


Propiedades inhibidoras de líquidos iónicos a base de yoduro para acero API 5L X52 en medio ácido

Díaz Jiménez Víctor Miguel De Jesús, Olivares Xometl Octavio, Arellanes Lozada Paulina,
Mendoza Hernández José Carlos, Castillo Morales Maribel, Gómez Sánchez Giselle Guadalupe

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria. Col. San Manuel, 72570 Puebla, Pue, México.

*Autor para correspondencia: victor.diazj@alumno.buap.mx

ORCID : 0000-0001-8730-4717

Recibido:

16/junio/2022

Aceptado:

30/septiembre/2022

Palabras clave:

Inhibidor de corrosión,
imidazolio,
DFT

Keywords:

Corrosion inhibitor,
imidazolium,
DFT

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron las propiedades inhibidoras de dos LIs, yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio [3Im⁺I⁻] y yoduro de 1,2-dimetil-3-butil-imidazolio [4Im⁺I⁻] en HCl 1.0 M para el acero API 5L X52 mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (Rp) y polarización potenciodinámica (PDP), isoterms de adsorción y análisis computacional (DFT). Se determinó que el comportamiento inhibidor fue en el siguiente orden: [4Im⁺I⁻] > [3Im⁺I⁻], esto atribuido a la mayor longitud de cadena alquílica. Se observó la dependencia de la eficiencia de inhibición (EI) en función de la concentración del LI. Mediante Rp y PDP se sugiere la formación de una película inhibidora mediante procesos de adsorción que bloquean los sitios activos de la superficie y disminuyen el daño. Por otro lado, DFT sugiere que tanto el yoduro como el nitrógeno del imidazolio actúan sitios reactivos que interactúan con la superficie metálica.

ABSTRACT

In the present work, the inhibitory properties of two LIs, 1,2-dimethyl-3-propyl-imidazolium iodide [3Im⁺I⁻] and 1,2-dimethyl-3-butyl-imidazolium iodide [4Im⁺I⁻] were analyzed in 1.0 M HCl for API 5L X52 steel using electrochemical techniques of resistance to polarization (Rp) and potentiodynamic polarization (PDP), adsorption isotherms and computational analysis (DFT). It will be produced that the inhibitory behavior was in the following order: [4Im⁺I⁻] > [3Im⁺I⁻], this attributed to the greater length of the alkyl chain. The dependence of the inhibition efficiency (EI) as a function of the concentration of the LI was exhausted. Rp and PDP suggest the formation of an inhibitory film through adsorption processes that block the active sites on the surface and reduce damage. On the other hand, DFT suggests that both the iodide and the imidazolium nitrogen act as reactive sites that interact with the metal surface.

Introducción

El acero es el material más empleado para la fabricación de instalaciones y equipos de procesos unitarios en diferentes sectores industriales, debido a que ofrece la mejor relación costo - resistencia mecánica. Sin embargo, es susceptible al fenómeno de la corrosión bajo diferentes condiciones de operación, ocasionando pérdidas materiales y económicas, incluso humanas (Mindyuk, 1975).

Con la finalidad de minimizar las consecuencias de la corrosión a nivel mundial, el sector industrial y organismos internacionales como la Organización Mundial contra la Corrosión (WCO) (B. Valdez-Salas & Schorr, 2012), buscan implementar sistemas adecuados de control y gestión de la corrosión. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de inhibidores de corrosión (ICs) conocidos, existen algunos factores que limitan su uso en México como son alta toxicidad, no biodegradabilidad y baja disponibilidad nacional (L. A. Godínez et al., 2003; M. Matzke et al., 2013). Por lo cual, una solución a esta problemática es el uso de líquidos iónicos (LIs) como ICs que, por sus propiedades fisicoquímicas, cumplen con los requerimientos solicitados ante las normativas ambientales (A. Pérez-de-los-Ríos et al., 2013; M. Cvjetko Bubalo et al., 2014; P. Wasserscheid & T. Welton, 2008).

Existe una variedad de LIs que contienen imidazolio, con diferentes grupos funcionales como sustituyentes, evaluados en medio de HCl, los cuales presentan eficiencias de inhibición (EI) máximas de 77.6 a 99.2% en función de la concentración. Algunos autores reportan un proceso de adsorción de moléculas de IC en la superficie metálica de tipo física, tal es el caso de Deyab y col. (Deyab et al., 2017), Zarrouk y col. (A. Zarrouk et al., 2012) y Guo y col. (Guo et al., 2017): los primeros evaluaron cuatro LIs de tetrafluoroborato de 3-aquil-1,2-dimetil-1H-imidazol-3-io como ICs para acero al carbono. Realizaron la caracterización de los LIs, y comprobaron la EI mediante mediciones de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) reportando valores desde 49 a 92.8% a diferentes concentraciones, presentando la máxima EI a 200 ppm.

Por otra parte, Zarrouk y col. emplearon dos LIs de bromuro de 3-(n-fenil-aquil)-1-propil-1H-imidazol-3-io como ICs del acero C38 haciendo uso de técnicas de pérdida de peso, así como impedancia electroquímica y curvas de polarización. Concluyendo que la variación en la EI depende principalmente del tipo y la naturaleza de los sustituyentes presentes en la molécula inhibidora [36]. Otro estudio realizado fue hecho por Guo y col. (Guo et al., 2017), quienes evaluaron LIs a base de Hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-vinil-3-

aminopropilimidazolio ([VAIM][PF6] y [VAIM][BF4]) como ICs del acero al carbono Q235 reportando EI para [VAIM][PF6] y [VAIM][BF4] del 90% y 54% a 45°C, respectivamente. Los autores sugieren que los LIs evaluados son del tipo mixto y forman complejos Fe/LI adsorbidos en la superficie metálica.

Metodología

Materiales

El material empleado para las pruebas electroquímicas fue acero API 5L X52. Antes de cada prueba, el sustrato metálico fue desbastado con lija de papel de SiC del número 320, 600 y 1200, posteriormente se realizó un proceso de enjuagado con agua destilada y etanol, y finalmente secado con aire a temperatura ambiente (ASTMG1-03(2017), 2017; NRF-194-PEMEX-2013, 2013). El medio corrosivo fue una solución de HCl 1M preparada con ácido clorhídrico grado reactivo y agua desionizada. Los LIs evaluados como ICs fueron Yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio [3Im⁺I⁻] y Yoduro de 1,2-dimetil-3-butil-imidazolio [4Im⁺I⁻], los cuales se adicionaron a la solución ácida para obtener soluciones de 25, 50, 75 y 100 ppm del inhibidor.

Pruebas electroquímicas

Para los experimentos electroquímicos se utilizó una celda de tres electrodos (Contraelectrodo de Platino 99%, Electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) y Electrodo de Trabajo de Acero API 5L X52) y un Potenciostato/Galvanostato AutoLab modelo PGSTAT302N marca Metrohm acoplado a un equipo de cómputo portátil empleando el software NOVA 2.1.3. Previo cada experimento, el electrodo de trabajo fue inmerso en la solución electrolítica hasta alcanzar el Potencial de Circuito Abierto (EOCP).

Posteriormente, las mediciones de Resistencia a la Polarización (RP) se realizaron en un rango de potencial respecto al EOCP de ±25 mV (ASTMG59-97-(2002), 2002), mientras que para la Polarización Potenciodinámica (PDP) el rango fue de ±250 mV (ASTMG3-89-(1999), 1999) aplicando la velocidad de barrido de 0.1666 mV/seg y 1 mV/seg, respectivamente.

El cálculo de las EI se determinó con resultados obtenidos de las técnicas de RP y curvas Tafel, de acuerdo a las siguientes ecuaciones 1 y 2 (Papavinasam et al., 2004; Sastri et al., 2007):

$$EI_{Rp}(\%) = \frac{Rp^{IC} - Rp^0}{Rp^{IC}} \times 100 \quad (1)$$

$$EI_{PDP}(\%) = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}^{IC}}{I_{corr}^0} \times 100 \quad (2)$$

donde, R_p^o es la resistencia a la polarización en ausencia y presencia de LI, respectivamente. Mientras que I^{corr} y $I^{c,corr}$ es la velocidad de corrosión en ausencia y presencia de LI, respectivamente.

Cálculos computacionales

Las propiedades inhibitoras de los LIs se analizaron utilizando la teoría DFT. Antes de los cálculos de las propiedades de LI, se optimizaron estructuralmente los cationes.

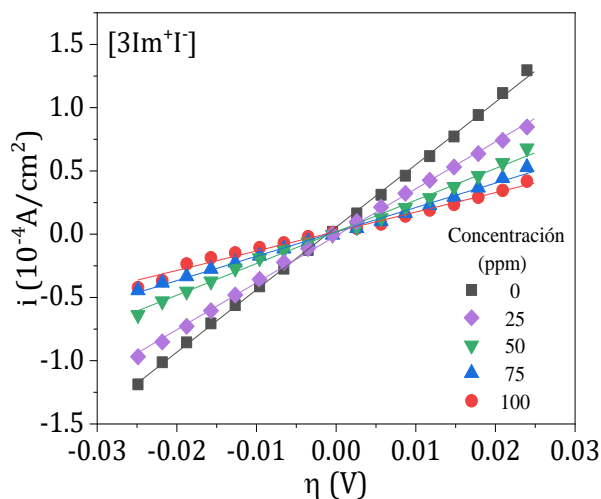
Además, se analizaron varias posiciones del anión (I^-) para encontrar la configuración del estado fundamental. Todos los cálculos se desarrollaron con el paquete GAUSSIAN 09 (M. J. Frisch et al., 2013) en el nivel de teoría B3LYP/MIDIX (Easton et al., 1996).

Resultados y discusión

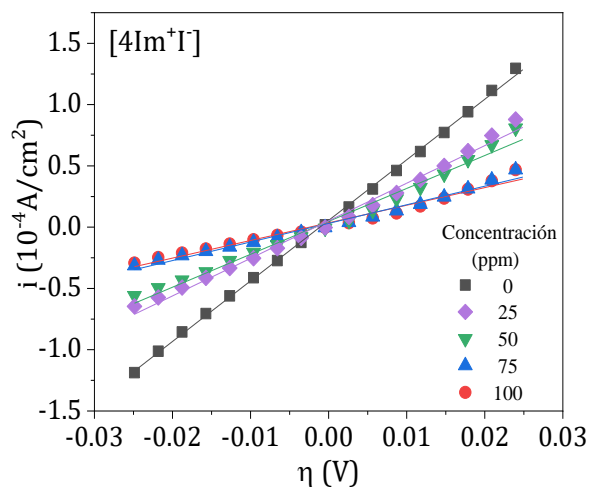
Pruebas electroquímicas

En la figura 1 se muestran las curvas de R_p para el acero API 5L X52 expuesto a HCl 1.0 M y diferentes concentraciones de $[3Im^+I^-]$ y $[4Im^+I^-]$. Se observa que ambos LIs propiciaron la disminución de la densidad de corrosión (i_{corr}) conforme se incrementa la concentración del IC, sugiriendo la formación de una película inhibitora que disminuye la interacción de la superficie metálica con el medio ácido y, por lo tanto, menor daño superficial.

En general, $[4Im^+I^-]$ a sus diferentes concentraciones exhibe valores de i_{corr} menores en comparación con los obtenidos con $[3Im^+I^-]$, es decir, un mayor efecto inhibitor de la corrosión. Las figuras 1(a) y 1(b) muestran la resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M con diferentes concentraciones de $[3Im^+I^-]$ y $[4Im^+I^-]$.



(a) Concentración de $[3Im^+I^-]$.



(b) Concentración de $[4Im^+I^-]$.

Figuras 1 (a) y 1 (b). Resistencia a la polarización del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M con diferentes concentraciones de $[3Im^+I^-]$ y $[4Im^+I^-]$.

Por otro lado, en la tabla 1 se presentan los datos electroquímicos obtenidos por la técnica de R_p del acero API X52 en solución de HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de $[3Im^+I^-]$ y $[4Im^+I^-]$. Se observa que los valores de R_p en presencia de LI son mayores que los obtenidos en ausencia de IC, sugiriendo mayor resistencia a la transferencia de electrones desde la superficie hacia el medio y, por lo tanto, la disminución del daño superficial. Adicionalmente, los valores de EI_{Rp} muestran el mismo comportamiento, es decir, una dependencia a la concentración del IC. Sin embargo, los valores obtenidos con el $[4Im^+I^-]$ fue ligeramente mayor a $[3Im^+I^-]$, atribuido al incremento de un C en la cadena alquílica.

Tabla 1. Datos electroquímicos obtenidos por la técnica de R_p del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de LI.

LI	Conc. (ppm)	R_p (Ω cm ²)	EI_{Rp} (%)
-	0	223	-
$[3Im^+I^-]$	25	284	22
	50	486	54
	75	559	60
	100	596	63
$[4Im^+I^-]$	25	323	31
	50	324	31
	75	707	68
	100	669	67

La figura 2 muestra las curvas potenciodinámicas del acero API 5L X52 expuesto a HCl 1.0 M y diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻]. Se observa que las curvas potenciodinámicas presentan un desplazamiento hacia valores más bajos de log(*i*_{corr}) conforme se incrementa la concentración del IC, confirmando el efecto inhibitor de los LIs evaluados. El LI [4Im⁺I⁻] presentó valores ligeramente más bajos de log(*i*_{corr}) que los presentados por [3Im⁺I⁻]. Por otro lado, se observa el cambio en el potencial de corrosión (ΔE_{corr}), originado por la adición del LI en la solución corrosiva.

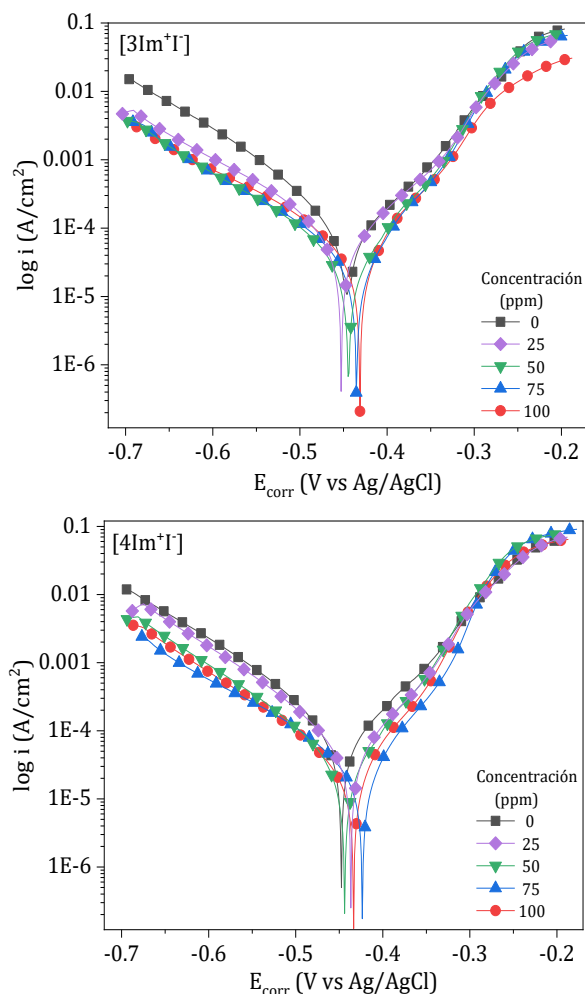


Figura 2. Polarización potenciodinámica del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M con diferentes concentraciones de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻].

En la tabla 2 se reportan los parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica PDP. Los ΔE_{corr} observados para cada LI no superan los 22 mV, sugiriendo que los LIs actúan como inhibidores de corrosión del tipo mixto con predominancia anódica (Wang et al., 2011) mediante el bloqueo de los sitios activos de la superficie metálica (Morales-Gil et al., 2015; Scendo & Uznanska, 2011).

Por otro lado, los valores de *I*_{corr} en presencia de LI fueron más bajos que en ausencia de IC, confirmando su efecto inhibitor, sugiriendo la disminución del daño superficial. De igual modo, la velocidad de corrosión (*V*_{corr}) presentó el mismo comportamiento que la *I*_{corr}. La *EI*_{PDP} mostró la misma tendencia a los obtenidos en *R*_p, es decir, la dependencia a la concentración del IC y un ligero incremento en el efecto inhibitor por parte del [4Im⁺I⁻].

Tabla 2. Datos electroquímicos obtenidos por la técnica de PDP del acero API 5L X52 en HCl 1.0 M a diferentes concentraciones de LI.

LI	Conc. (ppm)	<i>E</i> _{corr} (mV)	<i>I</i> _{corr} (μA/cm ²)	<i>V</i> _{corr} (mm/año)	<i>EI</i> _{PDP} (%)
[3Im ⁺ I ⁻]	0	446	79	0.92	-
	25	453	65	0.76	18
	50	442	56	0.66	29
	75	433	48	0.55	40
	100	436	43	0.5	46
[4Im ⁺ I ⁻]	25	436	61	0.71	23
	50	448	51	0.60	35
	75	424	29	0.34	63
	100	434	24	0.28	70

Isotermas de adsorción

Se analizaron los resultados experimentales con modelos de isotermas de Langmuir, Frumkin, Temkin y Freundlich (Ayawei et al., 2017; Foo & Hameed, 2010) con el fin de estudiar la naturaleza del enlace entre las moléculas inhibitoras y la superficie del metal durante el proceso de adsorción.

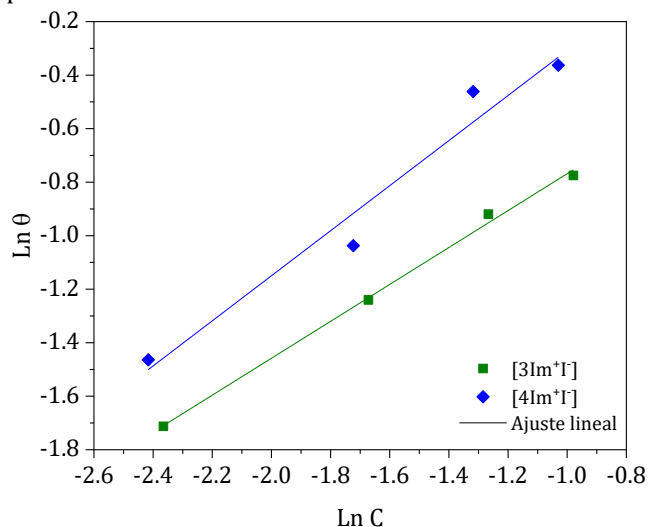


Figura 3. Ajuste lineal de los datos experimentales con la isoterma de Freundlich.

El modelo de isoterma que presentó el mejor ajuste lineal ($R^2 > 0.94$) para ambos LIs fue Freundlich ($\ln C$ vs $\ln \theta$), donde $\theta = EI_{PDP}/100$. Este modelo sugiere la formación de multicapas de IC en una superficie metálica heterogénea, siendo un modelo característico de fisiorción. Se determinaron los valores de las constantes de adsorción (K_{ads}) para cada LI por medio de la regresión lineal de los datos experimentales empleando el modelo de isoterma de adsorción anteriormente mencionado (Figura 3), reportando valores de 924 y 1706 mol⁻¹ para [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻], respectivamente.

Estos valores confirman la capacidad de adsorción sobre la superficie del acero que presentan ambos LIs, siendo atribuida a la presencia de heteroátomos como N (Abbasov et al., 2013; Vastag et al., 2018; Wang et al., 2011). Se ha reportado que la facilidad de adsorción entre los aniones evaluados presenta el siguiente orden: [I⁻] > [Cl⁻] (Bentiss et al., 2009; Okafor & Zheng, 2009; Umoren et al., 2007), sugiriendo la preferencia hacia la adsorción del [I⁻]. También se realizó el cálculo de la energía libre de Gibbs de adsorción mediante la siguiente fórmula (Kowsari et al., 2014):

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

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. Se obtuvieron valores de ΔG_{ads}° de -26.8 y -28.4 kJ/mol para [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻], respectivamente. El signo negativo de ΔG_{ads}° , sugiere la adsorción espontánea del LI sobre la superficie del metal, mientras que los valores (-20 > ΔG_{ads}° > -40 kJ/mol) representan un proceso combinado de adsorción física y química (Okafor & Zheng, 2009; Olvera-Martinez et al., 2013).

Análisis computacional

En la figura 4 se reportan las estructuras optimizadas y potencial electrostático molecular (MEP) de los LIs [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻].

La ausencia de frecuencias imaginarias confirma la estabilidad del sistema. Para llevar a la molécula al estado fundamental se empleó carga neutra y la multiplicidad 1 (singlete). Se observó que el imidazolio presentó una conformación planar característica del anillo (Kurnia et al., 2015; Zuriaga-Monroy et al., 2016).

Por otro lado, el análisis de MEP sugiere que tanto el yoduro como los átomos de nitrógeno del anillo imidazolio funcionan como sitios de anclaje de la molécula, debido a que presentan carga negativa y positiva, respectivamente.

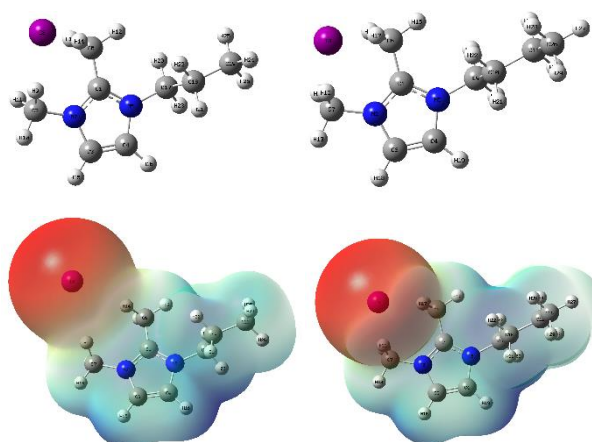


Figura 4. Estructura optimizada (↑) y potencial electrostático molecular (↓) de [3Im⁺I⁻](←) y [4Im⁺I⁻](→) bajo el nivel de teoría B3LYP/MIDIX en agua.

De acuerdo con la teoría los Orbitales Moleculares (MOs) en DFT aplicada a ICs, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) funciona como donante de electrones debido a que es el orbital externo ocupado, y como se observa en la figura 5 se encuentra localizado en [I⁻] para ambos LIs. Mientras que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) funciona como aceptante de electrones al ser el orbital interno vacío, distribuido en el catión, principalmente en el anillo, y en menor grado hacia la cadena alquílica (propil/butil) como se observa en la figura 5 (Zuriaga-Monroy et al., 2016).

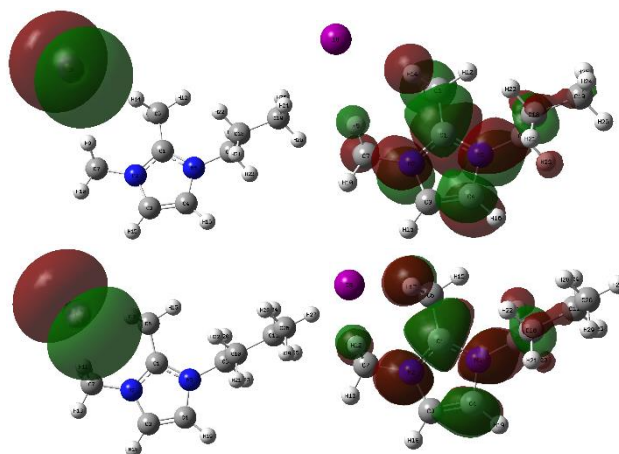


Figura 5. Representación de los Orbitales Moleculares HOMO (←) y LUMO (→) de [3Im⁺I⁻](↑) y [4Im⁺I⁻](↓) bajo el nivel de teoría B3LYP/MIDIX en agua.

Posteriormente, se calculó la energía de cada orbital (E_{HOMO} y E_{LUMO}) para determinar la brecha energética (ΔE_{L-H}), un parámetro considerado como un descriptor de actividad molecular.

En la tabla 3 se observa que el momento dipolar del LI es alto, lo que sugiere que la acumulación del IC sobre la superficie metálica se favorece, es decir, mejor comportamiento inhibidor (Haque et al., 2017; Yilmaz et al., 2016).

Tabla 3. Parámetros cuánticos obtenidos de [3Im⁺I⁻] y [4Im⁺I⁻] a nivel B3LYP/MidiX.

Especie	μ (Debye)	$-E_{HOMO}$ (eV)	$-E_{LUMO}$ (eV)	ΔE_{L-H} (eV)
[3Im ⁺ I ⁻]	22.83	5.854	2.997	2.857
[4Im ⁺ I ⁻]	21.99	5.853	2.993	2.860

Por otro lado, se observa una mínima diferencia entre los valores de ΔE_{L-H} para ambos LIs debido a la similitud de las estructuras analizadas. Los valores de ΔE_{L-H} son relativamente bajos e indican una mayor polarizabilidad de la molécula (Khalil, 2003), sugiriendo una mayor probabilidad de comportamiento donante-aceptor, es decir, presenta preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica y/o para formar complejos con los productos de corrosión (Zarrouk et al., 2012).

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante pruebas electroquímicas, ambos LIs presentaron efecto inhibidor de la corrosión para el acero API 5L X52 en medio de HCl 1.0 M por la formación de una película inhibidora sobre la superficie, que disminuye la transferencia de electrones y, por lo tanto, la disminución del daño superficial. Mediante PDP se observó que los LIs se comportaron como ICs del tipo mixto con predominancia anódica. Además, el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich sugiere que ambos LIs actúan como ICs por un proceso de fisorción, así como la formación de multicapas de IC. Los resultados del análisis DFT de los MOs y MEP sugiere que los LIs presentan el HOMO y LUMO en su carga negativa [I⁻] y distribuido en el anillo imidazolio [Im⁺], respectivamente, sitios donde ocurre la adsorción del LI sobre la superficie metálica.

Agradecimientos

Díaz-Jiménez agradece a BUAP y CONACYT por la beca para sus estudios de posgrado.

Referencias

A. Pérez-de-los-Ríos, A. Irabien, F. Hollmann, & F. J. H. Fernández. (2013). Ionic liquids: Green solvents for

chemical processing. *J. Chem.*, 2013, 2-3. <https://doi.org/10.1155/2013/402172>

A. Zarrouk, M. Messali, H. Zarrok, A. A.-S. Ali, B. Hammouti, S. Al-Salem, & F. Bentiss. (2012). Synthesis, characterization and comparative study of new functionalized imidazolium-based ionic liquids derivatives towards corrosion of C38 steel in molar hydrochloric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 6998-7015.

Abbasov, V. M., Abd El-Lateef, H. M., Aliyeva, L. I., Qasimov, E. E., Ismayilov, I. T., & Khalaf, M. M. (2013). A study of the corrosion inhibition of mild steel C1018 in CO₂-saturated brine using some novel surfactants based on corn oil. *Egypt. J. Pet.*, 22, 451-470. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2013.11.002>

ASTMG1-03(2017). (2017). Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. *In: ASTM International.*

<http://doi.org/10.1520/G0001-03R17E01>

ASTMG3-89-(1999). (1999). Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. *In. West Conshohocken, PA: ASTM International.*

ASTMG59-97-(2002). (2002). Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. *In. West Conshohocken, PA: ASTM International.*

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

B. Valdez-Salas, & Schorr, M. (2012). Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects. IntechOpen.

Bentiss, F., Lebrini, M., Traisnel, M., & Lagrenée, M. (2009). 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, 1399-1407. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9810-9>

Deyab, M. A., Zaky, M. T., & Nessim, M. I. (2017). Inhibition of acid corrosion of carbon steel using four imidazolium tetrafluoroborates ionic liquids. *J. Mol. Liq.*, 229, 396-404. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.092>

Easton, R. E., Giesen, D. J., Welch, A., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (1996). The MIDI! basis set for quantum mechanical calculations of molecular geometries and partial charges. *Theor. Chim. Acta*, 93(32), 281-301. <https://doi.org/10.1007/BF01127507>

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Guo, Y., Xu, B., Liu, Y., Yang, W., Yin, X., Chen, Y., . . . Chen, Z. (2017). Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluoro phosphate anions in acid medium. *J. Ind. Eng. Chem.*, 56. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.016>
- Haque, J., Srivastava, V., Verma, C., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2017). 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 Journal of Chemistry*, 41, 13647-13662. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02254A>
- Khalil, N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochim. Acta*, 48, 2635-2640. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00307-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00307-4)
- Kowsari, E., Payami, M., Amini, R., Ramezanzadeh, B., & Javanbakht, M. (2014). Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion. *Appl. Surf. Sci.*, 289, 478-486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.017>
- Kurnia, K. A., Neves, C. M. S. S., Freire, M. G., Santos, L. M. N. B. F., & Coutinho, J. A. P. (2015). Comprehensive Study on the Impact of the Cation Alkyl Side Chain Length on the Solubility of Water in Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.*, 210, 264-271. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.040>
- L. A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, & A. Corona. (2003). Los inhibidores de la corrosión. *Revista de Metalurgia*, 140-158.
- M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, & V. Gaurina Srček. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 99, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, . . . Fox, D. J. (2013). Gaussian 09, Revision D.01. In Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- M. Matzke, J. Arning, J. Ranke, B. Jastorff, & S. Stolte. (2013). Design of Inherently Safer Ionic Liquids: Toxicology and Biodegradation. In *Handbook of Green Chemistry*. Wiley.
- Mindyuk, A. K. (1975). Economic effect of the inhibition of the sulfuric acid corrosion of steel. *Mater. Sci.*, 9, 326-327. <https://doi.org/10.1007/BF00722558>
- Morales-Gil, P., Walczak, M. S., Camargo, C. R., Cottis, R. A., Romero, J. M., & Lindsay, R. (2015). Corrosion inhibition of carbon-steel with 2-mercaptobenzimidazole in hydrochloric acid. *Corros. Sci.*, 101, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.032>
- NRF-194-PEMEX-2013. (2013). TESTIGOS Y PROBETAS CORROSIMÉTRICAS.
- Okafor, P. C., & Zheng, Y. (2009). Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions. *Corr. Sci.*, 51(4), 850-859. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.027>
- Olvera-Martinez, M. E., Mendoza-Flores, J., Rodriguez-Gomez, F. J., Palomar-Pardave, M. E., & Genesca, J. (2013). Effects of turbulent flow on the corrosion inhibition properties of 2-mercaptobenzimidazole. *Mater. Corros.*, 64, 522-529. <https://doi.org/10.1002/maco.201106323>
- P. Wasserscheid, & T. Welton. (2008). Ionic liquids in synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Papavinasam, S., Doiron, A., Shen, G., & Revie, R. W. (2004). Prediction of Inhibitor Behaviour in the Field From Data in the Laboratory [Paper]. NACE International, 1-13.
- Sastri, V. S., Ghali, E., & Elboudjaini, M. (2007). Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions (1 ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- Scendo, M., & Uznanska, J. (2011). The Effect of Ionic Liquids on the Corrosion Inhibition of Copper in Acidic Chloride Solutions. *Int. J. Corros.*, 2011, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2011/718626>
- Umoren, S. A., Ebenso, E. E., Okafor, P. C., Ekpe, U. J., & Ogbobe, O. (2007). Effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in alkaline medium using polyvinyl alcohol. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 2810-2816. <https://doi.org/10.1002/app.25446>
- Vastag, G., Shaban, A., Vraneš, M., Tot, A., Belić, S., & Gadžurić, S. (2018). Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion. *J. Mol. Liq.*, 264, 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.086>
- Wang, X., Yang, H., & Wang, F. (2011). An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions. *Corr. Sci.*, 53, 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029>
- Yilmaz, N., Fitoz, A., Ergun, Ü., & Emregül, K. C. (2016). 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. *Corr. Sci.*, 111, 110-120. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.002>
- Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., Touzani, R., . . . Hadda, T. B. (2012). A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 6353-6364.

Zuriaga-Monroy, C., Oviedo-Roa, R., Montiel-Sánchez, L. E., Vega-Paz, A., Marín-Cruz, J., & Martínez-Magadán, J. M. (2016). 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, 3506-3516. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03884>