


Líquidos iónicos con imidazolio como inhibidores de corrosión ácida para acero al carbono

Gómez Sánchez Giselle Guadalupe^{1*}, Arellanes Lozada Paulina¹, Olivares-Xometl Octavio¹, Arriola Morales Janette¹, López Rodríguez Josué², Díaz Jiménez Víctor Miguel De Jesús¹

¹Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, C. P. 72570, Puebla, Pue., México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Zacatenco, Av. Luis Enrique Erro S/N, Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: giselle.gomezs@alumno.buap.mx

ORCID : 0000-0002-5119-5501

Recibido:

16/ junio/2022

Aceptado:

16/octubre/2022

Palabras clave:

Líquido iónico,
inhibidor de corrosión,
mediciones
electroquímicas

Keywords:

Ionic liquids,
corrosion inhibitor,
electrochemical
measurements

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades inhibitoras de dos líquidos iónicos: Cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio [Im⁺ Cl⁻] y acetato de 1-butyl-3-bencilimidazolio [Im⁺ Ac⁻]. Los análisis electroquímicos de resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica sugirieron su comportamiento como inhibidores de corrosión tipo mixto, donde en presencia de éstos se disminuyó el ataque del medio de H₂SO₄ 1 M a la superficie metálica, siendo [Im⁺ Cl⁻] el más eficiente obteniendo 60% a 100 ppm. Este resultado fue soportado por el análisis DFT bajo el nivel de teoría B3LYP/6-311G++. Los análisis computacionales indican que [Im⁺ Cl⁻] presentó una preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica a partir del anillo imidazolio e ion cloruro. El proceso de adsorción de ambos compuestos obedeció a la isoterma de Temkin, mediante adsorción tanto física como química.

ABSTRACT

In the present work, the inhibitory properties of two ionic liquids were evaluated: 1-methyl-3-benzylimidazolium chloride [Im⁺ Cl⁻] and 1-butyl-3-benzylimidazolium acetate [Im⁺ Ac⁻]. The electrochemical analyzes of resistance to linear polarization and potentiodynamic polarization suggested their behavior as mixed-type corrosion inhibitors, where in their presence the attack of the 1 M H₂SO₄ medium on the metal surface decreased, being with [Im⁺ Cl⁻] the most efficient obtaining 60% at 100 ppm. This result was supported by DFT analysis under the B3LYP/6-311G++ level of theory. Computational analyzes indicate that [Im⁺ Cl⁻] presented a preference to be adsorbed on the metal surface from the imidazolium ring and chloride ion. The adsorption process of both compounds obeyed the Temkin isotherm, through both physical and chemical adsorption.

Introducción

En la industria petrolera, el acero es utilizado por su fuerza estructural. Sin embargo, es un material altamente susceptible a la corrosión debido al importante contenido de hierro y su inestabilidad termodinámica frente a medios abrasivos (Choi et al., 2011; Rivera-Grau et al., 2012).

Se considera a la corrosión un factor que impacta la economía, agotando los recursos y causando fallas costosas e inoportunas en los equipos y componentes que forman parte de las plantas industriales (Ahmad, 2006), cuyas consecuencias pueden provocar pérdidas humanas y desastres ambientales, originadas por accidentes durante los procesos químicos y/o petroleros (de Sampaio et al., 2021).

La corrosión ácida es muy común debido a que las soluciones ácidas son frecuentemente utilizadas en diversos procesos industriales, tales como la acidificación de pozos petroleros, el decapado y la limpieza ácida, lo que conduce a la corrosión de la estructura metálica en los equipos y sistemas de tuberías de acero (El Bakri et al., 2019; Flores et al., 2011).

La corrosión ácida se puede propiciar en entornos de ácidos fuertes con valores bajos de pH, como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, entre otros. Es por ello que la acidez de un ambiente, en combinación con las características oxidación/reducción, resulta crítica para el comportamiento de corrosión de varios materiales, en especial los metálicos (ASM International, 2000).

Otro factor determinante en la aceleración del proceso de corrosión es la temperatura (Obot et al., 2009). Un aumento de la temperatura en la mayoría de las reacciones químicas viene acompañado de un aumento en la velocidad de reacción. Es importante tener en cuenta la influencia de la temperatura al analizar por qué los materiales fallan (Roberge et al., 2008).

Por lo cual resulta necesario la implementación de métodos adecuados de prevención para la protección del acero al carbono, siendo muy utilizados los inhibidores de corrosión (ICs) (Barmatov et al., 2012; Guzmán-Lucero et al., 2011). Su uso comprende una de las formas más económicas de retardar la velocidad de corrosión y proteger los materiales metálicos, preservando las instalaciones industriales, especialmente cuando están expuestos a medios ácidos (Godínez et al., 2003).

En los últimos años, los investigadores han realizado grandes esfuerzos en esta área para desarrollar nuevos ICs más amigables con el ambiente (Muthukumar et al.,

2007); destacándose compuestos químicos como los líquidos iónicos (LIs).

Los LIs son sales orgánicas a temperatura ambiente que se forman a partir de componentes iónicos (Valdez-Rodríguez et al., 2017), básicamente un catión orgánico y un anión (orgánico o inorgánico), que le aportan propiedades termodinámicas y termofísicas únicas (Pérez de Los Ríos et al., 2013).

El interés de los LIs se atribuye a sus características como buena estabilidad química y electroquímica, no inflamabilidad, presión de vapor despreciable, alta conductividad iónica, alta capacidad calorífica y, generalmente, baja toxicidad (Torriero, 2015).

Se han realizado diferentes investigaciones de LIs con catión imidazolio y han ganado auge como ICs debido que han demostrado retardar eficientemente el proceso de corrosión del acero al carbono expuesto en medios ácidos, obteniendo eficiencias del 82 al 94% a temperatura ambiente (Yousefi et al., 2015; Zheng et al., 2014). No obstante, se han analizado su comportamiento a temperaturas más altas, obteniendo eficiencias cercanas al 90% a 50 °C (Ma et al., 2016).

Su proceso de inhibición ocurre a partir de la formación de una película protectora en la superficie metálica, a través de la adsorción física y/o química, la cual se favorece con la presencia de heteroátomos de nitrógeno, oxígeno, dobles y triples enlaces y anillos aromáticos (Guo et al., 2017), así como la contribución de aniones orgánicos o inorgánicos como haluros que mejoren el proceso adsorción, permitiendo que en la mayoría de los casos, el LI se comporte como IC tipo mixto, actuando en la zona catódica y anódica simultáneamente (Khamis et al., 2013; Likhanova et al., 2019).

Para el presente trabajo, los LIs con catión imidazolio son objeto de estudio debido que este catión ha contribuido en la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, considerándose la necesidad de evaluar ICs para la protección del acero AISI 1018 expuesto en soluciones de ácido sulfúrico.

Metodología

Preparación de las probetas metálicas y medio ácido - IC

El acero seleccionado para la experimentación fue el Acero AISI 1018, con el cual se elaboraron diferentes electrodos de trabajo con tubos de teflón, encapsulados y curados con resina epóxica, dejando un área expuesta de 0.2865 cm². La muestra fue acondicionada antes de cada evaluación electroquímica, mediante el desbastado de la superficie del electrodo de trabajo con hojas de carburo

de silicio n°600 a 1200; posteriormente, se realizó un proceso de limpieza con agua destilada y etanol (ASTM G1-03, 2017; ASTM G31-72, 2004).

Se utilizó H₂SO₄ 1.0 M como medio electrolítico en ausencia y presencia de 10, 30, 50 y 100 ppm de los LIs a 45°C. Los LIs evaluados fueron: Cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio [Im⁺ Cl⁻] y Acetato de 1-butil-3-bencilimidazolio [Im⁺ Ac⁻].

Técnicas electroquímicas

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda con tres electrodos: electrodo de trabajo (acero AISI 1018), contraelectrodo de platino de alta pureza y electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE). Las pruebas de Polarización Potenciodinámica (PDP) se desarrollaron en el intervalo de ± 250 mV con respecto al valor de potencial de circuito abierto (E_{ocp}) a una velocidad de barrido de 1 mVs⁻¹. Mientras que el intervalo para las pruebas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) fueron de ± 25 mV a la misma velocidad de barrido. Los análisis electroquímicos se llevaron a cabo en un equipo potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N de la marca Autolab controlado por el software NOVA 2.1.1.5 (ASTM G5-94, 2011; ASTM G59-97, 2014)

La eficiencia de inhibición (EI, %) de cada LI se calculó a partir de las ecuaciones (1 y 2) para las pruebas de LPR y de PDP, respectivamente (Ma et al., 2016).

$$\% EI_{LPR} = \left[\frac{Rp^{IC} - Rp^0}{Rp^{IC}} \right] * 100 \quad (1)$$

$$\% EI_{PDP} = \left[\frac{j_{corr}^0 - j_{corr}^{IC}}{j_{corr}^0} \right] * 100 \quad (2)$$

De las ecuaciones anteriores, Rp es la resistencia a la polarización en Ωcm² y j_{corr} es la densidad de corriente en μAcm⁻², evaluadas en presencia y ausencia de los LIs.

Detalles computacionales

Las propiedades inhibitorias de los LIs se analizaron utilizando la teoría DFT. Antes de los cálculos de las propiedades de LI, se optimizaron estructuralmente los diferentes cationes. También se analizaron varias posiciones de cada anión para encontrar la configuración del estado fundamental. Todos los cálculos se desarrollaron implementando el paquete GAUSSIAN 09 en el nivel de teoría B3LYP/6-311G++ (Losetty et al., 2016).

Resultados y discusión

Comportamiento electroquímico

Las figuras 1 y 2 muestran el comportamiento de la densidad de corriente (j_{corr}, Acm⁻²) vs el potencial (E, V)/sobrepotencial (η, mV) en función de la concentración de los ICs. En la Fig. 1 se observa que la pendiente de la respuesta (j_{corr}) vs (η) disminuye conforme se incrementa la concentración del IC (C_{INH}), debido que la resistencia a la polarización (Rp) es una variable inversamente proporcional a la pendiente. De modo que mayores valores de Rp, conllevan a la disminución de la densidad de corriente eléctrica sobre la superficie del acero a causa de la adsorción de moléculas de IC (Finšgar et al., 2009). Este comportamiento confirma que los LIs [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻] contribuyen a mitigar la corrosión del acero, por sus propiedades de adsorción y al bloqueo de los sitios activos de la superficie expuesta al medio corrosivo (Mobin et al., 2019; Pourghasemi Hanza et al., 2016).

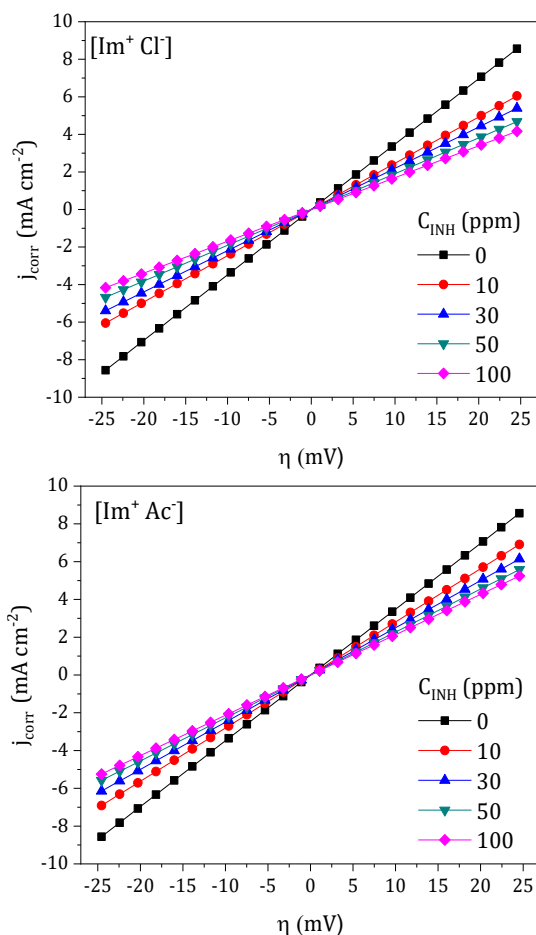


Figura 1. Comportamiento de LPR del acero AISI 1018 en H₂SO₄ 1M a diferentes concentraciones de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻] a 45 °C.

Asimismo, la figura 2 presenta el comportamiento de $\log(j_{\text{corr}})$ vs (E), donde se observa la disminución de $\log(j_{\text{corr}})$ en presencia de los inhibidores $[\text{Im}^+ \text{Cl}^-]$ y $[\text{Im}^+ \text{Ac}^-]$ en medio ácido a 45°C , presentando un efecto sobre la protección de la superficie del acero conforme la concentración de IC aumenta, principalmente en la rama catódica, sugiriendo que la adición de los LIs favorece la disminución de la evolución del hidrógeno en la zona catódica (Zhang et al., 2018). La presencia de los ICs contribuye a la disminución de j_{corr} conforme la concentración aumenta, donde generalmente una mayor C_{INH} implica que la velocidad de corrosión disminuya y se propicie una mayor fracción protegida de la superficie metálica (Chevalier et al., 2014).

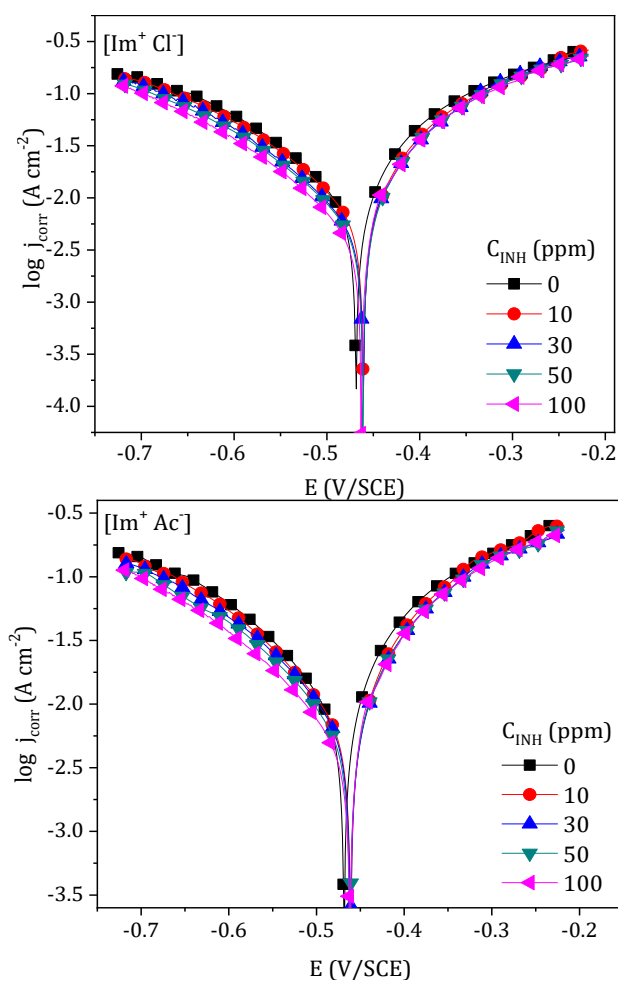


Figura 2. Curvas de PDP del acero AISI 1018 en H_2SO_4 1 M a diferentes concentraciones de $[\text{Im}^+ \text{Cl}^-]$ y $[\text{Im}^+ \text{Ac}^-]$ a 45°C .

Los comportamientos anteriores indican que la adición de los LIs retarda el proceso de corrosión en la superficie del acero mediante el bloqueo de sitios activos, impidiendo su interacción con los iones agresivos presentes en el medio ácido (Döner et al., 2011; Obot &

Madhankumar, 2016). Por otro lado, la presencia de los ICs también ocasiona un desplazamiento del potencial (ΔE_{corr}) a una C_{INH} dada. Algunos autores (Arellanes-Lozada et al., 2018; Cao, 1996) indican que este efecto viene expresado bajo la ecuación (3).

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}}^{\text{inh}} - E_{\text{corr}}^0 \quad (3)$$

Su interpretación queda condicionada bajo la siguiente desigualdad (Wang et al., 2011): $-85 \text{ mV} < E_{\text{corr}} < +85 \text{ mV}$. Los ΔE_{corr} fueron de 7 a 10 mV, no presentando un cambio significativo con respecto al blanco ($>85 \text{ mV}$ hacia el lado catódico ó $<85 \text{ mV}$ en la zona anódica), confirmando que $[\text{Im}^+ \text{Cl}^-]$ y $[\text{Im}^+ \text{Ac}^-]$ actúan como ICs tipo mixto (Kumar Singh et al., 2011), es decir, poseen la característica de intervenir tanto en las reacciones catódicas (evolución del hidrógeno) como en las anódicas (disolución del hierro en el medio ácido) (Obot & Madhankumar, 2016). La parte hidrófoba del LI constituida por las cadenas alquílicas funciona como una barrera entre el medio acuoso y la superficie; mientras que la parte hidrofílica (grupo funcional) se orienta a la superficie (Ropital, 2010), debido a la rica densidad electrónica de los heteroátomos de nitrógeno del anillo imidazolio capaces de donar electrones (Zhou et al., 2017) y bloquear los sitios activos del acero a través de una película de moléculas adsorbidas (Vastag et al., 2018), que evitan su interacción con iones hidronio (H_3O^+), sulfato (SO_4^{2-}) y/o moléculas de H_2O , que causan el aumento de la velocidad de corrosión de la superficie (Pehkonen & Yuan, 2019; Srivastava et al., 2017).

Las EI_{LPR} y EI_{PDP} de los LIs evaluados presentan un comportamiento directamente proporcional respecto a C_{INH} , obteniéndose la máxima eficiencia de 60 y 57% a 100 ppm de $[\text{Im}^+ \text{Cl}^-]$ y $[\text{Im}^+ \text{Ac}^-]$, respectivamente. El porcentaje del área de superficie metálica que no fue protegida, se atribuye a un mayor ataque de los iones SO_4^{2-} y H_3O^+ , formando una capa de productos de corrosión, tales como las especies goethita, akagenita, lepidocrocita y/o rozenita (Likhanova et al., 2010), que pudieron limitar la adecuada adsorción de los ICs. De acuerdo con las EI obtenidas, el $[\text{Im}^+ \text{Ac}^-]$ presentó una menor EI que el $[\text{Im}^+ \text{Cl}^-]$, esto atribuido a la diferencia en sus aniones CH_3COO^- y Cl^- , respectivamente. La alta electronegatividad de los iones Cl^- favoreció que las moléculas de $[\text{Im}^+ \text{Cl}^-]$ fueran atraídas a la superficie del acero mediante fuerzas electrostáticas, principalmente (Wang et al., 2011).

Adsorción de los ICs

La inhibición a la corrosión del acero ocurre a través de las interacciones entre la superficie metálica y las moléculas de LI, basada en el fenómeno de adsorción

sólido-líquido. Pueden estudiarse a partir de modelos teórico-matemático como son las isothermas de adsorción. La figura 3 muestra que los sistemas evaluados obedecieron a la isoterma de adsorción de Temkin (Ecuación 4).

$$e^{f\theta} = K_{ads} C_{INH} \quad (4)$$

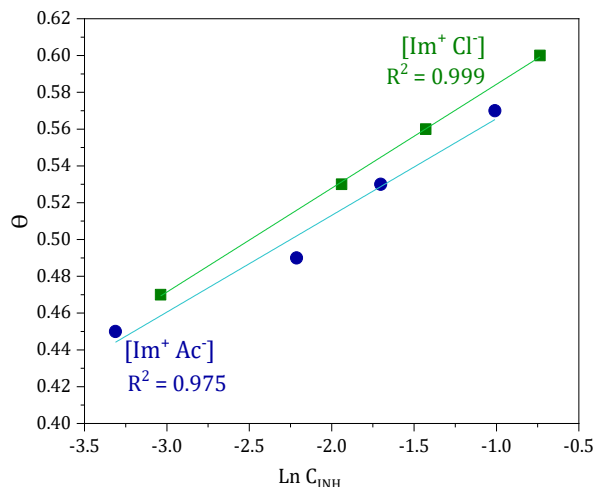


Figura 3. Isothermas de adsorción de Temkin de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻] para el acero AISI 1018 en H₂SO₄ 1 M a 45 °C.

Este modelo sugiere que la superficie corresponde a un sistema heterogéneo, donde la formación de multicapas pudo deberse a complejos de hierro depositados sobre la superficie del acero, así como la adsorción de moléculas de los LIs (El-Shafei et al., 2001; Mori & Maksimov, 1999).

A partir de la ordenada de la regresión lineal de la isoterma de Temkin se obtuvo la constante de adsorción K_{ads}. Los valores obtenidos de 8.5×10⁵ y 1.0×10⁵ mol⁻¹ para [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻], respectivamente, representan la fuerza de adsorción entre el adsorbato (LIs) y la especie adsorbente (acero AISI 1018) (Papavinasam, 2011), donde [Im⁺ Cl⁻] fue el que más se adsorbió en la superficie metálica.

Con la K_{ads} se calculó el cambio de la energía de Gibbs estándar de adsorción (ΔG°_{ads}) a partir de la ecuación (5) (Yadav et al., 2010).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (5)$$

Los valores negativos de ΔG°_{ads} de los LIs fueron próximos a -40 kJ/mol. Sugieren que la adsorción de los LIs fue un proceso espontáneo que favoreció la interacción metal-IC (Bouklah et al., 2006) y, de acuerdo a la literatura, corresponden con un proceso de quimisorción (Rugmini Ammal et al., 2018). Sin embargo,

las EI obtenidas denotan que su proceso de adsorción fue predominantemente físico.

Análisis computacional

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

Para llevar a la molécula al estado fundamental se empleó carga neutra y multiplicidad 1 (singlete).

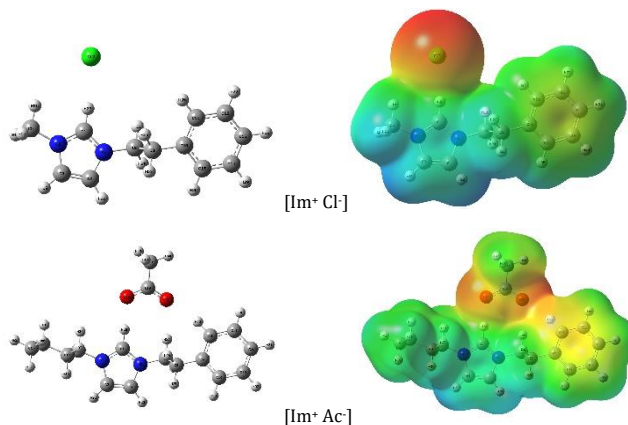
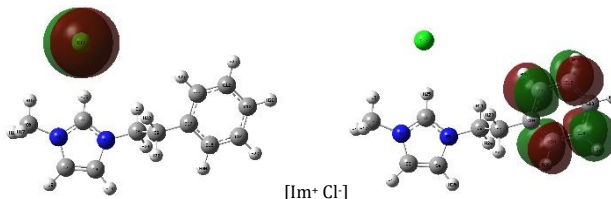


Figura 4. Estructura optimizada (izquierda) y MEP (derecha) de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻], bajo el nivel de teoría B3LYP/6-311G en agua.

En la estructura optimizada para cada LI se presentó una conformación planar del anillo imidazolio. Por otro lado, el análisis de MEP sugiere que los aniones cloruro (Cl⁻) y acetato (C₂H₃O₂⁻) funcionan como donantes de electrones, mientras que los cationes alquil/bencilimidazolio permiten que la molécula acepte electrones.

De acuerdo con la teoría DFT, los Orbitales Moleculares (MOs) funcionan como índices de reactividad, donde el orbital molecular ocupado más alto, HOMO, funciona como donante de electrones debido a que es el orbital externo ocupado. En la Fig. 5 se observa que se localiza HOMO en el anión cloruro [Cl⁻] y catión imidazolio de [Im⁺ Cl⁻] y [Im⁺ Ac⁻], respectivamente.



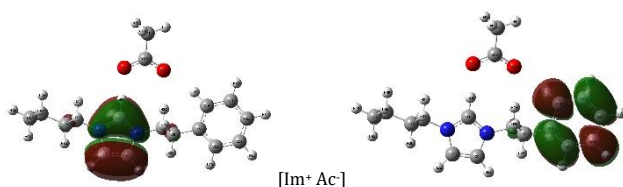


Figura 5. Representación de los Orbitales Moleculares HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de $[Im^+ Cl^-]$ y $[Im^+ Ac^-]$ bajo el nivel de teoría B3LYP/6-311G en agua.

Mientras tanto el orbital molecular desocupado más bajo, LUMO, funciona como aceptante de electrones al ser el orbital interno vacío, distribuido en el anillo bencil para ambos LIs (Losetty et al., 2016; Shukla et al., 2011; Zuriaga-Monroy et al., 2016). 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 1 se muestra que el momento dipolar de $[Im^+ Cl^-]$ es mayor que $[Im^+ Ac^-]$, lo que confirma su mejor comportamiento como IC (Haque et al., 2017; Yilmaz et al., 2016). Por otro lado, se observa que el valor de ΔE_{L-H} para $[Im^+ Cl^-]$ es menor en comparación con $[Im^+ Ac^-]$, indicando una mayor polarizabilidad de la molécula (Khalil, 2003) y sugiriendo un mayor comportamiento donante – aceptor, es decir, presenta preferencia a ser adsorbido en la superficie metálica y/o formar complejos con los productos de corrosión (Zarrouk et al., 2012).

Tabla 1. Parámetros cuánticos obtenidos de $[Im^+ Cl^-]$ y $[Im^+ Ac^-]$ a nivel B3LYP/6-311G++ en agua.

Especie	μ (Debye)	$-E_{HOMO}$ (eV)	$-E_{LUMO}$ (eV)	ΔE_{L-H} (eV)
$[Im^+ Cl^-]$	19.19	8.30	4.97	3.34
$[Im^+ Ac^-]$	14.39	9.13	4.99	4.14

Conclusiones

El comportamiento electroquímico demuestra que la presencia de los LIs $[Im^+ Cl^-]$ y $[Im^+ Ac^-]$ retardó el proceso de corrosión del acero AISI 1018 en H_2SO_4 1.0 M, mostrando una mayor resistencia a la polarización y menor densidad de corriente. De acuerdo a la teoría DFT, los LIs presentan sitios reactivos localizados en el anillo bencil del catión imidazolio, así como en el Cl^- y anillo imidazolio para el $[Im^+ Cl^-]$ y $[Im^+ Ac^-]$, respectivamente. Estos sitios propiciaron su adsorción sobre la superficie metálica.

Agradecimientos

Gómez Sánchez agradece a BUAP y CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado.

Referencias

- Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (1st ed., Vol. 136, Issue 1). Elsevier.
- Arellanes-Lozada, P., Olivares-Xometl, O., Likhanova, N. V., Vargas-García, J. R., & Lijanova, I. V. (2018). Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel. *Journal of Molecular Liquids*, 265, 151–163.
- ASM International. (2000). *CORROSION: Understanding the Basics* (J. Davis (ed.); 1st ed.). ASM International.
- ASTM G1-03. (2017). *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens* (pp. 1–9). ASTM International.
- ASTM G31-72. (2004). *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals* (pp. 1–8). ASTM International.
- ASTM G5-94. (2011). *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements* (pp. 1–12). ASTM International.
- ASTM G59-97. (2014). *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* (pp. 1–4). ASTM International.
- Barmatov, E., Hughes, T., Geddes, J., & Nagl, M. (2012). *Research on Corrosion Inhibitors for Acid Stimulation* (Issue March 2012). NACE International Corrosion Conference Series.
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenée, M., & Bentiss, F. (2006). Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, 48(9), 2831–2842.
- Cao, C. (1996). On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science*, 38(12), 2073–2082.
- Chevalier, M., Robert, F., Amusant, N., Traisnel, M., Roos, C., & Lebrini, M. (2014). Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, 131, 96–105.

- Choi, Y.-S., Nestic, S., & Ling, S. (2011). Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1752–1760.
- de Sampaio, M. T. G., Fernandes, C. M., de Souza, G. G. P., Carvalho, E. S., Velasco, J. A. C., Silva, J. C. M., Alves, O. C., & Ponzio, E. A. (2021). Evaluation of Aqueous Extract of Mandevilla fragrans Leaves as Environmental-Friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium. *J. Bio Tribo Corros.*, 7(14), 1–11.
- Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., & Kardaş, G. (2011). Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 53(9), 2902–2913.
- El-Shafei, A. A., Moussa, M. N. H., & El-Far, A. A. (2001). Corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 70(2), 175–180.
- El Bakri, Y., Guo, L., Anouar, E. H., & Essassi, E. M. (2019). Electrochemical, DFT and MD simulation of newly synthesized triazolotriazepine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 759–769.
- Finšgar, M., Fassbender, S., Nicolini, F., & Milošev, I. (2009). Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media. *Corrosion Science*, 51(3), 525–533.
- Flores, E. A., Olivares, O., Likhanova, N. V., Domínguez-aguilar, M. A., Nava, N., Guzman-lucero, D., & Corrales, M. (2011). Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 53(12), 3899–3913.
- Godínez, L. A., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Corona, A. (2003). Los inhibidores de corrosión. *Revista de Metalurgia*, 39(2), 140–158.
- Guo, Y., Xu, B., Liu, Y., Yang, W., Yin, X., Chen, Y., Le, J., & Chen, Z. (2017). Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 234–247.
- Guzmán-Lucero, D., Olivares-Xometl, O., Martínez-Palou, R., Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., & Garibay-Febles, V. (2011). Synthesis of Selected Vinylimidazolium Ionic Liquids and Their Effectiveness as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Sulfuric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 7129–7140.
- 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.
- Khalil, N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 48(18), 2635–2640.
- Khamis, A., Saleh, M. M., & Awad, M. I. (2013). Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 66, 343–349.
- Kumar Singh, A., Kumar Shukla, S., & Quraishi, M. A. (2011). Corrosion Behaviour of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution in Presence of Ceftazidime. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 6(11), 5802–5814.
- Likhanova, N. V., Arellanes-lozada, P., Olivares-xometl, O., Hernández-Cocoletzi, H., Lijanova, I. V., Arriola-Morales, J., & Castellanos-Aguila, J. E. (2019). Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 267–278.
- Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., Olivares-Xometl, O., Nava-Entzana, N., Arce, E., & Dorantes, H. (2010). The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science*, 52(6), 2088–2097.
- Losetty, V., Wilfred, C. D., & Shekar, M. C. (2016). Synthesis and study of ionic interactions by volumetric, transport, FT-IR and computational methods of alkyl imidazolium acetate ionic liquid with molecular solvents (DMSO, DMF & EG) at T = (293.15–363.15) K. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 480–491.
- Ma, Y., Han, F., Li, Z., & Xia, C. (2016). Acidic-Functionalized Ionic Liquid as Corrosion Inhibitor for 304 Stainless Steel in Aqueous Sulfuric Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(9), 5046–5052.
- Mobin, M., Basik, M., & Aslam, J. (2019). Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl. 134, 595–605.
- Mori, A., & Maksimov, I. L. (1999). On the Temkin model of solid-liquid interface. *Journal of Crystal Growth*, 200(1–2), 297–304.
- Muthukumar, N., Maruthamuthu, S., & Palaniswamy, N. (2007). Green Inhibitors for Petroleum Product Pipelines. *Electrochemistry*, 75(1), 50–53.

- Obot, I. B., & Madhankumar, A. (2016). Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol. *Mater. Chem. Phys.*, 177, 266–275.
- Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., & Umoren, S. A. (2009). Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminium corrosion in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 4(6), 863–877.
- Papavinasam, S. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Pehkonen, S. O., & Yuan, S. (2019). Superhydrophobic Film Coatings for Corrosion Inhibition. In *Interface Science and Technology* (Academic P, Vol. 23, pp. 133–184). Academic Press.
- Pérez de Los Ríos, A., Irabien, A., Hollmann, F., & Fernández Hernández, J. (2013). Ionic Liquids: Green Solvents for Chemical Processing. *Journal of Chemistry*, 2–4.
- Pourghasemi Hanza, A., Naderi, R., Kowsari, E., & Sayebani, M. (2016). Corrosion behavior of mild steel in H₂SO₄ solution with 1,4-di [1'-methylene-3'-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid. *Corrosion Science*, 107, 96–106. 6.02.023
- Rivera-Grau, L. M., Casales, M., Regla, I., Cuervo, D., Asencio, J., González-Rodríguez, J. G., & Martine-Gómez, L. (2012). Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined Effect of CO₂ and H₂S. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 12610–12620.
- Roberge, P. R., Brown, M. E., & Gallagher, P. K. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice* (1st ed., Vol. 1). Mc Graw Hill.
- Ropital, F. (2010). *Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of phenomena and applications in petroleum and process industries*. Editions Technip.
- Rugmini Ammal, P., Prajila, M., & Joseph, A. (2018). Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(1), 1072–1085.
- Shukla, M., Srivastava, N., & Saha, S. (2011). Interactions and Transitions in Imidazolium Cation Based Ionic Liquids. In *Ionic Liquids* (pp. 153–170).
- Srivastava, V., Haque, J., Verma, C., Singh, P., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2017). Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 340–352.
- Torriero, A. A. J. (2015). *Electrochemistry in Ionic Liquids Volume 1: Fundamentals* (A. A. J. Torriero (ed.); 1st ed., Vol. 1). Springer.
- Valdez-Rodríguez, S., González-Sosa, J. V., Robles, S., & Pech-Canul, M. I. (2017). *Estudio electroquímico de un líquido iónico anfifilo sobre acero grado API* (pp. 16–19). Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica.
- 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. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 526–533.
- Wang, X., Yang, H., & Wang, F. (2011). An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions. *Corrosion Science*, 53(1), 113–121.
- Yadav, D. K., Maiti, B., & Quraishi, M. A. (2010). Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 52(11), 3586–3598.
- 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. *Corrosion Science*, 111, 110–120.
- Yousefi, A., Javadian, S., Dalir, N., Kakemam, J., & Akbari, J. (2015). Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies. *RSC Advances*, 5(16), 11697–11713.
- Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Touzani, R., & Bouachrine, M. (2012). *A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution*. 7, 6353–6364.
- Zhang, J., Zhang, L., Tao, G., & Chen, N. (2018). Inhibition Effect and Adsorption Behavior of Two Imidazolium-based Ionic Liquids on X70 Steel in Sulfuric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13(9), 8645–8656.
- Zheng, X., Zhang, S., Li, W., Yin, L., He, J., & Wu, J. (2014). Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H -benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 80, 383–392.

Zhou, Y., Guo, L., Zhang, S., Kaya, S., Luo, X., & Xiang, B. (2017). Corrosion control of mild steel in 0.1 M H₂SO₄ solution by benzimidazole and its derivatives: An experimental and theoretical study. *RSC Advances*, 7(39),

Zuriaga-Monroy, C., Oviedo-roa, R., & Montiel, L. (2016). Theoretical study of the aliphatic-chain length electronic effect on the corrosion inhibition activity of methylimidazole-based ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(12), 3506 – 3516.