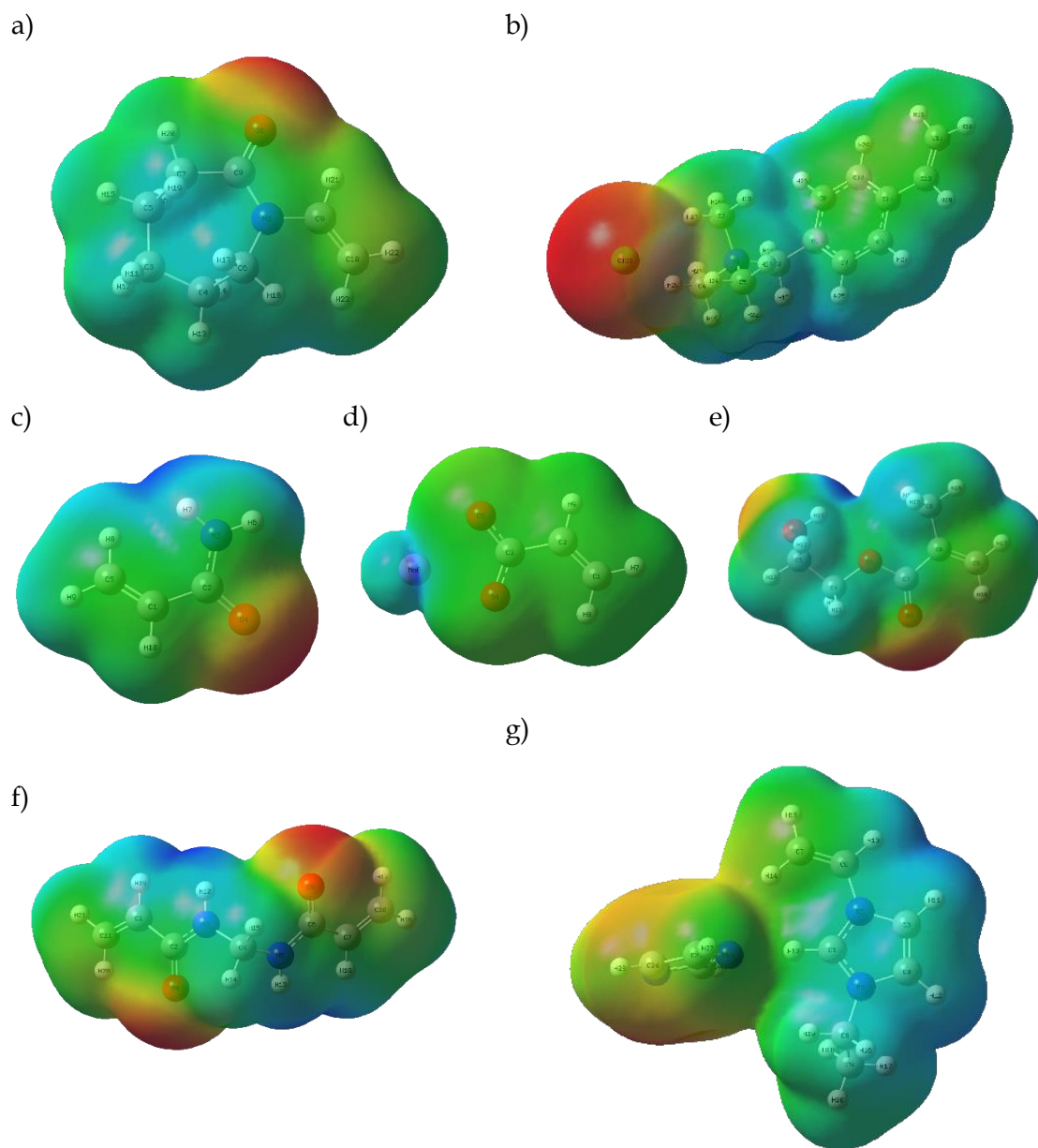
Comportamiento similar fue obtenido para las especies iónicas VBA y VIMIM, donde el HOMO se localizó en el anión ( $Cl^-$ /imidazolato) y LUMO en el anillo bencil en el caso del VBA y anillo imidazolio para VIMIM como se observa en la **Tabla 21**. En el caso particular de  $[Geminid]$ , el HOMO se encuentra solamente en uno de los aniones  $[Im^-]$  como se observa en la **Tabla 20**, indicando que solo uno de los aniones con el respectivo  $[Im^-]$  participan en HOMO, mientras que el LUMO se encuentra localizado principalmente en ambos anillos imidazolio del catión  $[BisImid^+]$ .

**Tabla 21.-** HOMO y LUMO de las especies monoméricas obtenidas de las estructuras optimizadas en agua a nivel B3LYP/6-311G.

Monómero	HOMO	LUMO
VCap		
VBA		
VAA		
VMANa		
VHEM		
VDA		
VIMIM		

Como se ha observado en literatura, los *LI's* de tipo géminis presentan diferentes comportamientos en lo que respecta a los MO's que depende tanto de los cationes como de los aniones empleados [133]. Por otro lado, las especies orgánicas presentan tanto HOMO como LUMO distribuido a través de los enlaces vinílicos C=C, heteroátomos de O y/o N y sus carbonos circundantes como es el caso de VCap, VAA, VMANa, VHEM y VDA.





← →  
**Figura 35.-** Superficie MEP obtenidas para las estructuras optimizadas en agua de las especies monoméricas a nivel B3LYP/6-311G.

- ✓ **Azul:** Encontrado en el  $[S^+]$  del catión, relacionado con la reactividad nucleofílica (regiones de ataque electrofílico), caso contrario, es el sitio más susceptible a ataques nucleofílicos, que acepta  $e^-$  de otras especies. Se encuentra del lado contrario al  $[I^-]$ . De manera similar, en el caso de VMANa se encuentra localizado en el  $[Na^+]$ . Para el [Geminid] y VIMIM, este se encuentra distribuido a lo largo de los anillos imidazolio y la cadena pentil que los une. En el caso de las especies monoméricas, VCap y VBA en el N-C, mientras que para VAA y VDA se encuentra en el N-H. En el caso de VHEM se encuentra distribuido en los  $CH_2$  debido a proceso de transferencia intramolecular.

- ✓ *Verde*: Se localizó en la mayoría de las cadenas alquílicas ( $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$ ), grupos vinílicos ( $\text{C}=\text{C}$ ) y segmentos de los anillos de C5 y C6, y estos presentan carga neutra (ligeramente positiva), es decir, no realizan ataques nucleofílicos ni electrofílicos debido a que se encuentran completos en su configuración electrónica.

Analizando la distribución de carga del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] se encontró que los C y H presentan pequeños cambios en su distribución de cargas debido a procesos de transferencia de carga intramoleculares, principalmente entre los grupos  $\text{CH}_3$  y  $[\text{S}^+]$ . Por otro lado, [I<sup>-</sup>] presenta un cambio significativo de carga que se le atribuye a la transferencia de carga intermolecular con el medio acuoso debido a su alta polarizabilidad en el agua [89] [Ver *anexo A8*].

### 3.8.5.2.- Parámetros cuánticos

De acuerdo a los resultados mostrados en la *Tabla 22*, los valores de  $\mu$  del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>], [Geminid] y todas las especies monoméricas, excepto VDA, son más altos que los obtenidos para el agua, hidronio, ion sulfato y bisulfato, sugiriendo la preferencia en el reemplazo de estas moléculas adsorbidas en la superficie metálica por el LI [54, 121, 135].

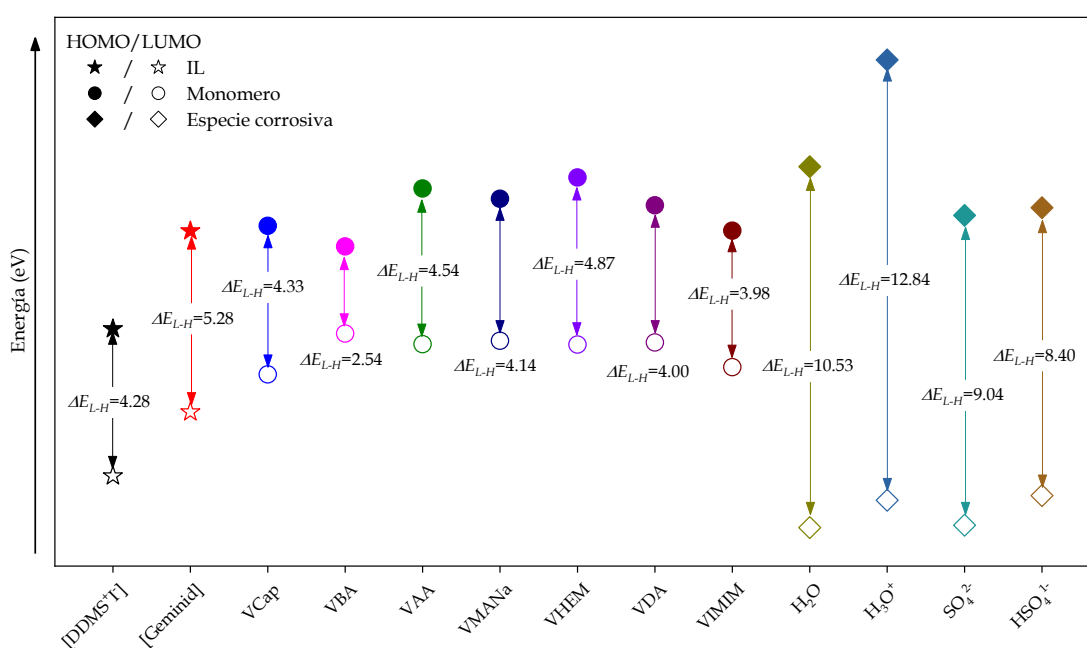
*Tabla 22.- Parámetros cuánticos obtenidos de los ICs.*

Medio	Especie	$\mu$ (Debye)	$-E_{HOMO}$ (eV)	$-E_{LUMO}$ (eV)
Vacío	[DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ]	10.77	5.98	1.77
	[Geminid]	16.89	8.84	3.52
Agua	[DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ]	15.92	5.91	1.63
	[Geminid]	13.34	8.77	3.49
	VCap	5.66	8.92	4.59
	VBA	19.85	8.32	5.78
	VAA	5.63	10.01	5.47
	VMANa	7.06	9.71	5.57
	VHEM	2.95	10.33	5.46
	VDA	1.22	9.52	5.52
	VIMIM	19.97	8.78	4.80
	H <sub>2</sub> O	2.10	10.65	0.12
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2.14	13.76	0.92
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.00	9.23	0.19
	HSO <sub>4</sub> <sup>1-</sup>	2.76	9.45	1.05

En la teoría de los MO's, la formación de un estado de transición se debe a la interacción entre los orbitales. De acuerdo a la literatura [22, 136], [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] presenta las propiedades cuánticas de un IC eficiente debido a que presenta valores altos de  $E_{HOMO}$  y bajos de  $E_{LUMO}$  como se observa en la *Tabla 22*. En el caso del [Geminid], solo se presentan valores altos de  $E_{HOMO}$ , sugiriendo un menor comportamiento como IC. Este último comportamiento también se observó en las especies monoméricas simuladas.

A partir de la Ecuación 12 se calcularon los valores de  $\Delta E_{L-H}$ , el cual es considerado un descriptor de la actividad molecular, donde a valores más altos se proporcionará una alta reactividad de la especie química.

En la **Figura 36** se muestran los valores de  $\Delta E_{L-H}$  obtenidos de cada especie existente en el medio corrosivo y al *LI*. Se observa que [DDMS<sup>+</sup>I], VCap, VBA y VIMIM presentaron los valores más bajos de  $\Delta E_{L-H}$  en comparación con [Geminid] y las otras especies analizadas, sugiriendo una mayor probabilidad de comportamiento donante-aceptor de la molécula, es decir, presenta preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica, así como interaccionar para formar complejos con los productos de corrosión [137].



**Figura 36.-** Representación de HOMO y LUMO, los niveles de energía orbital y  $\Delta E_{L-H}$  para [DDMS<sup>+</sup>I], [Geminid], monómeros y especies corrosivas en agua.

Mientras que en la **Figura 37**, tanto la  $\chi$  como  $I$  y  $A$  presentan los valores más bajos de estos tres parámetros en medio acuoso para [DDMS<sup>+</sup>I] en comparación con las otras especies analizadas, sugiriendo un mayor grado de reactividad. Por otro lado, presenta bajos valores de  $\eta$  y altos de  $\sigma$ , favoreciendo el proceso de adsorción sobre el orbital  $d$  vacante de los átomos de las superficies metálicas por sobre otras especies del medio [137, 138].

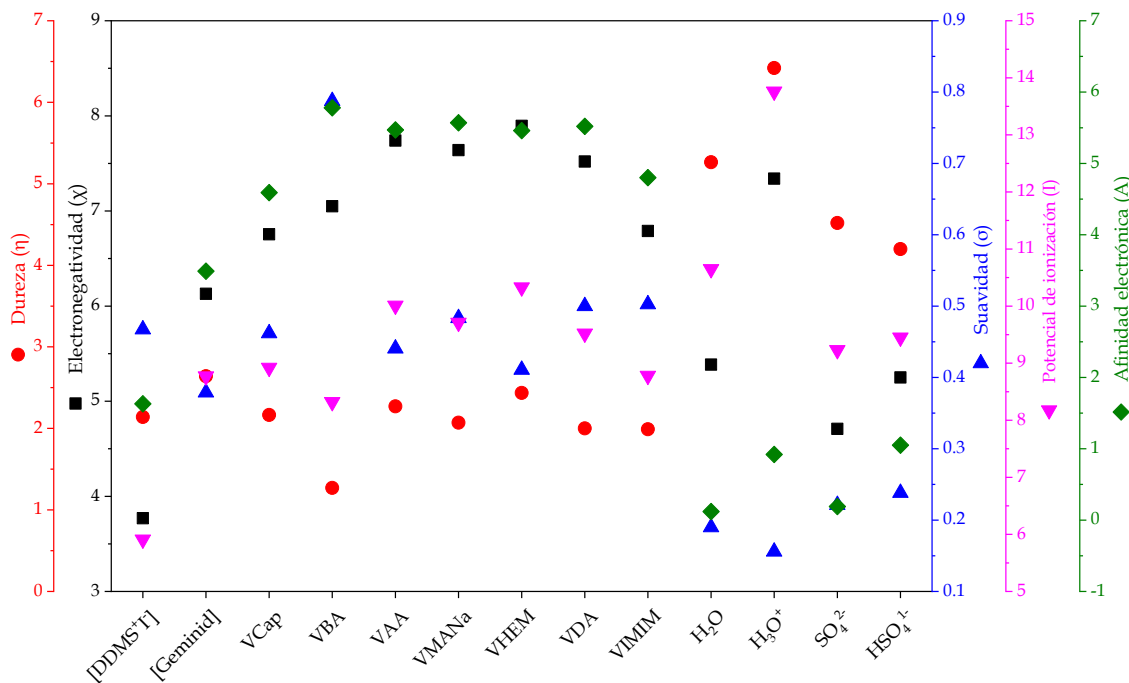


Figura 37.- Parámetros cuánticos obtenidos para [DDMS+I], [Geminid], monómeros y especies corrosivas de sus geometrías optimizadas en agua.

### 3.8.6.- Interacciones moleculares

#### 3.8.6.1.- [DDMS+][I]

En la **Tabla 23** se muestran las energías de [DDMS+I] y [Geminid] obtenidas a nivel B3LYP/MIDIX y 6-311G, respectivamente, así como el cálculo de la energía de interacción ( $E_{Int}$ ) que ocurre en la formación de cada LI mediante la siguiente ecuación [139]:

$$E_{Int} = E_{Total} - (E_{Cation} + n \cdot E_{Anion}) \quad (14)$$

donde,  $E_{Int}$  es la energía de interacción,  $E_{Total}$  es la energía del LI,  $E_{Cation}$  y  $E_{Anion}$  son las energías obtenidas de las especies individualmente y  $n$  es el número de aniones. De acuerdo a la literatura, se pueden distinguir dos casos: 1) fisisorción, es decir, la atracción por fuerzas de Van der Waals de largo alcance (dipolo) [10-400 meV] y 2) quimisorción, es decir, la formación de enlace químico a través de la hibridación de orbitales electrónicos [0.4-10 eV] [140].

En el caso de  $E_{Int}$  en vacío, se sugiere un proceso de quimisorción debido a que no hay interferencia por parte del medio, lo que facilita la interacción y promueve la fuerte atracción entre las especies. Mientras que, en medio acuoso, los valores de  $E_{Int}$  sugieren que ocurre la atracción y estabilización de la molécula de [DDMS+I] por medio de fuerzas electrostáticas como consecuencia de la influencia del medio polar. Esta diferencia se puede observar gráficamente en la estructura optimizada del [DDMS+I]

para ambos medios (*Tabla 16*), donde la distancia S ... I se incrementa ligeramente en medio acuoso. En el caso del [Geminid], la presencia de anillos aromáticos propicia la interacción por medio de hibridación de orbitales con electrones  $\pi$ , siendo en vacío donde la interacciones catión/aniones es más fuerte en comparación con el [DDMS<sup>+</sup>I].

*Tabla 23.- Análisis de energía de interacción de componentes del [DDMS<sup>+</sup>I] y [Geminid].*

Medio	Especie	$\mu$ (Debye)	$-E_{Int}$ (eV)
Vacío	[DDMS <sup>+</sup> ]	21.36	4.17
	[I <sup>-</sup> ]	0	
Agua	[DDMS <sup>+</sup> ]	23.28	0.27
	[I <sup>-</sup> ]	0	
Vacío	BisImid <sup>+</sup>	0.84	10.47
	Imidazolato [Im <sup>-</sup> ]	1.31	
Agua	BisImid <sup>+</sup>	0.77	0.85
	Imidazolato [Im <sup>-</sup> ]	1.80	

### 3.8.6.2.- [DDMS<sup>+</sup>I]/[DDMS<sup>+</sup>I]

Como se observó durante las pruebas electroquímicas, a partir de 100 hasta 150 ppm de [DDMS<sup>+</sup>I] se encontró la concentración óptima y, por lo tanto, las moléculas de LI en exceso probablemente presentaron interacciones entre sí. Por esta razón, se analizaron las interacciones entre 2, 3 y 4 moléculas de [DDMS<sup>+</sup>I] en diferentes posiciones para sugerir el posible acomodo de las moléculas en exceso cuando se encuentran suspendidas en la solución electrolítica y/o sobre la superficie. Se utilizaron las mismas condiciones (Q = 0, M = 1) y nivel de teoría (B3LYP/MIDIX) con las que se obtuvo la molécula original al estado de energía más bajo posible. Para sugerir el tipo de interacción, se adaptó la ecuación 15:

$$E_{Int} = E_{Total} - (n \cdot E_{LI}) \quad (15)$$

donde  $E_{Int}$  es la energía de interacción,  $E_{Total}$  es total del complejo LI-LI y  $E_{LI}$  de la molécula de [DDMS<sup>+</sup>I] original.

Como se observa en la *Tabla 24* y *Anexo A9*, independientemente del número de moléculas de [DDMS<sup>+</sup>I] que interactúen, ocurre un proceso de atracción entre los cationes, obteniendo complejos de menor  $E_{Int}$ , es decir, más estables. Además, conforme se incrementa el número de moléculas, incrementa la energía con la que ocurre la interacción, promoviendo el cambio de adsorción física a química. Por otro lado, las interacciones de arreglo "Alternado" mostraron comportamiento parecido a los obtenidos de Catión/Catión debido a la proximidad entre sus cationes y aniones. Mientras que las interacciones entre las cadenas decil y catión/anión promueven

generalmente interacciones del tipo físicas muy débiles. En contraste, las interacciones entre los aniones resultan en un proceso de repulsión.

**Tabla 24.- Energías y tipo de interacción obtenidas de LI a nivel B3LYP/MIDIX.**

<i>n</i> ·LI	Arreglo	- <i>E</i> <sub>Int</sub> (eV)	Tipo de interacción	<i>n</i> ·LI	Arreglo	- <i>E</i> <sub>Int</sub> (eV)	Tipo de interacción
2	dq	0.0051	Fisisorción	3	AAA	0.0076	Fisisorción
	dp	0.0107			CCC	0.5418	Quimisorción
	H	0.0709			III	0.3262	Fisisorción
	M	0.0936			Alternado	0.6028	Quimisorción
	bq	0.1676			Secuencia	0.5372	Quimisorción
	A	0.1842			Catión-Anión	0.3829	Fisisorción
	L	0.1864		4	Aniones	0.2481	Fisisorción
	T	0.2699			Cationes	0.8998	Quimisorción
	Anión-Anión	0.0026			III	0.3964	Fisisorción
	Catión-Anión	0.1322			Secuencia	0.8128	Quimisorción
	Catión-Catión	0.2570			Alternado↑↑↑↑	0.8282	Quimisorción
	Alternado	0.2748			Alternado↓↑↓↑	0.7886	Quimisorción

En la **Figura 38** se observa el MEP de los complejos con menor *E*<sub>Int</sub>, los cuales mantienen sitios reactivos de ataques electrofílicos (rojo → amarillo) y nucleofílicos (azul → aguamarina) de la molécula original de [DDMS+I]. Sin embargo, la carga de algunos elementos, principalmente del [S<sup>+</sup>] y [I<sup>-</sup>] tiende a modificarse en función del arreglo y del número de moléculas del LI, distribuyendo dicha carga en la cadena decil, que pasa de un color verde a ligeramente amarillo debido a un proceso de transferencia de carga intramolecular.

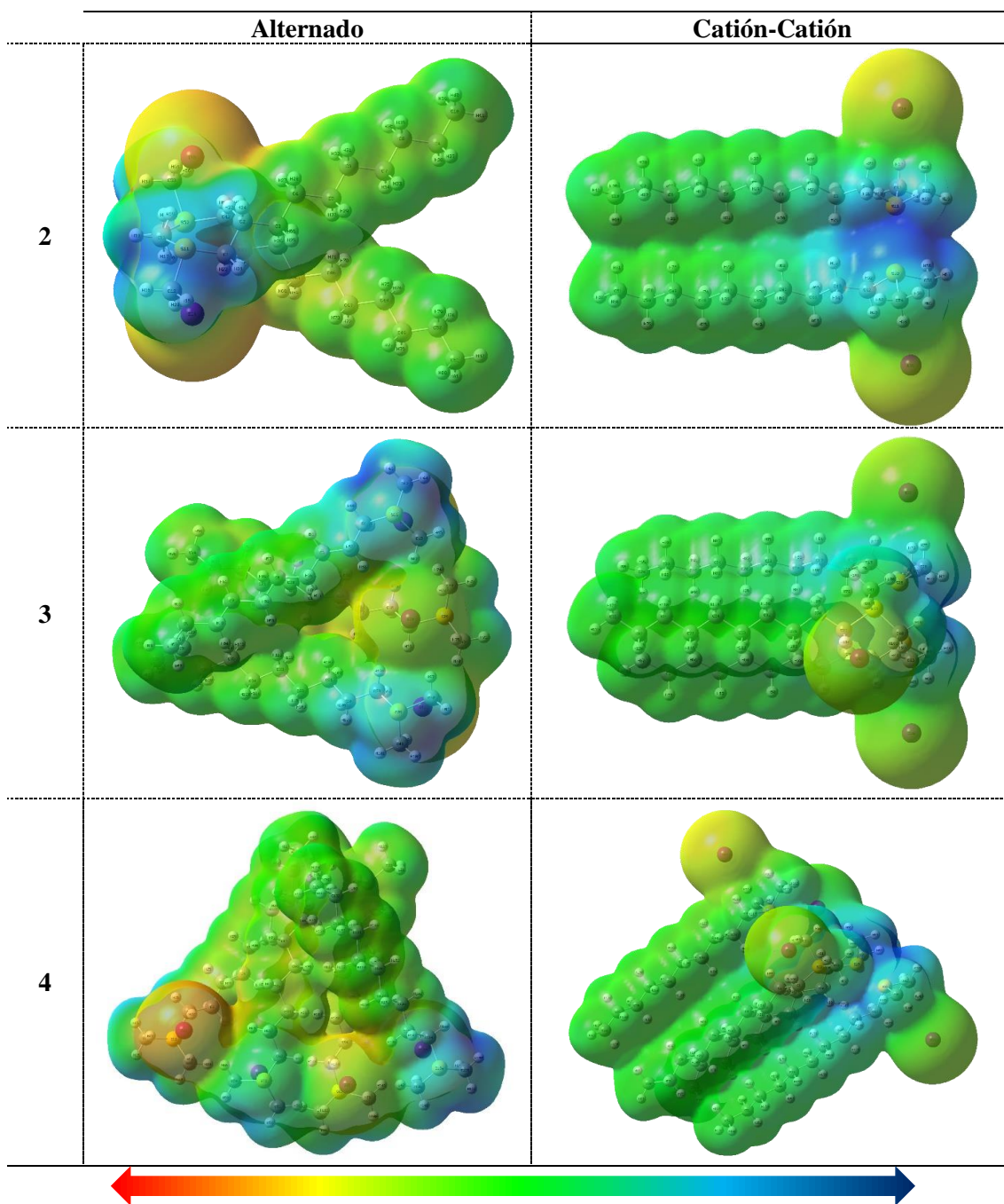
### 3.8.6.3.- [DDMS+I]/Fe

Se realizó la interacción de la molécula de [DDMS+I] con dos átomos de Fe. Posteriormente con tres átomos de Fe en dos configuraciones diferentes (lineal y triangular) con la finalidad de analizar el comportamiento de la *E*<sub>Int</sub> del LI más eficiente analizado por medio de la modificación de la ecuación 16:

$$E_{Int} = E_{Fe+LI} - E_{LI} \quad (16)$$

donde *E*<sub>Int</sub> es la energía de interacción, *E*<sub>Fe+LI</sub> es total de los átomos de Fe con el LI y *E*<sub>LI</sub> de la molécula de [DDMS+I] original.

En estos cálculos se empleó la funcional híbrida corregida de largo alcance wB97XD [141]. Adicionalmente, se empleó el comando “Gen” para asignar la base MIDIX al [DDMS+I] y 6-311G a los átomos de Fe. También se comprobó la multiplicidad a la que el sistema converge de manera correcta (M=1).



*Figura 38.- MEP de los arreglos de [DDMS<sup>+</sup>I] obtenidos a nivel B3LYP/MID1x en agua.*

En la *Tabla 25* se reportan los valores de  $E_{Int}$  para los sistemas de interacción LI-Fe. Se observa que, conforme se incrementa el número de átomos de Fe se obtiene mayor  $E_{Int}$ , principalmente cuando se interactúa por el lado del catión, sugiriendo un incremento del comportamiento inhibitor de la molécula de [DDMS<sup>+</sup>I], obteniendo procesos de interacción química entre el Fe y [S<sup>+</sup>] como se observa en la *Figura 39*.

Tabla 25.- Interacciones LI y hierro a nivel *wB97XD/MID1x+6-311G* en agua.

#Fe/Configuración	$E_{Int}$ (eV)	Tipo de interacción
2Fe+Anión	0.4489	Quimisorción
2Fe+Cación	1.9301	Quimisorción
3FeL+Anión	1.3008	Quimisorción
3FeL+Cación	1.6164	Quimisorción
3FeT+Anión	0.3660	Fisorción
3FeT+Cación	6.6552	Quimisorción

Sin embargo, se observa que las interacciones por medio del catión generan problemas de convergencia debido a la combinación de las bases, ocasionando limitaciones en la simulación de este sistema en particular.

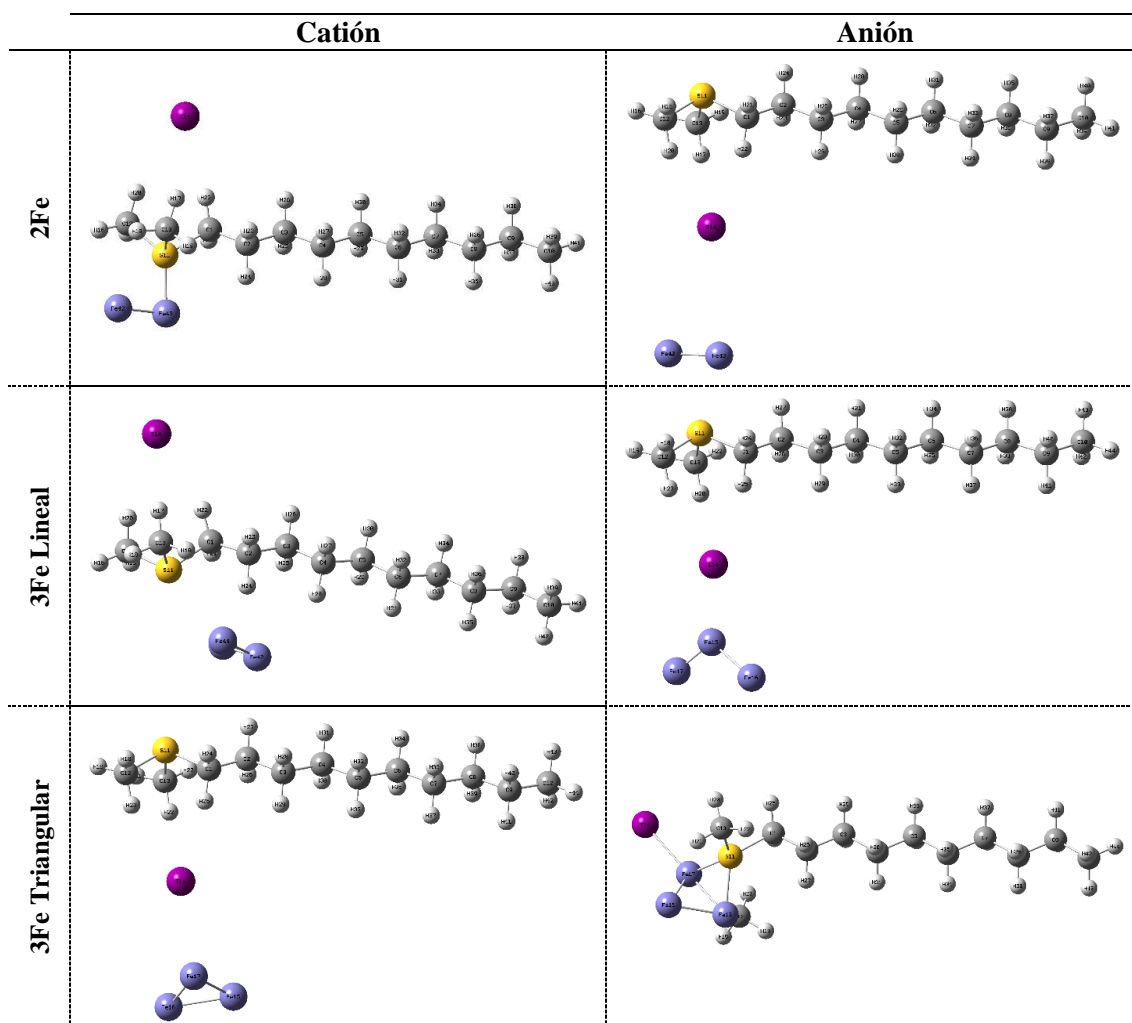


Figura 39.- Interacciones del  $[DDMS^+I^-]$  con átomos de Fe en diferentes configuraciones: Anión con (a) 2Fe, (b) 3Fe lineal y (c) 3Fe triangular y Cación con (d) 2Fe, (e) 3Fe lineal y (f) 3Fe triangular en medio acuoso.

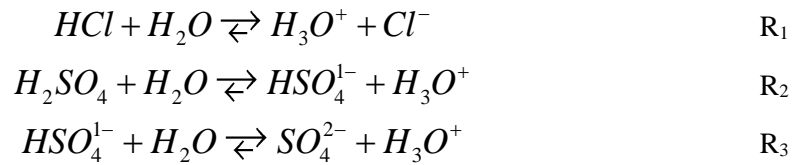
### 3.9.- Mecanismo de inhibición

Un mecanismo de inhibición de la corrosión es la forma definitiva de sugerir cómo ocurre el proceso de adsorción y reordenamiento de las moléculas de inhibidor y iones agresivos sobre la superficie metálica. Por esta razón, es necesario unificar toda la información obtenida durante el desarrollo de esta tesis, siendo el paso más importante a desarrollar debido a todas las implicaciones.

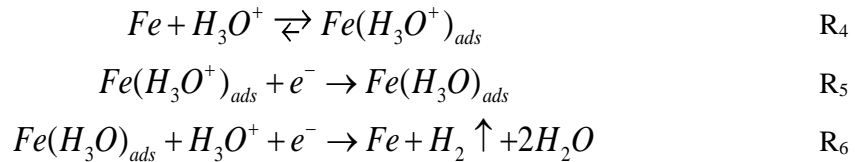
#### 3.9.1.- Corrosión ácida

La exposición del sustrato metálico a una solución acuosa ácida propicia diferentes reacciones electroquímicas dependiendo de la región del metal donde se lleven a cabo debido a la formación de  $H_3O^+$  y la especie ácida correspondiente ( $Cl^-$  o  $SO_4^{2-}$ ) [142].

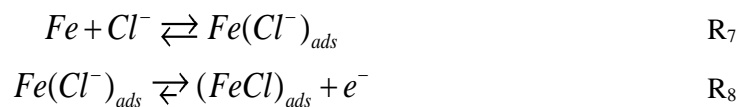
En el caso de HCl, el ácido se disocia en una sola etapa al agregarse agua ( $R_1$ ), mientras que el  $H_2SO_4$  se disocia en dos etapas, incrementando la cantidad de  $H_3O^+$  disponibles en la solución ( $R_{2-3}$ ).

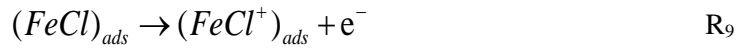


Durante el proceso de corrosión ocurren reacciones en las dos zonas de la superficie metálica: la formación de hidrogeno gaseoso (catódica) y la disolución del hierro (anódica). Mientras que, en los sitios catódicos, la presencia de  $H_3O^+$  propicia la formación de complejos adsorbidos en la superficie metálica ( $R_4$ ), posteriormente, el  $Fe(H_3O^+)_{ads}$  reacciona con un  $e^-$  ( $R_5$ ), y finalmente el  $Fe(H_3O)_{ads}$  interacciona con un  $H_3O^+$  y otro  $e^-$  para formar hidrogeno gaseoso ( $H_2\uparrow$ ) y agua sobre la superficie metálica ( $R_6$ ).

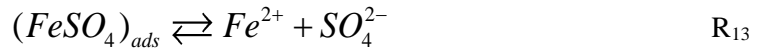
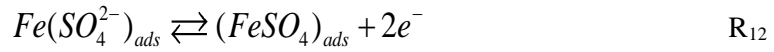
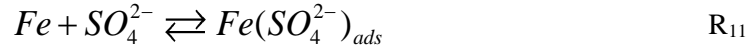


Por otro lado, en los sitios anódicos ocurre el ataque por parte de la especie aniónica correspondiente a cada ácido: Para el caso del HCl, el ataque por parte del  $Cl^-$  implica la formación de una especie adsorbida sobre la superficie metálica ( $R_7$ ), donde posteriormente la especie adsorbida libera  $e^-$  en dos etapas hasta dar la generación de  $Fe$  ( $R_8$ ) y nuevamente el  $Cl^-$  ( $R_{9-10}$ ).

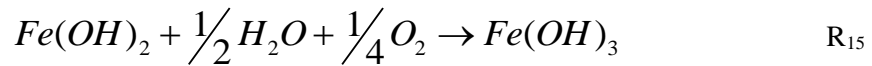
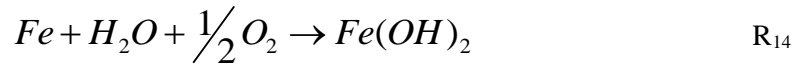




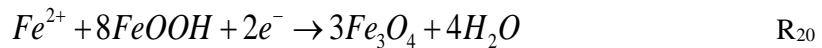
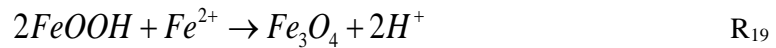
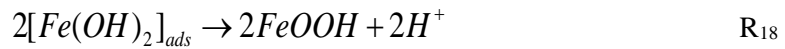
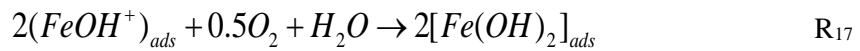
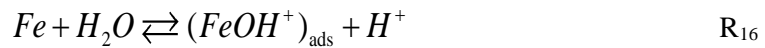
De manera similar, en el caso del  $H_2SO_4$  ocurre la adsorción del  $SO_4^{2-}$  sobre el Fe de la superficie metálica (R<sub>11</sub>), posteriormente ocurren dos etapas de liberación de  $e^-$  (R<sub>12</sub>) y la generación de Fe y el anión correspondiente (R<sub>13</sub>).



Adicionalmente, se considera el ataque por parte del  $O_2$  disuelto en la solución, provocando la posible formación de hidróxidos de hierro  $Fe(OH)_n$  (R<sub>14-15</sub>) de acuerdo con las siguientes reacciones [20]:



Se consideran también la formación de productos corrosivos reportadas en SEM/EDS, XPS y DRIFT como óxidos de hierro (II), goetita ( $\alpha$ -FeOOH) y lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) (R<sub>16-18</sub>), que pueden propiciar la formación de diferentes especies de óxidos de hierro más complejos como Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (R<sub>19-21</sub>) [142-144].



### 3.9.2.- Poli(Líquidos Iónicos)

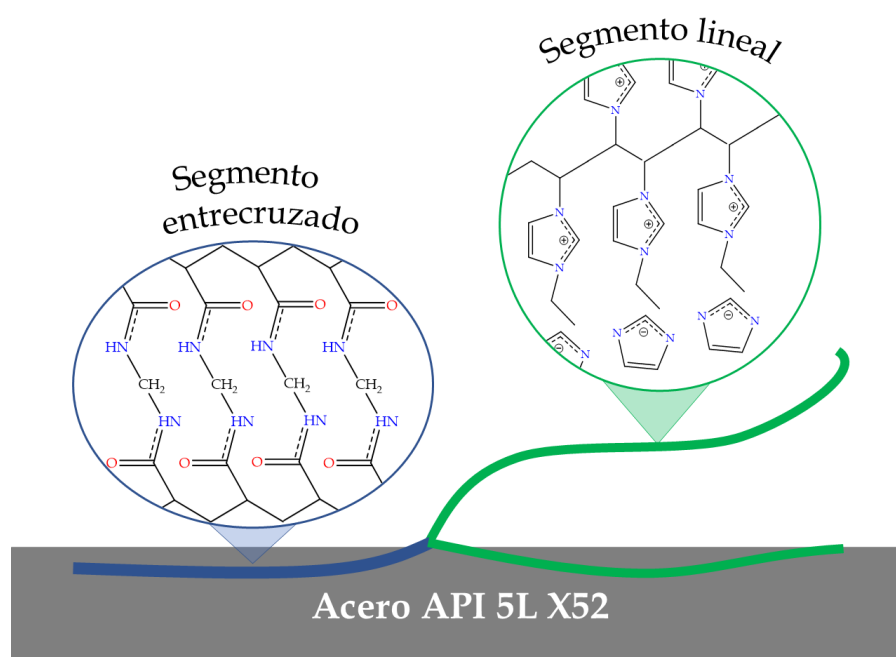
En la literatura hay poca información alusiva a mecanismos de inhibición de la corrosión que impliquen polímeros y/o PLI's debido a la complejidad de la estructuras y cantidad de grupos funcionales que estos contienen. Sin embargo, difiere en muchos aspectos de la adsorción de las moléculas pequeñas como LI's [143]:

- ✓ Los segmentos pueden adsorberse sobre la superficie por contacto directo (tren) o indirecto (bucles o colas).
- ✓ Generalmente se emplean modelos teóricos de isotermas de alta afinidad.

- ✓ Propiedades como polidispersidad (PD) del polímero afectan la adsorción [ $\uparrow PD = \downarrow$  velocidad de adsorción ( $v_{ads}$ )].

En el caso del *PLI's*, los bloques poliméricos generaron procesos de adsorción en forma de tren, es decir, los mismos grupos en forma continua sobre la superficie metálica. Sin embargo, debido a los reacomodos estructurales por efectos de repulsión (impedimento estérico entre los mismos bloques del *PLI*) y/o procesos de interacción con la superficie metálica puede ocurrir la adsorción parcial de algunos bloques poliméricos (bucles), dejando sitios activos disponibles entre los diferentes sitios de adsorción ocupados por el *PLI*, permitiendo que en estos sitios ocurra el proceso de corrosión (*Figura 40*).

De acuerdo a los resultados obtenidos del comportamiento inhibitor de los polímeros frente a un medio de HCl, el proceso de corrosión fue predominante, siendo atribuido principalmente al tamaño del  $Cl^-$  que fácilmente puede ocupar un sitio activo de la superficie metálica y evitar que los múltiples grupos funcionales de los *PLI's* sean adsorbidos en más sitios, incluso ocupando espacios dentro de la estructura tridimensional del polímero, sugiriendo que puede ocasionar mala orientación de los grupos funcionales y dificultar el proceso de adsorción del mismo, resultando en una película porosa e ineficiente como las sugeridas a partir de los EEC's de las pruebas de EIS.



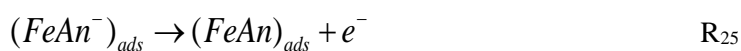
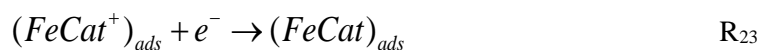
*Figura 40.- Representación esquemática de la adsorción de un *PLI* con segmentos entrecruzados y lineales.*

### 3.9.3.- Líquidos Iónicos

Por otro lado, el mecanismo de inhibición de los *LI*'s resulta más eficiente que los reportados para *PLI*'s, y esto puede ser debido a que, generalmente, el mecanismo de inhibición de la corrosión ocurre en tres diferentes etapas donde participan individualmente cada especie química presente en la estructura [142]:

- 1) Adsorción de los aniones en los sitios activos con carga positiva, propiciando la formación de una película con carga negativa sobre la superficie metálica. Este comportamiento es dependiente de la electronegatividad y tamaño de anión, siendo el anión monoatómico el que mejor desempeño ha mostrado. Simultáneamente, la adsorción de los cationes sobre los sitios activos con carga negativa fomenta la formación de una fracción de película hidrofóbica debido a la presencia de cadenas alquílicas largas.
- 2) Atracción de los cationes sobre la superficie cargada negativamente, completando la formación de una película hidrofóbica que ocupa los sitios activos de la superficie, disminuyendo el ataque de los iones negativos.
- 3) En algunos casos, mejora de la interacción (fisisorción → quimisorción).

En los sistemas con *LI*, se consideran las especies catiónicas ( $Cat^+$ ) que compiten con los  $H_3O^+$  del medio. En primer lugar, ocurre la adsorción del  $Cat^+$  sobre el Fe, dando lugar a la formación de complejos  $(FeCat^+)_{ads}$  (R22). Posteriormente, el complejo puede atraer un  $e^-$  y dar la formación de otro complejo  $(FeCat)_{ads}$  (R23).



La adsorción de productos complejos propicia el bloqueo de los sitios activos de la superficie metálica al desplazar a las especies de  $H_3O^+$  por la presencia de sus cadenas alquílicas. En cambio, los aniones ( $An^-$ ) de cada *LI* son adsorbidos y liberan  $e^-$  (R24-25). Posteriormente, la atracción y adsorción del  $Cat^+$  sobre las especies aniónicas promueve la formación de una película hidrofóbica (R26). Sin embargo, los resultados de las pruebas electroquímicas sugirieron que el proceso de bloqueo de los sitios activos de la superficie metálica ocurrió principalmente por parte de las especies aniónicas de cada *LI*. En la

Figura 41 se propone un mecanismo de inhibición de la corrosión para los LI's, desarrollado para el IC de mayor eficiencia, [DDMS+I].

### 3.9.3.1.- [DDMS+I]

Como es sabido, los [I-] actúan como IC [145, 146], principalmente en los sitios anódicos de la superficie del metal, ralentizando la disolución del hierro. En presencia del IC, se detectó la disminución en la formación de productos de corrosión típicos del medio de ácido sulfúrico [147], lo que significa que los [I-] impidieron la deposición de iones de  $SO_4^{2-}$  en la superficie del electrodo y dificultaron la pasivación por sulfatos, ralentizando la formación a mayor escala de productos de corrosión ( $R_{11-13}$  y  $R_{16-21}$ ).

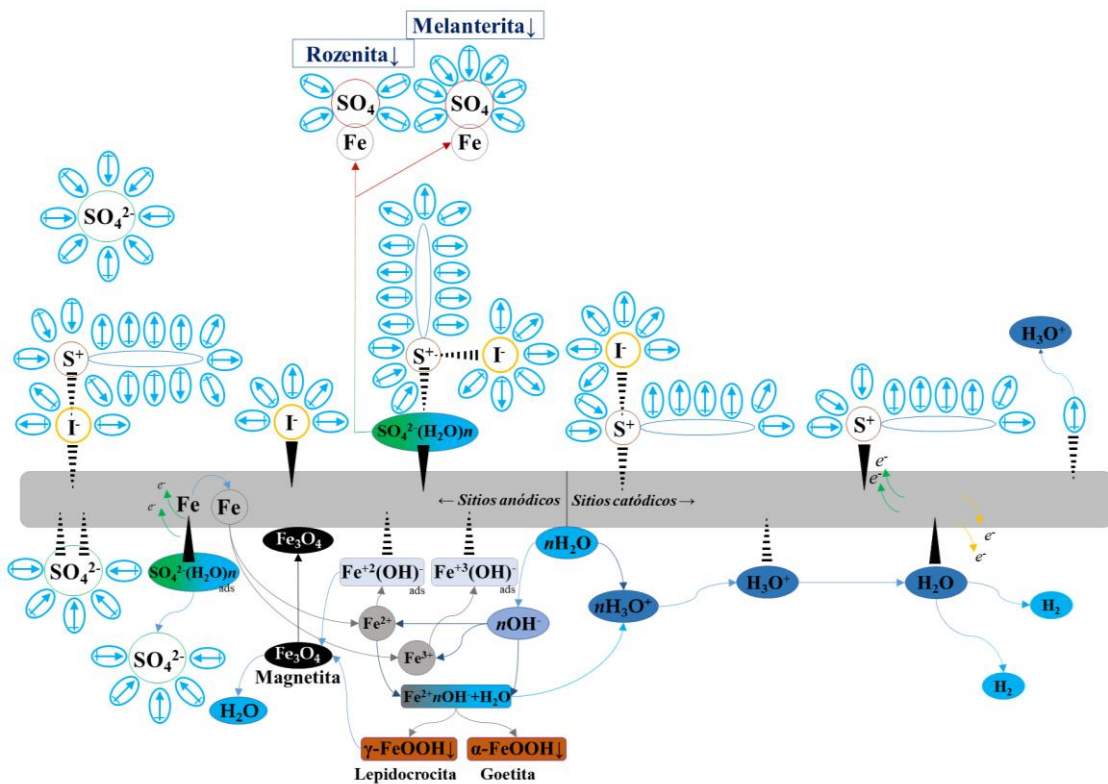
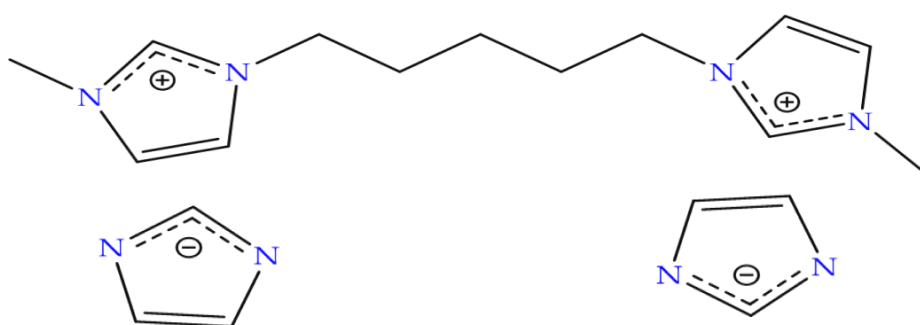


Figura 41.- Mecanismo de inhibición de la corrosión del acero API 5L X52 en  $H_2SO_4$  1.0 M que contiene [DDMS+I].

Por otro lado, el [DDMS+] al ser mucho más grande que las moléculas de  $H_3O^+/H_2$  puede reemplazarlos en los sitios catódicos del metal, ralentizando  $R_6$ . No obstante, dado que el [DDMS+I] es un inhibidor de tipo mixto, actúa simultáneamente en los sitios anódicos y catódicos (Figura 41). Con base en el análisis electroquímico, la concentración de 50 ppm de IC provocó una notable inhibición del proceso corrosivo (superior al 80%), mientras que, a partir de la concentración de 75 ppm, no hubo mayor cambio en el efecto anticorrosivo en laminar (>90%) y flujos transitorios (>80%).

### 3.9.3.2.- [Geminid]

En este caso, el LI presenta dos grupos funcionales en el catión que permiten el anclaje a la superficie mediante interacciones “físicas”, así como los anillos análogos que se adsorben en los sitios anódicos del metal, siendo estos últimos los de mayor participación debido al comportamiento de IC predominante anódico. De acuerdo a los resultados obtenidos, se sugiere que el [BisImid<sup>+</sup>] presenta problemas de orientación y adsorción atribuido a la presencia de su análogo, el cual, como se observó en la simulación molecular, presenta una alineación específica entre ellos, es decir, ocurren impedimentos estéricos entre los anillos, debido a que, generalmente, los anillos imidazolio se adsorben de manera paralela a la superficie (*Figura 42*).



**Acero API 5L X52**

*Figura 42.- Esquema representativo de la adsorción planar de los anillos del [Geminid].*

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados se puede concluir que:

- ✓ Mediante la evaluación de tres técnicas electroquímicas (RP, PDP, EIS) se sugiere que los PLI-AA/MANa/HEM/VIM2C no presentan los resultados esperados ( $EI < 20\%$ ), siendo compuestos poco viables para su aplicación como IC's del acero frente a HCl. Por otro lado, los LI's [Geminid] y [DDMS+I] resultaron con propiedades inhibitoras superiores a los PLI's, siendo el último el de mayor viabilidad debido a sus resultados ( $EI > 90\%$ ).
- ✓ En PDP se encontró que tanto los PLI's como los LI's presentan un comportamiento de IC's del tipo mixto con predominancia anódica mediante un bloqueo de sitios activos, retardando el proceso de corrosión.
- ✓ El análisis de los EEC's de EIS muestran que los IC's evaluados inhiben la corrosión mediante el incremento en la resistencia a la transferencia de carga cuando son adsorbidos en la superficie, donde únicamente [DDMS+I] modificó el comportamiento de las reacciones de corrosión.
- ✓ En las tres técnicas electroquímicas, la película de complejos metal/[DDMS+I]/medio soportó el  $t_{RDE}$  en régimen laminar ( $\Delta EI \leq 8\%$ ) atribuido al efecto sinérgico por la mayor disponibilidad de moléculas que compensan la formación y adsorción de complejos sobre el proceso de desorción. Sin embargo, se presentó la disminución de la  $EI$  con el incremento del  $N_{RE}$ , atribuido al efecto de remoción hidrodinámico, siendo más notorio a partir del régimen transitorio.
- ✓ Con el análisis de isothermas de adsorción, se encontró que los PLI-AA/MANa/HEM se encuentran regidos bajo el modelo de Frumkin, indicando que los PLI's presentan la formación de multicapas y procesos de interacción lateral. Comportamiento similar fue sugerido para [Geminid] en HCl bajo el modelo de Temkin. Mediante el modelo de Freundlich se sugirió la formación de multicapas de [Geminid] en  $H_2SO_4$ , así como de [DDMS+I] y PLI-VIM2C en HCl. En cambio, [DDMS+I] en  $H_2SO_4$  presentó mejor ajuste con el modelo de Langmuir, es decir, la formación de monocapa de IC.
- ✓ En las micrografías se observa el cambio en la heterogeneidad de la superficie al inhibir la corrosión mediante la adición de [DDMS+I], disminuyendo el proceso de corrosión uniforme mediante la formación de una película inhibitora.

- ✓ Los espectros IR muestran picos característicos de los enlaces presentes tanto del medio corrosivo (agua y  $\text{SO}_4^{2-}$ ), así como los reportados en literatura para estructuras similares al [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>], confirmando la adsorción del *LI* en la superficie metálica.
- ✓ En análisis XPS confirma la formación de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{FeSO}_4$ . Así como la presencia del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] en la superficie metálica mediante los enlaces C - S y la presencia de I3, sugiriendo la formación de una película insoluble y estable en la superficie metálica
- ✓ Se optimizaron las moléculas de [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] mediante la teoría DFT con el conjunto base B3LYP/MIDIX, posteriormente el análisis MO's y la isosuperficie MEP sugieren que el [I<sup>-</sup>] y [S<sup>+</sup>] del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] poseen la capacidad de donar y aceptar  $e^-$ , respectivamente. Los parámetros cuánticos muestran mejores valores en comparación con las otras especies analizadas, sugiriendo un incremento de la capacidad de interactuar con la superficie metálica.
- ✓ Adicionalmente la optimización y análisis de la estructura de [Geminid] y los monómeros (forma vinílica) que componen los *PLI's* sugiere que los anillos de  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  y  $\text{C}_7$  así como el N, O Cl<sup>-</sup> y  $\text{Na}^+$  participan tanto en los MO's como en MEP, siendo los sitios reactivos presentes en las diferentes estructuras.
- ✓ En las interacciones entre la misma molécula de [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] obtenidas mediante DFT se observó un incremento de la  $E_{int}$  conforme se incrementaba el número de moléculas de *LI*. Adicionalmente, se reporta que la molécula presentaría una mayor preferencia y estabilidad en las atracciones catión/catión, así como en el arreglo "Alternado". En cambio, la interacción entre aniones resultó en un proceso de repulsión, disminuyendo la probabilidad de obtener este complejo.
- ✓ Las interacciones de átomos de hierro y el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] dieron lugar a procesos mayormente de quimisorción empleando tanto el catión como el anión. Sin embargo, la combinación de bases resultó en dificultades.

## CRONOGRAMA

Actividad	2020						2021						2022						2023						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
Preparación de las soluciones y electrodos	☑	☑																							
Pruebas RP y PDP			☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑											
Pruebas EIS			☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑											
Análisis Superficial						☑		☑		☑		☑		☑			☑								
Análisis computacional					☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑				
Propuesta del mecanismo de inhibición																		☑	☑	☑	☑				
Investigación documental	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑			
Redacción de tesis	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	
Estancia académica					☑	☑	☑	☑	☑																
Participación en congreso											☑							☑	☑			☑		☑	
Redacción y envío de artículo científico							☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑								

Cuadros con color = Tiempo propuesto.  
 Cuadros con ☑ = Actividades realizadas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. William, J. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 1 ed., Reverté, USA, 1995.
- [2] B.E. Amitha-Rani, B.B.J. Basu, *Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview*, *Int. J. Corros.*, 2012 (2012) 1-15.
- [3] A. Singh, K.R. Ansari, I.H. Ali, B. El Ibrahimy, N.R. Sharma, A. Bansal, A.K. Alanazi, M. Younas, A.H. Alamri, Y. Lin, *Heteroatomic organic compound as a novel corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid: Detail experimental, surface, molecular docking and computational studies*, *Colloids Surf., A*, 673 (2023) 131692.
- [4] M.A. Quraishi, D.S. Chauhan, *Drugs as Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors*, in: *Sustainable Corrosion Inhibitors II: Synthesis, Design, and Practical Applications*, American Chemical Society, 2021, pp. 1-17.
- [5] D.-A.J. C., R. Martínez-Rey, R. Barrero-Acosta, *Líquidos iónicos Propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento, Optimización y Nuevos Procesos En Ingeniería*, 30 (2012) 61-75.
- [6] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Poly(ionic liquid)s: An update*, *Prog. Polym. Sci.*, 38 (2013) 1009-1036.
- [7] A.M. Atta, G.A. El-Mahdy, H.A. Allohedan, M.M.S. Abdullah, *Poly (ionic liquid) Based on Modified Ionic Polyacrylamide for Inhibition Steel Corrosion in Acid Solution*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015).
- [8] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, *Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview*, *Corros. Sci.*, 99 (2015) 1-30.
- [9] V. Dakeshwar Kumar, *Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing Corrosion Inhibitors in Aqueous Phase*, in: A. Aidy (Ed.) *Advanced Engineering Testing*, IntechOpen, Rijeka, 2018.
- [10] J.R. Davis, *Corrosion: Understanding the basics*, 1 ed., ASM International, 2000.
- [11] B.N. Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*, 1 ed., Elsevier Ltd, USA, 2015.
- [12] P.R. Roberge, *Corrosion Engineering - Principles and Practice*, McGraw-Hill Companies, Inc., USA, 2008.
- [13] B. Valdez-Salas, M. Schorr, *Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects*, 1 ed., InTech, Croatia, 2012.
- [14] J.A. Gonzales-Fernandez, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, 1 ed., GRAFIMAD S.A., España, 1984.
- [15] P. Schweitzer, *Fundamentals of Corrosion - Mechanism, Causes and Preventive Methods*, 1 ed., Taylor & Francis Group, USA, 2010.
- [16] CAPP, *Best Management Practices Mitigation of Internal Corrosion in Oil Effluent Pipeline*, in: *Canadian Association of Petroleum Producers*, Canada, 2013.
- [17] C.I. Ossai, *Advances in Asset Management Techniques: An Overview of Corrosion Mechanisms and Mitigation Strategies for Oil and Gas Pipelines*, *ISRN Corrosion*, 2012 (2012) 1-10.
- [18] K. Lee, J. Neff, *Produced Water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies*, Springer, 2011.
- [19] OMEGA Engineering Ltd, *Measuring the Flow of Liquids in Industrial Plants*, in: *AZoM*, 2018, pp. 1-13.
- [20] H.H. Uhlig, *UHLIG'S CORROSION HANDBOOK*, John Wiley & sons, 2011.
- [21] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, 1 ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2011.

- [22] A. Ismail, H.M. Irshad, A. Zeino, 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 J. Sci. Eng.*, 44 (2019) 5877-5888.
- [23] L.R. Moretto-Ferreira, H. Araujo-Ponte, L. Schmidlin-Sanches, A.C.T. Gomes-Abrantes, CO<sub>2</sub> Corrosion in the Region Between the Static and Turbulent Flow Regimes, *Mater. Res.*, 18 (2015) 245-249.
- [24] R. Heidersbach, *Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production*, 1 ed., John Wiley & Sons, Inc, USA, 2011.
- [25] D.R.H. Jones, M.F. Ashby, *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications, and Design*, 4 ed., Elsevier Ltd, USA, 2005.
- [26] G.C. Dariva, F.A. Galio, *Corrosion Inhibitors - Principles, Mechanisms and Applications*, in: *Dev. Corros. Prot.*, 2014.
- [27] V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboudjaini, *Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions*, 1 ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 2007.
- [28] R. Martinez, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanov, *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, (2014).
- [29] D. Guzmán-Lucero, O. Olivares-Xometl, R. Martínez-Palou, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, V. Garibay-Febles, Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011) 7129-7140.
- [30] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez-Chacon, Lanthanide compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys a review, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1803-1819.
- [31] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion, *Appl. Surf. Sci.*, 289 (2014) 478-486.
- [32] NRF-005-PEMEX-2009, PROTECCIÓN INTERIOR DE DUCTOS CON INHIBIDORES, in, PEMEX, MEXICO, 2009.
- [33] B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2001.
- [34] J. Nie, S. Xiao, R. Tan, T. Wang, X. Duan, New Insights on the Fast Response of Poly(Ionic Liquid)s to Humidity: The Effect of Free-Ion Concentration, *Nanomaterials*, 9 (2019).
- [35] W. Qian, J. Texter, F. Yan, *Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 1124-1159.
- [36] I.B. Obot, I.B. Onyeachu, S.A. Umoren, Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines, *Corros. Sci.*, 159 (2019) 108140.
- [37] R. Olalde, J. Genesca, Effect of Flow and a Triazole Derivative Based Inhibitor on the Corrosion of API X52 Pipeline Steel Grade in CO<sub>2</sub> Saturated Brine Solution, *ECS Transactions*, 20 (2009) 529-541
- [38] D.S. de Freitas, J.A.C. Verdasco, L.G. Lima, I.L.M. Gonçalves, R.B. Rabelo, O.C.C. Poltronieri, C.G. Ewbank, F.C. de Rezende, L. Kinouti, Nitrogen-based corrosion inhibitor film study using weight loss and electrochemical methods in static and turbulent conditions, *Mater. Corros.*, 71 (2020) 485-497.
- [39] I.B. Onyeachu, I.B. Obot, A.A. Sorour, M.I. Abdul-Rashid, Green corrosion inhibitor for oilfield application I: Electrochemical assessment of 2-(2-pyridyl) benzimidazole for API X60 steel under sweet environment in NACE brine ID196, *Corros. Sci.*, 150 (2019) 183-193.
- [40] C. Campechano-Lira, A. Bedolla-Jacuinde, A. Carmona-Hernández, R. Orozco-Cruz, A. Espinoza-Vazquez, R. Galvan-Martinez, Kinetic Analysis of the X100 Steel

Corrosion in Brine containing Inhibitor (Imidazoline) under different Turbulent Flow Conditions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17 (2022) 221139.

[41] ASTM G1-03-(2011), Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

[42] I.M. Ibrahim, J. Jai, M. Daud, M.A. Hashim, Inhibition effect of fatty amides with secondary compound on carbon steel corrosion in hydrodynamic condition, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 334 (2018) 012048.

[43] ASTM G170-06-(2012), Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

[44] E. Barmatov, T. Hughes, M. Nagl, Efficiency of film-forming corrosion inhibitors in strong hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions, *Corros. Sci.*, 92 (2015) 85-94.

[45] ASTM G59-97-(2002), Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

[46] ASTM G3-89-(1999), Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

[47] ASTM G106-89-(1999), Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

[48] ASTM G16-13-(2019), Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

[49] S. Papavinasam, A. Doiron, G. Shen, R.W. Revie, Prediction of Inhibitor Behaviour in the Field From Data in the Laboratory, *NACE International*, (2004) 1-13.

[50] ASTM G31-72-(2004), Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

[51] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09*, Revision D.01, in, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[52] R.E. Easton, D.J. Giesen, A. Welch, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, The MIDI! basis set for quantum mechanical calculations of molecular geometries and partial charges, *Theor. Chim. Acta*, 93 (1996) 281-301.

[53] J.D. Thompson, P. Winget, D.G. Truhlar, MIDIX basis set for the lithium atom: Accurate geometries and atomic partial charges for lithium compounds with minimal computational cost, *PhysChemComm*, 16 (2001) 1-6.

[54] P. Arellanes-Lozada, V. Díaz-Jiménez, H. Hernández-Cocoletzi, N. Nava, O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, Corrosion inhibition properties of iodide ionic liquids for API 5L X52 steel in acid medium, *Corros. Sci.*, 175 (2020) 108888.

[55] Z. Hamidi, S.Y. Mosavian, N. Sabbaghi, M.A. Karimi Zarchi, M. Noroozifar, Cross-linked poly(N-alkyl-4-vinylpyridinium) iodides as new eco-friendly inhibitors for corrosion study of St-37 steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Iran. Polym. J.*, (2020).

[56] N.V. Likhanova, N. López-Prados, D. Guzmán-Lucero, O. Olivares-Xometl, I.V. Lijanova, P. Arellanes-Lozada, J. Arriola-Morales, Some polymeric imidazolates from

- alkylimidazolium as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in production water, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 36 (2022) 845-874.
- [57] K. Zhang, W. Yang, B. Xu, Y. Liu, X. Yin, Y. Chen, Corrosion inhibition of mild steel by bromide-substituted imidazoline in hydrochloric acid, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 57 (2015) 167-174.
- [58] E. Kamali-Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, *Colloids Surf., A*, 586 (2020).
- [59] X. Wang, H. Yang, F. Wang, An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 113-121.
- [60] P. Morales-Gil, M.S. Walczak, C.R. Camargo, R.A. Cottis, J.M. Romero, R. Lindsay, Corrosion inhibition of carbon-steel with 2-mercaptobenzimidazole in hydrochloric acid, *Corros. Sci.*, 101 (2015) 47-55.
- [61] M. Scendo, J. Uznanska, The Effect of Ionic Liquids on the Corrosion Inhibition of Copper in Acidic Chloride Solutions, *Int. J. Corros.*, 2011 (2011) 1-13.
- [62] N. Wazzan, I.B. Obot, H. Faidallah, Oxazolidine Derivatives as Corrosion Inhibitors for API X60 Steel in 1 M HCl Solution: Experimental and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 7450 - 7469.
- [63] D.-P. Burduhos-Nergis, P. Vitureanu, A.V. Sandu, C. Bejinariu, Evaluation of the Corrosion Resistance of Phosphate Coatings Deposited on the Surface of the Carbon Steel Used for Carabiners Manufacturing, *Appl. Sci.*, 10 (2020) 2753.
- [64] E.S.M. Sherif, Corrosion Mitigation of Copper in Acidic Chloride Pickling Solutions by 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole, *J. Mater. Eng. Perform.*, 19 (2010) 873-879.
- [65] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect, *J. Dispersion Sci. Technol.*, (2019) 1-20.
- [66] M. Chafiq, A. Chaouiki, M.R. Al-Hadeethi, I.H. Ali, S.K. Mohamed, K. Toumiat, R. Salghi, Naproxen-Based Hydrazones as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1.0 M HCl, *Coatings*, 10 (2020) 1-17.
- [67] A. Singh, K.R. Ansari, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, H. Lgaz, I.-M. Chung, Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 560 (2020) 225-236.
- [68] J. Aldana-González, A. Espinoza-Vázquez, M. Romero-Romo, J. Uruchurtu-Chavarin, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium, *Arabian J. Chem.*, (2015).
- [69] M. Mo, W. Zhao, Z. Chen, E. Liua, Q. Xuea, Corrosion inhibition of functional graphene reinforced polyurethane nanocomposite coatings with regular textures, *RSC Adv.*, 6 (2016) 7780-7790.
- [70] H. Herrera-Hernández, A.M. Ruiz-Reynoso, J.C. Trinidad-González, C.O. González-Morán, J.G. Miranda-Hernández, A. Mandujano-Ruiz, J. Morales-Hernández, R. Orozco-Cruz, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, in: M. El-Azazy (Ed.) *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2020.
- [71] A.A. Bojang, H.S. Wu, Characterization of Electrode Performance in Enzymatic Biofuel Cells Using Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Catalysts*, 10 (2020) 1-20.
- [72] M. Corrales-Luna, T. Le Manh, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, E.M. Arce-Estrada, 1-Ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl media, *Corros. Sci.*, 153 (2019) 85-99.

- [73] M. Díaz-Cruz, M.A. Domínguez-Aguilar, A. Cervantes-Tobón, B. Castro-Domínguez, F. Jiménez-Cruz, M.T. Fuentes-Romero, Corrosion Inhibition of Pipeline Steel X-70 in Sour Brine by an Imidazoline Derivative under Flow Assisted Conditions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 7481-7501.
- [74] T.E. Schmitzhaus, M.R. Ortega Vega, R. Schroeder, I.L. Muller, S. Mattedi, C.d.F. Malfatti, An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions, *Materials and Corrosion*, (2020).
- [75] R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control - An introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4 ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2008.
- [76] L.-N. Xu, J.-y. Zhu, M.-x. Lu, L. Zhang, W. Chang, Electrochemical impedance spectroscopy study on the corrosion of the weld zone of 3Cr steel welded joints in CO<sub>2</sub> environments, *Int. J. Miner., Metall. Mater.*, 22 (2015) 500-509.
- [77] M.C. Delgado, F.R. García-Galvan, V. Barranco, S. Feliu-Batlle, A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: M. Aliofkhazraei (Ed.) *Magnesium Alloys*, IntechOpen, pp. 129-160.
- [78] E. Rodriguez-Clemente, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M.G. Valladares-Cisneros, J.G. Chacon-Nava, Evaluation of Allium sativum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid under hydrodynamic conditions, *Green Chem. Lett. Rev.*, 8 (2015) 49-58.
- [79] M. Vakili-Azghandi, A. Davoodi, G.A. Farzi, A. Kosari, Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions, *Corros. Sci.*, 64 (2012) 44-54.
- [80] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 2-10.
- [81] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017 (2017) 1-11.
- [82] S.O. Adejo, M.M. Ekwonchi, Proposing a new empirical adsorption isotherm known as Adejo-Ekwonchi isotherm, *IOSR J. Appl. Chem.*, 6 (2014) 66-71.
- [83] E. Ituen, O. Akaranta, A. James, Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview, *Chem. Sci. Int. J.*, 18 (2017) 1-34.
- [84] A.W. Mohamad-Sa'adan, M. Aziz, R. Sundari, Application of Frumkin Isotherm for Carbon Steel Corrosion in Soil Media, *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.)*, 652-654 (2013) 652-654.
- [85] G. Gómez-Sánchez, N.V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, J. Arriola-Morales, N. Nava, O. Olivares-Xometl, I.V. Lijanova, G. Corro, Electrochemical, Surface and 1018-steel Corrosion Product Characterization in Sulfuric Acid with New Imidazole-Derived Inhibitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 9255 - 9272.
- [86] M. Christov, A. Popova, Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1613-1620.
- [87] P.C. Okafor, Y. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 850-859.
- [88] S.A. Umoren, E.E. Ebenso, P.C. Okafor, U.J. Ekpe, O. Ogbobe, Effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in alkaline medium using polyvinyl alcohol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 2810-2816.
- [89] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 1399-1407.
- [90] L.A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, A. Corona, Los inhibidores de la corrosión, in: *Rev. Metal., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España*, 2003, pp. 140-158.

- [91] B. Brycki, I. Kowalczyk, A. Koziróg, Synthesis, Molecular Structure, Spectral Properties and Antifungal Activity of Polymethylene- $\alpha,\omega$ -bis(N,Ndimethyl-N-dodecyloammonium Bromides), *Molecules*, 16 (2011) 319-335.
- [92] J.W. Ypenburg, M.E.v.D. Leij-Van-Wirdum, H. Gerding, Vibrational spectrum of trimethylsulfonium bromide, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 90 (1971) 896-900.
- [93] F. Tavakoli, M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, Sonochemical Synthesis and Characterization of Lead Iodide Hydroxide Micro/ nanostructures, *Ultrason. Sonochem.*, 21 (2014) 234-241.
- [94] A.B. Dani-Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita, How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material, *Indones. J. Sci. Technol.*, 4 (2019) 97-118.
- [95] N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, John Wiley & Sons, 1994.
- [96] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, John Wiley & Sons, 2004.
- [97] T. Yamada, Y. Tominari, S. Tanaka, M. Mizuno, Infrared Spectroscopy of Ionic Liquids Consisting of Imidazolium Cations with Different Alkyl Chain Lengths and Various Halogen or Molecular Anions with and Without a Small Amount of Water, *J. Phys. Chem. B*, 121 (2017) 3121-3129.
- [98] N.V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, I.V. Lijanova, J. Arriola-Morales, J.E. Castellanos-Aguila, H. Hernández-Cocolezzi, Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution, *J. Mol. Liq.*, 279 (2019) 267-278.
- [99] M. Veneranda, J. Aramendia, L. Bellot-Gurlet, P. Colomban, K. Castro, J.M. Madariaga, FTIR spectroscopic semi-quantification of iron phases: A new method to evaluate the protection ability index (PAI) of archaeological artefacts corrosion systems, *Corr. Sci.*, 133 (2018) 68-77.
- [100] A.F. Betancur, F.R. Pérez, M.d.M. Correa, C.A. Barrero, Quantitative approach in iron oxides and oxihydroxides by vibrational analysis, *Opt. Pura Apl.*, 45 (2012) 269-275.
- [101] H. Namduri, S. Nasrazadani, Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry, *Corr. Sci.*, 50 (2008) 2493-2497.
- [102] S.W. Hwang, A. Umar, G.N. Dar, S.H. Kim, R.I. Badran, Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Phenyl Hydrazine Sensor Applications, *Sens. Lett.*, 12 (2014) 97-101.
- [103] Y. Hou, J. Li, X. Gao, Z. Wen, C. Yuan, J. Chen, 3D Dual-Confined Sulfur Encapsulated in Porous Carbon Nanosheets and Wrapped with Graphene Aerogels as Cathode for Advanced Lithium Sulfur Batteries, *Nanoscale*, 8 (2016) 8228-8235.
- [104] H. Liu, C.-Y. Xu, Y. Du, F.-X. Ma, Y. Li, J. Yu, L. Zhen, Ultrathin Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanosheets vertically aligned on N,s/rGo for low voltage electrolytic water in alkaline media, *Sci Rep*, 9 (2019) 1-10.
- [105] H.-U. Hummel, W. Förner, Charge distribution studies in free and bound 1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolate: An ab initio HF-MO and XPS study, *J. Inorg. Gen. Chem.*, 540 (1986) 300-306.
- [106] L. Ning, D. Wang, L. Wang, L. Wu, J. Yang, X. Wang, H. Ma, S. Feng, H. Lu, Interesting Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Two Silanes Containing Multiple Phosphate Group, *Silicon*, 12 (2020) 1455-1468.
- [107] T. Orfanoudaki, G. Skodras, I. Dolios, G.P. Sakellariopoulos, Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers☆, *Fuel*, 82 (2003) 2045-2049.
- [108] C.A.d.S. Moura, G.K. Belmonte, P.G. Reddy, K.E. Gonslaves, D.E. Weibel, EUV photofragmentation study of hybrid nonchemically amplified resists containing antimony as an absorption enhancer, *RSC Adv.*, 8 (2018) 10930.

- [109] G.K. Belmonte, C.A.d.S. Moura, P.G. Reddy, K.E. Gonsalves, D.E. Weibel, EUV photofragmentation and oxidation of a polyarylene - Sulfonium resist: XPS and NEXAFS study, *J. Photochem. Photobiol., A*, 364 (2018) 373–381.
- [110] P.G. Gassman, M.R. Callstrom, XPS Data for Linear Three-Center, Four-Electron Bonding in Sulfur Species, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8724-8725.
- [111] S.R. Kelemen, G.N. George, M.L. Gorbaty, DIRECT DETERMINATION AND QUANTIFICATION OF ORGANIC SULFUR FORMS BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS) AND SULFUR K-EDGE ABSORPTION SPECTROSCOPY, *Fuel Process. Technol.*, 24 (1990) 425-429.
- [112] C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1445–1451.
- [113] Geoffrey C. Allen, Michael T. Curtis, Alan J. Hooper, P.M. Tucker, X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Iron-Oxygen Systems *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1525-1530.
- [114] Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, W. Xiong, H.F. Liu, G.A. Zhang, Effective inhibition on the corrosion of X65 carbon steel in the oilfield produced water by two Schiff bases, *J. Mol. Liq.*, 285 (2019) 223-236.
- [115] R.V. Siriwardane, J.M. Cook, Interactions of SO<sub>2</sub> with Sodium Deposited on CaO, *J. Colloid Interface Sci.*, 114 (1986) 525-535.
- [116] P.M. Hallam, M. Gómez-Mingot, D.K. Kampouris, C.E. Banks, Facile synthetic fabrication of iron oxide particles and novel hydrogen superoxide supercapacitors, *RSC Advances*, 2 (2012) 6672–6679.
- [117] L. Puech, C. Dubarry, G. Ravel, E. de-Vito, Modeling of iron oxide deposition by reactive ion beam sputtering, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 054908.
- [118] B. Qian, J. Wang, M. Zheng, B. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.*, 75 (2013) 184–192.
- [119] J. Luo, X. Du, F. Gao, Y. Yang, X. Hao, S. Li, X. Hao, K. Tang, G. Guan, Iodide ion trapping polypyrrole film: Selective capture of iodide ions by electrochemically switched ion extraction (ESIE) process, *Chem. Eng. J.*, 380 (2020) 122529.
- [120] D.B. Chesnut, Structure and Bonding in Some S-methylsulfonium Halides, *Heteroat. Chem.*, 16 (2005) 263-270.
- [121] J. Haque, V. Srivastava, C. Verma, H. Lgaz, R. Salghi, M.A. Quraishi, *N*-Methyl-*N,N,N*-trioctylammonium chloride as a novel and green corrosion inhibitor for mild steel in an acid chloride medium: electrochemical, DFT and MD studies, *New J. Chem.*, 41 (2017) 13647-13662.
- [122] C. Zuriaga-Monroy, R. Oviedo-Roa, L.E. Montiel-Sánchez, A. Vega-Paz, J. Marín-Cruz, J.-M. Martínez-Magadán, Theoretical Study of the Aliphatic-Chain Length's Electronic Effect on the Corrosion Inhibition Activity of Methylimidazole-Based Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 3506-3516.
- [123] S. Sampathkumar, V. Subramaniam, A density functional theory study on the water aggregation behaviour of fatty acid-based anionic surface active ionic liquids, *Struct. Chem.*, 33 (2022) 961-972.
- [124] B. Bakthavatchalam, K. Habib, R. Saidur, N. Aslfattahi, A. Rashedi, Investigation of Electrical Conductivity, Optical Property, and Stability of 2D MXene Nanofluid Containing Ionic Liquids, *Appl. Sci.*, 10 (2020).
- [125] W.S. Abdrabo, B. Elgendy, K.A. Soliman, H.M. Abd El-Lateef, A.H. Tantawy, Synthesis, assessment and corrosion protection investigations of some novel peptidomimetic cationic surfactants: Empirical and theoretical insights, *J. Mol. Liq.*, 315 (2020) 113672.

- [126] M.M. Shaban, A.M. Eid, R.K. Farag, N.A. Negm, A.A. Fadda, M.A. Migahed, Novel trimeric cationic pyrdinium surfactants as bi-functional corrosion inhibitors and antiscalants for API 5L X70 carbon steel against oilfield formation water, *J. Mol. Liq.*, 305 (2020) 112817.
- [127] Y. Duan, P. Wang, W. Yang, X. Zhao, H. Hao, R. Wu, J. Huang, Experimental and density functional theory computational evaluation of poly(N-vinyl caprolactam-co-butyl methacrylate) kinetic hydrate inhibitors, *Chin. J. Chem. Eng.*, 40 (2021) 237-244.
- [128] Y.-S. Wang, Y.-D. Lin, S.D. Chao, Hydrogen-bonding Structures and Energetics of Acrylamide Isomers, Tautomers, and Dimers: An ab initio Study and Spectral Analysis, *J. Chin. Chem. Soc.*, 63 (2016) 968-976.
- [129] I. Vettori, M. Macchiagodena, M. Pagliai, G. Bassu, E. Fratini, P. Baglioni, Conformational and solvent effects in structural and spectroscopic properties of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid, *J. Mol. Liq.*, 360 (2022) 119428.
- [130] R. Ruhela, N. Iyer, M. Yadav, A.K. Singh, R.C. Hubli, J.K. Chakravarty, *N,N,N*-Trimethyl benzyl ammonium bis-(2-ethylhexyl)-phosphonate grafted polymer – a solid supported ionic liquid for the separation of uranium from aqueous processing streams, *Green Chem.*, 17 (2015) 827-830.
- [131] A.B. Marahatta, Relative Kinetic Stability Study of Hydronium, Zundel, and Eigen Cations through Quantum Mechanical Molecular Orbitals Approach, *Int. J. Prog. Sci. Tech.*, 23 (2020) 473-486.
- [132] J.A. Santana, Y. Ishikawa, DFT Calculations of the Electrochemical Adsorption of Sulfuric Acid Anions on the Pt(110) and Pt(100) Surfaces, *Electrocatalysis*, 11 (2020) 86-93
- [133] H. Roohi, S.F.G. Gildeh, K. Ghauri, P. Fathei, Physicochemical properties of the imidazolium-based dicationic ionic liquids (DILs) composed of ethylene  $\pi$ -spacer by changing the anions: a quantum chemical approach, *Ionics*, 26 (2020) 1963-1988.
- [134] M. Znini, A. Ansari, J. Costa, O. Senhaji, J. Paolini, L. Majidi, Experimental, Quantum Chemical and Molecular Dynamic Simulations Studies on the Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1M HCl by Anethum graveolens Essential Oil, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 11 (2019) 1426-1451.
- [135] N. Yilmaz, A. Fitoz, Ü. Ergun, K.C. Emregül, A Combined Electrochemical and Theoretical Study into the Effect of 2-((thiazole-2-ylimino) methyl) phenol as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in a Highly Acidic Environment, *Corros. Sci.*, 111 (2016) 110-120.
- [136] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corros. Sci.*, 78 (2014) 138-150.
- [137] A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Touzani, M. Bouachrin, I. Warad, T.B. Hadda, A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 6353 - 6364.
- [138] M. Beytur, Z. Turhan-Irak, S. Manap, H. Yüksek, Synthesis, characterization and theoretical determination of corrosion inhibitor activities of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one derivatives, *Heliyon*, 5 (2019) e01809.
- [139] X. Shi, R.Q. Zhang, C. Minot, K. Hermann, M.A. Van-Hove, W. Wang, N. Lin, Complex Molecules on a Flat Metal Surface: Large Distortions Induced by Chemisorption Can Make Physisorption Energetically More Favorable, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 2974-2979.
- [140] R. Grinham, A. Chew, A Review of Outgassing and Methods for its Reduction, *Appl. Sci. Converg. Technol.*, 26 (2017) 95-109.

- [141] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 084106.
- [142] A. Kadhim, N. Betti, H.A. Al-Bahrani, M.K.S. Al-Ghezi, T. Gaaz, A.H. Kadhum, A. Alamiery, A mini review on corrosion, inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 10 (2021) 861-884.
- [143] G. Gómez-Sánchez, O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada, I.V. Lijanová, V. Díaz-Jiménez, D. Guzmán-Lucero, J. Arriola-Morales, Inhibition Mechanism of Some Vinylalkylimidazolium-Based Polymeric Ionic Liquids against Acid Corrosion of API 5L X60 Steel: Electrochemical and Surface Studies, *ACS Omega*, 7 (2022) 37807–37824.
- [144] Y.-S. Kim, J.-G. Kim, Corrosion Behavior of Pipeline Carbon Steel under Different Iron Oxide Deposits in the District Heating System, *Metals*, 7 (2017) 182.
- [145] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff, L.T. Tien, Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0M HCl, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3672-3677.
- [146] S.A. Umoren, U.M. Eduok, Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review, *Carbohydr. Polym.*, 140 (2016) 314–341.
- [147] N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2088–2097.

Anexo A1.- Comparativo de isotermas de adsorción aplicados a PLI's y LI's.

				Langmuir		Freundlich		Temkin		Frumkin		Flory-Huggins		El-Awady		Adejo Ekwenchi		
		C	mM	$\theta$	C	C/ $\theta$	Ln C	Ln $\theta$	$\theta$	Ln C	$\theta$	Ln( $\theta/C(1-\theta)$ )	Ln (1- $\theta$ )	Ln ( $\theta/C$ )	Ln (C)	Ln( $\theta/(1-\theta)$ )	Ln (C)	Ln(1/(1- $\theta$ ))
HCl	PLI-AA	25	0.0018	0.022	0.0018	0.0810	-6.338	-3.825	0.022	-6.338	0.022	2.535	-0.022	2.513	-6.338	-3.803	-6.338	0.022
		50	0.0035	0.083	0.0035	0.0424	-5.645	-2.484	0.083	-5.645	0.083	3.249	-0.087	3.162	-5.645	-2.396	-5.645	0.087
		75	0.0053	0.126	0.0053	0.0420	-5.240	-2.070	0.126	-5.240	0.126	3.304	-0.135	3.170	-5.240	-1.935	-5.240	0.135
	100	0.0071	0.099	0.0071	0.0717	-4.952	-2.317	0.099	-4.952	0.099	2.739	-0.104	2.635	-4.952	-2.213	-4.952	0.104	
	PLI-MANa	25	0.0018	0.046	0.0018	0.0385	-6.330	-3.073	0.046	-6.330	0.046	3.305	-0.047	3.257	-6.330	-3.026	-6.330	0.047
		50	0.0036	0.098	0.0036	0.0365	-5.637	-2.328	0.098	-5.637	0.098	3.412	-0.103	3.309	-5.637	-2.225	-5.637	0.103
		75	0.0053	0.168	0.0053	0.0318	-5.232	-1.782	0.168	-5.232	0.168	3.634	-0.184	3.449	-5.232	-1.598	-5.232	0.184
	100	0.0071	0.115	0.0071	0.0618	-4.944	-2.160	0.115	-4.944	0.115	2.906	-0.122	2.784	-4.944	-2.038	-4.944	0.122	
	PLI-HEM	25	0.0018	0.050	0.0018	0.0348	-6.345	-2.987	0.050	-6.345	0.050	3.410	-0.052	3.359	-6.345	-2.935	-6.345	0.052
		50	0.0035	0.070	0.0035	0.0498	-5.652	-2.653	0.070	-5.652	0.070	3.072	-0.073	2.999	-5.652	-2.580	-5.652	0.073
		75	0.0053	0.082	0.0053	0.0645	-5.247	-2.505	0.082	-5.247	0.082	2.827	-0.085	2.742	-5.247	-2.420	-5.247	0.085
	100	0.0070	0.125	0.0070	0.0561	-4.959	-2.079	0.125	-4.959	0.125	3.014	-0.134	2.881	-4.959	-1.945	-4.959	0.134	
	PLI-VIM2C	25	0.0000	0.006	0.0000	0.0066	-10.059	-5.044	0.006	-10.059	0.006	5.021	-0.006	5.015	-10.059	-5.037	-10.059	0.006
		50	0.0001	0.039	0.0001	0.0022	-9.365	-3.240	0.039	-9.365	0.039	6.165	-0.040	6.126	-9.365	-3.200	-9.365	0.040
		75	0.0001	0.139	0.0001	0.0009	-8.960	-1.970	0.139	-8.960	0.139	7.140	-0.150	6.990	-8.960	-1.820	-8.960	0.150
	100	0.0002	0.158	0.0002	0.0011	-8.672	-1.845	0.158	-8.672	0.158	6.999	-0.172	6.827	-8.672	-1.673	-8.672	0.172	
	[Geminid]	25	0.0678	0.0264	0.0678	2.570507	-2.6905	-3.6346	0.0264	-2.6905	0.0264	-3.6078	-0.0267	-0.9441	-2.6905	-3.6078	-2.6905	0.02674
		50	0.1357	0.0472	0.1357	2.873172	-1.9974	-3.0528	0.0472	-1.9974	0.0472	-3.0044	-0.0484	-1.0554	-1.9973	-3.0044	-1.9973	0.04837
		75	0.2035	0.0648	0.2035	3.140563	-1.5919	-2.7363	0.0648	-1.5919	0.0648	-2.6693	-0.0670	-1.1444	-1.5919	-2.6693	-1.5919	0.06700
		100	0.2714	0.0759	0.2714	3.573315	-1.3042	-2.5777	0.0759	-1.3042	0.0759	-2.4987	-0.0790	-1.2735	-1.3042	-2.4987	-1.3042	0.07898
		125	0.3392	0.1171	0.3392	2.896506	-1.0811	-2.1446	0.1171	-1.0811	0.1171	-2.0200	-0.1246	-1.0635	-1.0811	-2.0200	-1.0811	0.12455
	150	0.4071	0.1384	0.4071	2.941312	-0.8988	-1.9776	0.1384	-0.8988	0.1384	-1.8286	-0.1490	-1.0788	-0.8987	-1.8286	-0.8987	0.14895	
	[DDMS+I]	25	0.0757	0.1465	0.0757	0.516716	-2.5812	-1.9209	0.1465	-2.5812	0.1465	-1.7625	-0.1584	0.6602	-2.5811	-1.7625	-2.5811	0.1583
		50	0.1514	0.2230	0.1514	0.678755	-1.8880	-1.5005	0.2230	-1.8880	0.2230	-1.2482	-0.2523	0.3875	-1.8880	-1.2482	-1.8880	0.2523
75		0.2271	0.3093	0.2271	0.734162	-1.4826	-1.1735	0.3093	-1.4826	0.3093	-0.8035	-0.3700	0.3090	-1.4825	-0.8035	-1.4825	0.3705	
100		0.3027	0.3193	0.3027	0.948275	-1.1949	-1.1417	0.3193	-1.1949	0.3193	-0.7572	-0.3846	0.0531	-1.1948	-0.7572	-1.1948	0.3845	
125		0.3784	0.4249	0.3784	3.890662	-0.9717	-0.8559	0.4249	-0.9717	0.4249	-0.3027	-0.5532	0.1158	-0.9717	-0.3027	-0.9717	0.5531	
150	0.4541	0.4675	0.4541	0.971274	-0.7894	-0.7602	0.4675	-0.7894	0.4675	-0.1300	-0.6302	0.0291	-0.7894	-0.1300	-0.7894	0.6302		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[Geminid]	25	0.0678	-0.4139	0.0678	-0.1639	-2.6905	#iNUM!	-0.4139	-2.6905	-0.4139	#iNUM!	0.3464	#iNUM!	-2.6905	#iNUM!	-2.6905	-0.3464
		50	0.1357	-0.1858	0.1357	-0.7305	-1.9974	#iNUM!	-0.1858	-1.9974	-0.1858	#iNUM!	0.1704	#iNUM!	-1.9974	#iNUM!	-1.9974	-0.1704
		75	0.2035	0.0635	0.2035	3.2057	-1.5919	-2.7569	0.0635	-1.5919	0.0635	-2.6913	-0.0656	-1.1649	-1.5919	-2.6913	-1.5919	0.0656
		100	0.2714	0.2735	0.2714	0.9924	-1.3042	-1.2966	0.2735	-1.3042	0.2735	-0.9771	-0.3195	0.0076	-1.3042	-0.9771	-1.3042	0.3195
		125	0.3392	0.3829	0.3392	0.8859	-1.0811	-0.9599	0.3829	-1.0811	0.3829	-0.4771	-0.4828	0.1212	-1.0811	-0.4771	-1.0811	0.4828
	150	0.4071	0.4153	0.4071	0.9803	-0.8988	-0.8788	0.4153	-0.8988	0.4153	-0.3423	-0.5366	0.0199	-0.8988	-0.3423	-0.8988	0.5366	
	[DDMS+I]	25	0.0757	0.5843	0.0757	0.1295	-2.5812	-0.5374	0.5843	-2.5812	0.5843	0.3403	-0.8777	1.5032	-2.5812	0.3403	-2.5812	0.8777
		50	0.1514	0.8437	0.1514	0.1794	-1.8880	-0.1700	0.8437	-1.8880	0.8437	1.6858	-1.8558	2.4103	-1.8880	1.6858	-1.8880	1.8558
		75	0.2271	0.8879	0.2271	0.2557	-1.4826	-0.1189	0.8879	-1.4826	0.8879	2.0694	-2.1883	2.2098	-1.4826	2.0694	-1.4826	2.1883
		100	0.3027	0.9281	0.3027	0.3262	-1.1949	-0.0747	0.9281	-1.1949	0.9281	2.5572	-2.6319	2.1338	-1.1949	2.5572	-1.1949	2.6319
125		0.3784	0.9305	0.3784	0.4067	-0.9717	-0.0721	0.9305	-0.9717	0.9305	2.5939	-2.6659	1.9249	-0.9717	2.5939	-0.9717	2.6659	
150	0.4541	0.9283	0.4541	0.4892	-0.7894	-0.0744	0.9283	-0.7894	0.9283	2.5614	-2.6358	1.7300	-0.7894	2.5614	-0.7894	2.6358		

$$\frac{\theta}{C} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \downarrow \quad \text{Ln}(C) = \text{Ln}(K_{ads}) + \theta \quad \downarrow \quad \text{Ln}\left(\frac{C}{\theta}\right) = \text{Ln}(K_{ads}) + \text{Ln}(1-\theta) \quad \downarrow \quad \text{Ln}\left(\frac{1}{1-\theta}\right) = \text{Ln}(K_{ads}) + \text{Ln}(C)$$

$$\text{Ln}(\theta) = \text{Ln}(K_{ads}) + \text{Ln}(C) \quad \text{Ln}\left(\frac{\theta}{C(1-\theta)}\right) = \text{Ln}(K_{ads}) + \theta \quad \text{Ln}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \text{Ln}(K_{ads}) + \text{Ln}(C)$$

Anexo A1.- Comparativo de isotermas de adsorción aplicados a PLI's y LI's (continuación).

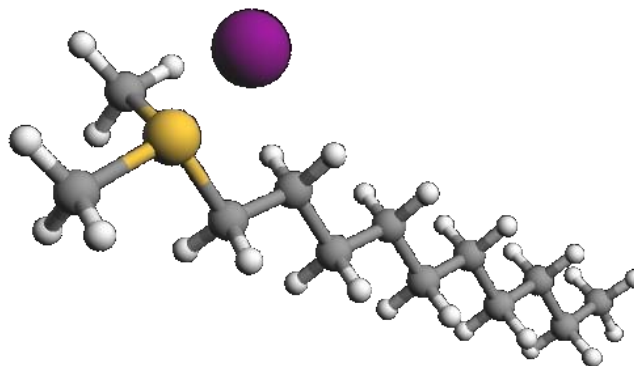
		Langmuir	Freundlich	Temkin	Frumkin	Flory-Huggins	El-Awady	Adejo Ekwenchi								
HCl	PLI-AA	Intersección	0.008001	Intersección	-0.750890	Intersección	-6.557203	Intersección	2.722746	Intersección	2.735077	Intersección	-0.483028	Intersección	0.267862	
		R <sup>2</sup>	0.741401	R <sup>2</sup>	0.238302	R <sup>2</sup>	<u>0.997900</u>	R <sup>2</sup>	0.064254	R <sup>2</sup>	0.034164	R <sup>2</sup>	0.232861	R <sup>2</sup>	0.188031	
		K <sub>ads</sub>	124990.7	K <sub>ads</sub>	471.9	K <sub>ads</sub>	704299.0	K <sub>ads</sub>	15222.1	K <sub>ads</sub>	15410.9	K <sub>ads</sub>	616.9	K <sub>ads</sub>	1307.2	
		ΔG° <sub>ads</sub>	-39.047	ΔG° <sub>ads</sub>	-25.218	ΔG° <sub>ads</sub>	-43.333	ΔG° <sub>ads</sub>	-33.828	ΔG° <sub>ads</sub>	-33.859	ΔG° <sub>ads</sub>	-25.882	ΔG° <sub>ads</sub>	-27.743	
	PLI-MANa	Intersección	0.005475	Intersección	-0.433575	Intersección	-6.648777	Intersección	2.610363	Intersección	2.652699	Intersección	-0.085986	Intersección	0.347590	
		R <sup>2</sup>	0.612209	R <sup>2</sup>	0.153298	R <sup>2</sup>	<u>0.942438</u>	R <sup>2</sup>	0.301837	R <sup>2</sup>	0.220422	R <sup>2</sup>	0.146835	R <sup>2</sup>	0.107349	
		K <sub>ads</sub>	182655.1	K <sub>ads</sub>	648.2	K <sub>ads</sub>	771839.8	K <sub>ads</sub>	13604.0	K <sub>ads</sub>	14192.3	K <sub>ads</sub>	917.6	K <sub>ads</sub>	1415.7	
		ΔG° <sub>ads</sub>	-39.988	ΔG° <sub>ads</sub>	-26.004	ΔG° <sub>ads</sub>	-43.560	ΔG° <sub>ads</sub>	-33.550	ΔG° <sub>ads</sub>	-33.655	ΔG° <sub>ads</sub>	-26.866	ΔG° <sub>ads</sub>	-27.941	
	PLI-HEM	Intersección	0.031649	Intersección	0.772616	Intersección	-6.966837	Intersección	3.439556	Intersección	3.417166	Intersección	1.147653	Intersección	0.375036	
		R <sup>2</sup>	0.182322	R <sup>2</sup>	0.868937	R <sup>2</sup>	<u>0.999903</u>	R <sup>2</sup>	0.010008	R <sup>2</sup>	0.020896	R <sup>2</sup>	0.864982	R <sup>2</sup>	0.825869	
		K <sub>ads</sub>	31596.8	K <sub>ads</sub>	2165.4	K <sub>ads</sub>	1060862.0	K <sub>ads</sub>	31173.1	K <sub>ads</sub>	30482.9	K <sub>ads</sub>	3150.8	K <sub>ads</sub>	1455.0	
		ΔG° <sub>ads</sub>	-35.638	ΔG° <sub>ads</sub>	-28.994	ΔG° <sub>ads</sub>	-44.348	ΔG° <sub>ads</sub>	-35.605	ΔG° <sub>ads</sub>	-35.549	ΔG° <sub>ads</sub>	-29.924	ΔG° <sub>ads</sub>	-28.009	
PLI-VIM2C	Intersección	0.007190	Intersección	19.575336	Intersección	-9.920744	Intersección	5.278830	Intersección	5.302679	Intersección	20.849095	Intersección	1.273759		
	R <sup>2</sup>	0.745788	R <sup>2</sup>	<u>0.973577</u>	R <sup>2</sup>	0.895558	R <sup>2</sup>	0.877461	R <sup>2</sup>	0.845322	R <sup>2</sup>	0.975161	R <sup>2</sup>	0.890103		
	K <sub>ads</sub>	139079.1	K <sub>ads</sub>	3.17E+11	K <sub>ads</sub>	20348131.7	K <sub>ads</sub>	196140.2	K <sub>ads</sub>	200874	K <sub>ads</sub>	1.13E+12	K <sub>ads</sub>	3574		
	ΔG° <sub>ads</sub>	-39.312	ΔG° <sub>ads</sub>	-75.603	ΔG° <sub>ads</sub>	-51.671	ΔG° <sub>ads</sub>	-40.164	ΔG° <sub>ads</sub>	-40.223	ΔG° <sub>ads</sub>	-78.760	ΔG° <sub>ads</sub>	-30.236		
[Geminid]	Intersección	2.763551	Intersección	-1.242769	Intersección	-2.733301	Intersección	-3.779227	Intersección	-1.047331	Intersección	-1.057506	Intersección	0.185263		
	R <sup>2</sup>	0.140901	R <sup>2</sup>	<u>0.977996</u>	R <sup>2</sup>	0.864270	R <sup>2</sup>	0.948478	R <sup>2</sup>	0.055617	R <sup>2</sup>	0.973298	R <sup>2</sup>	0.852937		
	K <sub>ads</sub>	361.9	K <sub>ads</sub>	288.6	K <sub>ads</sub>	65.0	K <sub>ads</sub>	22.8	K <sub>ads</sub>	350.9	K <sub>ads</sub>	347.3	K <sub>ads</sub>	1203.5		
	ΔG° <sub>ads</sub>	-24.559	ΔG° <sub>ads</sub>	-23.998	ΔG° <sub>ads</sub>	-20.304	ΔG° <sub>ads</sub>	-17.711	ΔG° <sub>ads</sub>	-24.483	ΔG° <sub>ads</sub>	-24.458	ΔG° <sub>ads</sub>	-27.538		
[DDMS+I-]	Intersección	0.477711	Intersección	-0.271453	Intersección	-3.165735	Intersección	-2.405973	Intersección	0.729543	Intersección	0.497744	Intersección	0.769197		
	R <sup>2</sup>	0.880392	R <sup>2</sup>	<u>0.983365</u>	R <sup>2</sup>	0.936942	R <sup>2</sup>	0.989101	R <sup>2</sup>	0.768352	R <sup>2</sup>	0.971598	R <sup>2</sup>	0.903227		
	K <sub>ads</sub>	2093.3	K <sub>ads</sub>	762.3	K <sub>ads</sub>	42.2	K <sub>ads</sub>	90.2	K <sub>ads</sub>	2074.1	K <sub>ads</sub>	1645.0	K <sub>ads</sub>	2158.0		
	ΔG° <sub>ads</sub>	-28.910	ΔG° <sub>ads</sub>	-26.406	ΔG° <sub>ads</sub>	-19.232	ΔG° <sub>ads</sub>	-21.115	ΔG° <sub>ads</sub>	-28.887	ΔG° <sub>ads</sub>	-28.313	ΔG° <sub>ads</sub>	-28.986		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[Geminid]	Intersección	0.215152	Intersección	#iNUM!	Intersección	-1.760159	Intersección	#iNUM!	Intersección	#iNUM!	Intersección	#iNUM!	Intersección	0.991532	
		R <sup>2</sup>	0.086293	R <sup>2</sup>	#iNUM!	R <sup>2</sup>	<u>0.980047</u>	R <sup>2</sup>	#iNUM!	R <sup>2</sup>	#iNUM!	R <sup>2</sup>	#iNUM!	R <sup>2</sup>	0.953294	
		K <sub>ads</sub>	4647.9	K <sub>ads</sub>	#iNUM!	K <sub>ads</sub>	172.0	K <sub>ads</sub>	#iNUM!	K <sub>ads</sub>	#iNUM!	K <sub>ads</sub>	#iNUM!	K <sub>ads</sub>	2695.4	
		ΔG° <sub>ads</sub>	-30.887	ΔG° <sub>ads</sub>	#iNUM!	ΔG° <sub>ads</sub>	-22.716	ΔG° <sub>ads</sub>	#iNUM!	ΔG° <sub>ads</sub>	#iNUM!	ΔG° <sub>ads</sub>	#iNUM!	ΔG° <sub>ads</sub>	#iNUM!	ΔG° <sub>ads</sub>
	[DDMS+I-]	Intersección	0.042748	Intersección	0.195553	Intersección	-5.347129	Intersección	-3.474094	Intersección	1.622502	Intersección	3.863610	Intersección	3.668057	
		R <sup>2</sup>	<u>0.995108</u>	R <sup>2</sup>	0.825444	R <sup>2</sup>	0.853082	R <sup>2</sup>	0.970648	R <sup>2</sup>	0.126271	R <sup>2</sup>	0.934407	R <sup>2</sup>	0.949649	
		K <sub>ads</sub>	23393.2	K <sub>ads</sub>	1216.0	K <sub>ads</sub>	210004.5	K <sub>ads</sub>	31.0	K <sub>ads</sub>	5065.8	K <sub>ads</sub>	47637.0	K <sub>ads</sub>	39175.7	
		ΔG° <sub>ads</sub>	-34.893	ΔG° <sub>ads</sub>	-27.564	ΔG° <sub>ads</sub>	-40.334	ΔG° <sub>ads</sub>	-18.467	ΔG° <sub>ads</sub>	-31.101	ΔG° <sub>ads</sub>	-36.656	ΔG° <sub>ads</sub>	-36.171	

Anexo A2.- Comparativo de basis sets para el [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>]/vacío con el funcional híbrido B3LYP.

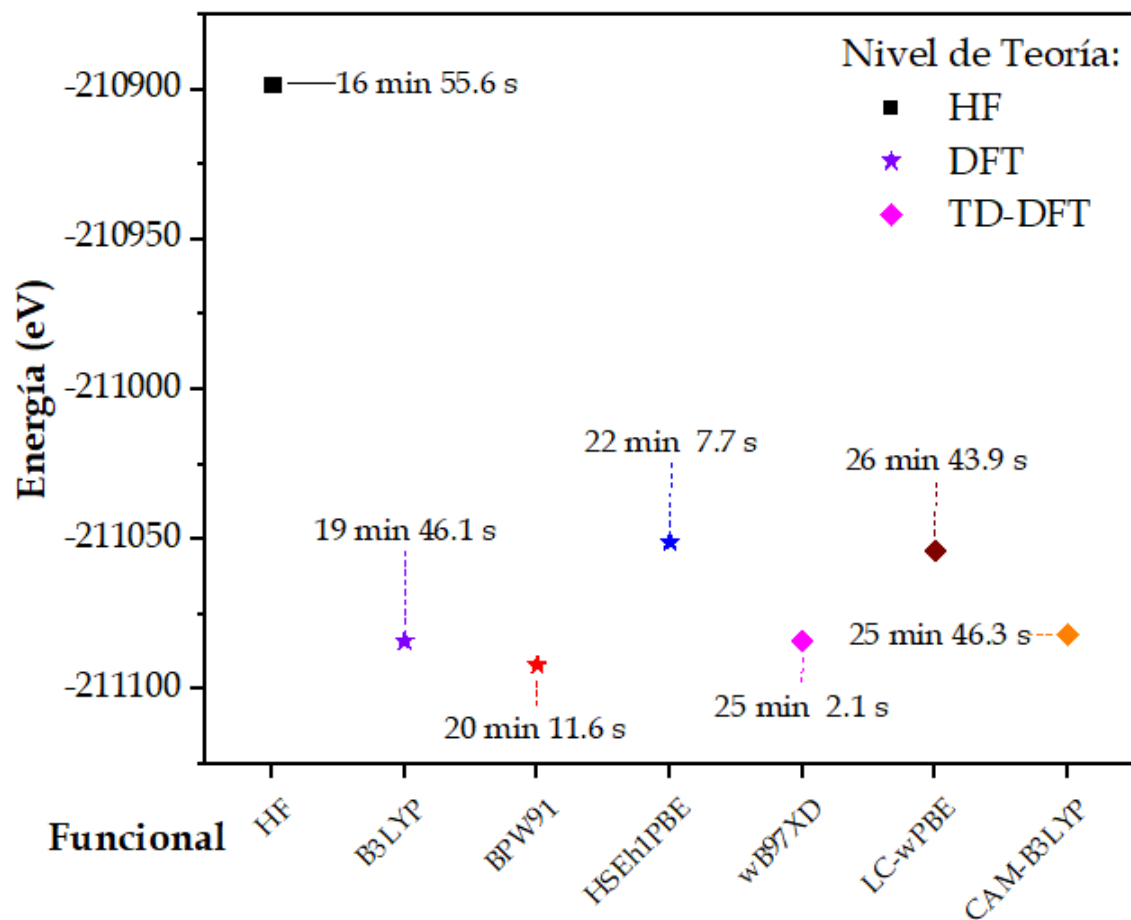
	BASIS SET					
	3-21G(✓)	STO-6G(-)	LANL2DZ(✗)	DGDZVP(✗✗)	6-31G/6-311G(✗✗)	MIDIx(✓✓)
<b>Energía (Hartree)</b>	-7757.75	-7757.19	-494.92	-7791.60	-	-7757.17
<b>Momento Dipolar (μ)</b>	11.57	8.95	12.58	6.54	-	10.59
<b>Distancia S-I (Å) [2.036617]</b>	3.33052	2.94769	3.42108	3.62917	2.03662/ 2.03662	3.12866
<b>Advertencias o Errores</b>	Advertencia: S puede ser hipervalente	Advertencia: S puede ser hipervalente	Advertencia: S puede ser hipervalente	Error: No termina	Error: No termina	-
<b>Geometría</b>	Sin enlaces S - metil y decil	Sin enlaces S - metil y decil	Sin enlaces S - metil y decil	-	Enlace adicional S-I	

- ✓ Mejor ajuste
- Ajuste medio
- ✗ Peor ajuste

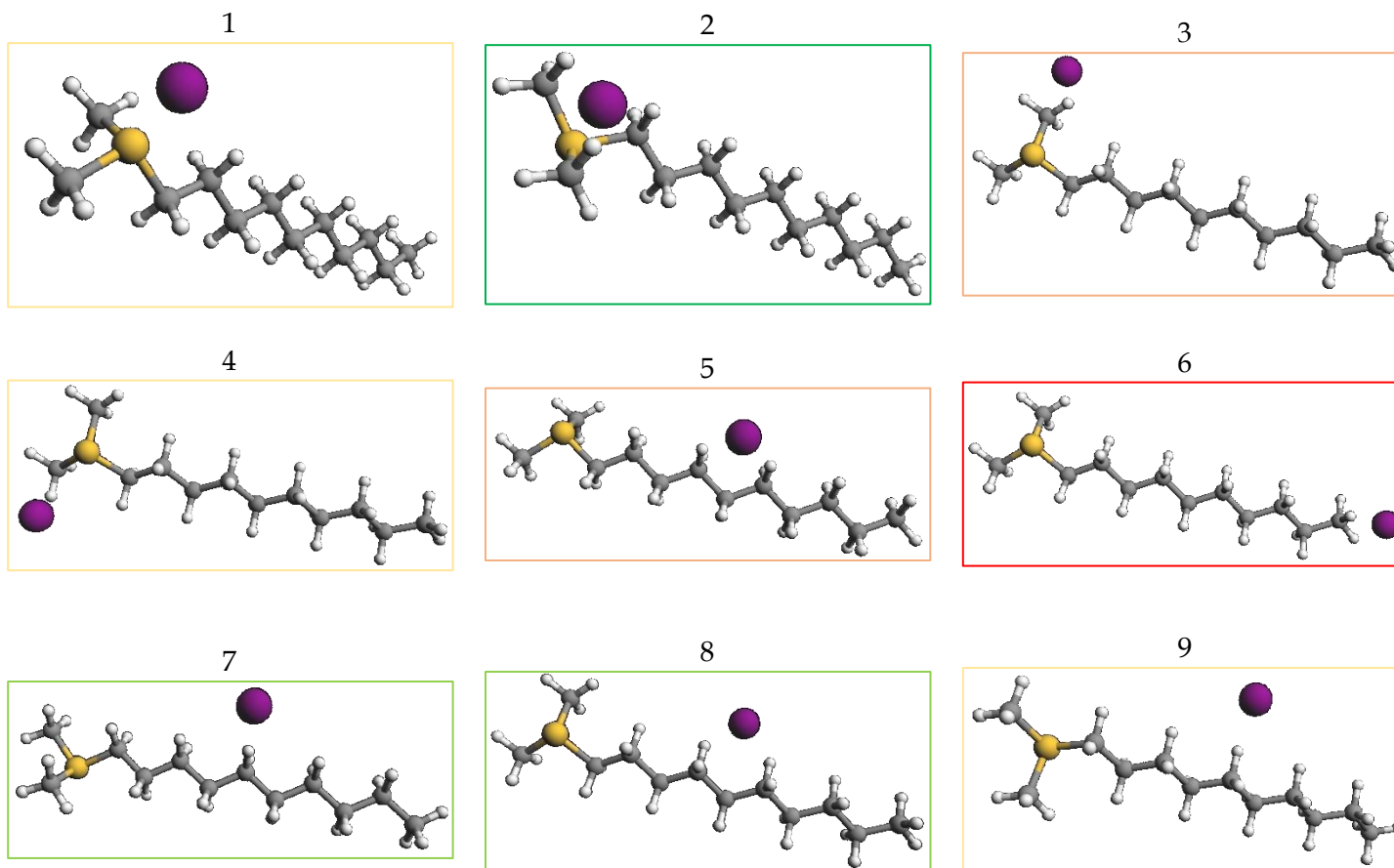
Basado en la posición mostrada a continuación:



Anexo A3.- Comparativo de funcionales y tiempo de cómputo para el [DDMS<sup>+</sup>I]/agua con la base MID1x.



Anexo A4.- Posiciones de interacción [DDMS<sup>+</sup>]/[I<sup>-</sup>] en vacío.



Anexo A5.- Análisis energético de las posiciones de interacción [DDMS<sup>+</sup>]/[I<sup>-</sup>] a nivel B3LYP/MID1x en vacío.

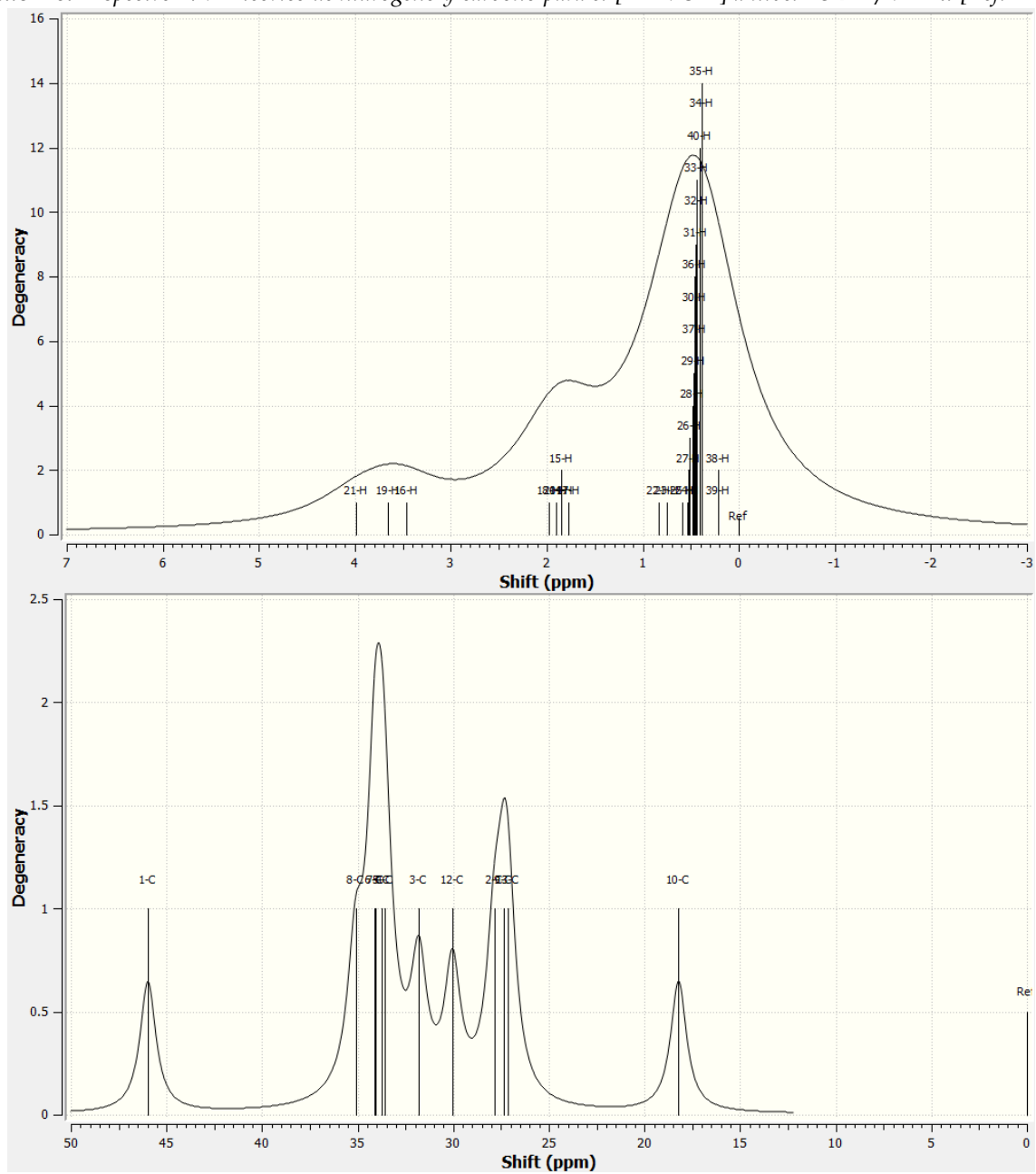
M	Parámetro	Posición								
		1-	2✓✓	3*	4-	5*	6**	7✓	8✓	9-
1	Energía (eV)	-211080.45	-211080.60	-211081.07	-211080.54	-211080.52	-211077.91	-211080.60	-211080.60	-211080.53
	Momento dipolar	10.59	10.77	3.87	10.68	10.68	31.98	10.77	10.77	10.54
3	Energía (eV)	-211079.12	-211080.60	-211078.51	-211078.97	-211078.08	-211075.34	-211078.52	-211078.48	-211078.56
	Momento dipolar	4.28	10.77	2.75	4.80	3.13	1.94	2.72	1.84	2.84
5	Energía (eV)	-211076.03	-211080.60	-211078.51	-211076.05	-211073.11	-211075.34	-211075.35	-211075.37	-211075.13
	Momento dipolar	3.16	10.77	2.74	2.62	2.28	1.94	2.36	0.62	2.08

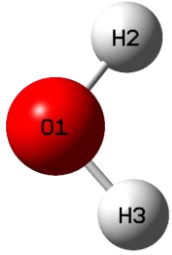
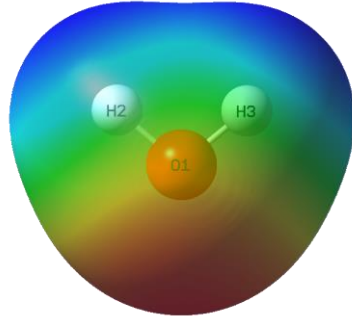
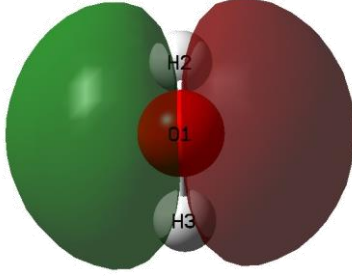
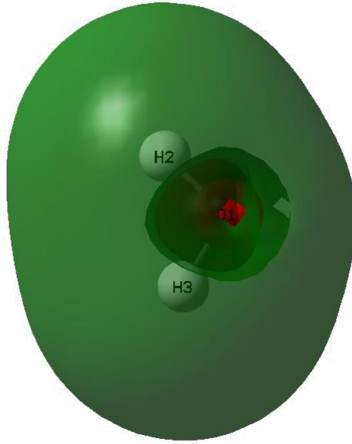
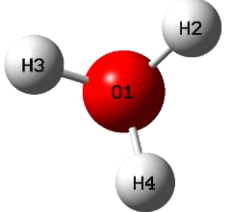
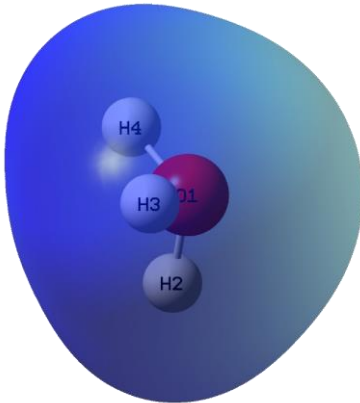
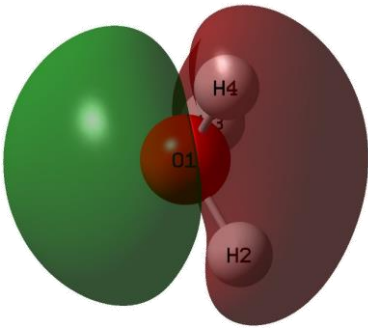
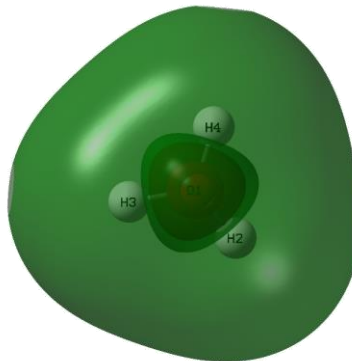
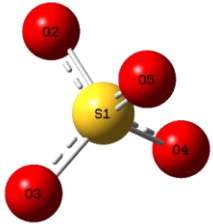
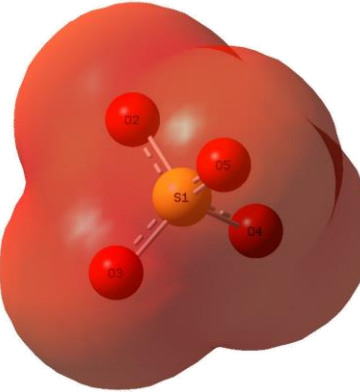
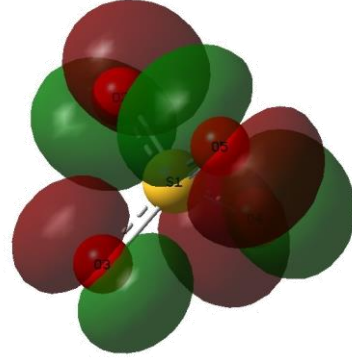
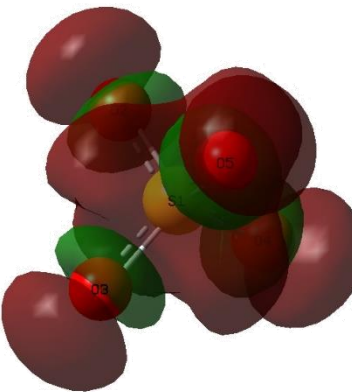
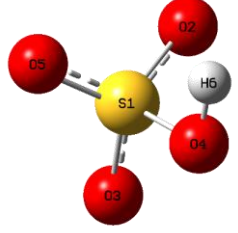
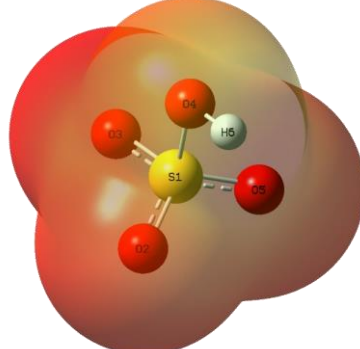
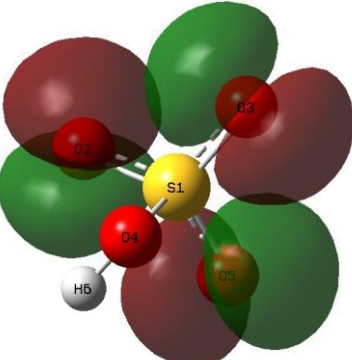
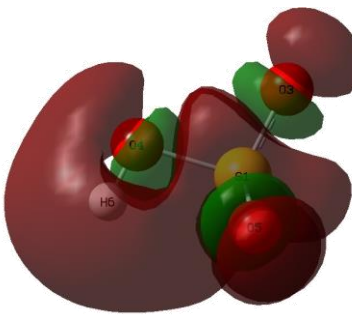
✓ Mejor geometría

- Regular (faltan enlaces)

\* Peor geometría (errores)

Anexo A6.- Espectro NMR teórico de hidrogeno y carbono para el [DDMS+I] a nivel B3LYP/MID1x [Ref: TMS].



Estructura optimizada	MEP	HOMO	LUMO
			
			
			
			

Anexo A8.- Representación de la distribución de carga de NBO y los valores de carga del [DDMS<sup>+</sup>I] en (I) vacío y (II) agua obtenidos en B3LYP/MIDIX.

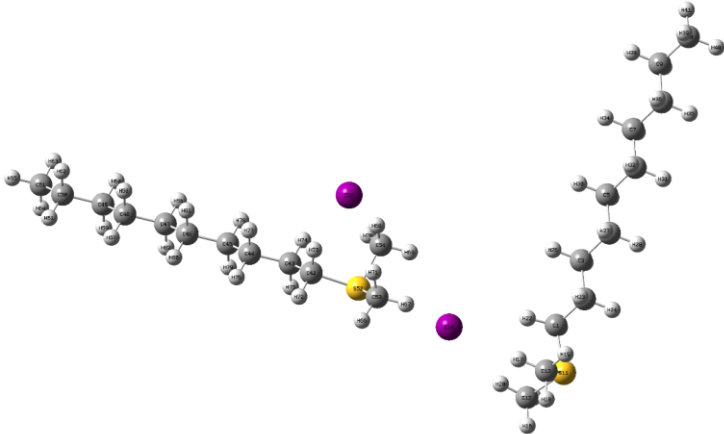
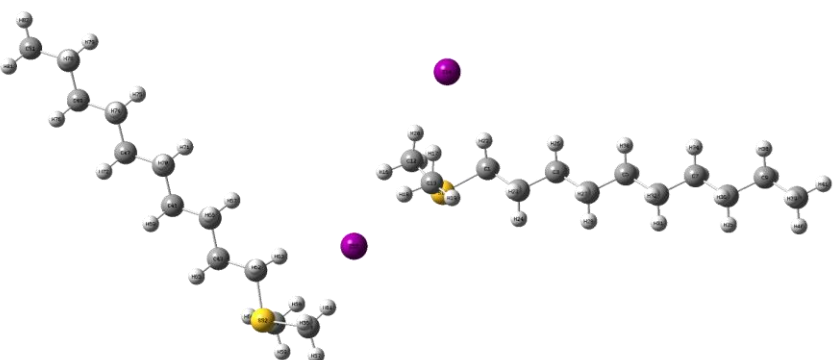
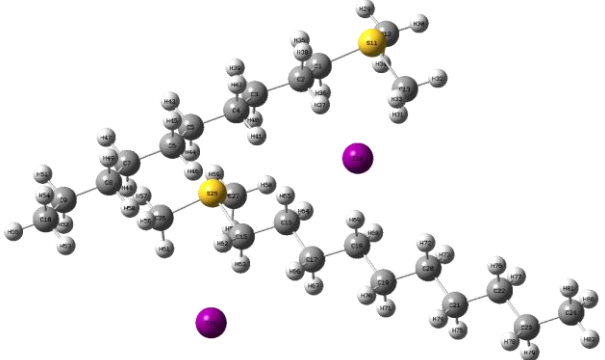
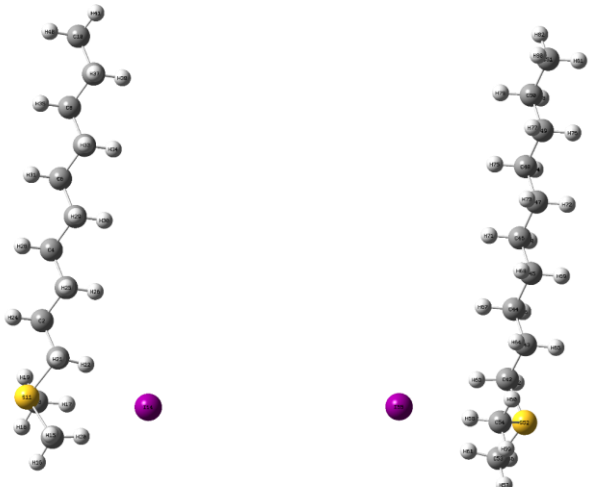
Región	Átomo	Vacío			Agua		
		[DDMS <sup>+</sup> ] +[I]	[DDMS <sup>+</sup> I]	$\Delta E_{vacío}$	[DDMS <sup>+</sup> ] +[I]	[DDMS <sup>+</sup> I]	$\Delta E_{agua}$
Cadena Alquílica (Decil)	C <sub>1</sub>	-0.599	-0.61	0.011	-0.604	-0.608	0.004
	C <sub>2</sub>	-0.502	-0.498	0.004	-0.499	-0.499	0
	C <sub>3</sub>	-0.472	-0.471	0.001	-0.471	-0.471	0
	C <sub>4</sub>	-0.472	-0.47	0.002	-0.471	-0.471	0
	C <sub>5</sub>	-0.471	-0.47	0.001	-0.471	-0.471	0
	C <sub>6</sub>	-0.47	-0.469	0.001	-0.47	-0.47	0
	C <sub>7</sub>	-0.471	-0.47	0.001	-0.471	-0.471	0
	C <sub>8</sub>	-0.472	-0.471	0.001	-0.472	-0.472	0
	C <sub>9</sub>	-0.477	-0.477	0	-0.477	-0.477	0
	C <sub>10</sub>	-0.691	-0.689	0.002	-0.692	-0.692	0
[S <sup>+</sup> ]	S <sub>11</sub>	0.9	0.847	0.053	0.91	0.894	0.016
Metil	C <sub>12</sub>	-0.847	-0.848	0.001	-0.843	-0.844	0.001
	C <sub>13</sub>	-0.846	-0.849	0.003	-0.844	-0.846	0.002
	H <sub>14</sub>	0.294	0.266	0.028	0.293	0.286	0.007
	H <sub>15</sub>	0.295	0.266	0.029	0.294	0.286	0.008
	H <sub>16</sub>	0.277	0.295	0.018	0.282	0.281	0.001
	H <sub>17</sub>	0.295	0.267	0.028	0.295	0.287	0.008
	H <sub>18</sub>	0.294	0.266	0.028	0.29	0.284	0.006
	H <sub>19</sub>	0.278	0.296	0.018	0.282	0.281	0.001
Cadena Alquílica (Decil)	H <sub>20</sub>	0.291	0.266	0.025	0.295	0.288	0.007
	H <sub>21</sub>	0.277	0.3	0.023	0.286	0.287	0.001
	H <sub>22</sub>	0.254	0.252	0.002	0.258	0.255	0.003
	H <sub>23</sub>	0.267	0.246	0.021	0.264	0.26	0.004
	H <sub>24</sub>	0.25	0.239	0.011	0.247	0.246	0.001
	H <sub>25</sub>	0.248	0.26	0.012	0.247	0.247	0
	H <sub>26</sub>	0.242	0.24	0.002	0.24	0.24	0
	H <sub>27</sub>	0.244	0.234	0.01	0.241	0.24	0.001
	H <sub>28</sub>	0.241	0.236	0.005	0.238	0.237	0.001
	H <sub>29</sub>	0.24	0.242	0.002	0.238	0.237	0.001
	H <sub>30</sub>	0.239	0.234	0.005	0.236	0.236	0
	H <sub>31</sub>	0.238	0.237	0.001	0.236	0.236	0
	H <sub>32</sub>	0.237	0.235	0.002	0.236	0.236	0
	H <sub>33</sub>	0.237	0.237	0	0.236	0.236	0
	H <sub>34</sub>	0.236	0.234	0.002	0.235	0.235	0
	H <sub>35</sub>	0.236	0.235	0.001	0.235	0.235	0
	H <sub>36</sub>	0.238	0.236	0.002	0.237	0.237	0
	H <sub>37</sub>	0.238	0.237	0.001	0.237	0.237	0
	H <sub>38</sub>	0.232	0.231	0.001	0.231	0.231	0
	H <sub>39</sub>	0.232	0.23	0.002	0.231	0.231	0
H <sub>40</sub>	0.241	0.237	0.004	0.236	0.23	0.006	
[I]	I <sub>41</sub>	-1	-0.704	0.296	-1	-0.93	0.07

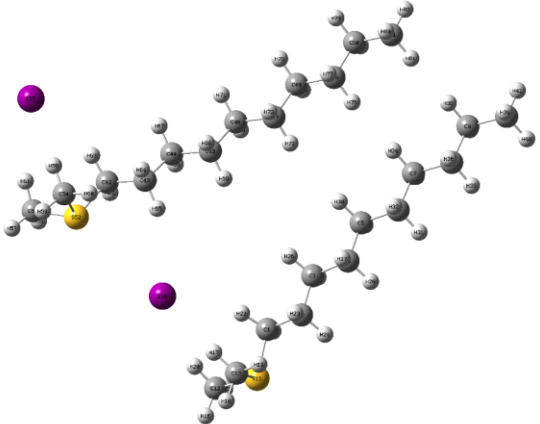
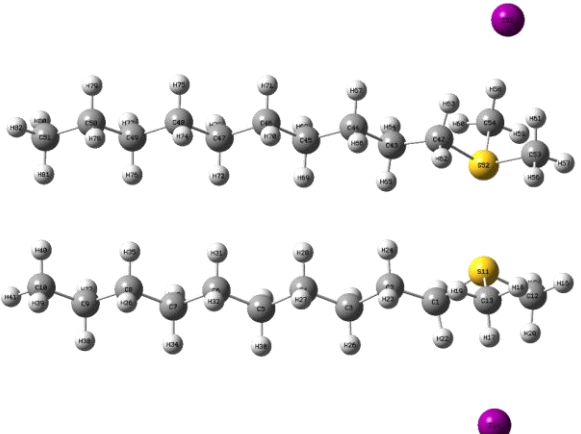
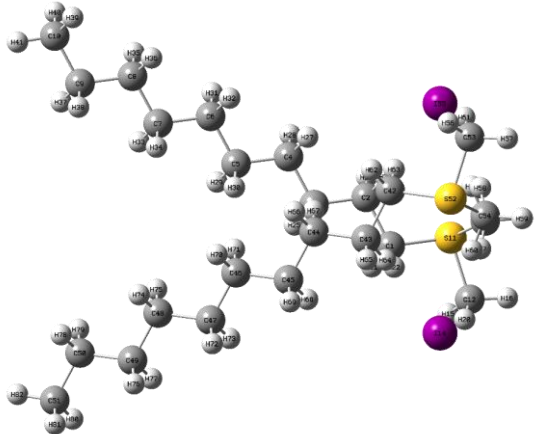
Anexo A8.- Representación de la distribución de carga de NBO y los valores de carga del [DDMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>] en (I) vacío y (II) agua obtenidos en B3LYP/MIDIx (continuación).

Especie		Natural Bonding Orbital (NBO)
Vacío	[DDMS <sup>+</sup> ]	
	[I <sup>-</sup> ]	
	[DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ]	
Agua	[DDMS <sup>+</sup> ]	
	[I <sup>-</sup> ]	
	[DDMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ]	

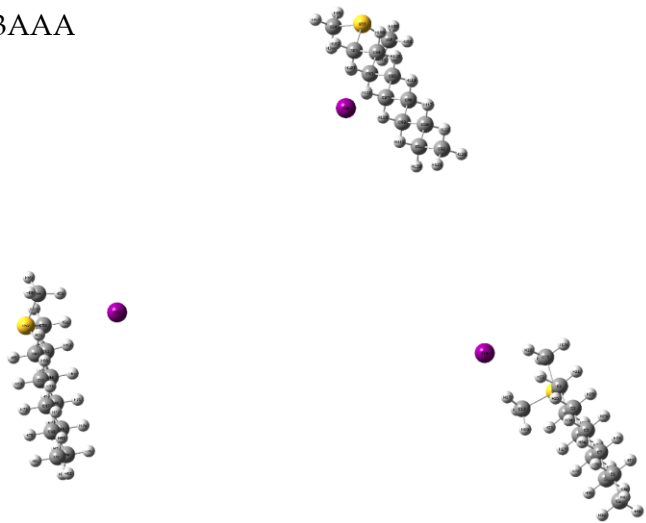
Anexo A9.- Interacciones de [DDMS<sup>+</sup>I].

<i>n</i> LI	Arreglo	Complejo optimizado
2	dq	
	dp	
	H	
	M	
	bq	

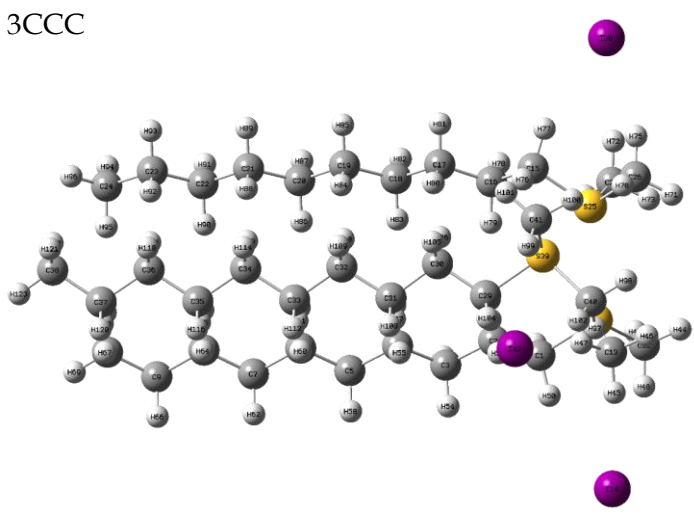
A	
L	
T	
Anión-Anión	

	Cation-Anión	
	Cation-Cation	
	Alternado	

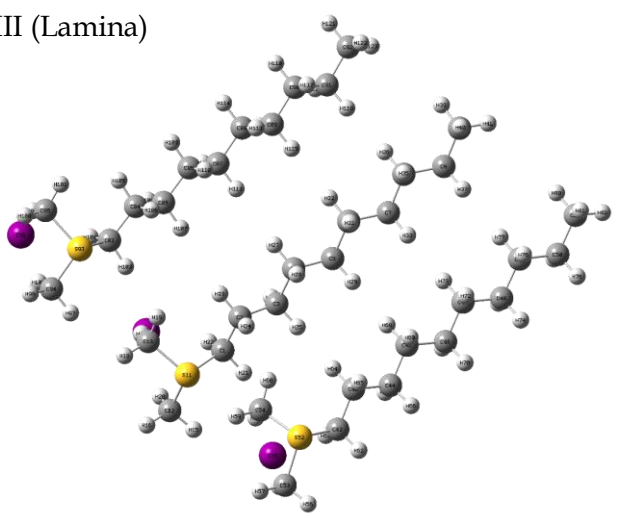
3AAA



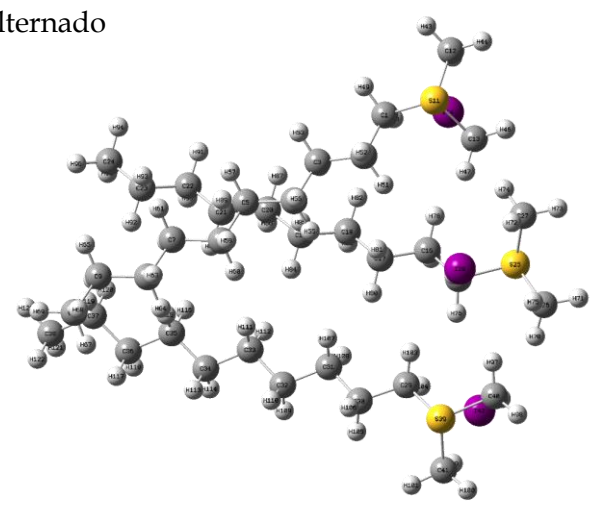
3CCC



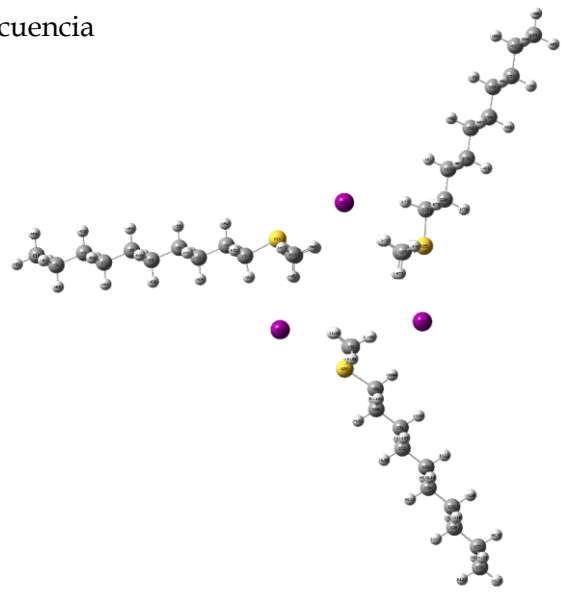
3III (Lamina)



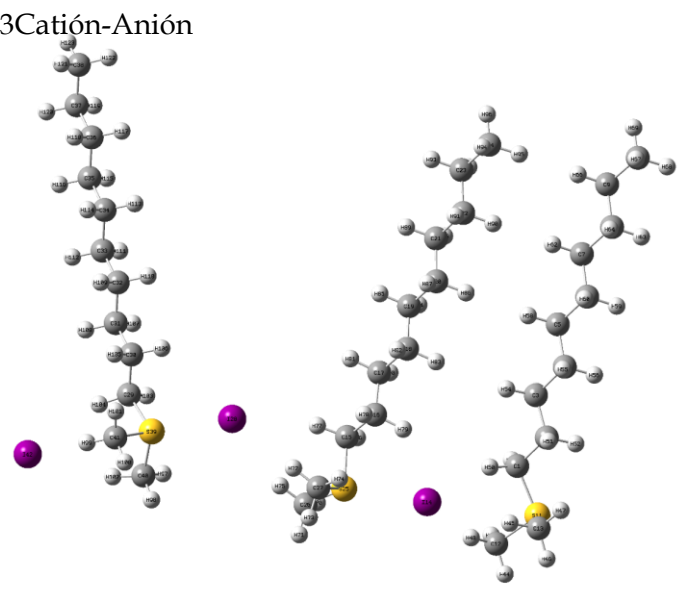
3Alternado



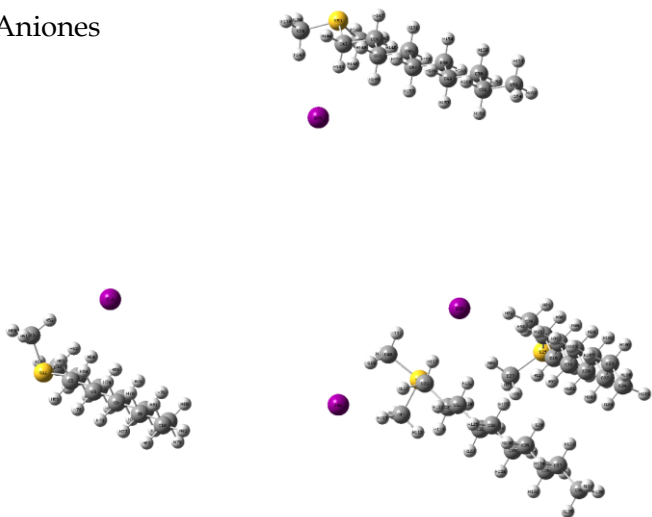
3Secuencia



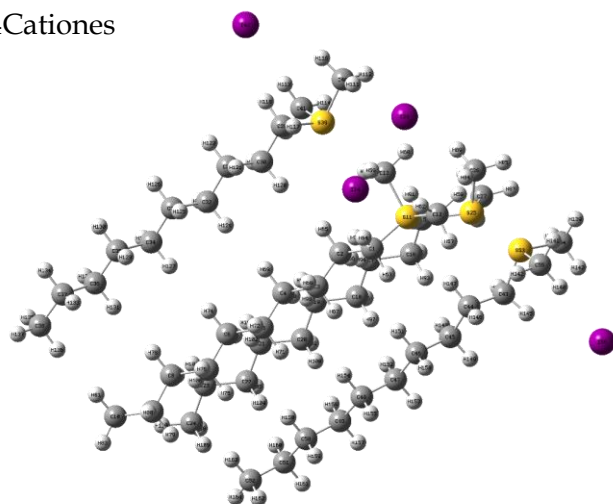
3Cation-Anión



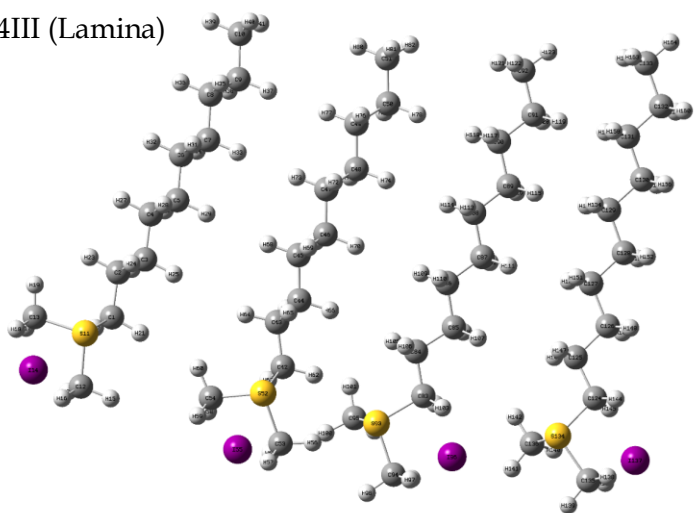
4Aniones



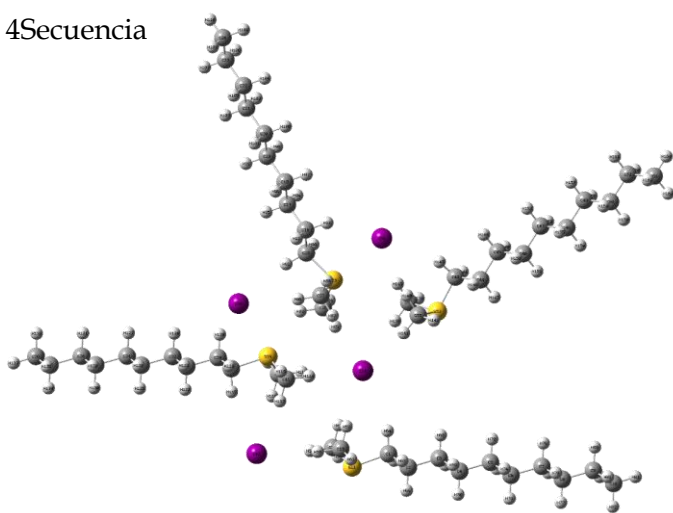
4Cationes



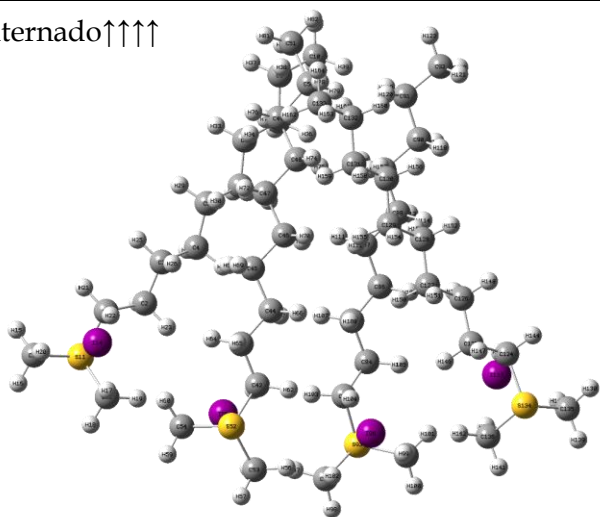
4III (Lamina)



4Secuencia



4Alternado↑↑↑↑



4Alternado↓↑↓↑

