



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

***“EVALUACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS POLIMERIZADOS
COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DEL ALUMINIO
EN MEDIO ÁCIDO”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
M A E S T R O E N C I E N C I A S
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA METALÚRGICA
P R E S E N T A:

ING. PAULINA ARELLANES LOZADA

Director Interno

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

Director Externo

Dr. Octavio Olivares Xometl

México D.F., Diciembre 2012.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 30 del mes de Noviembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE

para examinar la tesis titulada:

“Evaluación de líquidos iónicos polimerizados como inhibidores de la corrosión del aluminio en medio ácido.”

Presentada por el alumno:

ARELLANES

LOZADA

PAULINA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	1	0	3	8	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. CRESCENCIO OCTAVIO OLIVARES XOMETL

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DR. MARIA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. DIEGO JAVIER GUZMÁN LUCERO

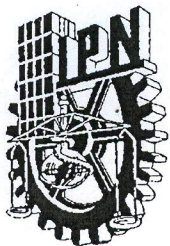
DR. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
MEXICO, D.F.
ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 6 del mes de diciembre del año 2012, la que suscribe Paulina Arellanes Lozada, alumna del Programa de Maestría en Ciencia en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A110388, adscrita a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-ESIQIE, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada y del Dr. Octavio Olivares Xometl y cede los derechos del trabajo titulado “EVALUACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS POLIMERIZADOS COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DEL ALUMINIO EN MEDIO ÁCIDO” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: arellanes_17@hotmail.com y earce@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Paulina', is written above a horizontal line.

Ing. Paulina Arellanes Lozada

RESUMEN

Se evaluaron tres nuevos compuestos de líquidos iónicos polimerizados (LIs), como inhibidores de corrosión de una aleación de aluminio AA6061 en diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Los LIs estudiados fueron: poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-dodecilimidazolio) (PImC₁₂), poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octilimidazolio) (PImC₈) y poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butilimidazolio) (PImC₄). El comportamiento de los LIs como inhibidores de corrosión (IC) se determinó a través del método de Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Resistencia Polarización (*R_p*). Los resultados mostraron que la adición de los LIs en una solución ácida, disminuye la velocidad de corrosión de la aleación AA6061. La eficiencia de inhibición (%EI) se incrementó con el aumento de la concentración de LIs, sin embargo, disminuyó con el incremento de la concentración de H_2SO_4 . La eficiencia de estos compuestos como inhibidores de la corrosión fue en el orden: PImC₁₂ > PImC₈ > PImC₄. El estudio electroquímico mostró que hay un incremento significativo de la resistencia a la polarización, con la adición de LIs y disminuyó con el tiempo de exposición en el medio agresivo. Mediante el uso de la isoterma de adsorción de Langmuir y el cálculo de energía libre de adsorción estándar, se concluyó que la inhibición a la corrosión ocurre por un proceso de adsorción física. El análisis superficial (SEM y EDS) indicó la presencia de carbono, elemento predominante en la estructura química del inhibidor, además de la disminución del oxígeno y azufre, elementos característicos de productos de corrosión en solución de H_2SO_4 .

ABSTRACT

Three new compounds polymerized ionic liquids (LIs), were evaluated as corrosion inhibitors on AA6061 aluminium alloy at different acid sulfuric concentrations. The LIs studied were: poly(1-vinyl-3-dodecylimidazolium hexafluorophosphate) (PImC₁₂), poly(1-vinyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate) (PImC₈) and poly(1-vinyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate) (PImC₄). The behavior of the LIs as corrosion inhibitors (IC) was determined by the method of Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) and Polarization Resistance (*R_p*). Results showed that the addition of LIs in acid medium, decrease the corrosion rate of the AA6061 aluminium alloy. The inhibition efficiency (%EI) increased with the LIs concentration and decreases with the H₂SO₄ concentration. The effectiveness of these compounds was in the order: PImC₁₂ > PImC₈ > PImC₄. The electrochemical study showed a significant increase of polarization resistance in presence of LIs and it decrease with exposure time to corrosive media. The use of Langmuir adsorption isotherms and calculating of the standard free energy of adsorption assisted to conclude the inhibition corrosion occurs for a physical adsorption process. Surface analysis (SEM and EDS) indicated the presence of carbon species that correspond to principal element in the chemical structure of LIs and decrease amount of oxygen and sulfur characteristics elements of corrosion products in H₂SO₄.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	viii
INTRODUCCIÓN	x
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	1
1.1. Corrosión	1
1.2. Impacto económico	1
1.3. Corrosión en aluminio	3
1.4. Prevención de la corrosión del aluminio	8
1.5. Inhibidores de corrosión del aluminio	9
1.5.1. Líquidos iónicos como IC del aluminio	11
CAPÍTULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
2.1. Preparación de testigos metálicos de aluminio	14
2.2. Preparación de soluciones electrolíticas	15
2.3. Evaluación de velocidad de corrosión	16

2.4. Mediciones electroquímicas	16
2.4.1. Resistencia a la polarización lineal	17
2.4.2. Respuesta potencial-tiempo acoplado con R_p	17
2.5. Análisis superficial	17
CAPÍTULO III	
RESULTADOS	18
3.1. Evaluación de la velocidad de corrosión	18
3.2. Resistencia a la polarización	19
3.3. Eficiencia de Inhibición	25
3.4. Cambio del potencial a circuito abierto con el tiempo de inmersión	27
3.5. Resistencia a la polarización lineal respecto al tiempo	32
3.6. Isotermas de adsorción	34
3.7. Análisis superficial	38
3.7.1. Análisis después de tres horas de inmersión	39
3.7.2. Análisis después de treinta días de inmersión	42
3.7.3. Análisis del tipo de picadura	44
3.8. Mecanismo de adsorción	45
3.8.1. Mecanismo de reacción en ausencia de LIs	45
3.8.2. Mecanismo de reacción en presencia de LIs	47
CONCLUSIONES	51
REFERENCIAS	52
ANEXO A: Inhibidores de corrosión	60
ANEXO B: Líquidos iónicos	66
ANEXO C: Caracterización estructural de LIs	69

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Capas y fenómenos de adsorción en la película de óxido de aluminio.	5
1.2	Influencia de la naturaleza del ácido o base en la corrosión de 1100 H14.	7
3.1	Respuesta de la v_{corr} de la aleación de aluminio AA6061 como función de la concentración de H_2SO_4 .	18
3.2	Curvas de resistencia a la polarización lineal para AA6061 en H_2SO_4 a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M con diferentes concentraciones de PImC12.	20
3.3	Curvas de resistencia a la polarización lineal para AA6061 en H_2SO_4 a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M con diferentes concentraciones de PImC8.	21
3.4	Curvas de resistencia a la polarización lineal para AA6061 en H_2SO_4 a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M con diferentes concentraciones de PImC4.	22
3.5	Relación de la eficiencia a la inhibición como una función de la concentración de LI evaluados en aluminio AA6061 y diferentes concentraciones de H_2SO_4 : a) 0.1M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M.	27
3.6	EOCP como función del tiempo de inmersión de la aleación AA6061 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de PImC12.	29
3.7	EOCP como función del tiempo de inmersión de la aleación AA6061 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de PImC8.	30
3.8	EOCP como función del tiempo de inmersión de la aleación AA6061 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de PImC4.	31
3.9	Relación de R_p con el tiempo de inmersión de AA6061 en H_2SO_4 1.0 M y	32

diferentes concentraciones de a) PImC12, b) PImC8 y c) PImC4.

3.10	Isotermas de adsorción de a) Langmuir, b) Temkin y c) Freundlich para los LIs en solución de H ₂ SO ₄ 0.1M.	36
3.11	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061.	39
3.12	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H ₂ SO ₄ 1.0 M.	39
3.13	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H ₂ SO ₄ 1.0 M. y 100 ppm de PImC12.	40
3.14	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H ₂ SO ₄ 1.0 M. y 100 ppm de PImC8.	41
3.15	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H ₂ SO ₄ 1.0 M. y 100 ppm de PImC4.	41
3.16	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 30 días de inmersión en H ₂ SO ₄ 1.0 M.	42
3.17	Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 30 días de inmersión en H ₂ SO ₄ 1.0 M y 100 ppm de PImC12.	43
3.18	Micrografías de corte transversal de aluminio AA6061 atacado durante 30 días en solución de H ₂ SO ₄ 1.0 M y 100 ppm de IC: (a) sin IC, (b) PImC12, (c) PImC8 y (d) PImC4.	44
3.19	Esquema de un proceso de corrosión de aluminio en presencia de H ₂ SO ₄	46
3.20	Mecanismo propuesto para la inhibición a la corrosión de LIs [PImC12 (R=C12), PImC8 (R=C8) y PImC4 (R=C4)] en aluminio en H ₂ SO ₄ , donde Im ⁺ es el catión del LI.	48
3.21	Representación esquemática de la orientación de moléculas derivadas de imidazol de PImC8 respecto a la superficie metálica.	49

A.1	Mecanismo general de inhibición a la corrosión por una molécula derivada de imidazol sobre una superficie metálica.	64
C.1	Espectro de RMN ^1H de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-dodecilimidazolio) (PImC12).	71
C.2	Espectro de RMN ^{13}C de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-dodecilimidazolio) (PImC12).	71
C.3	Espectro de RMN ^1H de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octilimidazolio) (PImC8).	72
C.4	Espectro de RMN ^{13}C de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octilimidazolio) (PImC8).	72
C.5	Espectro de IR de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octilimidazolio) (PImC8).	73
C.6	Espectro de RMN ^1H de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butilimidazolio) (PImC4).	73
C.7	Espectro de RMN ^{13}C de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butilimidazolio) (PImC4).	74
C.8	Espectro de IR de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butilimidazolio) (PImC4).	74

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Costos de la corrosión en países industrializados	2
1.2	Costos de corrosión en Estados Unidos de América	3
1.3	Modificaciones alotrópicas de alúmina	6
2.1	Composición química de la aleación de aluminio AA6061	14
2.2	Poli(líquidos iónico)s evaluados como inhibidores de corrosión	15
3.1	Valores de Rp de la superficie de aluminio AA6061 en diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ en ausencia y presencia de LIs.	23
3.2	Valores de potencial de corrosión de superficie del aluminio AA6061 en diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ , en ausencia y presencia de LIs.	25
3.3	Valores de %EI para la aleación AA6061 a diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ y LIs.	26
3.4	Eficiencias de inhibición a diferentes concentraciones de LIs para el AA6061 en H ₂ SO ₄ 1.0 M como función del tiempo de inmersión.	34
3.5	Constantes de adsorción y parámetros termodinámicos de LIs evaluados en la aleación AA6061 y diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ .	37
3.6	Análisis cuantitativo superficial de AA6061 sin ataque y después de evaluarse 3 horas en H ₂ SO ₄ 1.0 M en ausencia y presencia de LIs.	40
3.7	Análisis cuantitativo superficial de AA6061 sin ataque y después de evaluarse 30 días en H ₂ SO ₄ 1.0 M en ausencia y presencia de LIs.	43

A.1	Estructura esquemática típica de inhibidores de corrosión orgánicos	63
B.1	Líquidos iónicos evaluados recientemente como inhibidores de corrosión a diferentes condiciones.	67
C.1	Caracterización de los LIs.	70

INTRODUCCIÓN

El uso del aluminio y sus aleaciones ocupa un lugar destacado en varios sectores industriales, como las industrias alimenticia, aeroespacial, automotriz y naval, entre otras (Lakshmi *et al.*, 2010; Le Coz *et al.*, 2012), debido a su importancia tecnológica y diversas aplicaciones industriales, tales como en la producción de hidrógeno, capacitores electroquímicos y electrolíticos, baterías de litio, celdas de combustible, sensores electroquímicos, electrodepósitos metálicos y dispositivos electrónicos (Abouimrane *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2012; Ren-gui *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2009; Youngdeuk *et al.*, 2009). Estos materiales presentan alta resistencia mecánica y bajo peso, comparados con las aleaciones ferrosas (Sherif y Park 2006; Trombetta *et al.*, 2011).

Pese a ser un metal con un potencial altamente electronegativo ($-1.67 V_{SHE}$), el aluminio y sus aleaciones se caracterizan por presentar una alta resistencia a la corrosión en un intervalo de pH entre 4.0 y 8.5, a temperatura ambiente. Esta elevada resistencia a la corrosión se debe a la formación de una película protectora compacta, delgada, continua y fuertemente adherida a la superficie, que se forma de manera natural o electroquímicamente (Mercier *et al.*, 2010). Sin embargo, como todos los metales que tienden a pasivarse, su exposición a soluciones ácidas favorece la disolución de la película formada, además de que la presencia de iones agresivos como haluros provoca corrosión localizada (Revie *et al.*, 2008; Zhenhua *et al.*, 2012). Generalmente, se utilizan soluciones ácidas en procesos de decapado, pre-tratamientos de anodización, ataque químico y electroquímico; por ello, la inhibición de la corrosión del aluminio en medio ácido ha sido motivo de diversas investigaciones (Jin-sheng *et al.*, 2008; Ren-gui *et al.*, 2008; Rezai-Aria *et al.*, 2010; Saenz de Miera *et al.*, 2008).

Existen diferentes tipos de inhibidores de corrosión (IC) que se han propuesto para mitigar la corrosión de aleaciones metálicas de acero, cobre, cinc, magnesio, entre otros (Hegazy *et al.*, 2012; Jiazeng *et al.*, 2008; Mihit *et al.*, 2010). Para el aluminio y sus aleaciones hay avances significativos en el uso y desarrollo de diferentes tipos de IC (Bethencourt *et al.*, 1998; Ebenso *et al.*, 2003; Julie-Anne *et al.*, 2011; Obi-Egbedi *et al.*, 2012), de los que en la práctica, pocos son utilizados, por factores tales como el desconocimiento de su mecanismo de inhibición, su precio, su estabilidad molecular, su biodegradabilidad y su toxicidad, entre otros. Dichos factores deben ser considerados para el desarrollo y uso de nuevos IC (El-Etre, 2003).

Los IC del aluminio que comúnmente son utilizados son de tipo orgánico con características bien definidas: presencia de heteroátomos (nitrógeno, azufre, fósforo y oxígeno) y estructuras cíclicas capaces de formar enlaces π . Estas moléculas pueden adsorberse sobre la superficie metálica por dos mecanismos: fisisorción y quimisorción, procesos que reducen los sitios activos del metal a corroerse; como resultado, se presenta reducción de la cinética de las reacciones de oxidación-reducción involucradas en el proceso de corrosión (Mercier *et al.*, 2010; Sayed *et al.*, 2008; Serpil *et al.*, 2012; Soliman *et al.*, 2011).

Sin embargo, en el desarrollo de inhibidores se ha puesto especial atención en los últimos años, al uso de líquidos iónicos como inhibidores de corrosión en diversos medios corrosivos para la protección de diferentes tipos de metales. Concretamente, se han reportado estudios para mitigar la corrosión del aluminio en medios ácidos mediante bases de Lewis neutras (Pei-Chiung *et al.*, 2011), derivados del fosfonio (Jiazeng *et al.*, 2009), derivados de la pirrolidina (Simões *et al.*, 2005), derivados de la piridina (Branzoi *et al.*, 2002; Noor, 2009; Xianghong *et al.*, 2011), derivados de la imidazolina (Ashassi y Es'haghi, 2009; Caporali *et al.*, 2008; Otmacic *et al.*, 2010; QiBo y YiXin, 2010; Tunç *et al.*, 2012), entre otros. Existen estudios que han evaluado polímeros como inhibidores de corrosión, ya que estabilizan su potencial estacionario dentro de un rango pasivo (Aysegül *et al.*, 2011; Prabakar y Myounggho, 2012; Shaojun *et al.*, 2010).

En el presente trabajo, se evaluaron tres líquidos iónicos polimerizados derivados de imidazol con estructura de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-alkil-imidazol) (alkil = C₁₂, C₈ y C₄), como inhibidores de la corrosión de la aleación de aluminio AA6061 (composición en % peso: 0.40-0.80% Si, 0.7% Fe, 0.15-0.40% Cu, 0.8-1.2% Mg, 0.04-0.35% Cr, 0.25% Zn, 0.015% Ti y remanente de Al) en ácido sulfúrico. La evaluación de la eficiencia de inhibición se llevó a

cabo mediante las técnicas de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Resistencia a la Polarización (R_p). Adicionalmente, se analizó el daño de la superficie de AA6061 por MEB y EDS. A partir de los resultados obtenidos, se estableció el mecanismo de adsorción de los compuestos estudiados sobre la superficie del aluminio al variar la concentración de H_2SO_4 .

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1. Corrosión

La corrosión se define como una interacción fisicoquímica entre un metal y el medio que lo rodea, cuyo resultado es el cambio de las propiedades del metal y que a menudo puede conducir al deterioro de su funcionalidad (Mattson, 1989). En este proceso, los átomos metálicos pierden uno o más electrones, aumentando su número de oxidación.

Existen dos tipos de efectos de la corrosión: directos e indirectos; los primeros involucran la pérdida o remplazo del material expuesto al medio corrosivo y los efectos indirectos se refieren al deterioro gradual y pérdida del producto. El impacto de la corrosión a nivel social y ambiental es grande; sin embargo, es difícil reunir datos estadísticos significativos sobre los costos por corrosión, ya que su evaluación es complicada. Debido a esto, el impacto de la corrosión ha llamado la atención de gran parte de la comunidad científica a nivel mundial, tanto por sus implicaciones económicas como por los riesgos de seguridad industrial y ecológica involucrados.

1.2. Impacto económico

El impacto económico que representa la corrosión es complejo y costoso, aunado al hecho de que su control implica la inversión de recursos humanos y económicos por ello, en la gran mayoría de los países, entre ellos México, frecuentemente no se realizan estudios sobre esta problemática.

Para plantear de manera general la repercusión económica que implica no tener un control adecuado del fenómeno de corrosión, en la Tabla 1.1 se presentan los costos de la corrosión en relación al Producto Interno Bruto (PIB) de diferentes países industrializados (Satri *et al.*, 2007).

Tabla 1.1. Costos de la corrosión en países industrializados (Satri et al., 2007).

País	Año	Costos de corrosión \$	PIB %	Costos evitables \$
Reino Unido	1969-1970	3.2 billones	3.5	0.73 billones
Alemania del oeste	1968-1969	1.5 billones	3.0	0.375 billones
Suecia	1964	58-77 millones		15-19 millones
Finlandia	1965	47-62 millones		20-27 millones
Rusia	1969	6.7 billones	2.0	
Australia	1973	470 millones	1.5	
India	1960-1961	320 millones		
Japón	1976-1977	9.2 billones	1.8	

En el estudio realizado por Koch *et. al.* en 2002, se reporta el impacto económico total de la corrosión metálica en el sector industrial estadounidense, tomando en cuenta infraestructura, traspotación, producción y manufactura. Se reporta un estimado de \$276 billones de dólares anuales que equivale al 3.1% del Producto Interno Bruto (PIB), debido a daños por corrosión.

Un análisis acerca de los costos de corrosión en los sectores industriales más importantes en los Estados Unidos de América, mostró que los costos indirectos pueden ser de dos a diez veces los costos directos. En la Tabla 1.2 se muestran los costos por corrosión en Estados Unidos de América; estas cifras fueron obtenidas utilizando un modelo que considera: costos de capital, costos por control, costos por diseño y costos asociados (Koch *et. al.*, 2002). De acuerdo a Jones (1992) las causas más importantes de los costos indirectos son los paros de planta por remplazo de equipo, pérdida de producto por fugas, pérdida de eficiencia de material, mantenimiento preventivo y contaminación con productos de corrosión.

Estos datos revelaron que aunque los problemas de corrosión han disminuido en las últimas décadas en E. U. A., los países industrializados requieren encontrar mejores alternativas para su control. Desafortunadamente, algunos países no cuentan con estudios completos y confiables, que indiquen con claridad el impacto real en su economía debido a daños por corrosión.

Tabla 1.2. Costos de corrosión en Estados Unidos de América (Koch et. al., 2002).

Industrias	Año/Costos Billones de dólares		
	1975	1995	2005*
Automotriz	31.4	94	125.3
Aviación	3	13	18
Otras	47.6	159	260
Todas las industrias	82	296	403

*los datos para el año 2005 son estimados.

Aunque no es posible establecer los costos reales del impacto que representa el fenómeno de la corrosión, los datos mostrados anteriormente proporcionan una idea clara de la magnitud del problema. Esto justifica la importancia y necesidad de destinar recursos humanos y económicos hacia la investigación de nuevas técnicas, que permitan disminuir el impacto de este fenómeno.

1.3. Corrosión en aluminio

El aluminio ha sido estudiado ampliamente en diferentes investigaciones debido a su importancia tecnológica en diferentes sectores: industria alimenticia, aeroespacial, automotriz, naval, entre otras (Lakshmi *et al.*, 2010; Le Coz *et al.*, 2012). Su posicionamiento en la metalurgia como líder de metales no ferrosos se debe a sus propiedades sobresalientes como ligereza, conductividad térmica, conductividad eléctrica, alta susceptibilidad para tratamientos superficiales, resistencia a la corrosión, diversidad de aleaciones del aluminio, diversidad de semi-productos, maleabilidad y fácil reciclaje. Una de las características más estudiadas del aluminio es su propiedad de alta resistencia a la corrosión. La corrosión del aluminio en medio acuoso se debe a la existencia de microceldas, donde las reacciones anódicas y catódicas se llevan a cabo en la superficie metálica al interactuar con un medio acuoso. La oxidación del aluminio en agua procede de acuerdo a la Reacción (1.1) (Vargel *et al.*, 2004):



Esta reacción se balancea por una reducción simultánea de especies presentes en la solución que capturan los electrones libres. En medio acuoso con pH cercano al neutro, se llevan a cabo dos reacciones de reducción:

- Reducción de protones, H^+ :



Los protones resultan de la disociación de moléculas de agua:



- Reducción de oxígeno disuelto en agua:

- En medio neutro o alcalino:



- En medio ácido:



Las reacciones globales de corrosión del aluminio en medio acuoso, resultado de la suma de las reacciones de oxidación y reducción, son las siguientes:

- En solución sin presencia de oxígeno:



- En solución en presencia de oxígeno:



La corrosión del aluminio produce alúmina, que es insoluble en agua y precipita como un sólido blanco, propiedad que le brinda al aluminio alta resistencia a la corrosión, pese a ser un metal con un potencial altamente electronegativo de $-1.67 V_{SHE}$ (Mercier *et al.*, 2010; Revie *et al.*, 2008). En condiciones atmosféricas y en determinados medios acuosos (pH cercano al neutro), este producto de corrosión cubre rápidamente la superficie metálica, formando una película pasiva, continua y uniforme de espesor aproximado de 2 a 10 nm. Esta película de óxido se compone de dos capas superpuestas (Figura 1.1):

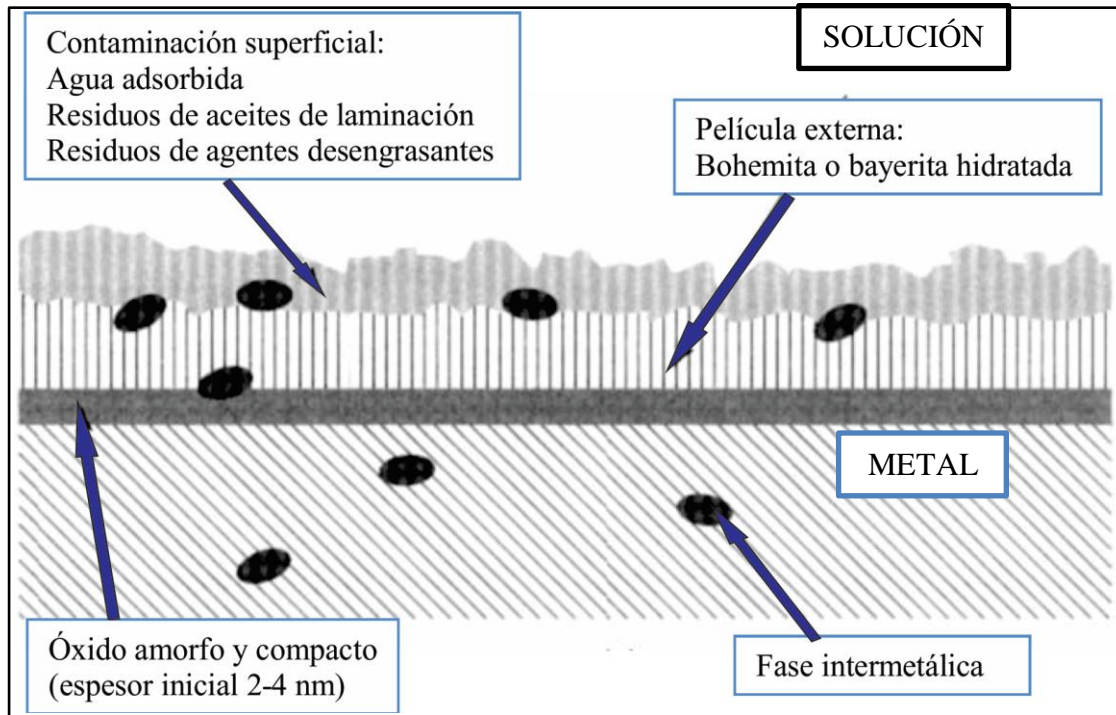


Figura 1.1. Capas y fenómenos de adsorción en la película de óxido de aluminio (Vargel *et al.*, 2004).

- Una capa amorfa y compacta que está en contacto con el metal y es llamada capa barrera, debido a sus propiedades dieléctricas, se forma rápidamente cuando el metal entra en contacto con el aire o un medio oxidante (en cuestión de milisegundos); su espesor máximo es del orden de 4 nm. Su rápida formación se debe a la gran afinidad del aluminio con el oxígeno (alta energía libre de reacción de oxidación) (Vargel *et al.*, 2004).
- La segunda capa crece sobre la primera por reacción con el medio exterior, probablemente por hidratación; su espesor final se alcanza después de varias semanas y depende de las propiedades fisicoquímicas del medio (humedad relativa y temperatura). Es porosa y menos compacta que la capa barrera. El proceso espontáneo de hidratación de la alúmina produce la formación de bohemita (AlOOH), que se forma sobre la superficie del óxido; a largos tiempos de exposición, la bohemita adsorbe humedad y se transforma en bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$ especialmente a altas temperaturas, como se muestra en la Tabla 1.3 (Vargel *et al.*, 2004).

Tabla 1.3. Modificaciones alotrópicas de alúmina (Vargel et al., 2004).

Especie	Estructura cristalina	Nombre químico	Fórmula química	Temperatura de formación °C	Densidad g cm⁻³
Alúmina amorfa	-	Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	< 50-60	3.40
Bayerita	Monoclínica	Trihidróxido de aluminio	α-Al(OH) ₃	60-90	2.53
Bohemita	Ortorrómbica	Óxido hidróxido de aluminio	γ-AlOOH	> 90	3.01
Corindón	Hexagonal	Óxido de aluminio	α-Al ₂ O ₃	> 350	3.98

Por ello, el comportamiento electroquímico del aluminio está influenciado por la capa de óxido. Al medir el potencial del aluminio, los valores no corresponden al del aluminio puro, sino que representa una mezcla de potencial entre la capa de óxido y el metal.

La cualidad del aluminio de formar un recubrimiento resistente a la corrosión, se ve afectada por los elementos aleantes, impurezas, segregaciones, porosidad, partículas de refuerzo o defectos microestructurales presentes, debido a que la película de óxido puede no existir o ser muy delgada, afectando su resistencia a la corrosión. En las aleaciones de aluminio, la resistencia a la corrosión se ve afectada por la presencia de elementos aleantes e impurezas presentes en el metal; éstos tienden a disminuir la resistencia a la corrosión de la aleación. Además, al estar en presencia de un medio corrosivo, sufren un proceso de corrosión localizada, causada por la presencia de una fase intermetálica en su estructura, por lo que el aluminio de alta pureza presenta mayor resistencia a la corrosión que sus aleaciones comerciales (Pokhmurskii *et al.*, 2011; Talbot D y Talbot J, 1998).

Otro factor de gran importancia que afecta la velocidad de disolución de la alúmina es el pH del medio, además de la naturaleza del ácido o base disuelto en el agua, como se muestra en la Figura 1.2. En medios altamente ácidos y alcalinos, la velocidad de corrosión es más rápida que en soluciones neutras, debido a la presencia de iones agresivos en el medio.

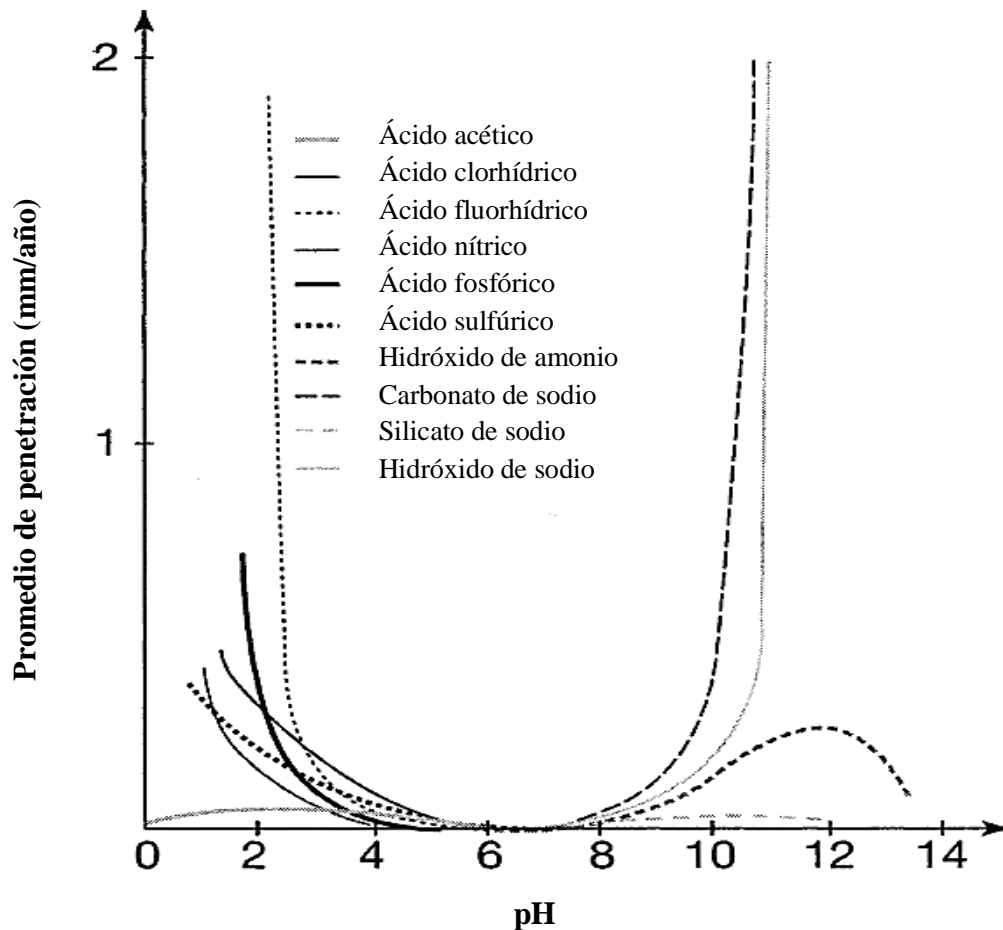
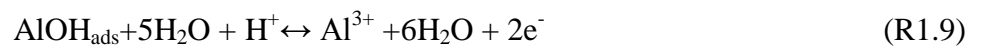


Figura 1.2. Influencia de la naturaleza del ácido o base en la corrosión de 1100 H14. (Talbot D y Talbot J, 1998).

Cuando el aluminio puro se expone a un medio acuoso ácido, el proceso de oxidación se presenta mediante reacciones electroquímicas que ocurren rápidamente en la interface superficie-electrolito. En el caso de las reacciones anódicas, se llevan a cabo de forma general como se muestra en las siguientes reacciones (QiBo y YiXin, 2010):



En donde X^- es el anión disociado de la molécula de ácido; por ejemplo, en el caso de un proceso de disolución metálica en un medio acuoso de ácido sulfúrico, la Reacción (1.11) se llevaría a cabo de la siguiente manera:



Cuando el aluminio está en contacto con una solución ácida, simultáneamente ocurre la formación de la película de óxido por la incorporación de iones en la película y la disolución de la interface película/solución (Mercier *et al.*, 2010).

1.4. Prevención de la corrosión del aluminio

Algunas medidas de protección y prevención de la corrosión en aleaciones de aluminio son: selección de aleaciones, selladores de uniones, atomización térmica, recubrimientos anódicos e inhibidores de corrosión (Sastri *et al.*, 2007).

En la etapa de diseño, la selección rigurosa de aleaciones resistentes a la corrosión puede disminuir el problema del deterioro del metal usado en el proceso. Sin embargo, una inadecuada selección de los materiales puede ocasionar corrosión galvánica. Este tipo de corrosión se produce al acoplarse metales con diferentes potenciales, caso concreto aluminio con cobre, o bien presentarse efectos galvánicos indirectos, al entrar en contacto el aluminio con soluciones reducibles que contienen metales pesados (Mears, 1976). La corrosión puede también prevenirse por revestimiento del material con una aleación más resistente a la corrosión, como es el caso de recubrimientos de aluminio de alta pureza, aleación de bajo contenido de Mg-Si o el uso de una aleación de Zn al 1%. El espesor del revestimiento debe ser del 2 al 5% del total del espesor del material (Sastri *et al.*, 2007).

Las aleaciones de aluminio AS 1100, 3300, 5052 y 6053, Alclad 3300, Alclad 1017-T y Alclad 20-24-T son altamente resistentes a la corrosión en muchos medios naturales (Vargel *et al.*, 2004). La adición de níquel en aleaciones de forja 2018, 2218 y 2618 mejora la resistencia a la corrosión del aluminio para su uso a altas temperaturas (Sastri *et al.*, 2007).

En la fabricación de piezas de aluminio es común la existencia de defectos en las uniones, depresiones y lugares similares, donde la humedad y suciedad son promotores de la corrosión.

Como medida preventiva es común utilizar compuestos plásticos o semi-sólidos como selladores adheridos a la superficie metálica. Adicionalmente, el aluminio también es usado como material de sacrificio, proceso que se realiza mediante su atomización para cubrir aleaciones menos resistentes a la corrosión. La atomización térmica de aluminio ha sido exitosamente usada para la protección de los compuestos discontinuos de carburo de silicio-aluminio y continuos de grafito-aluminio (Sastri *et al.*, 2007).

Otros procesos de protección incluyen la anodización con ácido sulfúrico, método electrolítico que involucra aleaciones de aluminio como ánodo, que es convertido a una capa de óxido de aluminio de espesor de 5 a 30 nm (Sastri *et al.*, 2007).

Por otra parte, los inhibidores de corrosión (IC) son una excelente alternativa para el control de la corrosión de aluminio y sus aleaciones; en el Anexo A se presentan las generalidades más importantes de esta medida de control, así como la clasificación de los IC de acuerdo a la naturaleza de su estructura molecular y a su funcionamiento.

1.5. Inhibidores de corrosión del aluminio

Actualmente, existen diversas investigaciones en donde se evalúan compuestos químicos como IC del aluminio y sus aleaciones en diferentes medios agresivos. En un estudio realizado por Branzoi *et al.*, (2002) se evaluaron IC de tipo orgánico (Tween 20, Tween 81 y bromuro hexadecilpiridina (HDPB)) para el aluminio puro en diferentes concentraciones de HCl. Los resultados mostraron que en presencia de estos surfactantes se llevan a cabo procesos de inhibición a la corrosión en la superficie de aluminio. Los compuestos Tween 20 y Tween 81 fueron más eficientes que el HDPB a las concentraciones de HCl utilizadas; sin embargo, a mayores concentraciones de HCl, la velocidad de disolución del aluminio se incrementó. A concentraciones menores que la concentración micelar crítica (CMC) la inhibición a la corrosión fué imperceptible y a concentraciones mayores que la CMC, la acción inhibitoria se incrementó rápidamente. El proceso de inhibición se atribuyó a la formación de una película adsorbida que protege al metal contra los agentes corrosivos. Las reacciones entre el metal y la solución corrosiva podrían tomar lugar solo por la difusión de los aniones agresivos a través de finos poros

de la nueva película protectora formada, dando como resultado una fuerte disminución en la velocidad de corrosión.

El Rehim *et al.* (2003) evaluaron la inhibición de la corrosión del Al y de dos aleaciones con Cu, Al-2.5% Cu y Al-7.0% Cu, en solución de H₂SO₄ 1.0 M, con la aplicación de diferentes concentraciones del surfactante aniónico, dodecilbencen sulfonato de sodio (LAS), en un intervalo de temperatura de 10 a 60 °C. Sus resultados revelaron que la eficiencia a la inhibición se incrementó debido a la formación de una barrera micelar de iones LAS sobre la superficie, por interacciones existentes con el oxígeno vía fuerzas de van der Waals; dicha barrera fue más compacta y protectora al incrementarse la concentración del LAS. Esta película adsorbida en la superficie del electrodo, modificó el mecanismo de las reacciones anódicas y catódicas, clasificándose este tipo de compuesto como IC de tipo mixto. Al incrementarse la concentración de LAS, se observó que la máxima eficiencia se logra a concentraciones cercanas a la concentración micelar crítica (CMC). Sin embargo, la adsorción del surfactante fue más fuerte en la superficie de Al-Cu en comparación con Al puro; en ambos casos la adsorción del compuesto fue física.

El-Etre (2003) estudió la acción inhibitoria del extracto Opuntia como IC del aluminio en solución de HCl 2.0 M a varias temperaturas por las técnicas de pérdida de peso, termometría, evolución de hidrógeno y técnicas de polarización. Mediante el uso de isothermas de adsorción de Langmuir encontró que la adsorción del extracto sobre la superficie metálica es un proceso espontáneo y exotérmico. La eficiencia de inhibición del extracto se incrementa con el aumento de la concentración del mismo. La presencia del extracto incrementa la energía de activación de las reacciones de corrosión. Resultados potenciodinámicos sugieren que el extracto desplaza en dirección positiva el potencial de picadura del aluminio, sugiriendo que el extracto actúa como un inhibidor de corrosión por picadura para aluminio. Por otra parte, el extracto actúa como un IC de tipo mixto, ya que actúa tanto en las reacciones anódicas como catódicas.

Soliman (2011) evaluó el efecto de 8-hidroxiquinolina (8HQ) como inhibidor de corrosión de aluminio comercial y la aleación de aluminio Al-HO411 en solución de NaOH 2.0 M. Los resultados mostraron que la eficiencia a la inhibición se incrementa con el aumento en la concentración de 8HQ hasta un cierto valor, después del cual la eficiencia a la inhibición es constante. Sin embargo, a cualquier concentración de 8HQ, la eficiencia a la inhibición aumenta

con el incremento del tiempo de inmersión. La pérdida de masa y la velocidad de corrosión de la aleación Al-HO11 son menores que las de aluminio comercial, debido a la presencia de las fases Mg_2Si , Mg_5Si_6 , SiO_2 , Al_3Mn y Cu_3Ti en la aleación. Las moléculas de inhibidor 8HQ adsorbidas tienen un efecto de bloqueo en la superficie metálica que impide la penetración de iones agresivos (OH⁻) de la solución de NaOH, causando menor disolución metálica.

1.5.1. Líquidos iónicos como IC del aluminio

Los líquidos iónicos (LIs) son compuestos que han sido investigados en diferentes áreas científicas por sus sobresalientes propiedades, como se aborda en el Anexo B. Actualmente, existen estudios en donde se han evaluado líquidos iónicos como IC del aluminio.

Xianghong *et al.* (2011) evaluaron el LI bromuro tetradecilpiridina (TDPB) para la protección del aluminio y sus aleaciones en solución de HCl 1.0 M por pérdida de peso, polarización potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Reportaron que la eficiencia a la inhibición se incrementa con el incremento en la concentración de inhibidor, mientras que disminuye con la temperatura. Bajo estas condiciones, el TDPB presentó características de inhibidor tipo catódico; su proceso de adsorción fue espontáneo y exotérmico, acompañado por una disminución en la entropía. El TDPB se adsorbe sobre la superficie por las atracciones electrostáticas entre los electrones π del anillo piridínico (catión del TDPB) y los orbitales-p vacantes del aluminio, mientras que la parte hidrofóbica, se extiende hacia la solución formando una barrera hidrofóbica, disminuyendo la velocidad de corrosión.

Dentro de los IC más estudiados y que han mostrado ser altamente eficientes para el combate a la corrosión en la industria, están los compuestos tipo imidazolina (Anexo A); éstos han presentando buenas cualidades de inhibición por su naturaleza orgánica. En un estudio realizado por Ashassi y Es'haghi (2009), se evaluó la inhibición a la corrosión del bromuro de 1-butil-3-metilimidazol [BMIM]Br sobre acero inoxidable en HCl 1.0 M en intervalo de temperatura de 25 a 45 °C. A las condiciones de experimentación, el [BMIM]Br actuó como IC de tipo mixto, presentando una eficiencia de inhibición máxima del 94% a 20 mM. Por otra parte, su eficiencia de inhibición a la corrosión fue función de la temperatura. La adsorción del IC sobre la superficie metálica fue de tipo electrostática entre el catión del [BMIM]Br evaluado y la superficie metálica.

Bermúdez *et al.* (2007) evaluaron la interacción superficial de LIs alquilimidazoles: [1-*n*-alquil-3-metilimidazol X⁻ (X = BF₄; *n* = 2 (LI1), 6 (LI2), 8 (LI3). X = CF₃SO₃; *n* = 2 (LI4). X = (4-CH₃C₆H₄SO₃); *n* = 2 (LI5). X = PF₆; *n* = 6 (LI6)] y 1-butil-3-metilpiridina bi(trifluorometilsulfonil)imida (LI7)] con aleaciones de aluminio Al 2011, Al 7075 y Al 6061 en soluciones de 1 y 5 % en peso del 1-etil,3-metilimidazolio tetrafluoroborato (LI1) en agua; reportaron que el Al 2011 presentó los valores de velocidad de corrosión más altos en presencia de 5 % en peso de LI1; sugieren que esto se debe a la hidrólisis del anión acompañado por la evolución de hidrógeno y a la formación de fluoruro de aluminio. Por otra parte, los valores de velocidad de erosión-corrosión en presencia de α -alúmina en solución de 90 % en peso de LI1, se incrementaron con el contenido de Cu en la aleación. La resistencia a la corrosión fue del orden de Al 6061 > Al 7075 > Al 2011.

Likhanova *et al.* (2010) sintetizaron dos LIs de bromuro 1,3-dioctadecilimidazol (ImDC₁₈Br) y bromuro N-octadecilpiridina (PyC₁₈Br), para su evaluación como IC para un acero bajo carbono en H₂SO₄ 1.0 M, usando técnicas potenciodinámicas y de análisis superficial (SEM, EDX, XRD y Mössbauer). Reportaron eficiencias de inhibición del orden de 82-88% a 100 ppm para ambos LIs. Los resultados de polarización indican que los LIs son IC de tipo mixto. Los parámetros termodinámicos sugieren que su adsorción sobre la superficie metálica es espontánea por un proceso químico. Sin embargo, el ImDC₁₈Br presentó mejor efecto de inhibición que el PyC₁₈Br, debido al gran cuerpo estérico del ImDC₁₈Br en comparación con el del PyC₁₈Br. Los análisis superficiales indicaron la presencia de carbono y sulfatos de hierro en presencia de los LIs, mientras que productos de corrosión tales como oxi-hidróxidos de hierro se presentaron en ausencia de LIs. El mecanismo de inhibición de ambos IC, indica la formación de multicapas sobre la superficie metálica por la adición de LIs, estabilizadas por fuerzas de cohesión Van der Waals entre sus cadenas alquílicas, produciendo una película muy compacta en la interface metal solución. Además, la cadena hidrofóbica de LIs promueve la formación de micelas, de esta manera la adsorción de los cationes de LIs sobre la superficie metálica, forma una multicapa protectora sobre los productos de corrosión Fe[(H₂SO₄)SO₄]_{ads} retrasando así, la disolución del acero y consecuentemente retardando la velocidad de corrosión.

QiBo *et al.* (2010) efectuaron un estudio con tres líquidos iónicos alquilimidazol [cloruro 1-butil-3-metilimidazolio (BMIC), cloruro 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIC) y cloruro 1-octil-3-

metilimidazolio (OMIC)] evaluados como inhibidores de corrosión del aluminio en HCl 1.0 M. La eficiencia a la corrosión se incrementó con el incremento en la concentración de IC, debido a un incremento del espesor de la capa protectora; su eficiencia de inhibición siguió el orden OMIC > HMIC > BMIC, que se debe a la capacidad del inhibidor de adsorberse en la superficie. Esta capacidad es mayor con el incremento del tamaño molecular. Los resultados de polarización mostraron que los IC son de tipo mixto con una acción catódica predominante, sugiriendo que la reacción de evolución de hidrógeno se retarda. Propusieron un mecanismo para la inhibición de la corrosión, en donde el anión en la base estructural de imidazol incrementa la densidad electrónica del nitrógeno del grupo $-C=N-$, dando como resultando alta eficiencia a la inhibición. Este efecto fue más notorio con el incremento de la longitud de la cadena alquílica conectada con el N(3) del anillo imidazol.

Sin embargo, existe poca información acerca del mecanismo de inhibición de compuestos de líquidos iónicos derivados del imidazol utilizados como IC de aleaciones de aluminio. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto inhibitorio de tres nuevos líquidos iónicos polimerizados derivados de imidazol, donde el catión tiene diferente longitud de cadena alquílica en la posición 3 del anillo imidazol, además de la presencia de un grupo poli(vinil) ligado al N(1) del imidazol, el anión seleccionado fue el hexafluorofostato. Esos compuestos fueron evaluados por técnicas electroquímicas y por espectroscopia de emisión óptica en solución de ácido sulfúrico para inhibir la corrosión del aluminio AA6061.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología experimental empleada en el presente trabajo fue la siguiente:

- Preparación de testigos metálicos de aluminio
- Preparación de soluciones electrolíticas
- Determinación de la velocidad de corrosión
- Mediciones electroquímicas
- Análisis superficial

2.1. Preparación de testigos metálicos de aluminio

La evaluación de los LIs derivados de imidazol como inhibidores de corrosión, se llevó a cabo en una aleación de aluminio AA6061, cuya composición se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química de la aleación de aluminio AA6061.

Concentración % en Peso	Aleante
0.40-0.80	Silicio
0.7	Máximo de Hierro
0.15-0.40	Cobre
0.8-1.2	Magnesio
0.04-0.35	Cromo
0.25	Máximo de zinc
0.015	Máximo de titanio

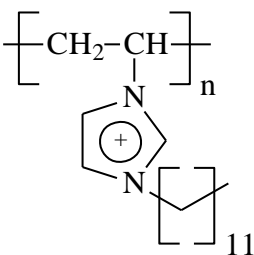
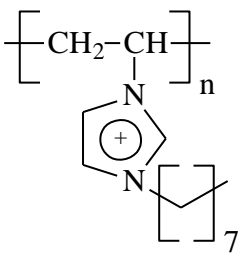
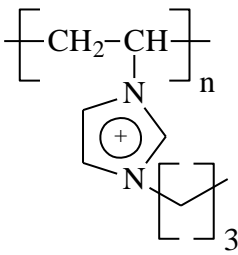
Los electrodos metálicos de forma cilíndrica (15 x 5 mm) con 0.1963 cm² de área de contacto nominal, se montaron en resina epóxica. Para realizar las pruebas electroquímicas, el electrodo (AA6061) se desbastó antes de cada experimento con papel de SiC grados 600, 100, 1500, 2000, 2400 y 4000. Se utilizó una pulidora modelo Struers LaboPol-5. Al final del desbaste,

el electrodo se lavó con agua desionizada y etanol de acuerdo a las normas ASTM G 01-03,2003 y ASTM G 31-72, 2004.

2.2. Preparación de soluciones electrolíticas

En la Tabla 2.2 se muestra el nombre, estructura y peso molecular de los LIs derivados de imidazol, los cuales fueron evaluados como inhibidores de corrosión de una aleación de aluminio, utilizando un medio corrosivo. La síntesis y caracterización de los LIs fue parte de un proyecto externo a este trabajo (Anexo C).

Tabla 2.2. Poli(líquidos iónico)s evaluados como inhibidores de corrosión.

Acrónimo	Nombre químico	Catión	Anión	Peso molecular g mol ⁻¹
PImC ₁₂	Poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-dodecilimidazolio)		PF ₆ [⊖]	60500
PImC ₈	Poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octilimidazolio)		PF ₆ [⊖]	51400
PImC ₄	Poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butilimidazolio)		PF ₆ [⊖]	32300

Los LIs fueron disueltos en acetona grado reactivo (RA) y dosificados al medio corrosivo en concentraciones de 10, 30, 75 y 100 ppm. El medio corrosivo que se usó fue una solución de H₂SO₄ 0.1, 0.3, 0.7 y 1.0 M. Se preparó con agua desionizada y H₂SO₄ grado reactivo.

2.3. Evaluación de velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión (v_{corr}) se obtuvo usando cilindros metálicos de la aleación AA6061, con dimensiones aproximadas de 1.0 x 0.5 cm, los cuales se sumergieron en soluciones de H₂SO₄ 1.0 M durante 30 días a temperatura de 25 ± 1 °C en ausencia y presencia de LIs. Al finalizar éste periodo de tiempo, las soluciones electrolíticas se analizaron por Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) para cuantificar la concentración de iones Al³⁺, por el método EPA 6010C. Este análisis se realizó empleando un equipo Varian 730-ES. El cálculo de la velocidad de corrosión se obtuvo a partir de la siguiente ecuación (Baboian *et al.*, 2005):

$$v_{corr} = \frac{KW}{ATD} \quad (2.1)$$

Donde, v_{corr} es la velocidad de corrosión expresada en mm año⁻¹, K es una constante (8.76x10⁴), W es pérdida de peso (g), T es el tiempo de exposición en el medio corrosivo en h, A es el área superficial externa de la especie metálica (cm²), D es la masa específica del metal (g cm⁻³).

2.4. Mediciones electroquímicas

Para realizar las pruebas electroquímicas se empleó una celda de vidrio Pyrex provista con tres electrodos. El contraelectrodo utilizado fue una barra de grafito de alta pureza y el electrodo de referencia fue de Calomel saturado (SCE), que se colocó en un capilar de Luggin a la mínima distancia del electrodo de trabajo (AA6061) para minimizar la caída de corriente. Los experimentos se realizaron en ausencia y en presencia de los tres inhibidores, a las concentraciones de 10, 30, 75 y 100 ppm. Antes de cada prueba, la superficie del electrodo de trabajo fue preparada de acuerdo a la metodología anteriormente descrita. Todas las pruebas fueron realizadas a la temperatura de 25 ± 1 °C por triplicado.

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato/galvonostato Autolab modelo PGSTAT302N controlado por una PC, empleando el software GPES (General Purpose Electrochemical System).

2.4.1. Resistencia a la polarización lineal

Para llevar a cabo las pruebas de resistencia a la polarización lineal (R_p), el electrodo de trabajo fue inmerso en la solución a evaluar durante 15 min al potencial de circuito abierto (E_{OCP}), para llegar a las condiciones de estado estacionario. Las mediciones se realizaron en un intervalo de potencial de -20 mV a $+20$ mV vs E_{OCP} y con velocidad de barrido de 0.166 mV s^{-1} . Esta etapa de experimentación se efectuó bajo la norma ASTM G 05-94 (1999). La R_p se determinó de la pendiente de la línea corriente-potencial.

2.4.2. Respuesta potencial-tiempo acoplado con R_p

Con el fin de observar el efecto que tienen los LI en la cinética de las reacciones, se realizaron pruebas de respuesta potencial-tiempo durante 9 horas. Adicionalmente, a cada hora del monitoreo de E_{OCP} , se acoplaron pruebas de polarización potenciodinámica que se llevaron a cabo en un intervalo de potencial de -20 mV a $+20$ mV vs E_{OCP} , a una velocidad de barrido de 0.166 mV s^{-1} .

2.5. Análisis superficial

Las muestras de la aleación de aluminio AA6061 con un área nominal de 0.1963 cm² se pulieron gradualmente con papel de SiC, se enjuagaron y secaron, como se indicó anteriormente. Estos testigos fueron inmersos en 100 ml de soluciones de H₂SO₄ 1.0 M, en ausencia y presencia de 100 ppm de inhibidores de corrosión, por períodos de 3 horas y 30 días a una temperatura de 25 ± 1 °C. Posteriormente, se realizó el análisis de MEB/EDS de la superficie de las probetas. A las muestras que se mantuvieron en soluciones por 30 días, se les realizó un corte transversal con el objetivo de determinar el tipo de picadura y profundidad de la misma. Los análisis se hicieron en un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo Jeol LSM-6610LV.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1. Evaluación de la velocidad de corrosión

La Figura 3.1 presenta las curvas de v_{corr} de la aleación de aluminio AA6061 como una función de la concentración de H_2SO_4 , en ausencia y con la presencia de 100 ppm de LIs. Se observa que la v_{corr} se incrementa con la concentración de H_2SO_4 tanto en ausencia como en presencia de los LIs. Esto se atribuye a que la velocidad de las reacciones químicas se incrementa proporcionalmente con la concentración de protones en la solución (concentración de H_2SO_4 0.1 M equivale a un pH de 1.11; 0.3 M a pH 0.89; 0.7 M a pH 0.65; 1.0 M a pH 0.55) (Sastri *et al.*, 2007).

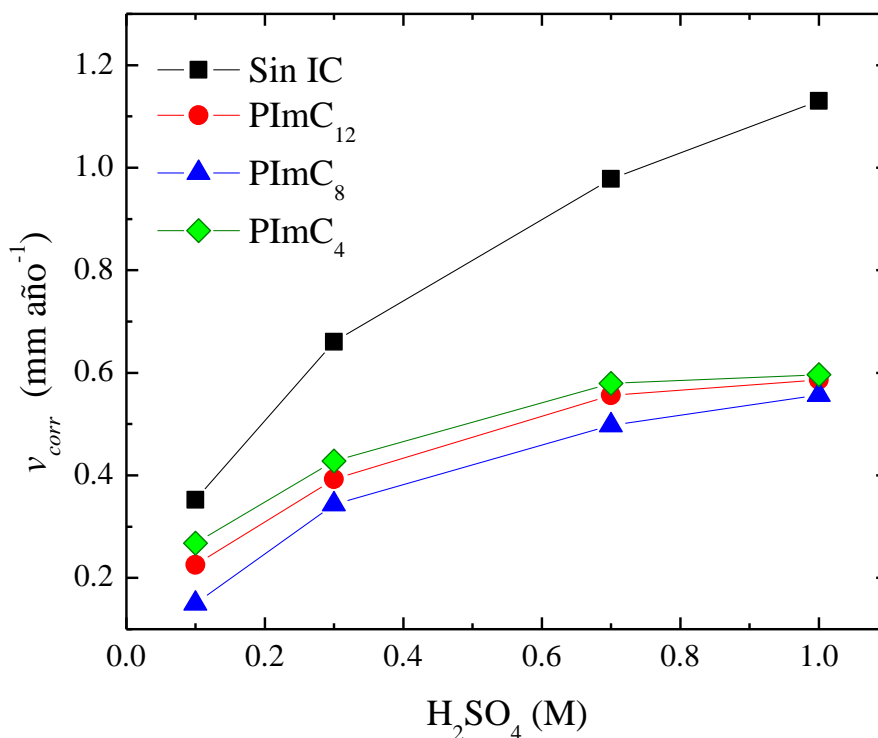


Figura 3.1. Respuesta de la v_{corr} de la aleación de aluminio AA6061 como función de la concentración de H_2SO_4 .

Por otra parte, la v_{corr} de la aleación en presencia de LIs es menor, comparada con los resultados en ausencia de estos, es decir la adición de LIs en el medio agresivo retarda la disolución de la aleación; éste comportamiento es más notorio con la disminución en la concentración del ácido. Los LIs presentaron valores de v_{corr} en el orden de $PImC_4 > PImC_{12} > PImC_8$, como se observa en la Figura 3.1. Los LIs de mayor longitud de cadena alquílica en el anillo imidazol ($PImC_8$ y $PImC_{12}$) presentaron menores valores de v_{corr} a diferencia del $PImC_4$, indicando que el tamaño del radical alquil en la posición tres del anillo imidazol y el peso molecular de las macromoléculas, modifican la capacidad de inhibición a la corrosión del aluminio, como ha sido reportado por otros autores (Zhang *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2005; QiBo *et al.*, 2010).

3.2. Resistencia a la polarización

Con la finalidad de poder establecer el mecanismo de inhibición a la corrosión de los tres LIs evaluados, se realizaron pruebas de corrosión al aluminio AA6061, mediante la inducción de una corriente eléctrica controlada, a través de la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal (R_p).

Los gráficos obtenidos para el AA6061 en soluciones de H_2SO_4 a diferentes concentraciones en ausencia y presencia de los LIs, se presentan en las Figuras 3.2 ($PImC_{12}$), 3.3 ($PImC_8$) y 3.4 ($PImC_4$) donde se muestra el efecto de la variación de la concentración de los LIs en la densidad de corriente. Se observa que la inclinación de las curvas, respecto al sobrepotencial (pendiente), varía en función de la concentración de los LIs; las curvas que describen los procesos en ausencia de inhibidor, tienen una inclinación mayor. Sin embargo, al incrementarse la concentración de los LIs ésta disminuye.

Para obtener los valores de la R_p se realizó un ajuste de regresión lineal, a fin de conocer los valores de las pendientes de las curvas, estos representan el valor inverso de la R_p de acuerdo a la siguiente ecuación (Branzoi *et al.*, 2002):

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{corr}} \quad (3.1)$$

Donde i representa la densidad de corriente y E el potencial.

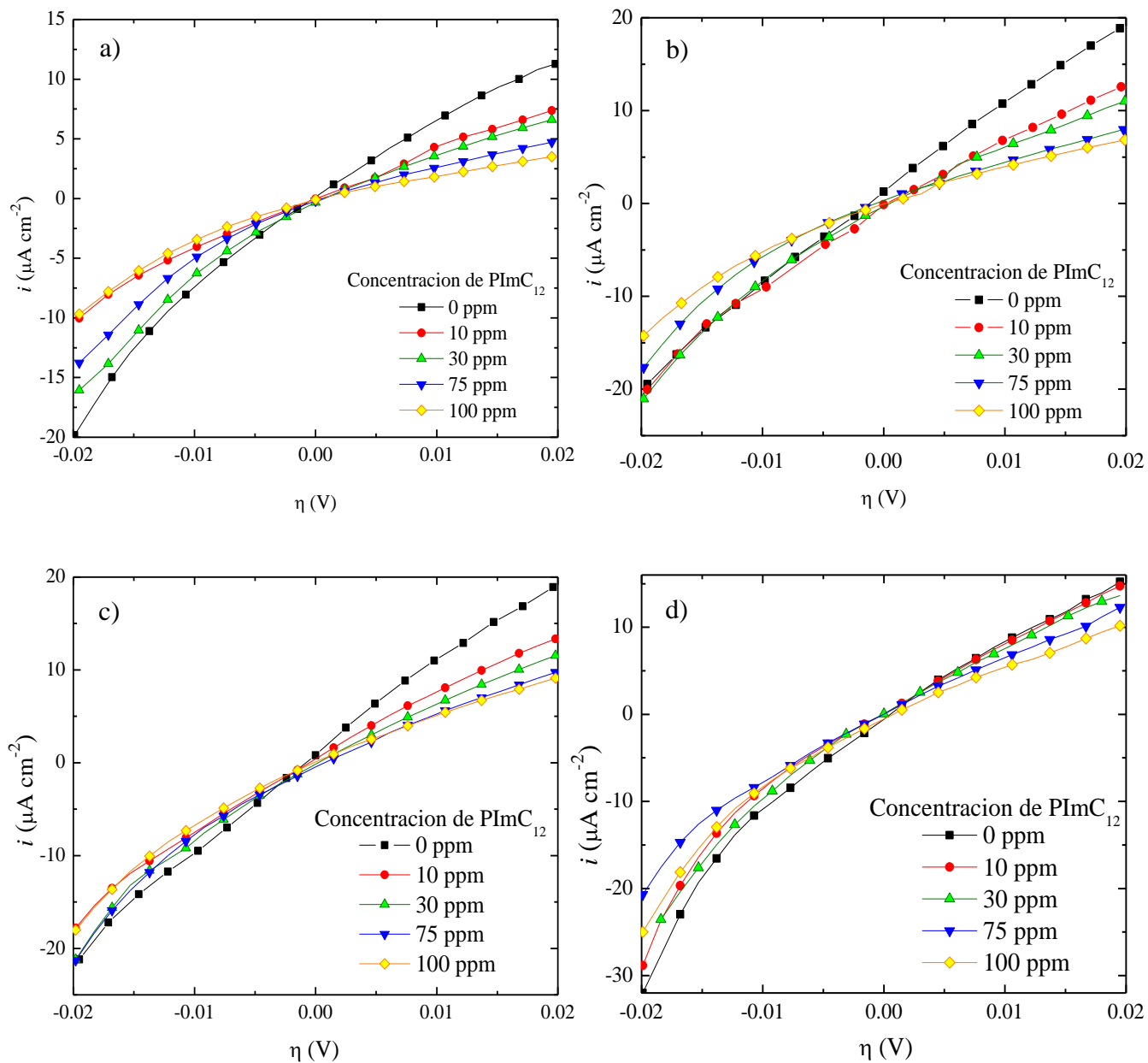


Figura 3.2. Curvas de resistencia a la polarización lineal para AA6061 en H_2SO_4 a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M con diferentes concentraciones de PImC₁₂.

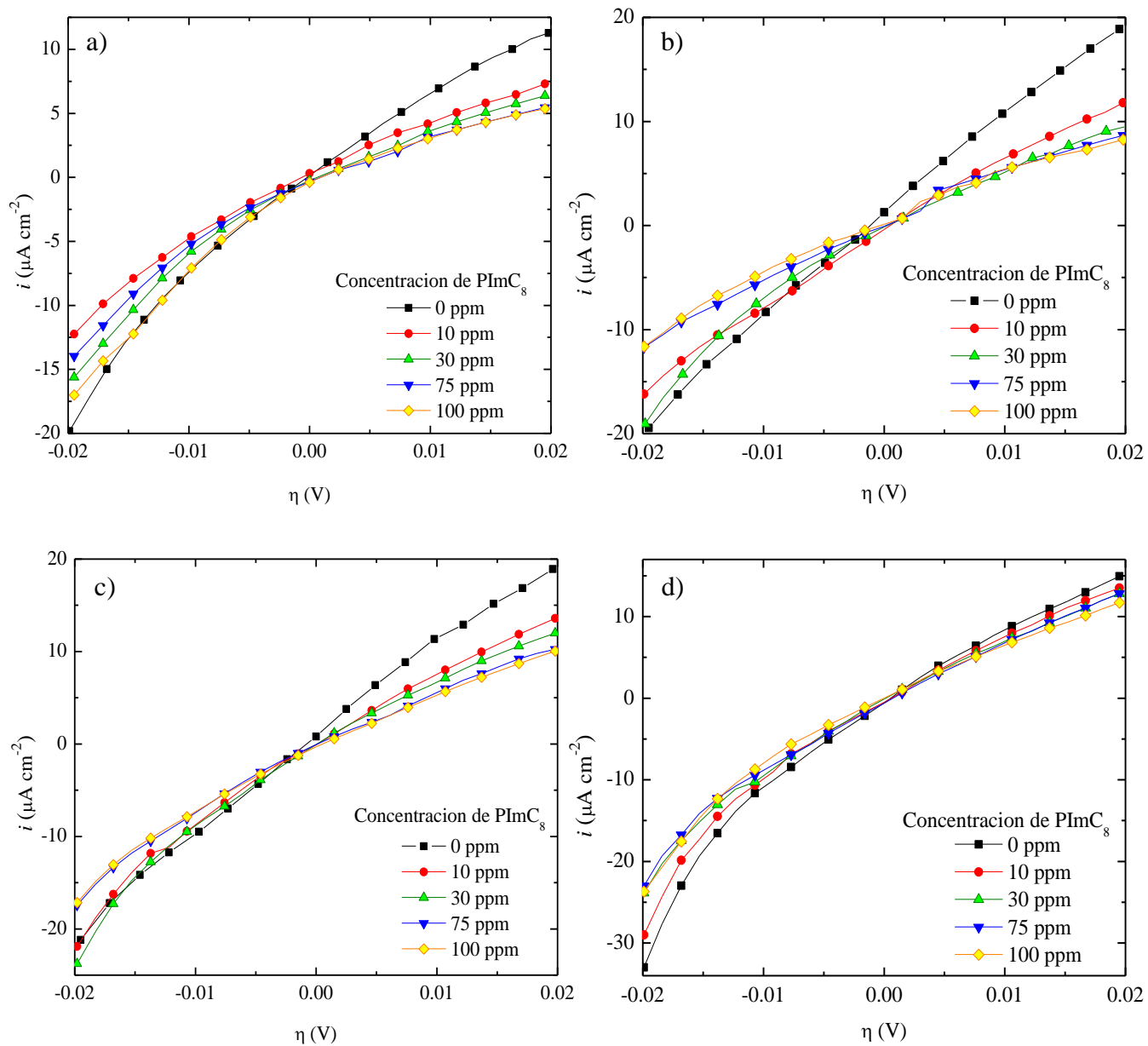


Figura 3.3. Curvas de resistencia a la polarización lineal para AA6061 en H_2SO_4 a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M con diferentes concentraciones de PImC₈.

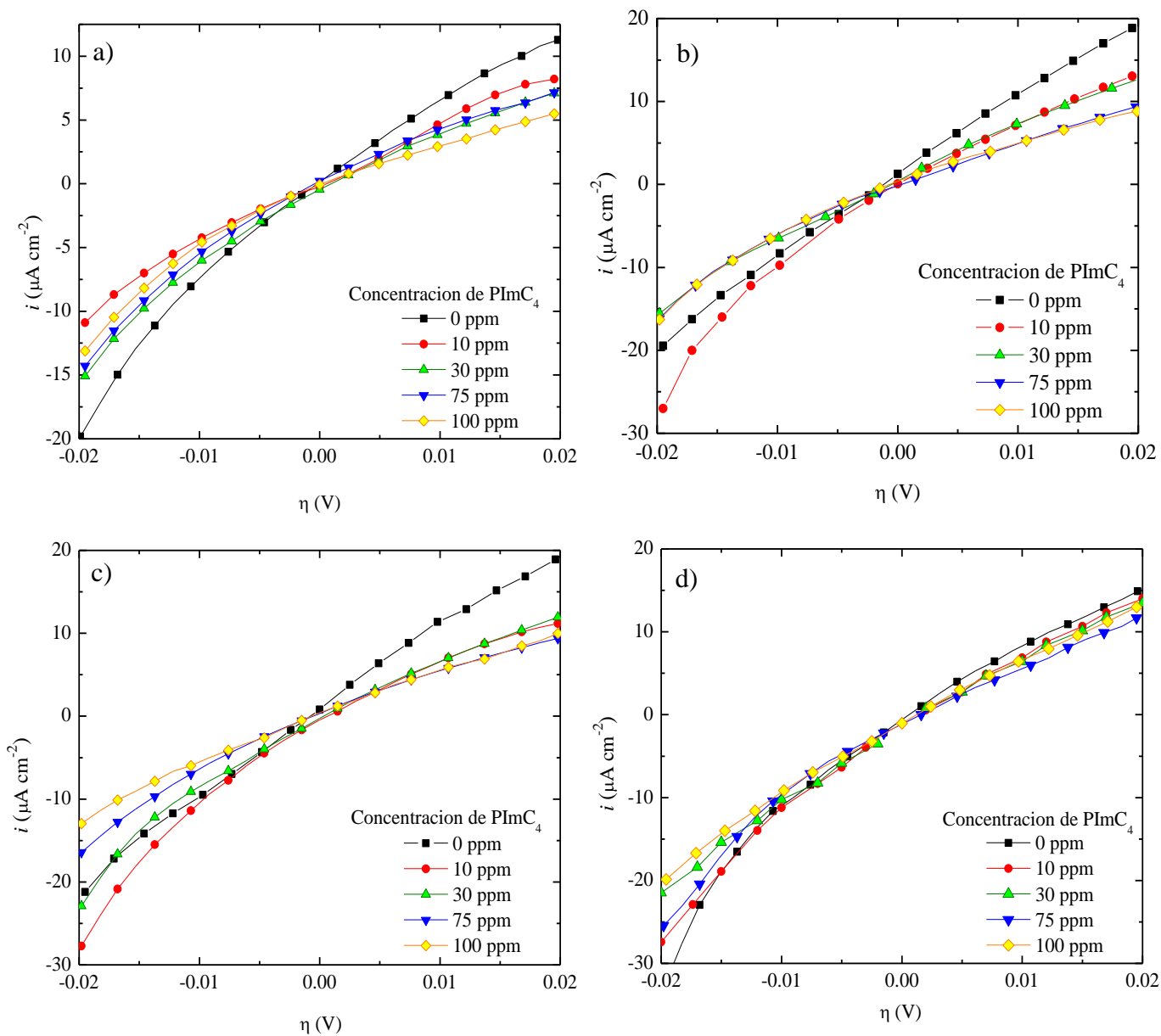


Figura 3.4. Curvas de resistencia a la polarización lineal para AA6061 en H_2SO_4 a) 0.1 M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M con diferentes concentraciones de PImC₄.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de R_p obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica. Del análisis de esta tabla se observa que al incrementarse la concentración de los LI el valor de la R_p se incrementa, de lo cual se infiere que al haber una mayor resistencia a la polarización la velocidad de corrosión disminuye con el incremento en la concentración de los inhibidores. Posiblemente también la presencia de productos de corrosión que pasivan la superficie tengan un efecto en estos valores (Finsgar *et al.*, 2009).

Tabla 3.1. Valores de R_p de la superficie de aluminio AA6061 en diferentes concentraciones de H_2SO_4 en ausencia y presencia de LIs.

LI	Concentración LI ppm	R_p $\Omega \text{ cm}^2$			
		H_2SO_4 0.1 M	H_2SO_4 0.3 M	H_2SO_4 0.7 M	H_2SO_4 1.0 M
	-	1423	969	940	924
PImC ₁₂	10	2270	1340	1288	970
	30	2523	1491	1373	1072
	75	3334	1952	1543	1203
	100	3663	2070	1667	1242
PImC ₈	10	1982	1313	1245	930
	30	2260	1405	1345	1013
	75	2942	1843	1469	1131
	100	3052	2003	1543	1176
PImC ₄	10	1889	1283	1240	929
	30	2034	1369	1308	1001
	75	2495	1679	1434	1074
	100	2832	1727	1517	1136

El análisis de los valores de R_p en presencia de LIs, muestra que el PImC₁₂ presenta valores mayores en comparación con el PImC₈ y PImC₄. El incremento de la longitud de cadena alquílica en la posición 3 y el tamaño del grupo poli(vinil) en la posición 1 del anillo imidazol,

contribuyen a un aumento del tamaño molecular del PImC₁₂ (el peso molecular del PImC₁₂ difiere del de PImC₄ por 28200 g mol⁻¹); éste hecho, hace que la película protectora de macromoléculas del PImC₁₂ sea más densa, reflejado en un aumento de R_p en la interface metal-solución. De esta manera, la película de PImC₁₂ adsorbida en la superficie, le brinda a la aleación mayor protección, ya que la posibilidad de que la solución interactúe con la superficie disminuye y consecuentemente la velocidad de disolución metálica también.

Además, se observa que al aumentar la concentración de H₂SO₄ disminuye la resistencia a la polarización. Un medio más agresivo produce un daño más severo sobre la superficie metálica, debido a que una mayor cantidad de iones agresivos (iones sulfato y protones) en la solución compiten con moléculas de los LIs por ocupar sitios activos de la superficie, esto reduce la cantidad de moléculas de inhibidor adsorbidas, produciendo una película menos compacta y menos estable, y consecuentemente el incremento de los procesos de corrosión y la disolución de la especie metálica.

Los valores de potencial de corrosión, E_{corr} , de los diferentes experimentos llevados a cabo se muestran en la Tabla 3.2. Los desplazamientos en E_{corr} del AA6061 en H₂SO₄ 0.1 M en presencia de PImC₁₂ se encuentra en un intervalo de $-658 \text{ mV} \leq E_{corr} \leq -641 \text{ mV}$, de $-670 \text{ mV} \leq E_{corr} \leq -642$ para PImC₈ y de $-663 \text{ mV} \leq E_{corr} \leq -646$ para PImC₄. Estos valores sugieren que el E_{corr} no muestra un cambio significativo en relación con la concentración de los LIs. Este comportamiento también se observa en H₂SO₄ 0.3, 0.7 y 1.0 M, por lo que se establece que la adición de los LIs no favorece un desplazamiento del valor E_{corr} por arriba de los 85 mV respecto al blanco. Esta variación del potencial sugiere que los LIs además de formar películas barrera, también afectan las reacciones anódicas y catódicas, es decir, actúan como inhibidores de corrosión de tipo mixto (Doner y Kardas, 2011).

Tabla 3.2. Valores de potencial de corrosión de superficie del aluminio AA6061 en diferentes concentraciones de H₂SO₄, en ausencia y presencia de LIs.

LI	Concentración LI ppm	-E _{corr} mV/SCE			
		H ₂ SO ₄ 0.1 M	H ₂ SO ₄ 0.3 M	H ₂ SO ₄ 0.7 M	H ₂ SO ₄ 1.0 M
	-	657	651	621	653
PImC ₁₂	10	658	647	639	636
	30	653	676	620	642
	75	650	660	644	659
	100	641	658	639	654
PImC ₈	10	670	646	643	652
	30	647	655	646	650
	75	646	642	641	655
	100	642	639	644	659
PImC ₄	10	657	669	666	618
	30	663	665	632	612
	75	646	665	643	623
	100	647	655	655	623

3.3. Eficiencia de Inhibición

Con valores obtenidos a partir de resultados de las pruebas electroquímicas fue posible determinar la eficiencia a la inhibición, %EI, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%EI = \frac{Rp^i - Rp^0}{Rp^i} * 100 \quad (3.2)$$

Donde Rp^i y Rp^0 son los valores de la resistencia a la polarización en presencia y en ausencia del inhibidor, respectivamente. La Tabla 3.3 muestra los valores de eficiencia a la corrosión obtenidos a partir de resultados de Rp a las diferentes concentraciones de LIs y de H₂SO₄.

Tabla 3.3. Valores de %EI para la aleación AA6061 a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y LIs.

LI	Concentración LI ppm	%EI			
		H ₂ SO ₄ 0.1 M	H ₂ SO ₄ 0.3 M	H ₂ SO ₄ 0.7 M	H ₂ SO ₄ 1.0 M
PImC ₁₂	10	37.30	27.68	27.03	4.77
	30	43.58	34.98	31.56	13.82
	75	57.31	50.34	39.09	23.22
	100	61.15	53.16	43.62	25.59
PImC ₈	10	28.18	26.15	24.53	0.70
	30	37.03	30.98	30.12	8.75
	75	51.63	47.39	36.02	18.29
	100	53.37	51.60	39.09	21.43
PImC ₄	10	24.66	24.42	24.22	0.55
	30	30.05	29.20	28.17	7.66
	75	42.96	42.25	34.45	13.98
	100	49.75	43.87	38.07	18.65

Los valores de %EI permiten corroborar que la adición de los LIs en un medio agresivo ácido, produce un efecto de inhibición a la corrosión en la superficie metálica. En todas las pruebas, la máxima eficiencia a la inhibición se obtuvo a la concentración de 100 ppm de los LIs. Por otra parte, el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la %EI fue el siguiente: a mayor concentración de H₂SO₄ la %EI disminuye, este comportamiento lo presentan los tres LIs evaluados.

El PImC₁₂ presentó mayores %EI en todas las condiciones tal como se muestra en la Figura 3.5, es decir, el grupo dodecil en el anillo imidazol y tamaño molecular de PImC₁₂, brinda el mejor efecto de inhibición a la corrosión, por la formación de una película con multicapas de inhibidor de mayor volumen, como se explicó en la Sección 3.2.

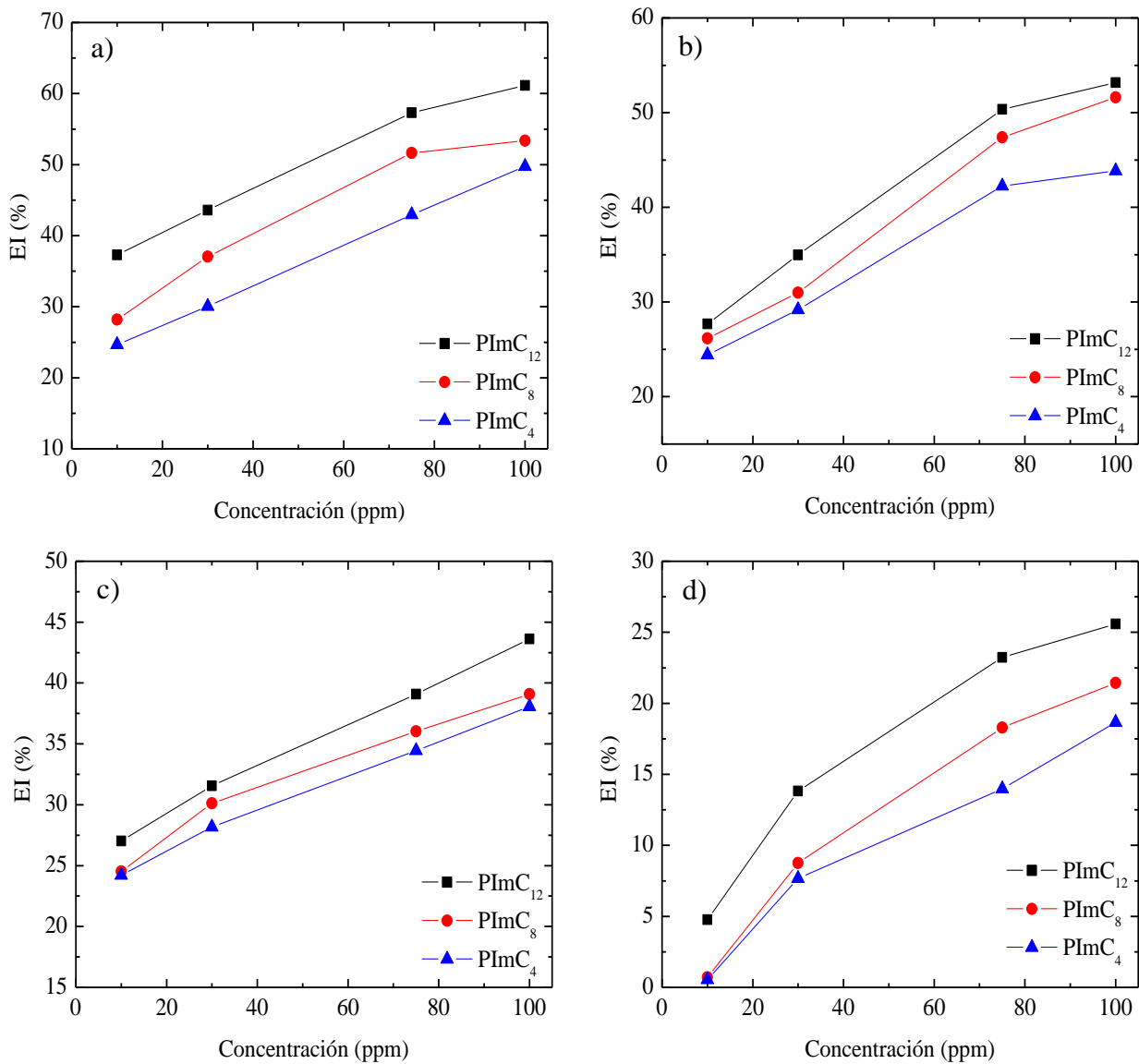


Figura 3.5. Relación de la eficiencia a la inhibición como una función de la concentración de LI evaluados en aluminio AA6061 y diferentes concentraciones de H₂SO₄: a) 0.1M, b) 0.3 M, c) 0.7 M y d) 1.0 M.

3.4. Cambio del potencial a circuito abierto con el tiempo de inmersión

Con el fin de conocer la adsorción de los LIs bajo condiciones “naturales”, es decir, sin la aplicación de corriente o potencial externo (efectos de corrosión inducida), se determinó el E_{OCP} del aluminio AA6061 en función del tiempo de inmersión en solución de H₂SO₄ 1.0 M en

ausencia y presencia LIs. Las Figuras 3.6 (PImC₁₂), 3.7 (PImC₈) y 3.8 (PImC₄) presentan los resultados de estas pruebas. Es importante señalar que conjuntamente a la realización de esta técnica, se realizaron mediciones de R_p (Sección 3.5), por ello, las Figuras 3.6 – 3.8 presentan caídas de E_{OCP} a cada hora.

La Figura 3.6 muestra las curvas de E_{OCP} de la evaluación de PImC₁₂ a diferentes concentraciones. Se observa que en ausencia de inhibidor el E_{OCP} se desplaza rápidamente hacia valores más positivos debido a la rápida formación inicial de una película pasiva de Al(OH)₃ (R1.7), aproximadamente en los primeros 2.5 min, proceso que se debe a una superficie altamente activa en este tiempo. Posteriormente, el potencial disminuye gradualmente hacia valores más negativos; esta tendencia se atribuye a la disolución de la película pasiva de óxido, como resultado de la adsorción de iones sulfato y la formación subsecuente del complejo soluble Al-SO₄ (Mercier *et al.*, 2010). Los procesos catódicos (evolución de hidrógeno) sobre la superficie de aluminio contribuyen con los iones SO₄⁻ al daño de la película pasiva. En la misma curva, después de 2 h se observa que el E_{OCP} tiende a estabilizarse alrededor de -0.685 V, este E_{OCP} corresponde al potencial de corrosión E_{corr} (Amin *et al.*, 2011). La adición de PImC₁₂ en la solución de ataque, durante los primeros minutos de inmersión, ocasiona en las curvas un cambio de comportamiento de E_{OCP} en comparación con la muestra sin inhibidor. Al inicio se observa un desplazamiento hacia valores de potencial más negativo. Sin embargo, cuando las curvas presentan E_{OCP} negativo límite, comienza un incremento hacia valores más positivos, dicho comportamiento es más notario a altas concentraciones de PImC₁₂. Este proceso se debe a la formación de una nueva interface sobre la superficie metálica, conformada por moléculas de H₂O, H₂SO₄, Al(OH)₃ y PImC₁₂. Esta capa, al poseer moléculas de IC, brinda al material protección contra la corrosión (Amin *et al.*, 2010). Después de 5 h, el E_{OCP} tiende a estabilizarse, indicando la estabilización y homogeneidad de la capa protectora (Aysel y Özlem, 2011). La adición de PImC₁₂ en el sistema, desplaza el E_{corr} hacia valores positivos en comparación con la curva de E_{OCP} -tiempo sin inhibidor, estos desplazamientos aumentan con el incremento en la concentración de PImC₁₂; se observó una variación máxima del E_{corr} de 100 mV, en relación con la prueba sin inhibidor. Esto indica que la presencia de PImC₁₂ en el medio agresivo, afecta principalmente las reacciones anódicas en la superficie metálica en el tiempo de evaluación (Amin *et al.*, 2011).

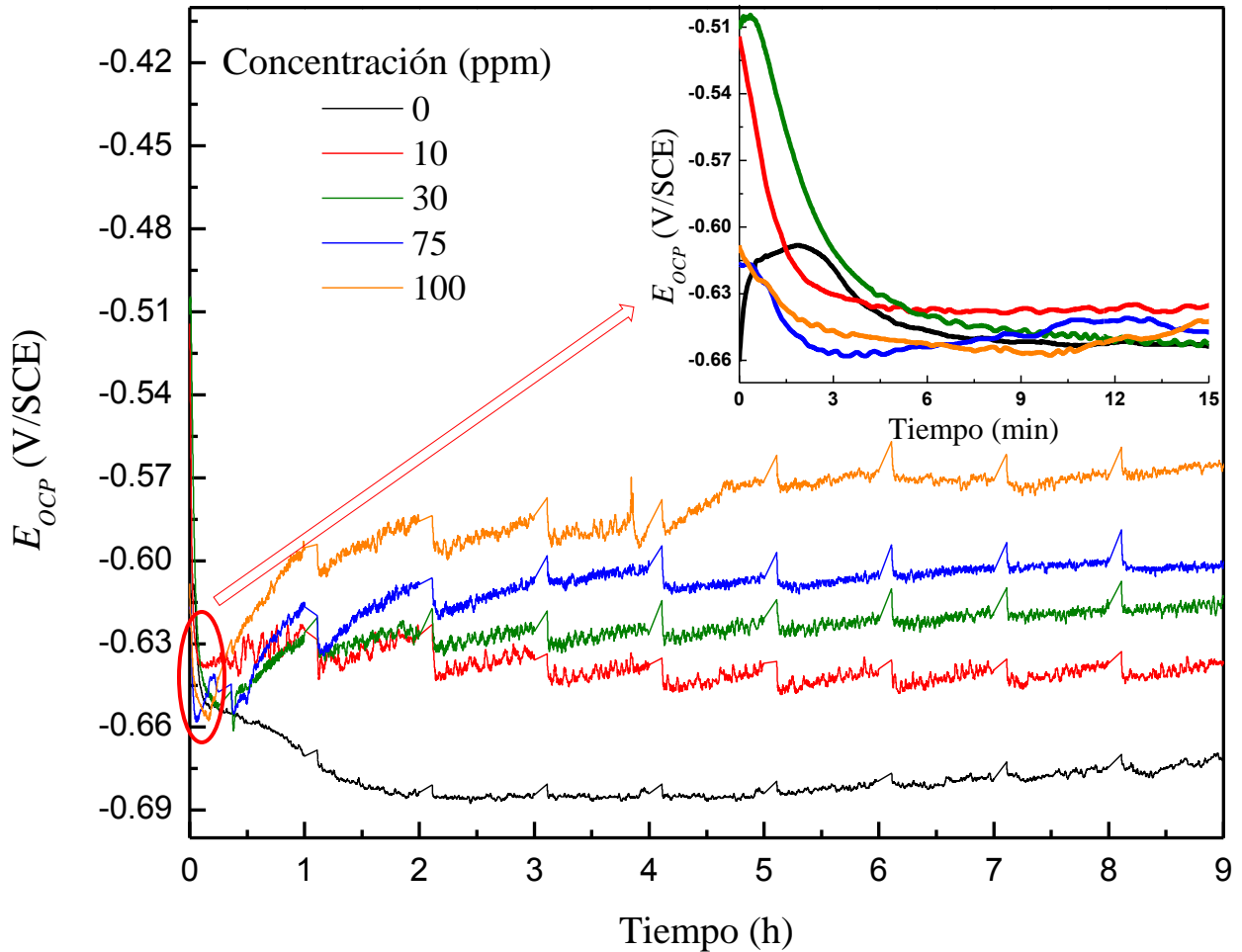


Figura 3.6. E_{OCP} como función del tiempo de inmersión de la aleación AA6061 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de $PImC_{12}$.

La Figura 3.7 muestra la relación E_{OCP} -tiempo del aluminio AA6061 en H_2SO_4 1.0 M y $PImC_8$. A la concentración de 10 ppm, en los primeros 4 minutos de inmersión se presenta un descenso de E_{OCP} , éste en comparación con el observado en la curva sin $PImC_8$ es más lento, es decir, la etapa de disolución de la película del óxido con el $PImC_8$ es menos rápida, indicando que la adsorción de iones SO_4^- en la superficie metálica se interrumpe parcialmente por la presencia de moléculas de $PImC_8$ en la interface metal-solución. A concentraciones mayores del $PImC_8$ se produce un comportamiento similar al observado con el $PImC_{12}$. Tras la etapa de disolución de la película de óxido, la cual se observa en todas las pruebas, inicia la formación de una película de moléculas de $PImC_8$ adsorbidas en la superficie del metal. La etapa de estabilización de E_{OCP} , para todas las concentraciones de inhibidor, se alcanza aproximadamente después de 6 horas. Por otra parte, los desplazamientos de E_{corr} en presencia de LIs respecto al blanco, tienden a ser de carácter

anódico (desplazamientos de E_{corr} hacia valores positivos dentro de un intervalo de 70 mV), indicando que el PImC₈ actúa como inhibidor de tipo mixto, con una tendencia a disminuir en gran medida las reacciones anódicas (Amin *et al.*, 2011).

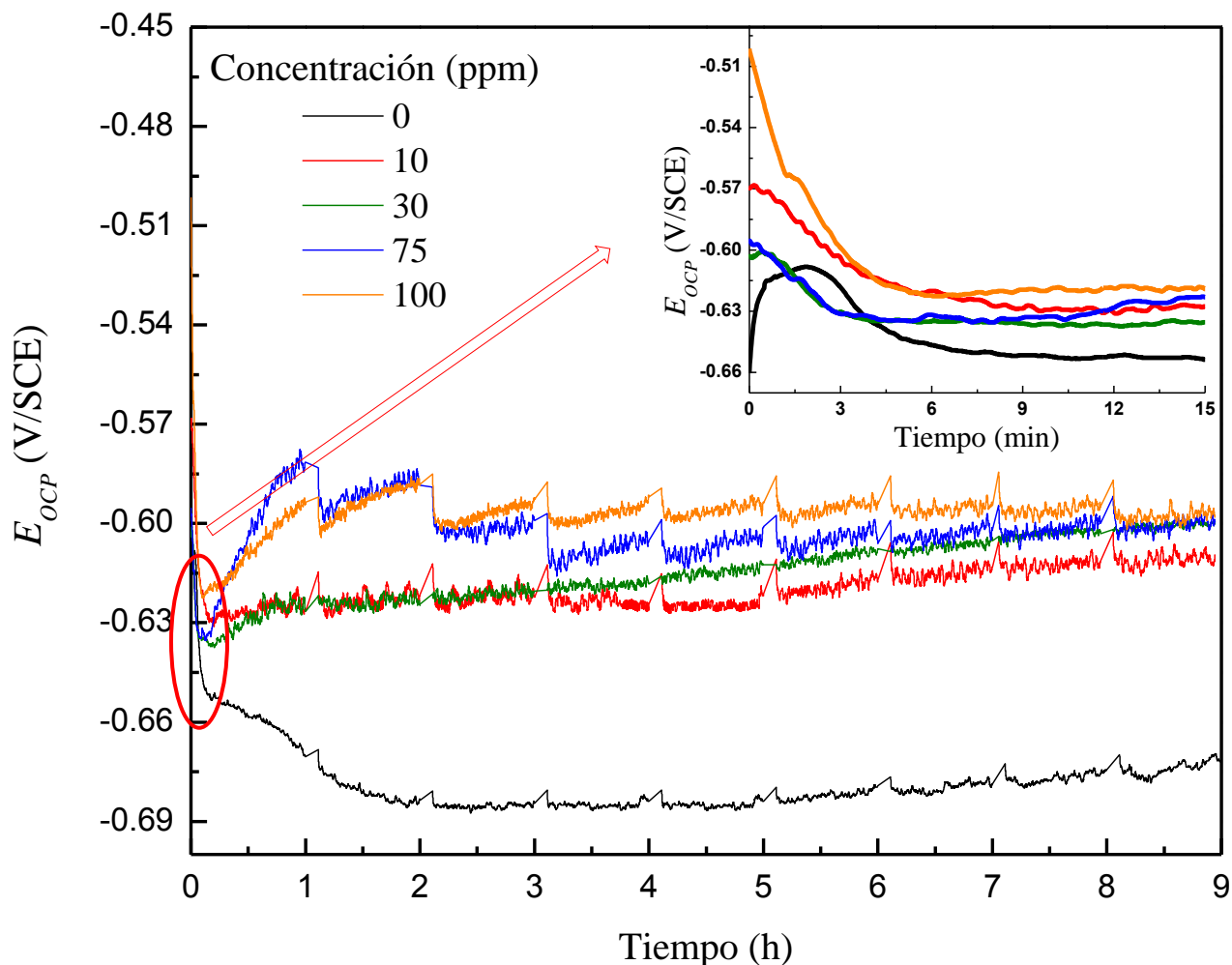


Figura 3.7. E_{OCP} como función del tiempo de inmersión de la aleación AA6061 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de PImC₈.

En el caso del PImC₄ (Figura 3.8), el comportamiento general de las curvas de E_{OCP} -tiempo a las concentraciones de 10, 30 y 75 ppm es semejante a la curva sin inhibidor. La formación de la película pasiva en la superficie de aluminio se produce en menos de un minuto de inmersión en la solución, este proceso es más rápido al observado en ausencia de inhibidor (2 minutos). Posteriormente, se inicia el proceso de disolución de la película pasiva, esto se explica por el desplazamiento de E_{OCP} hacia potenciales catódicos. Después de 3 h de inmersión, los valores de E_{OCP} tienden a ser contantes. Pese a esto, se observan algunas variaciones de potencial

respecto al tiempo (por ejemplo, a 10 ppm de PImC₄ durante la séptima y octava hora). Esto indica, la presencia de fenómenos discontinuos de adsorción-desorción de iones SO₄⁻, H₂O y PImC₄ (Vargel *et al.*, 2004). A las demás concentración de PImC₄, las curvas presentan un comportamiento semejante al PImC₁₂ y PImC₈. Finalmente, los desplazamientos de E_{corr} , como en el caso del PImC₈, sugieren que es un inhibidor de tipo mixto, con tendencia a afectar las reacciones anódicas del proceso de corrosión.

A diferencia de las pruebas evaluadas con PImC₄ y PImC₈, la presencia de PImC₁₂ a todas las concentraciones, produjeron desplazamientos de E_{OCP} hacia valores más positivos en las primeras horas (atribuidos a la formación de una nueva interface metal-solución), esto sugiere que las moléculas del PImC₁₂ generan una capa protectora más compacta y estable. El PImC₁₂ posee una mayor longitud de cadena alquílica en la posición 3 del anillo imidazol y el peso molecular (60,500 g mol⁻¹) del LI, produce la formación de multicapas protectoras de mayor volumen y peso, que le brindan al material mayor protección.

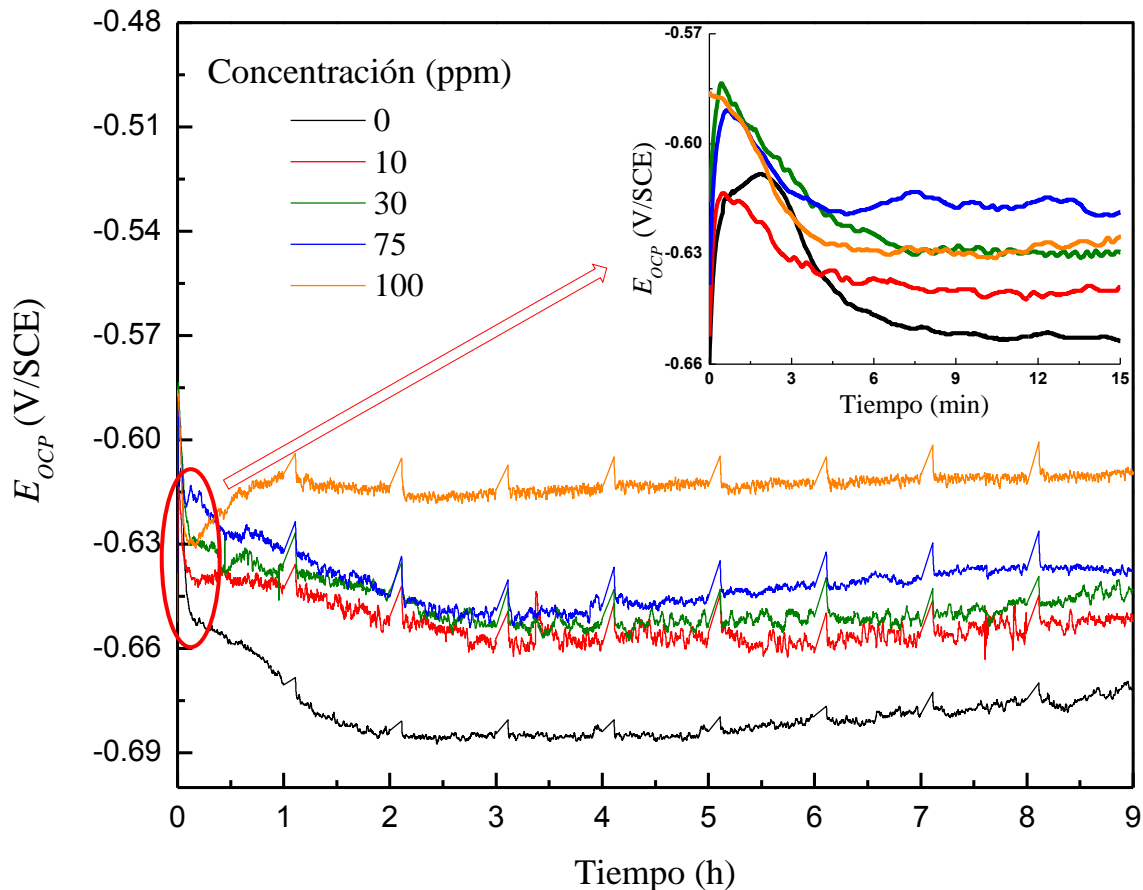


Figura 3.8. E_{OCP} como función del tiempo de inmersión de la aleación AA6061 en H_2SO_4 1.0 M a diferentes concentraciones de PImC₄.

3.5. Resistencia a la polarización lineal respecto al tiempo

Con el fin de monitorear la estabilidad de la película que se forma sobre la superficie metálica con el tiempo en H_2SO_4 1.0 M y a diferentes concentraciones de PImC₁₂, PImC₈ y PImC₄, se realizaron pruebas de resistencia a la polarización por un tiempo de nueve horas. Los resultados se muestran en la Figura 3.9 a), b) y c), respectivamente.

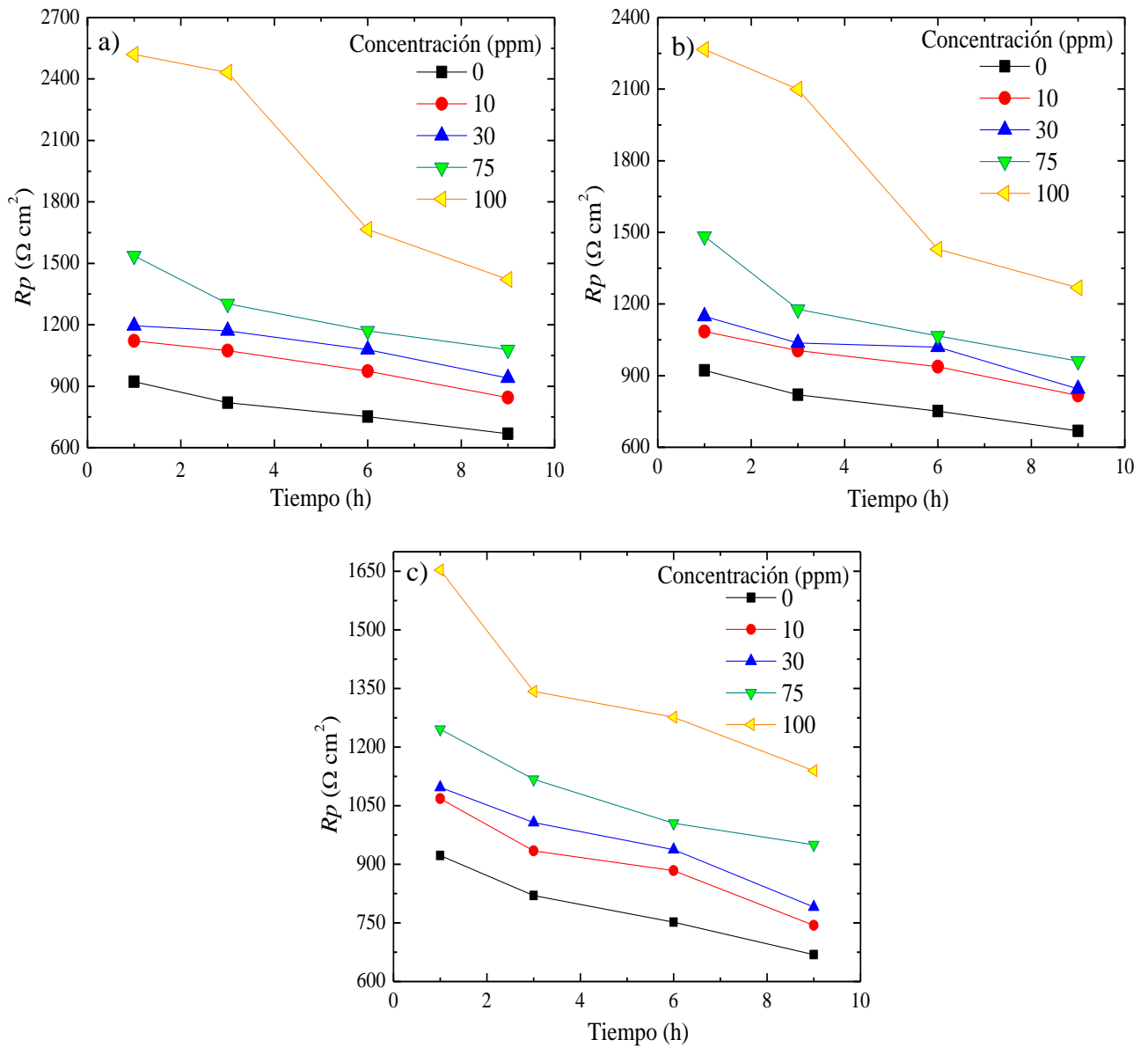


Figura 3.9. Relación de R_p con el tiempo de inmersión de AA6061 en H_2SO_4 1.0 M y diferentes concentraciones de a) PImC₁₂, b) PImC₈ y c) PImC₄

En estas figuras, se observa que el incremento de los valores de R_p es inversamente proporcional con la concentración de los tres LIs. Es decir, el incremento de la concentración de los LIs produce una disminución de la velocidad de corrosión.

Al inicio del monitoreo de la R_p de la superficie metálica, los valores de R_p a la concentración de 100 ppm fueron: $2520 \Omega\text{cm}^2$ para el PImC₁₂, $2266 \Omega\text{cm}^2$ para PImC₈ y $1653 \Omega\text{cm}^2$ para PImC₄. Estos valores disminuyeron gradualmente hasta $1421 \Omega\text{cm}^2$ para PImC₁₂, $1268 \Omega\text{cm}^2$ para PImC₈ y $1139 \Omega\text{cm}^2$ para PImC₄, después de 9 horas de inmersión. A tiempo prolongado de inmersión de la aleación en presencia de IC en solución ácida, la película protectora presenta fenómenos de inestabilidad de adsorción-desorción sobre la superficie metálica, debido a que la fuerza de interacción entre moléculas de los LIs y la superficie metálica disminuye, produciendo la desorción de estas moléculas, dejando sitios activos libres que son ocupados por O_2 , SO_4^- , OH^- y H_3O^+ , disminuyendo la resistencia a la corrosión de la capa protectora. Los valores de R_p de los LIs en función de las variables de tiempo y concentración presentaron el siguiente orden: $\text{PImC}_{12} > \text{PImC}_8 > \text{PImC}_4$, confirmando los resultados obtenidos y analizados en la Sección 3.2.

La Tabla 3.4 presenta valores de %EI mediante las pruebas de R_p del aluminio en ausencia y presencia de LIs como función del tiempo de exposición. Los valores de %EI confirman los resultados obtenidos de la Sección 3.3. El incremento de la concentración de IC incrementa la %EI para los tres LIs. Por otra parte, a mayor tiempo de inmersión (6 - 9 horas) la %EI de los tres LIs disminuye aproximadamente 2.5 %EI. La capa protectora que se forma se fragiliza con el tiempo de exposición, esto produce que iones agresivos se difundan a través de la capa protectora a la superficie de aluminio, aumentando los procesos de corrosión.

Tabla 3.4. Eficiencias de inhibición a diferentes concentraciones de LIs para el AA6061 en H₂SO₄ 1.0 M como función del tiempo de inmersión.

LI	Tiempo (h)	%EI			
		10 ppm	30 ppm	75 ppm	100 ppm
PImC ₁₂	1	18	23	40	63
	3	24	30	37	66
	6	23	30	36	55
	9	21	29	38	53
PImC ₈	1	15	20	38	59
	3	18	21	30	61
	6	20	26	29	47
	9	18	21	30	47
PImC ₄	1	14	16	26	44
	3	12	19	27	39
	6	15	20	25	41
	9	10	15	30	41

3.6. Isotermas de adsorción

El efecto de inhibición a la corrosión en materiales metálicos se debe principalmente a procesos de adsorción de las moléculas de IC en la superficie. Una superficie metálica al estar en contacto con una solución acuosa, sin la presencia de IC, se cubre con moléculas de agua adsorbidas. Cuando existe la presencia de moléculas de IC en el medio, los inhibidores desplazan a las moléculas de agua adsorbidas. Dicho proceso bloquea los sitios activos de la superficie metálica donde ocurren las reacciones de corrosión.

El conocimiento del proceso de adsorción de IC se deriva directamente de las mediciones de %EI, que son usualmente proporcionales a la fracción de superficie cubierta (θ) por IC, como se indica en la siguiente ecuación (Sayed *et al.*, 2008).

$$\theta = \frac{\%EI}{100} \quad (3.3)$$

Las isotermas de adsorción dan una idea de los procesos de adsorción y de las interacciones metal-inhibidor. Con objeto de conocer el proceso de inhibición a la corrosión de la aleación AA6061 en presencia de LIs y H₂SO₄, se realizó el ajuste de los datos experimentales de θ a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y LIs, con modelos que pudieran describir la adsorción inhibidor-metal. Estos modelos fueron las isotermas de adsorción: Langmuir Ec (3.4), Temkin Ec (3.5) y Freundlich Ec (3.6) (Obot *et al.*, 2009):

$$K_{ads}C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3.4)$$

$$K_{ads}C = e^{f\theta} \quad (3.5)$$

$$K_{ads}C = \theta \quad (3.6)$$

Donde, la K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción, C la concentración del inhibidor y f la constante de interacción molecular.

A partir de los modelos de adsorción expresados en forma lineal, se crearon gráficas de las isotermas de adsorción con los datos experimentales, como las mostradas en la Figura 3.10. Mediante un ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados, se obtuvieron los coeficientes de correlación (R^2) y las K_{ads} de cada una de las líneas. En la Figura 3.10, se observa una tendencia lineal de los datos experimentales ajustados a las isotermas de adsorción de Langmuir; además, los R^2 obtenidos de todos los ajustes oscilan entre 0.93 y 1.0, lo que confirma la validez de estas observaciones. De esta manera, el modelo propuesto para describir los fenómenos de adsorción de los LIs sobre la superficie de aluminio, fue el de isotermas de adsorción de Langmuir (Ecuación 3.4). Sin embargo, este modelo describe procesos de adsorción restringida a la formación de una monocapa homogénea.

En la Figura 3.10 a) el ajuste de los datos del PImC₄, no presenta un comportamiento estrictamente lineal, pese a que su coeficiente de correlación fue de 0.98. Posiblemente esto se deba, a que su longitud de cadena alquílica en el catión y tamaño molecular, no permite la formación de una película homogénea.

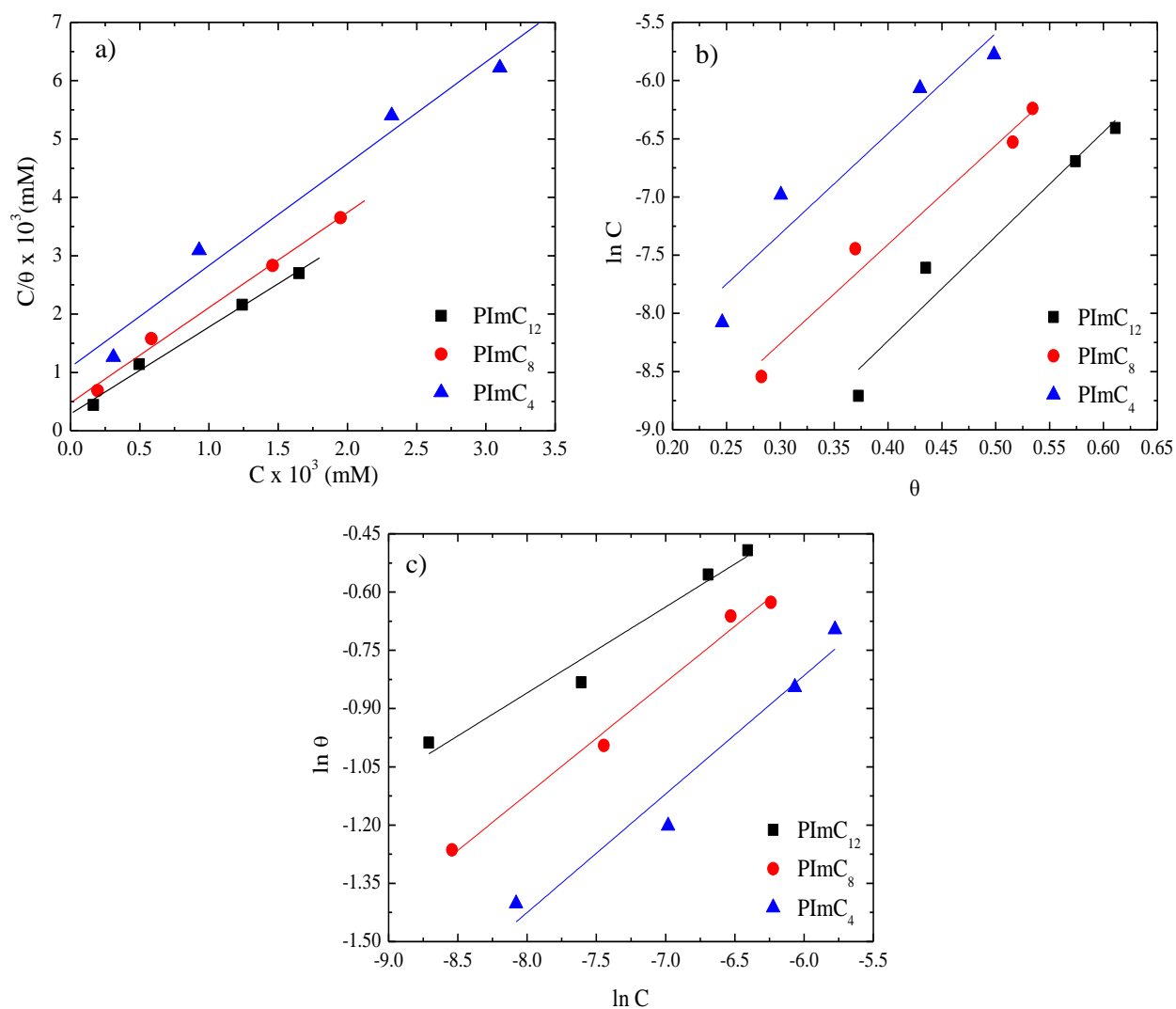


Figura 3.10. Isotermas de adsorción de a) Langmuir, b) Temkin y c) Freundlich para los LIs en solución de H₂SO₄ 0.1M

A partir de la constante de equilibrio de adsorción es posible conocer la energía libre de adsorción estándar (ΔG_{ads}°) mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (3.7)$$

En donde: R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta del medio agresivo y 55.5 representa la concentración de agua expresada en mol. Los valores de K_{ads} y ΔG_{ads}° se muestran en la Tabla 3.5. Se observa que los valores de K_{ads} son mayores para el caso de PImC₁₂ en comparación con el PImC₈ y PImC₄ a las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Esto indica que el compuesto de mayor peso molecular (PImC₁₂), se adsorbe más fácilmente sobre la superficie del aluminio, hecho que se refleja al ser el LI más eficiente. Los monómeros de

los LIs adsorbidos en la superficie metálica, pueden presentar interacciones hidrofóbicas entre ellos, a través de los radicales alquil del anillo imidazol; estas, se ocasionan por efectos termodinámicos, para minimizar la cantidad de moléculas de agua que interactúan con las estructuras hidrofóbicas. De esta manera, un radical alquil de mayor longitud puede crear interacciones hidrofóbicas más fuertes, y con ello, la cantidad de iones agresivos que interactúa con el metal es menor, produciendo un mayor bloqueo de sitios activos en la superficie metálica (Pierre, 2010). Estas fuertes interacciones entre las moléculas de los LIs, podrían facilitar la formación de una película homogénea de inhibidor, por ello, su fenómeno de adsorción puede analizarse considerando que ésta película actúa como una monocapa.

Tabla 3.5. Constantes de adsorción y parámetros termodinámicos de LIs evaluados en la aleación AA6061 y diferentes concentraciones de H_2SO_4 .

Concentración H_2SO_4 M	LI	R^2	K_{ad} mol^{-1}	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ $kJ mol^{-1}$
0.1	PImC ₁₂	0.99	3,431	30.1
	PImC ₈	0.99	2,089	28.9
	PImC ₄	0.98	917	26.9
0.3	PImC ₁₂	0.99	2,219	29.1
	PImC ₈	0.98	1,550	28.2
	PImC ₄	0.99	1,062	27.2
0.7	PImC ₁₂	0.99	2,567	29.4
	PImC ₈	0.99	2,253	29.1
	PImC ₄	0.99	1,276	27.7
1.0	PImC ₁₂	0.98	350	24.5
	PImC ₈	0.99	179	22.8
	PImC ₄	0.94	96	21.3

Por otra parte, todos los valores de ΔG°_{ads} son negativos, confirmando que los procesos de adsorción de los IC ocurren de manera espontánea, con la formación de una capa de LI que es adsorbida en la superficie del aluminio. Cuando no hay presencia de IC en la solución de ataque, solo se adsorben en la superficie moléculas de agua, iones sulfatos y contaminantes. Al existir la presencia de moléculas de IC en el medio acuso, se produce un cambio en la energía libre de adsorción, por el desplazamiento de moléculas de agua y de iones agresivos de la superficie

metálica por moléculas de IC. Como resultado directo, también se produce una disminución en la entropía de la interface metal-solución, el cual es controlado por la transferencia de carga sobre el metal debido a las reacciones de óxido/reducción. Además, se obtuvieron valores más negativos de ΔG_{ads}° para las pruebas llevadas a cabo a bajas concentraciones de H_2SO_4 . Esto quiere decir que la adsorción de los LIs sobre la aleación de aluminio, se favorece cuando el número de iones agresivos de sulfatos y protones en la solución es menor.

Valores de ΔG_{ads}° alrededor de -20 kJ mol^{-1} o menores, describen un proceso de adsorción regido por fuerzas de atracción electrostáticas, entre las cargas iónicas o dipolos en la especie adsorbida y, la carga eléctrica del metal en la interface metal-solución, indicando que la adsorción es de tipo física (fisorción) (Ashassi y Es'haghi, 2009). Por otra parte, cuando ΔG_{ads}° tiene valores alrededor de -40 kJ mol^{-1} o más negativos, describen procesos de adsorción química (quimisorción), en donde los IC son capaces de formar enlaces con la superficie, debido a la transferencia de electrones hacia el metal formando una unión de tipo coordinado con la superficie metálica (Xianghong *et al.*, 2011). En la Tabla 3.5 se observa que los valores de ΔG_{ads}° oscilan en un intervalo de -30 a -21 kJ mol^{-1} que se encuentran entre valores de ambos procesos de adsorción, sin embargo hay una mayor tendencia hacia valores característicos de fisorción, indicando que las moléculas de polímeros derivados de los LIs presentan un proceso de adsorción física sobre aluminio AA6061 a una temperatura de $25^{\circ}C$.

3.7. Análisis superficial

Para cuantificar el daño superficial del aluminio AA6061 se realizaron análisis MEB y EDS de los testigos metálicos que fueron colocados por inmersión en solución de H_2SO_4 1.0 M en ausencia y presencia de LIs en dos intervalos de tiempo a 3 h y 30 días.

3.7.1. Análisis después de tres horas de inmersión

La Figura 3.11 (a) muestra la superficie de aluminio AA6061 que se empleó para las pruebas de R_p y de E_{OCP} . Se observa una superficie con líneas direccionadas y uniformes producidas por el pulido mecánico. El análisis EDS (Figura 3.11 (b)) de esa superficie, muestra un

pico de mayor intensidad que corresponde al aluminio, que es el elemento predominante en la matriz de la aleación de aluminio AA6061.

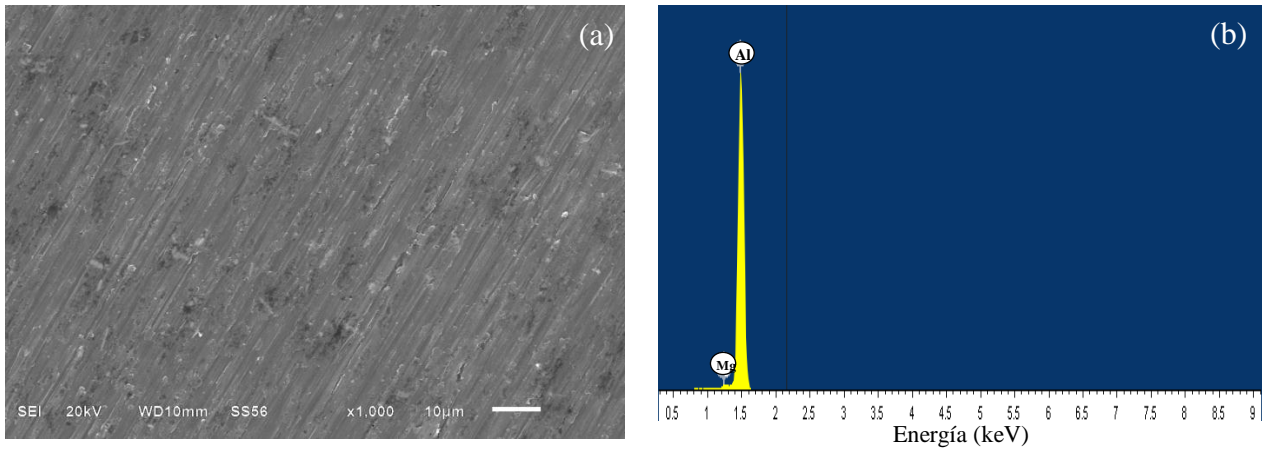


Figura 3.11. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061.

La Figura 3.12 (a) muestra la superficie de la aleación después de la inmersión de 3 horas en H_2SO_4 1.0 M, y su análisis cuantitativo EDS (b). Se observa una morfología heterogénea con un severo daño por corrosión de tipo picadura. Los sitios marcados con el número 1, representan la fase inicial de una picadura, caracterizada por una forma circular bien definida. Además, se observan zonas en las cuales el daño por picadura es mayor, indicadas con el número 2.

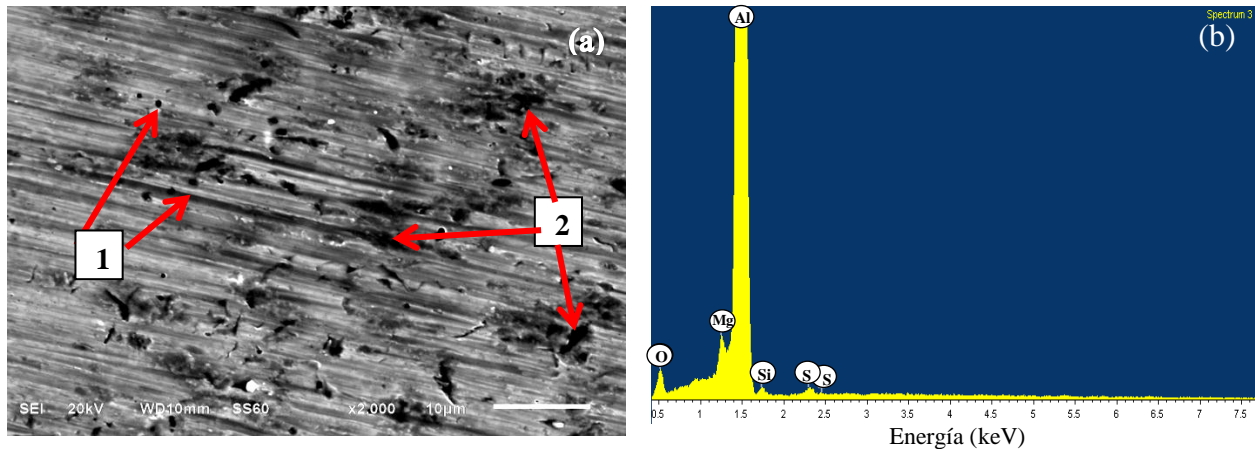


Figura 3.12. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H_2SO_4 1.0 M.

El análisis EDS de la Figura 3.12 (b), muestra que la señal de mayor intensidad corresponde al Al, y las de menor intensidad a las señales de Mg y Si. En la Tabla 3.6 se muestra el análisis cuantitativo de esta superficie. El O está presente en considerable cantidad (6.17 % en

peso), así como el S en una menor proporción (0.46 % en peso), esto se debe a que estos elementos están presentes en los productos de corrosión del aluminio como: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 y el complejo Al-SO_4^- , que son característicos en medio de H_2SO_4 (Mercier *et al.*, 2010).

Tabla 3.6. Análisis cuantitativo superficial de AA6061 sin ataque y después de evaluarse 3 horas en H_2SO_4 1.0 M en ausencia y presencia de LIs.

Espectro	% en peso						Total
	C	O	Mg	Al	Si	S	
Sin ataque			1.02	98.98			100
Blanco		6.17	0.9	91.83	0.64	0.46	100
PImC ₁₂	8.28	5.01	0.76	85.3	0.66		100
PImC ₈	4.83	2.77	0.78	91.12	0.51		100
PImC ₄	9.42	3.52	0.74	85.67	0.65		100

La Figura 3.13 (a) muestra la microfografía de aluminio AA6061 sometida a inmersión durante 3 horas en H_2SO_4 1.0 M y 100 ppm de PImC₁₂. En comparación con la morfología de la Figura 3.12 (a) se observan las siguientes características: gran cantidad de zonas sin efectos aparentes de corrosión (1), menor número y profundidad de picaduras (2) y productos de corrosión aglomerados en la superficie (3). Del análisis EDS (Figura 3.13 (b)) se observa que la cantidad de O (5.01 % en peso) es menor a la que se obtiene sin inhibidor (6.17 % en peso), y no presentar la señal del S (Tabla 3.6). Lo anterior se puede interpretar, debido a que la cantidad de productos de corrosión disminuyen con la adición de PImC₁₂ en medio ácido. La señal correspondiente al C, se atribuye a la presencia de moléculas de PImC₁₂ en la superficie.

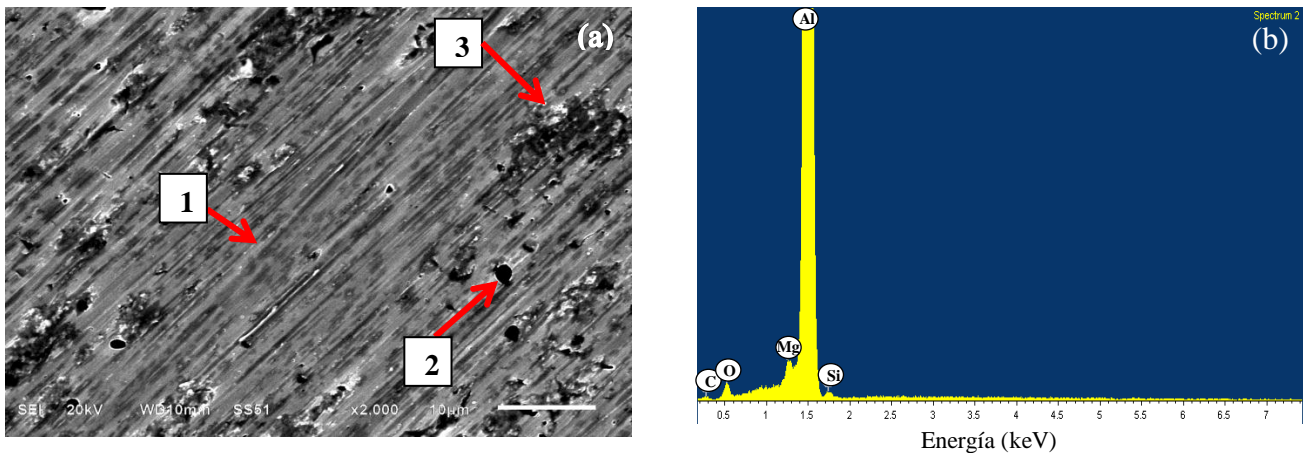


Figura 3.13. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H_2SO_4 1.0 M. y 100 ppm de PImC₁₂.

Las Figuras 3.14 (a) y 3.15 (a) muestran el análisis superficial de la aleación sometida a inmersión durante 3 horas en medio ácido con 100 ppm de PImC₈ y PImC₄, respectivamente. La muestra de la Figura 3.14 (a) presenta mayor número de picaduras y su grado de daño es mayor comparada con la muestra de la Figura 3.13 (a), además de una mayor área sin corrosión por picadura. La evaluación de PImC₄ (Figura 3.15 (a)) presentó un gran número de picaduras en fase inicial y pocas en fase avanzada. El análisis EDS de las Figuras 3.14 (b) y 3.15 (b) muestra señales de C, O, Mg, Al y Si. Su análisis químico no muestra diferencias significativas entre ellas, en comparación con la muestra de la Figura 3.13 indicando que de igual manera, los productos de corrosión disminuyen por la presencia de IC de tipo LI sobre la superficie protegida.

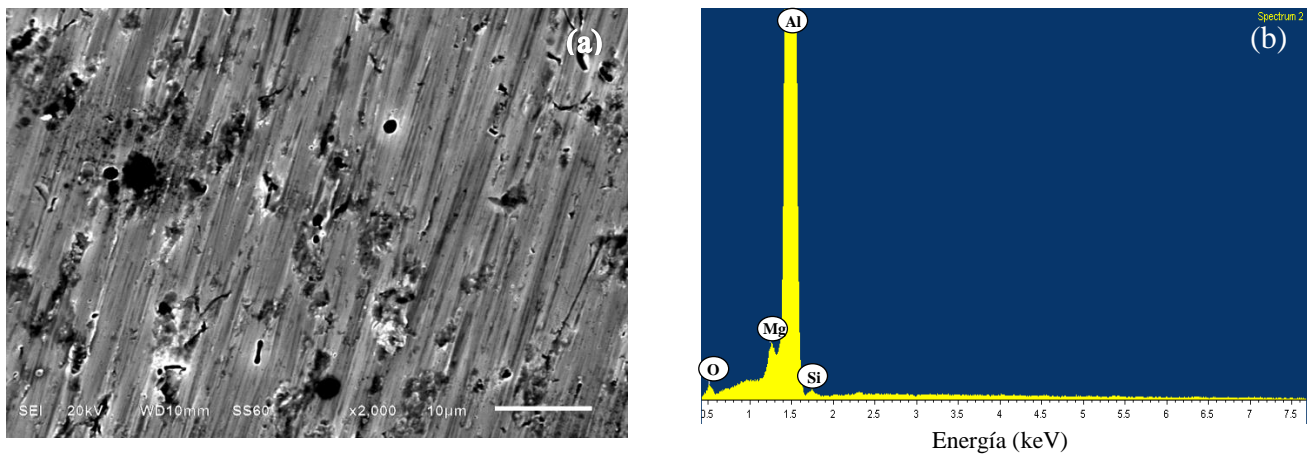


Figura 3.14. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H₂SO₄ 1.0 M. y 100 ppm de PImC₈.

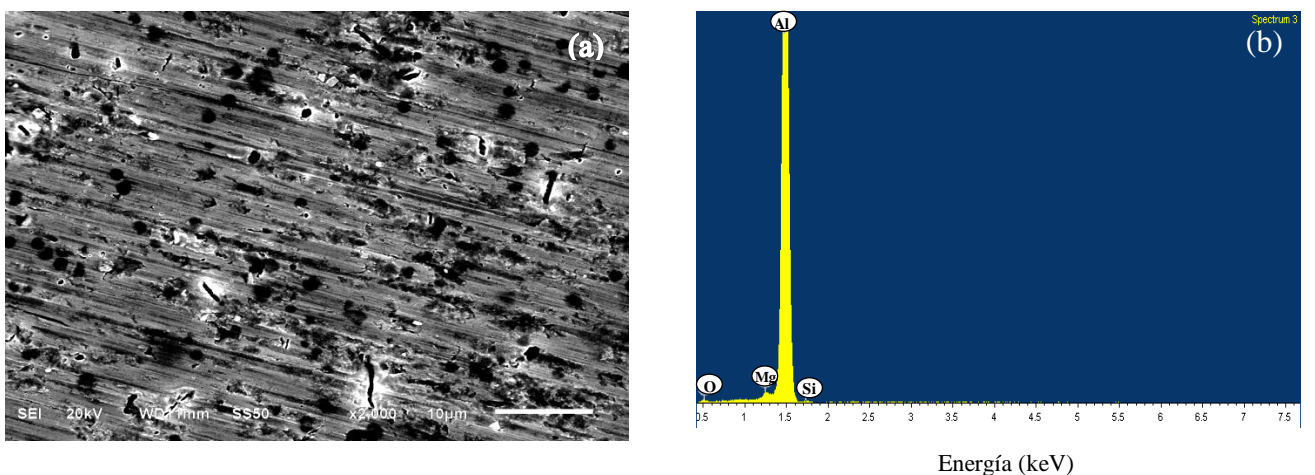


Figura 3.15. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 3 horas de inmersión en H₂SO₄ 1.0 M. y 100 ppm de PImC₄.

3.7.2. Análisis después de treinta días de inmersión

La Figura 3.16 (a) muestra la superficie de AA6061 sometida a un proceso de inmersión durante 30 días en H_2SO_4 1.0 M sin LIs. Se observa una superficie heterogénea con imperfecciones y rugosidad, debido a la presencia de un gran número de picaduras profundas, con un ataque preferencial a lo largo de los límites de grano, dando la apariencia de un material con un aspecto poroso, característico de una corrosión por picadura. El espectro EDS (Figura 3.16 (b)) muestra además de señales características de constituyentes de la matriz del material como son Al, Mg y Si, la presencia de C y O; que sugiere la formación de una capa porosa de óxido de Al_2O_3 y contaminantes.

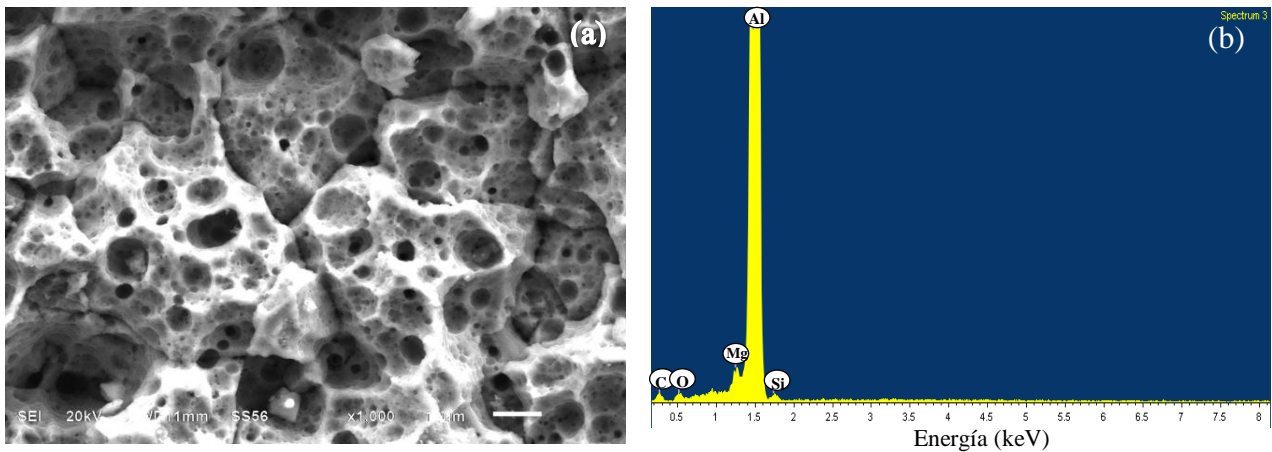


Figura 3.16. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 30 días de inmersión en H_2SO_4 1.0 M.

Al adicionar 100 ppm de $PImC_{12}$ a la solución de H_2SO_4 1.0 M, la muestra de aluminio AA6061 presenta de igual manera, una morfología porosa como se observa en la Figura 3.17 (a), debido al gran ataque superficial por parte de iones sulfato en la solución. Sin embargo, en comparación con el blanco (Figura 3.16 (a)), el número picaduras se ve disminuido, así como también su diámetro y profundidad. El espectro EDS de la Figura 3.17 (b) muestra señales altas de C y O, indicando presencia de moléculas orgánicas ($PImC_{12}$) y productos de corrosión (Al_2O_3). Un análisis más detallado, lleva a la observación de fracciones de área que se repiten en toda la microfotografía (1), que no se observan en ausencia de IC, un análisis químico volumétrico de esta zona indica presencia de gran cantidad de C (34.22 % en peso) y O (6.32 % en peso), sugiriendo que la adición de $PImC_{12}$ en la solución de ácido sulfúrico forma una capa adsorbida de moléculas de $PImC_{12}$ en la superficie, que favorece el retardo de la disolución de la

capa de óxido de aluminio formada de manera natural, y con ello, se disminuyen los procesos de corrosión.

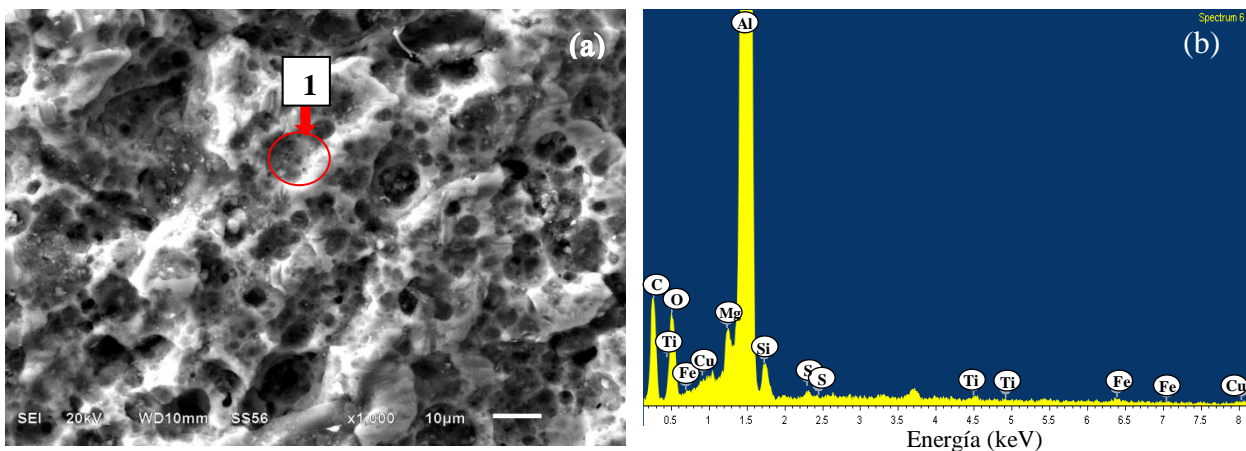


Figura 3.17. Microfotografía MEB (a) y análisis EDS (b) de superficie de aluminio AA6061 después de 30 días de inmersión en H_2SO_4 1.0 M y 100 ppm de PImC₁₂.

En la Tabla 3.7 se reportan los resultados del análisis cuantitativo por EDS de superficies de AA6061 en H_2SO_4 1.0 M con la adición de 100 ppm de tres LIs derivados de imidazol evaluados como IC. Se observa que existe una variación de la cantidad de carbono y oxígeno presente en la superficie de aluminio respecto al tipo de LI adicionado, la mayor cantidad de estos elementos en las películas formada presentan el siguiente orden: PImC₁₂ > PImC₈ > PImC₄, indicando que el PImC₁₂ protege más la superficie que los demás LIs. Esta película, impide que la capa de Al_2O_3 que en condiciones normales protege la superficie, se disuelva, debido a la longitud de cadena alquílica y peso molecular mayor; además, la fuerte adherencia a la superficie se atribuye a interacciones electrostáticas entre la carga eléctrica del metal y las cargas iónicas del LI.

Tabla 3.7. Análisis cuantitativo superficial de AA6061 sin ataque y después de evaluarse 30 días en H_2SO_4 1.0 M en ausencia y presencia de LIs.

Espectro	% en peso									Total
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ti	Fe	Cu	
Sin ataque			1.02	98.98						100
Blanco	18.21	2.86	0.72	77.52	0.69					100
PImC ₁₂	36.70	11.43	0.56	49.54	0.89	0.14	0.17	0.25	0.32	100
PImC ₈	34.67	5.28	0.59	59.46						100
PImC ₄	31.00	6.96	0.59	60.64	0.81					100

3.7.3. Análisis del tipo de picadura

Para determinar la cantidad, profundidad y tipo de picadura del aluminio sometido a inmersión durante 30 días, se efectuó, un corte transversal a diferentes muestras de AA6061 expuesta a H_2SO_4 1.0 M en ausencia y presencia los LIs, para posteriormente analizarse mediante MEB.

En la Figura 3.18 (a) se presenta la micrografía del corte transversal de aluminio en ausencia de IC. Se observa un severo ataque superficial por el número de picaduras y su profundidad (50 μm), las cuales presentan una orientación microestructural de forma profunda-estrecha y vertical (Jones, 1992). Al adicionarse $PImC_{12}$ a la solución ácida,

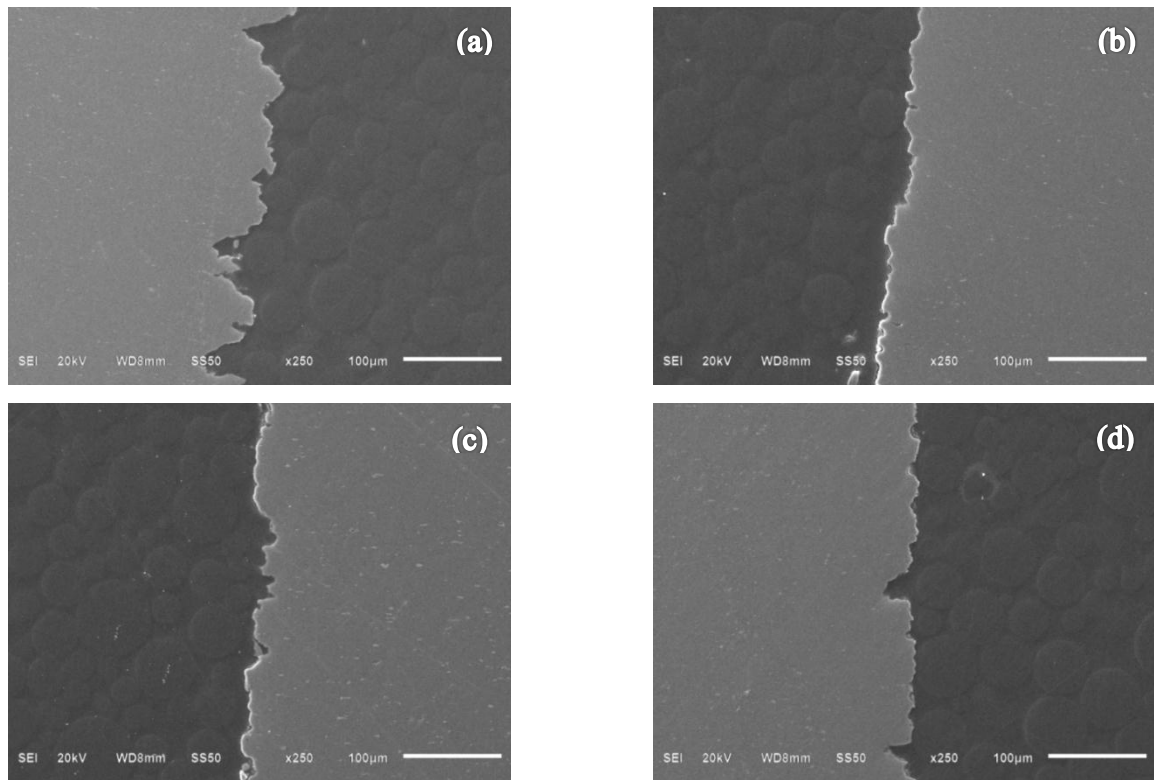


Figura 3.18. Micrografías de corte transversal de aluminio AA6061 atacado durante 30 días en solución de H_2SO_4 1.0 M y 100 ppm de IC: (a) sin IC, (b) $PImC_{12}$, (c) $PImC_8$ y (d) $PImC_4$.

Figura 3.18 (b), se observa un cambio en la morfología de aluminio. La forma de la picadura es principalmente de tipo elíptico y su profundidad se ve disminuida notoriamente debido a la presencia de IC (alrededor de 15 μm).

En la Figura 3.18 (c) se observa el efecto del PImC₈ que ejerce en el daño de la superficie de aluminio, que al compararse con el blanco (Figura 3.18 (a)) se observa una disminución en el número de picaduras, así como su profundidad (20 μm) sin embargo, presenta un mayor daño superficial que la muestra con PImC₁₂.

La Figura 3.18 (d), muestra la superficie del corte transversal al exponerse a solución ácida en presencia de PImC₄, se aprecia que existen picaduras de gran profundidad (30 μm), con una orientación microestructural predominante de tipo elíptico y al igual que las muestras de PImC₁₂ y PImC₈, el grado de daño a la superficie disminuye. Este análisis indica que los LIs evaluados como IC disminuyeron el grado de ataque en superficie de aluminio AA6061, cambiaron la orientación microestructural y profundidad de la picadura.

3.8. Mecanismo de adsorción

La eficiencia de inhibición de LIs [poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-*alquil*-imidazolio) (*alquil* = C₁₂, C₈ y C₄)] contra la corrosión del aluminio en solución acuosa de H₂SO₄, se debe a su adsorción en la interface metal-solución, provocando una disminución del proceso de corrosión. Para proponer un mecanismo de inhibición de los LIs es necesario establecer cuáles son las reacciones que se llevan a cabo tanto en ausencia como en presencia de los inhibidores de corrosión.

3.8.1. Mecanismo de reacción en ausencia de LIs

En la Figura 3.19 se muestra un esquema del modelo que se propone para el proceso de corrosión de la aleación de aluminio en una solución acuosa de H₂SO₄.

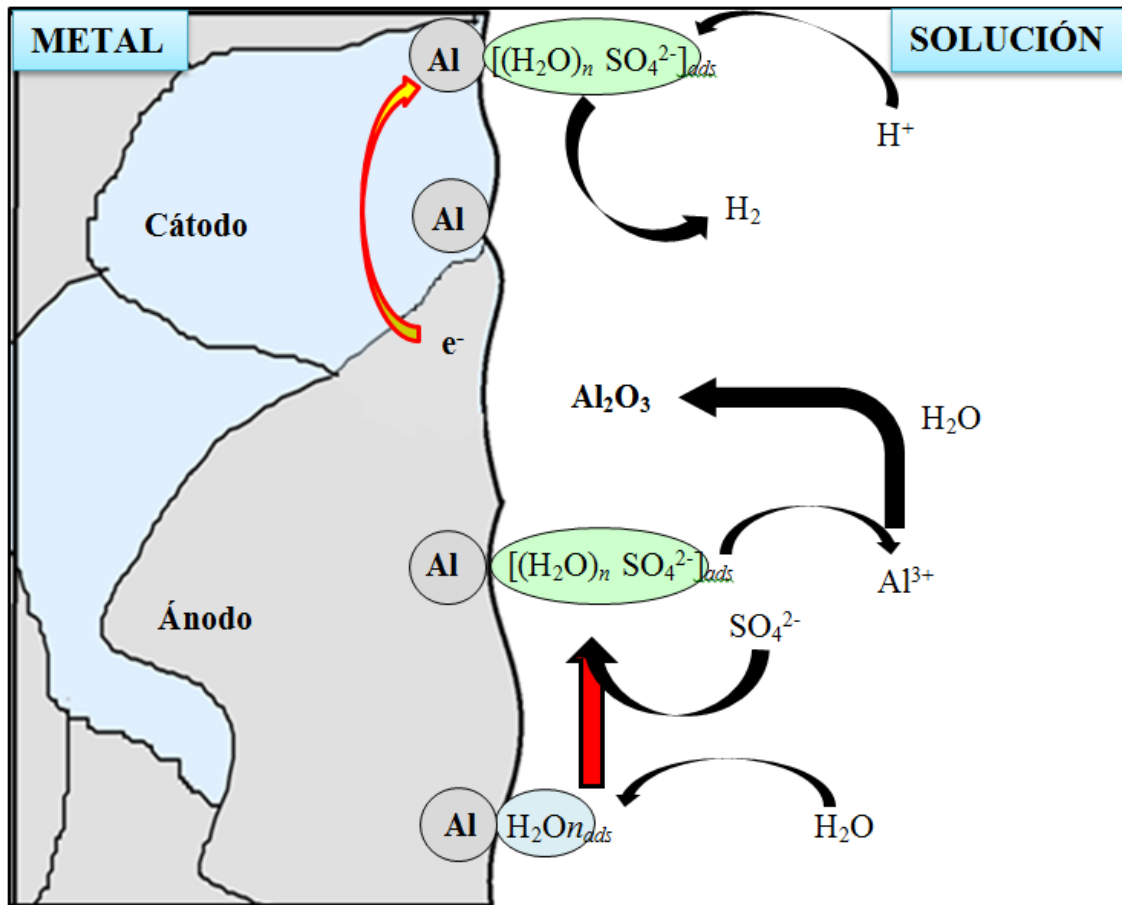


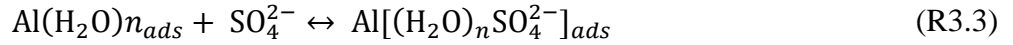
Figura 3.19. Esquema de un proceso de corrosión de aluminio en presencia de H_2SO_4

Sobre la superficie de aluminio existen microceldas que actúan como sitios anódicos y catódicos y su formación se ve acelerada en presencia de agentes corrosivos, como es el caso del H_2SO_4 . En los sitios anódicos se llevan a cabo reacciones electroquímicas de oxidación de Al, para formar Al^{3+} y consecuentemente la formación de Al_2O_3 , en tanto que en los sitios catódicos se producen reacciones de reducción de los protones con la formación de hidrógeno molecular, ambas reacciones electroquímicas se llevan a cabo de manera simultánea.

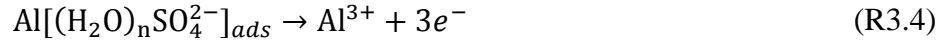
Al ionizarse el H_2SO_4 forma iones sulfato y protones, como se muestra en la Reacción 3.1.



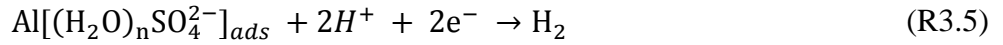
Moléculas de agua y iones sulfato se adsorben sobre la superficie de la aleación de aluminio al entrar en contacto con la solución de H_2SO_4 , formando lo que se conoce como la doble capa:



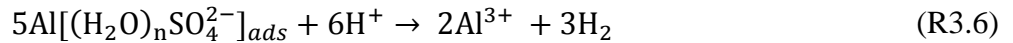
En los sitios anódicos de la superficie de la aleación se llevan a cabo las reacciones de oxidación del Al formando Al^{3+} , de acuerdo a la Reacción 3.4.



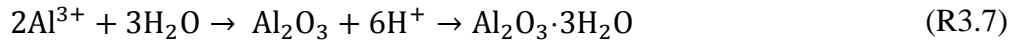
Por otro lado, los protones, provenientes también de la disociaciones del ácido, al aproximarse al plano interior de Helmholtz en las zonas catódicas, se reducen consumiendo los electrones liberados por el aluminio (zona anódica) durante su oxidación (Reacción 3.4).



La suma de las Reacciones 3.4 y 3.5 corresponde a la reacción global del proceso de corrosión del aluminio, (Reacción 3.6).



Los iones del aluminio (Al^{3+}) formados en el proceso de oxidación, se combinan químicamente con el agua para formar el Al_2O_3 (Reacción 3.7). El Al_2O_3 al hidratarse forma la hidrargillita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) o la bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Pourbaix, 1974).



3.8.2. Mecanismo de reacción en presencia de LIs

El mecanismo de inhibición por el cual las moléculas de LIs se adsorben físicamente sobre la superficie metálica se presenta en la Figura 3.20. Este esquema, únicamente representa las posibles interacciones involucradas en el proceso de corrosión de aluminio en la interface metal-solución, y no así, la orientación real, ya que para ello se requiere realizar cálculos teóricos sobre la interacción del LI y el metal.

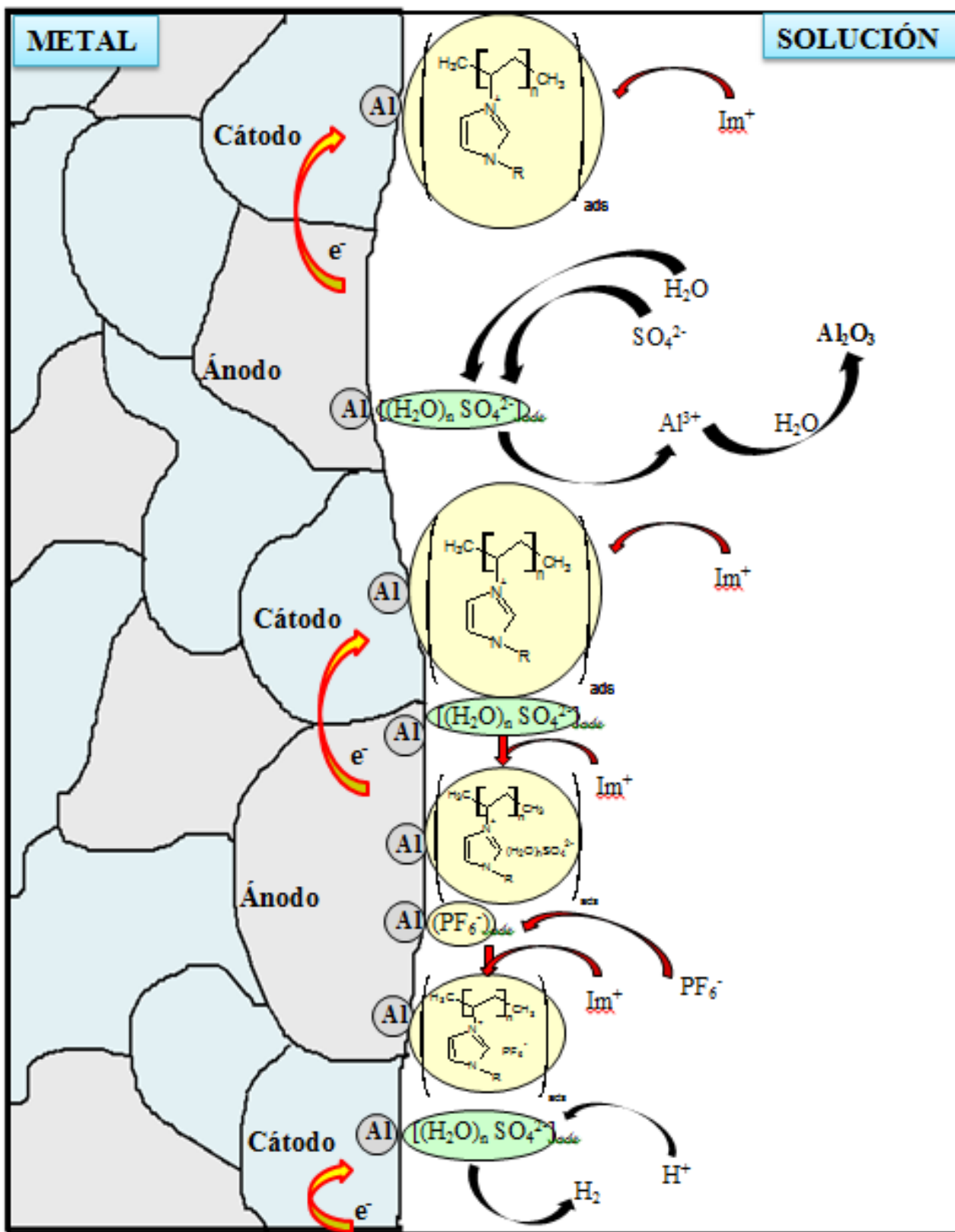
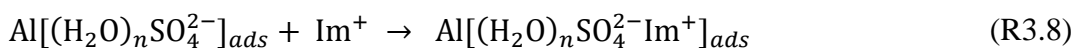


Figura 3.20. Mecanismo propuesto para la inhibición a la corrosión de LIS [$PImC_{12}$ ($R=C_{12}$), $PImC_8$ ($R=C_8$) y $PImC_4$ ($R=C_4$)] en aluminio en H_2SO_4 , donde Im^+ es el catión del LI.

La especie $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}]_{ads}$, con carga negativa adsorbida sobre la superficie metálica, interactúa con los Im^+ (catión del LI) a través del anillo imidazol, mientras que la parte hidrofóbica del Im^+ se orienta preferentemente hacia la solución, formando una barrera hidrofóbica debido a la formación del $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}\text{Im}^+]_{ads}$ (Reacción 3.8). La sal catión-sulfato adsorbida físicamente sobre la superficie metálica por interacciones electrostáticas, podría cambiar de polaridad hacia la solución produciéndose posibles interacciones del $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}\text{Im}^+]_{ads}$ con el PF_6^- y/o el SO_4^{2-} . Este proceso de adsorción e interacción del $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4^{2-}\text{Im}^+]_{ads}$ conduce a la formación de multicapas moleculares. Además de la formación de estas multicapas moleculares, se presenta un efecto estérico del grupo poli(vinil) en la posición 1 del anillo imidazol que influye favorablemente en la densidad de la multicapa protectora. Esta multicapa adsorbida en la superficie retarda las reacciones de oxidación, debido a su efecto barrera contra los iones agresivos de la solución.



Además, interacciones hidrofóbicas entre las cadenas alquílicas de las moléculas, podrían brindar una mayor estabilidad a la película, haciéndola más compacta y densa en la superficie de aluminio. Un estudio reportado por Zhang et al., (2010) indica que al incrementarse la longitud de cadena alquílica de derivados de imidazol, el ángulo de adsorción se incrementa y la distancia de la cadena alquílica disminuye, produciendo una película más compacta (Figura 3.21).

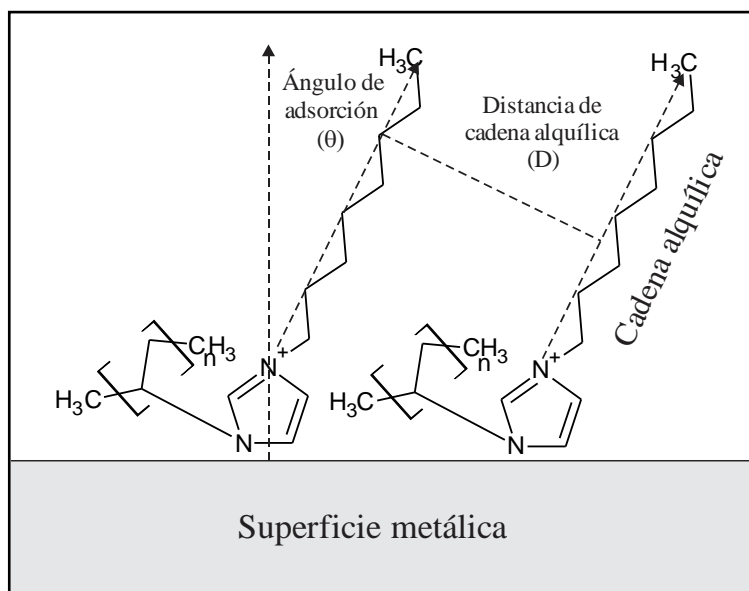
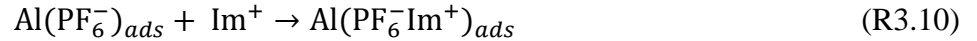


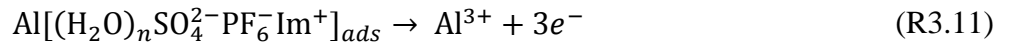
Figura 3.21. Representación esquemática de la orientación de moléculas derivadas de imidazol de PlmC_8 respecto a la superficie metálica. (Zhang et al., 2010).

Al aumentar la longitud de cadena en la posición 3 del anillo imidazol, se favorece su orientación respecto a la superficie de aluminio, reduciéndose así, la distancia entre las cadenas hidrofóbicas de las moléculas y ocasionando una mayor estabilidad de las multicapas formadas en la superficie. Al mismo tiempo, las cadenas hidrofóbicas podrían orientarse alrededor del anillo imidazol, reduciendo las repulsiones existentes entre las partes polares del Im^+ . Pero a la vez, al formarse una capa “rígida” del polímero se impide la quimisorción del LI polimerizado.

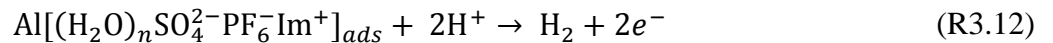
De manera simultánea, el ion PF_6^- (anión del LI) puede adsorberse en la superficie de aluminio, provocando un exceso de carga negativa (Reacción 3.9). El $\text{Al}(\text{PF}_6^-)_{ads}$ podría entonces interactuar con el Im^+ por atracciones electrostáticas (adsorción física) (Reacción 3.10).



Sin embargo, la concentración de SO_4^- en la solución es mayor que la concentración de PF_6^- . Por lo que en la superficie se podrían encontrar adsorbidas diferentes especies como moléculas de agua, iones sulfato, aniones PF_6^- y cationes Im^+ : $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_n \text{SO}_4^- \text{PF}_6^- \text{Im}^+]_{ads}$. De esta manera, la reacción de oxidación del aluminio ocurre en los sitios menos protegidos, de acuerdo a la siguiente reacción:



En presencia de los LIs en el medio ácido, el agua y los diferentes iones se adsorben compitiendo con los protones por los sitios activos en la superficie y consecuentemente provocando una menor velocidad de la reacción de reducción de los protones.



Este mecanismo de inhibición propone entonces que los grupos Im^+ adsorbidos sobre la superficie de la aleación reducen el número de sitios anódicos y catódicos activos, y que a tiempo prolongados principalmente se bloquean los sitios anódicos. Es decir, que a tiempos cortos los LIs afectan las reacciones anódicas y catódicas por igual, sin embargo, después de 9 h la velocidad de las reacciones de óxido-reducción disminuye predominantemente por una adsorción más homogénea de los grupos Im^+ y PF_6^- : $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_n \text{SO}_4^{2-} \text{Im}^+]_{ads}$ y/o $\text{Al}(\text{PF}_6^- \text{Im}^+)_{ads}$, que bloquean preferentemente los sitios anódicos.

CONCLUSIONES

Del estudio de los líquidos iónicos (LIs) poliméricos de hexafluorofostato de 1-vinil-3-aquilimidazolio, como inhibidores de corrosión en medio ácido, utilizando las técnicas ICP-OES, electroquímicas y de análisis superficial, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Los LIs mostraron buenas propiedades de inhibición a la corrosión de aluminio en diferentes soluciones de ácido sulfúrico. Los resultados de ICP-OES indicaron que la adición de moléculas de LIs, produce una disminución de iones Al^{3+} disueltos en la solución de ataque y consecuentemente disminuye la velocidad de corrosión de aluminio.
- La %EI de los LIs se vio favorecida, por el aumento en la concentración de LIs y la disminución de la concentración de ácido sulfúrico. La eficiencia de estos compuestos como inhibidores de la corrosión fue en el orden de $\text{PImC}_{12} > \text{PImC}_8 > \text{PImC}_4$.
- El monitoreo de E_{OCP} y la medición de R_p durante 9 horas permitió establecer que la disminución de la velocidad de corrosión con la adición de LIs, se debe a la formación de una película protectora sobre la superficie, que es estable con el tiempo. Además, la resistencia a la polarización se incrementa con la adición de LIs y disminuye con el tiempo de exposición al medio agresivo
- La adsorción de LIs sobre la superficie de aluminio en el medio de H_2SO_4 , se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir. Los valores de K_{ads} indican que los compuestos se adsorben preferentemente sobre la superficie metálica, hecho que es más notorio para el PImC_{12} , por otra parte, los valores de ΔG_{ads}° indican que el proceso de adsorción de LIs se debe a interacciones electrostáticas metal-inhibidor (adsorción física).
- Los análisis superficiales de aluminio inmerso a diferentes tiempos a concentración de 100 ppm de LIs, indican que el número de picaduras y el daño superficial se reduce con la adición de LIs, disminuyendo la intensidad de los picos característicos de S y O, propios de productos de corrosión en ácido sulfúrico.

REFERENCIAS

- Abdel-Gaber A.M, Khamis E, Abo-Eldahab H, Adeel Sh.** (2010). Novel package for inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions. *Materials Chemistry and Physics*.124, 773–779.
- Abouimrane A, J. Ding, I.J. Davidson.** (2009). Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations. *Journal of Power Sources* 189, 693–696.
- Akitoshi Hayashi, Hideki Morishima, Kiyoharu Tadanaga, Masahiro Tatsumisago.** (2011). Characterization of solid electrolytes prepared from ionic glass and ionic liquid for all-solid-state lithium battery. *s.l. : Solid State Ionics*. 192 (1),126-129.
- Amin Mohammed A, M.A. Ahmed, H.A. Arida, Fatma Kandemirli, Murat Saracoglu, Taner Arslan, Murat A. Basaran.** (2011). Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies. *Corrosion Science* 53, 1895–1909.
- Amin Mohammed A.** (2010). A newly synthesized glycine derivative to control uniform and pitting corrosion processes of Al induced by SCNanions – Chemical, electrochemical and morphological studies. *Corrosion Science* 52 (2010) 3243–3257.
- Ashassi-Sorkhabi H, Es’haghi M.** (2009). Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br Ionic liquid. *Materials Chemistry and Physics*. 114, 267–271.
- ASTM G 01-03.** (2003). Standard Practice for preparation, cleaning and evaluating corrosion test specimens. *ASTM book of Standards Vol. 3.02*. West Conshohocken.
- ASTM G 05-94.** (1999). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. *ASTM International*, West Conshohocken. Pennsylvania.
- ASTM G 31-72.** (2004). Standard Practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. *ASTM book of Standards Vol. 3.02*. West Conshohocken.
- ASTM G1-03.** (2003). Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. *ASTM Book of Standards*, Vol. 3.02; *ASTM*: West Conshohocken, PA, Chapter 2.5 (Electrochemical Measurements).

- Aysegül Öncül, Kerim Coban, Esmâ Sezer, Bahire Filiz Senkal.** (2011). Inhibition of the corrosion of stainless steel by poly-N-vinylimidazole and N-vinylimidazole. *Progress in Organic Coatings* 71, 167–172.
- Aysel Yurt, Özlem Aykın.** (2011). Diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl: Potentiodynamic polarisation and EQCM investigations. *Corrosion Science* 53, 3725-3732.
- Baboian Robert, Sheldon W Dean, Jr, Harvey P. Hack, Edward L. Hibner, John R Scully.** (2005). Corrosion test and standards: application and interpretation. ASTM Stock Number: MNL20-2nd. ASTM International 100 Barr Harbor Drive PO Box C700 West Conshohocken, PA 19428-2959
- Baojiao Gao, Zhang Xin, Sheng Yanling.** (2008). Studies on preparing and corrosion inhibition behaviour of quaternized polyethyleneimine for low carbon steel in sulfuric acid. *Mater. Chem. Phys.*108, 375-381.
- Behzad Rezaei, Shadpour Mallakpour, Mahmood Taki.** (2009). Application of ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical behavior of lead acid battery. *Journal of Power Sources*. 187 (2), 605-612.
- Bermúdez María-Dolores, Jiménez Ana-Eva, Martínez-Nicolás Ginés.** (2007). Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion–corrosion processes. *Applied Surface Science*. 253, 7295–7302.
- Bethencourt M, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón.** (1998). Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review . *Corrosion Science*, 40, 1803-1819.
- Bhargava G, Ramanarayanan T.A. and Bernasek S. L.** (2010). Imidazole-Fe Interaction in an Aqueous Chloride Medium: Effect of Cathodic Reduction of the Native Oxide. *Langmuir*, 26(1), 215–219.
- Bowers J, Butts C.P, Martin P.J, Vergara-Gutierrez M.C, Heenan R.K.** (2004).Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids. *Langmuir*. 20, 2191.
- Branzoi V, Golgovici Florentina, Branzoi Florina.** (2002). Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*. 78, 122–131.
- Caporali Stefano, Fossati Alessio, Lavacchi Alessandro, Perissi Ilaria, Tolstogouzov Alexander, Bardi Ugo.** (2008). Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion. *Corrosion Science*. 50, 534–539.

- Chang-Woo Kwon, Jaeil Lee, Ki-Bum Kim, Hae-Weon Lee, Jong-Ho Lee, and Ji-Won Son.** (2012). The thermomechanical stability of micro-solid oxide fuel cells fabricated on anodized aluminum oxide membranes. *Journal of Power Sources* 210, 178–183.
- Döner Ali, Gülfeza Kardas.** (2011). N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science* 53, 4223–4232.
- Ebenso E.E.** (2003). Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H₂SO₄ using 2-acetylphenothiazine. *Materials Chemistry and Physics*. 79, 58–70.
- El-Etre A.Y.** (2003). Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract. *Corrosion Science*. 45, 2485–2495.
- El-Sherbini E.E. Foad, Abd-El-Wahab S.M, Deyab M.A.** (2003). Studies on corrosion inhibition of aluminum in 1.0 M HCl and 1.0 M H₂SO₄ solutions by ethoxylated fatty acids. *Materials Chemistry and Physics*. 82, 631–637.
- Finšgar Matjaz, Stefan Fassbender, Fabio Nicolini, Ingrid Milošev.** (2009). Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media. *Corrosion Science* 51, 525–533.
- Geraint Williams, Andrew J. Coleman, H. Neil McMurray.** (2010). Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds. *Electrochimica Acta*. 55, 5947–5958.
- Guzmán-Lucero Diego, Olivares-Xometl Octavio, Martinez-Palou Rafael, V. Likhanova Natalya, Dominguez Aguilar Marco A. and Garibay-Febles Vicente.** (2011). Synthesis of selected vinylimidazolium ionic liquids and their effectiveness as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 7129-7140.
- Hegazy M.A, A.S. El-Tabei, A.H. Bedair, M.A. Sadeq.** (2012). An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science* 54, 219–230.
- Heints A., Lehmann K. Jochen W. y Christiane.** (2003). Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. *J. Chem. Eng.* 48, 472.
- Hongwei Zhu, Qu Xiaoyue, Hua Yu, Xie Hui, Chen Zhenxing.** (2011). Corrosion inhibition of flaky aluminium powders prepared through sol–gel process. *Corrosion Science*. 53, 481–486.
- Hosseini S.M.A, Azimi A.** (2009). The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea. *Corrosion Science*. 51, 728–732.
- Jiazeng Sun, Patrick C. Howlett, Douglas R. MacFarlane, Ji Lina, Maria Forsyth.** (2008). Synthesis and physical property characterisation of phosphonium ionic liquids based on

P(O)2(OR)2- and P(O)2(R)2- anions with potential application for corrosion mitigation of magnesium alloys. *Electrochimica Acta* 54, 254–260.

Jin-sheng Zhang, Xu-hui Zhao, Yu Zuo, Jin-ping Xiong. (2008). The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath. *Surface & Coatings Technology* 202, 3149–3156.

Jones Denny A. (1992). Principles and prevention of corrosion. Macmillan Publishing Company.

Julie-Anne Hill, Tracey Markley, Maria Forsyth, Patrick C. Howlett, Bruce R.W. Hinton. (2011). Corrosion inhibition of 7000 series aluminium alloys with cerium diphenyl phosphate. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 1683-1690.

Kalpana Bhrara, Hansung Kim, Gurmeet Singh. (2008). Inhibiting effects of butyl triphenyl phosphonium bromide on corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid solution and its adsorption characteristics. *Corros. Sci.* 50, 274.

Khaled K.F. (2010). Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines. *Corrosion Science.* 52, 2905–2916.

Koch G.H, Brongers M.P.H, Thompson N.G, Virmani Y.P, Payer J.H. (2002). Corrosion cost and preventive strategies in the united states. FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration Department of Transportation, Washington, D.C.

Lakshmi H, M. C. Vinay Kumar, Raghunath, P. Kumar, V. Ramanarayanan. (2010). Induction reheating of A356.2 aluminum alloy and thixocasting as automobile component. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, 961-967.

Le Coz G, M. Marinescu, A. Devillez, D. Dudzinski, L. Velnom. (2012). Measuring temperature of rotating cutting tools: Application to MQL drilling and dry milling of aerospace alloys. *Applied Thermal Engineering* 36, 434-441.

Liu F.G, Du M, Zhang J, Qiu M. (2009). Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor. *Corros. Sci.* 51, 102.

Maayta A.K, Al-Rawashdeh N.A.F. (2004). Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. *Corrosion Science.* 46, 1129–1140.

Mattson. (1989). Basic corrosion technology for scientist and engineers. Ingleterra Ellis Horwood Publishers.

Mears R.B. (1976). Corrosion Handbook, H.H. Uhlig (ed.), John Wiley & Sons, Inc.

- Mercier D, Herinx M, Barthés-Labrousse M.G.** (2010). Influence of 1,2-diaminoethane on the mechanism of aluminium corrosion in sulphuric acid solutions. *Corrosion Science*. 52, 3405–3412.
- Mihit M, K. Laarej, H. Abou El Makarim, L. Bazzi, R. Salghi.** (2010). Study of the inhibition of the corrosion of copper and zinc in HNO₃ solution by electrochemical technique and quantum chemical calculations. *Arabian Journal of Chemistry* 3, 55–60.
- Mingli Guo, Jun Fang, Hankun Xu, Wei Li, Xiaohuan Lu, Chunhua Lan, Kunyuan Li.** (2010). Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science* 362, 97–104.
- Natalya V. Likhanova, Marco A. Domínguez-Aguilar, Octavio Olivares-Xometl, Noel Nava-Entzana, Elsa Arce, Hector Dorantes.** (2010). The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science* 52, 2088–2097.
- Negm Nabel A. M.I. and Morsy Salwa.** (2005). Corrosion Inhibition of Triethanolammonium Bromide Mono- and Dibenzoate as Cationic Inhibitors in an Acidic Medium. *Journal of Surfactants and Detergents*. 8, 3.
- Noor Ehteram A.** (2009). Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*. 114, 533–541.
- Obi-Egbedi N.O, I.B. Obot, S.A. Umoren.** (2012). Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory. *Arabian Journal of Chemistry* 5, 361-373.
- Obota I.B, N.O. Obi-Egbedib, S.A. Umoren.** (2009). Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. *Corrosion Science* 51, 1868-1875.
- Otmacic Curkovic Helena, Ema Stupnisek-Lisac, Hisasi Takenouti.** (2010). The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper. *Corrosion Science* 52, 398–405.
- Pei-Chiung Lin, I-Wen Sun, Jeng-Kuei Chang, Chung-Jui Su, Jing-Chie Lin.** (2011). Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral. *Corrosion Science* 53, 4318–4323.
- Pierre R. Roberge.** (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. Ed. McGraw-Hill. E.U.A.
- Pinto S, D’Ornelas L, Betancourt P.** (2008). Synthesis and characterization of vanadium nanoparticles on activated carbon and their catalytic activity in thiophene hydrodesulphurization. *Appl. Surface Sci.* 254, 5390.

- Pokhmurskii V.I, Zin I.M, Vynar V.A, Bily L.M.** (2011). Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy. *Corrosion Science*. 53, 904–908.
- Popova A, Christov M, Zwetanova A.** (2007). Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*. 49, 2131–2143.
- Pourbaix Marcel.** (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE Cebelcor. 2da edition, Houston, Texas.
- Prabakar Richard S.J, Myoungcho Pyo.** (2012). Corrosion protection of aluminum in LiPF₆ by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanosphere-coated multiwalled carbon nanotube. *Corrosion Science* 57, 42–48.
- QiBo Zhang, YiXin Hua.** (2010). Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids. *Materials Chemistry and Physics*. 119, 57–64.
- Ren-gui Xiao, Kang-ping Yan, Ji-xin Yan, Jian-zhong Wang.** (2008). Electrochemical etching model in aluminum foil for capacitor. *Corrosion Science* 50, 1576–1583.
- Revie R. Winston H, y Uhlig Herbert.** (2008). Corrosion and corrosion control, an introduction to corrosion science and engineering. Wiley-Interscience. Fourth edition.
- Rezai-Aria, M. Shahzad. M. Chaussumier. R Chieragatti. C. Mabru F.** (2010). Influence of Anodizing Process on Fatigue Life of Machined Aluminium Alloy. *Procedia Engineering* 2, 1015–1024.
- Rodríguez-Valdez Luz María, Villamisar W, Casales M, González-Rodríguez J.G, Martínez-Villafañe Alberto, Martinez L. and Glossman-Mitnik Daniel.** (2006). Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors. *Corrosion Science*. 48, 12, 4053-4064.
- Rosero-Navarro N.C, Curioni M, Bingham R, Durán A, Aparicio M, Cottis R.A, Thompson G.E.** (2010). Electrochemical techniques for practical evaluation of corrosion inhibitor effectiveness. Performance of cerium nitrate as corrosion inhibitor for AA2024T3 alloy. *Corrosion Science*. 52, 3356–3366.
- Rosliza R, W.B. Wan Nik, H.B. Senin.** (2008). The effect of inhibitor on the corrosion of aluminum alloys in acidic solutions. *Materials Chemistry and Physics* 107, 281–288.
- Saenz de Miera M, M. Curioni, P. Skeldon, G.E. Thompson.** (2008). Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. *Corrosion Science* 50, 3410-3415.
- Sastri V. S, Ghali Edward, Elboujdaini Mimoun.** (2007). Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions. John Wiley & Sons Ltd.

- Sayed S Abd El Rehim, Hassan Hamdi H, Amin Mohammed A.** (2002). The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution. *Materials Chemistry and Physics*. 78, 337–348.
- Sayed S. Abd El Rehim, Mohammed A. Amin, S.O. Moussa, Abdallah S. Ellithy.** (2008). The corrosion inhibition of aluminum and its copper alloys in 1.0M H₂SO₄ solution using linear-sodium dodecyl benzene sulfonate as inhibitor. *Materials Chemistry and Physics* 112, 898–906.
- Sayed S. Abd El Rehim, Mohammed A. Amin, S.O. Moussa, Abdallah S. Ellithy.** (2008). The corrosion inhibition of aluminum and its copper alloys in 1.0M H₂SO₄ solution using linear-sodium dodecyl benzene sulfonate as inhibitor. *Materials Chemistry and Physics* 112, 898–906.
- Serpil Safak, Berrin Duran, Aysel Yurt, Gülsen Türkog˘lu.** (2012). Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science* 54, 251–259.
- Shaojun Yuan, S.O. Pehkonen, Bin Liang, Y.P. Ting, K.G. Neoh, E.T. Kang.** (2010). Poly(1-vinylimidazole) formation on copper surfaces via surface-initiated graft polymerization for corrosion protection. *Corrosion Science* 52, 1958–1968.
- Sherif E.M, Park Su-Moon.** (2006). Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta*. 51, 1313–1321.
- Shi S.C, P.G. Yi, C.Z. Cao, X.Y. Wang.** (2005). *J. Chem. Ind. Eng. China*. 56, 1112.
- Simões A. M, Tallman D. E. and Bierwagen G. P.** (2005). Use of Ionic Liquids for the Electrochemical Characterization of Water Transport in Organic Coatings. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 8 (10) B60-B63.
- Soliman, H.N.** (2011). Influence of 8-hydroxyquinoline addition on the corrosion behavior of commercial Al and Al-HO411 alloys in NaOH aqueous media. *Corrosion Science* 53, 2994–3006.
- Solmaz R, Kardas G, Yazıcı B, Erbil M.** (2008). Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 312, 7–17.
- Talbot David, Talbot James.** (1998). *Corrosion science and technology*. CRC series in materials science and technology.
- Trombetta Fernanda, De Souza Roberto Fernando, De Souza Michèle Oberson, Borges Cauã Brum, Panno Natália F, Agostini Martini Emilse M.** (2011). Stability of aluminium in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and ethylene glycol mixtures. *Corrosion Science*. 53, 51-58.

- Tunç Tüken, Filiz Demir, Nur Kıcır, Gökmen Sığırcık, Mehmet Erbil.** (2012). Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion. *Corrosion Science* 59, 110-118.
- Vargel Christian, Michael Jacques, Martin P. Schmidt.** (2004). *Corrosion of aluminium*. Ed. Elsevier. France.
- Wang H.Z, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni.** (2009). A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 845–853.
- Wu B. R. and White.** (2000). *J. Appl. Electrochem.* 148 (6), 3A5985-A609.
- Xianghong Lia, Shuduan Denge, Hui Fu.** (2011). Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 53, 1529–1536.
- Yao S, X. Jiang, Y. Lv, X. Hu.** (2007). Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid by 1,4/1,6-bis(α -octylpyridinium)butane/hexane dibromide. *Mater. Chem. Phys.* 104, 301.
- Youngdeuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park.** (2009). Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide. *Sensors and Actuators B* 141, 441–446.
- Zhang Jun, Jinxiang Liu, Weizhao Yu, Youguo Yan, Long You, Linfa Liu.** (2010). Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corrosion Science* 52, 2059–2065.
- Zhenhua Dan, Izumi Muto, Nobuyoshi Hara.** (2012). Effects of environmental factors on atmospheric corrosion of aluminium and its alloys under constant dew point conditions. *Corrosion Science* 57, 22–29.

ANEXO A

Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión (IC) son sustancias químicas, que al ser adicionadas a un sistema agresivo en pequeñas cantidades (ppm), controlan la velocidad de corrosión dentro de un rango de vida útil. Estos compuestos son ampliamente utilizados en diferentes procesos, modificando la interacción del fluido sobre el metal, al que están expuestos (Negm y Morsy, 2005).

La eficiencia de los inhibidores varía de acuerdo a las condiciones del medio: pH, temperatura, velocidad de flujo, etc. Por ello, cada inhibidor es único para determinada aleación, de esta manera, un compuesto puede presentar comportamiento antagónico en otro medio (Mattson, 1989).

Clasificación de los inhibidores de la corrosión

El funcionamiento de un IC puede darse por dos vías: puede alterar el medio corrosivo por su interacción con la especie corrosiva o interactuar con la superficie metálica, de esta manera se pueden identificar dos clases de inhibidores: modificadores del medio y de adsorción.

Inhibidores modificadores del medio

En el caso de modificadores del medio, la acción y el mecanismo de inhibición es una interacción simple con la especie agresiva en el medio, de esta manera se reduce el ataque del metal por las especies agresivas.

Inhibidores de adsorción

En el caso de los inhibidores que se adsorben a la superficie metálica, su grado de absorción depende de los siguientes factores: naturaleza y carga de la superficie metálica, orientación del inhibidor, estructura química y tipo de electrolito agresivo (Maayta y Al-

Rawashdeh, 2004; Noor, 2009). Estos inhibidores limitan las reacciones de óxido/reducción mediante el bloqueo de los sitios activos sobre la superficie metálica (Khaled, 2010).

Dependiendo del tipo de reacción los IC se pueden clasificar en: inhibidores catódicos, inhibidores anódicos e inhibidores de tipo mixtos. También surge una clasificación de los inhibidores de corrosión que considera la naturaleza química de los mismos, resultado de esta clasificación son los inhibidores inorgánicos y orgánicos.

Inhibidores inorgánicos

Algunos compuestos inorgánicos que actúan como IC en diferentes materiales metálicos son principalmente agentes oxidantes, que desplazan el potencial en dirección noble donde la capa pasiva es estable. También forman sus propias películas sobre la superficie pasiva, o mejoran la resistencia intrínseca de las películas pasivas, ejemplo de estos compuestos son los cromatos o nitratos, que actúan como inhibidores anódicos en donde los átomos metálicos están rodeados por una película de estos compuestos, mejorando de esa manera la resistencia a la corrosión (El-Etre, 2003; Rosero *et al.*, 2010).

Inhibidores orgánicos

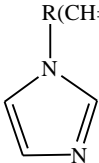
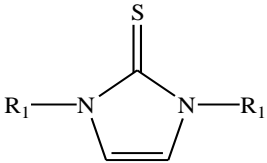
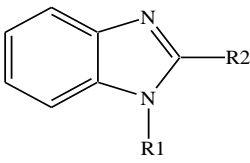
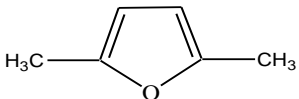
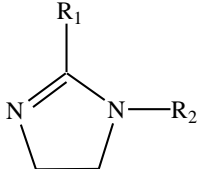
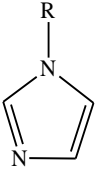
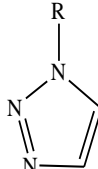
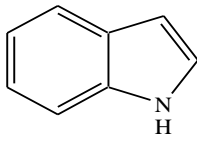
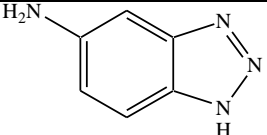
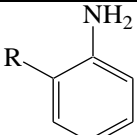
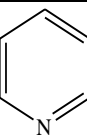
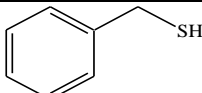
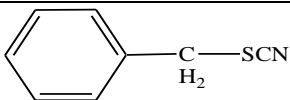
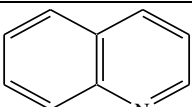
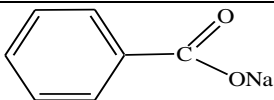
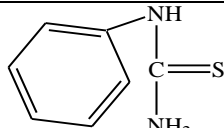
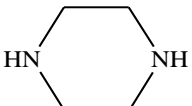
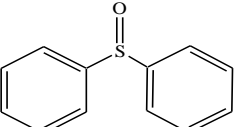
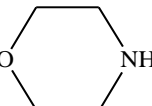
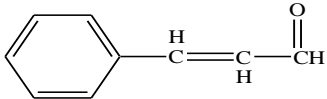
La efectividad de los inhibidores orgánicos depende de su velocidad de absorción y de su capacidad de cobertura sobre superficie metálica. Una característica importante de estos compuestos la tiene su estructura molecular, puesto que poseen dos partes estructurales, una hidrofílica (cabeza) y otra hidrofóbica (cola). Por consiguiente, la parte hidrofóbica en medio acuoso desempeña un papel primordial en la formación de agregados miscelares (Maayta y Al-Rawashdeh, 2004). La gran mayoría de estos compuestos para medios ácidos son compuestos con estructuras pequeñas, las cuales contienen heteroátomos, (tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, etc.), enlaces múltiples y anillos aromáticos en sus moléculas, a través de las cuales se adsorben en la superficie metálica (Baojiao *et al.*, 2008; Hongwei *et al.*, 2011; Kalpana *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2009; Maayta y Al-Rawashdeh, 2004; Pinto *et al.*, 2008).

El efecto de inhibición de estos compuestos orgánicos, ha sido explicado mediante el mecanismo de adsorción química sobre la superficie del metal. Pero además, las atracciones electrostáticas que también pueden presentarse, son atribuidas a la carga existente entre los grupos

hidrofílicos y los centros activos sobre la superficie del metal, lo que también origina una adsorción física (Sayed *et al.*, 2002; Abdel-Gaber *et al.*, 2010). Otros trabajos reportan, que la mayoría de los inhibidores orgánicos desarrollan un efecto de desplazamiento de las moléculas de agua de la superficie metálica, de esta manera, estas moléculas se adsorben y forman una barrera fílmica compacta (Solmaz *et al.*, 2008).

La Tabla A.1 muestra diversas estructuras químicas de inhibidores de corrosión orgánicos. Familias de compuestos orgánicos, tales como: ácidos grasos, piridinas, imidazoles y azoles han mostrado excelentes propiedades inhibitoras en medios ácidos (Bhargava *et al.*, 2010; El-Sherbini *et al.*, 2003; Geraint *et al.*, 2010; Guzman *et al.*, 2011; Hosseini y Azimi, 2009; Popova *et al.*, 2007; Rodriguez *et al.*, 2006; Solmaz *et al.*, 2008). Sin embargo, pese a la alta eficiencia de muchos compuestos evaluados como IC, su uso ha sido limitado debido a regulaciones ambientales.

Tabla A.1. Estructura esquemática típica de inhibidores de corrosión orgánicos

			
Poli-N-venilimidazolina	Imidazol-tiones	Benzimidazoles	2,5-Dimetilfurano
			
Imidazolinas	Imidazoles	Triazoles	Indol
			
Amino-benzotriazol	Orto-anilinas	Piridinas	Benzilmercaptanos
			
Benciltiocianato	Quinolinas	Benzoatos de sodio	Feniltiureas
			
Piperazina	Difenilsulfoxido	Morfolina	Cinamaldehido

Inhibidores derivados de imidazolina

Dentro de los IC más estudiados y que han mostrado ser altamente eficientes para el combate a la corrosión en la industria, están los inhibidores base imidazolina, que son bases nitrogenadas estables térmicamente. Las imidazolinas no neutralizadas son lipofílicas solubles en disolventes no polares o aceites minerales, pero solo dispersables en sistemas acuosos. Tienen la habilidad de

formar cationes fuertemente unidos sobre la superficie negativa de los metales, fibras, plásticos, cristales y minerales, del tal modo, que la superficie hidrofílica es convertida en hidrofóbica. Las sales de imidazolina son mucho más hidrofílicas que sus bases y funcionan como surfactantes ácidos estables con buen coeficiente de mojabilidad. Su efecto de inhibición ha sido explicado, mediante un mecanismo de adsorción física/química sobre la superficie del metal. Zhang *et al.* (2010) realizaron un estudio por métodos de modelación molecular de cinco IC 1-(2-aminoetil)-2-alkuil-imidazolina con diferente longitud de cadena alquímica, para acero al carbono contra la corrosión de CO₂. Este estudio concluye que los sitios reactivos de la molécula derivada de imidazolina se localizan en el anillo imidazol, de esta manera pueden formar enlaces coordinados con la superficie metálica (Figura A.1), además, la longitud de cadena alquímica tiene una pequeña influencia en la reactividad molecular de los IC, al incrementar la longitud se observa una disminución de la distancia entre cadenas alquílicas y un incremento del ángulo de adsorción, formando una monocapa más compacta y cercana a la superficie.

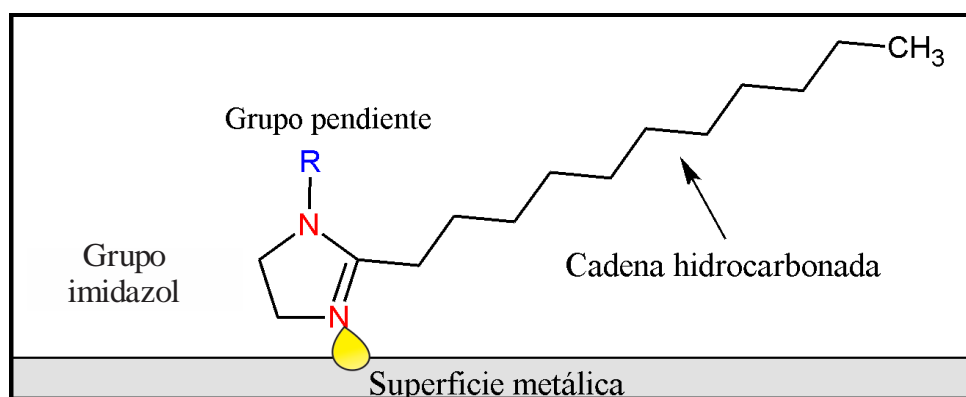


Figura A.1. Mecanismo general de inhibición a la corrosión por una molécula derivada de imidazol sobre una superficie metálica. Zhang *et al.* (2010).

Tunç *et al.* (2012) estudiaron la eficiencia de inhibición de dicianamida 1-etil-3-metilimidazol (EMID) contra la corrosión de acero al carbono en H₂SO₄ 1.0 M. En este estudio se establece que el EMID forma una película protectora sobre la superficie metálica que la protege de la corrosión durante 120 h de exposición en H₂SO₄. Resultados de EIS, mostraron que la estabilidad de la película del inhibidor, disminuye con la aplicación de altos sobrepotenciales anódicos. La adsorción de EMID en la superficie, se lleva a cabo principalmente por la parte aniónica del EMID, que se adsorbe sobre la superficie del acero cargada positivamente, las fuertes interacciones iónicas entre EMID y metal, permitieron la formación de una película inhibidora.

Otmacic *et al.* (2010) evaluaron la influencia del pH en la eficiencia de dos compuestos imidazol [4-metil-1-fenilimidazol (PMI) y 4-metil-1-(p-tolilo)imidazol (TMI)] para la protección a la corrosión de cobre en medio de HCl 0.5 M y NaCl 0.5 M. Observaron, que ambos compuestos presentan mayor EI en condiciones alcalinas que en soluciones acidas, presentando valores de EI de 20% en HCl 0.5 M a 92% en NaCl 0.5 M. La dependencia de ambos compuestos al pH, se debe a que los LI derivados de imidazol al ser bases débiles ($pK \approx 6$) se presentan como moléculas protonadas en solución ácida, mientras que en soluciones neutras, se presentan como moléculas neutras, por ello, la adsorción de moléculas neutras es mayor que en su forma protonada. En solución ácida ambos compuestos se adsorben físicamente a través del anillo imidazol protonado. En medio ácido estos inhibidores reducen la velocidad de los procesos catódicos, mientras que en solución alcalina, reducen la velocidad de procesos tanto catódicos como anódicos. Ambos inhibidores pueden interactuar con la superficie de cobre a través del átomo N-3 del anillo imidazol. Sin embargo, el TMI podría impedir parcialmente su adsorción por el anillo fenil debido a su efecto estérico del sustituyente toloilo. Así como las moléculas del inhibidor neutras, forman complejos con iones de Cu (I) produciendo una capa protectora sobre la superficie metálica que en el caso del TMI es delgada, mientras que con PMI forma una capa protectora tridimensional más gruesa.

ANEXO B

Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son compuestos que contienen dentro de su estructura molecular un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, y frecuentemente, poseen propiedades de compuestos anfifílicos o surfactantes. Estos compuestos se presentan en fase líquida a temperatura ambiente, tienen la ventaja de poder ser diseñados para reunir las propiedades necesarias de aplicaciones específicas. Con la elección adecuada del catión y del anión se consigue una aproximación a las propiedades principales buscadas. Variando la longitud y ramificación de grupos alquilo incorporados en el catión, se consiguen también modificaciones específicas.

Los cationes presentes en los LIs pueden ser de tipo heterocíclico o cíclico, pero en todos los casos tiene la particularidad de presentar un heteroátomo (oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre) con carga positiva, que en el caso de los derivados aromáticos se localiza en el anillo. El tipo de catión influye significativamente en las propiedades fisicoquímicas de los LIs. Los aniones pueden ser de tipo inorgánico u orgánico, los haluros son aniones particularmente presentes en diversos tipos de compuestos de LIs (Heints *et al.*, 2003).

Esta clase de compuestos es relativamente nueva, sin embargo, han atraído la atención científica por su aplicación en síntesis orgánica, catálisis, biocatálisis, separación líquido-líquido, extracción, disolución, síntesis de nanomateriales, reacciones de polimerización, reacciones electroquímicas, así como su uso para inhibir la corrosión metálica (Tabla B.1). Estos se debe a sus interesantes propiedades físicas y químicas, tales como:

Tabla B.1. Líquidos iónicos evaluados recientemente como inhibidores de corrosión a diferentes condiciones.

Material	Nombre	Estructura	Solución de evaluación	Referencia
Acero al carbono: UNI Fe360B	Heptacloroaluminato 1-butil-3-metilimidazolio		3.5% NaCl	Caporali <i>et al.</i> , 2008
Acero inoxidable	Bromuro 1-butil-3-metilimidazolio		1.0 M HCl	Ashassi y Es'haghi, 2009
Aleación de aluminio-hierro.	Bromuro Tetradecilpiridino		1.0 M HCl	Xianghong <i>et al.</i> , 2011
Aluminio puro	Bromuro Hexadecilpiridino		Diferentes concentraciones de HCl	Branzoi <i>et al.</i> , 2002
Aleación de aluminio: Al 2011, Al 7075 y Al 6061	X- 1-alkil-3-metilimidazolio (X: Tetrafluoroborato, (4-CH3C6H4SO3)- hexafluorofosfato		Soluciones al 1 y 5 % de tetrafluoroborato 1-etil,3-metilimidazolio en agua.	Bermúdez <i>et al.</i> , 2007
	Bis(trifluorometilsulfonil)imida 1-butil-3- metilpiridino			
Aluminio	Cloruro 1-alkil-3-metilimidazolio		1.0M HCl	QiBo y YiXin, 2010
Aleación de aluminio-cobre	Ioduro 1-metil-4[4'(-X)-esteril] piridino (X: -H, -Cl and -OH)		0.5 M HCl	Noor, 2009
Aleación de aluminio: AA 2024-T3,	Trifluorometanosulfonato 1-butil-1-metilpirolidio		0.05 M NaCl	Simões <i>et al.</i> , 2005

- *Nula o prácticamente nula presión de vapor.* Por ello se consideran disolventes amigables al ambiente, excepcionales sustitutos de los disolventes orgánicos comunes que en su mayoría son volátiles, tóxicos y se manejan en grandes volúmenes en procesos industriales.
- *No son inflamables.* Por lo cual son seguros para su manejo.

- *Tienen excelentes propiedades como catalizadores.* Las propiedades catalíticas de los LIs son excepcionales, se han utilizado en diferentes procesos y reacciones químicas como en la síntesis de compuestos orgánicos y polímeros, en procesos de extracción de metales, en desarrollo de membranas soportadas para la extracción de gases, entre otras múltiples aplicaciones (Bowers *et al.*, 2004; Heints *et al.*, 2003; Yao *et al.*, 2007).
- *Presentan una elevada conductividad iónica.* La estructura tanto del catión, como del anión, influyen considerablemente en la conductividad iónica de los LIs, pero en general es muy elevada.
- *Presentan un amplio rango de estabilidad térmica.* Para un mismo catión orgánico la estabilidad térmica puede variar en un intervalo más o menos amplio, pueden emplearse en procesos a temperaturas relativamente altas (200 - 400 °C).
- *Variabilidad en amplio intervalo de las propiedades de disolver compuestos orgánicos o de ser disuelto en disolventes orgánicos comunes.* La estructura tanto del catión, como del anión influye considerablemente en las propiedades disolventes de los LIs.
- *Fácilmente reciclables.* Los LIs pueden purificarse y reutilizarse durante varios ciclos, sin alteraciones significativas en sus propiedades o actividad
- *Presentan una amplia ventana de potencial electroquímico.* Presentan un sin número de aplicaciones en procesos electroquímicos, entre los que destacan su aplicación en baterías (Akitoshi *et al.*, 2011; Behzad *et al.*, 2009;) y celdas de combustible (Mingli *et al.*, 2010). Además son un medio ideal para la electro-reducción a temperatura cercana al ambiente de metales altamente electropositivos que no pueden ser electrodepositados en medio acuoso (Caporali *et al.*, 2008).

ANEXO C

Caracterización estructural de LIs

Los LIs se obtuvieron en la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla como parte de un proyecto externo, por lo que su síntesis y caracterización es ajena a este trabajo. Sin embargo, en la Tabla C.1 se muestra la estructura de los compuestos, así como la asignación de sus señales de desplazamiento químico y de adsorción, por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Protón (^1H) y de Carbono-13 (^{13}C) y Espectroscopia FT-IR, dichos espectros se muestran en las Figuras C.1- C.8. Los espectros ^1H NMR (300 MHz) y ^{13}C NMR (75.4 MHz) se obtuvieron con un equipo JEOL Eclipse-300, usando tetrametilsilano (TMS) como solvente a temperatura ambiente.

Tabla C.2. Caracterización de los LIs.

LI	Estructura	Nombre químico	RMN ¹ H δ (ppm); RMN ¹³ C δ (ppm); IR ν(cm ⁻¹)
PImC ₁₂		Poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-dodecilimidazolio)	<ul style="list-style-type: none"> • RMN ¹H (300 MHz, (DMSO-<i>d</i>₆) δ 0.89 (ancho, 3_nH), 1.26 (ancho, 18_nH), 1.72 (ancho, 2_nH), 1.86 (ancho, 2_nH), 2.95 (s, 1_nH), 4.09 (ancho, 2_nH), 7.32 (ancho, 2_nH) y 8.35 (ancho, 1_nH) ppm. • RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-<i>d</i>₆) δ 14.30, 22.91, 26.51, 26.60, 29.17, 29.60, 29.90, 32.16, 49.13, 51.60, 120.42, 123.51 y 134.50 ppm. • IR (500–4000 cm⁻¹, pastilla de KBr): ν (3166, 2928, 2858, 1554, 1470, 1164, 836, 738 y 557) cm⁻¹.
PImC ₈		Poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octilimidazolio)	<ul style="list-style-type: none"> • RMN ¹H (300 MHz, (DMSO-<i>d</i>₆) δ 0.89 (ancho, 3_nH), 1.30 (ancho, 10_nH), 1.70 (ancho, 2_nH), 2.25 (ancho, 2_nH), 3.24 (s, 1_nH), 3.94 (ancho, 2_nH), 7.09 (ancho, 1_nH), 7.65 (d ancho, 1_nH) y 8.63 (ancho, 1_nH) ppm. • RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-<i>d</i>₆) δ 13.58, 21.78, 25.70, 28.16, 28.41, 29.80, 30.96, 49.15, 52.80, 120.42, 123.51 y 134.50 ppm. • IR (500–4000 cm⁻¹, pastilla de KBr): ν (3168, 2931, 2859, 1554, 1469, 1164, 835, 736 y 557) cm⁻¹.
PImC ₄		Poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butylimidazolio)	<ul style="list-style-type: none"> • RMN ¹H (300 MHz, (DMSO-<i>d</i>₆) δ 0.96 (ancho, 3_nH), 1.36 (ancho, 2_nH), 1.70 (ancho, 2_nH), 2.26 (ancho, 2_nH), 3.28 (s, 1_nH), 3.97 (ancho, 2_nH), 7.09 (ancho, 1_nH), 7.68 (d ancho, 1_nH) y 8.66 (ancho, 1_nH) ppm. • RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-<i>d</i>₆) δ 12.88, 18.78, 25.60, 30.64, 49.08, 54.80, 120.40, 123.45 y 134.49 ppm. • IR (500–4000 cm⁻¹, pastilla de KBr): ν (3166, 2969, 2881, 1552, 1471, 1162, 836, 738 y 557) cm⁻¹.

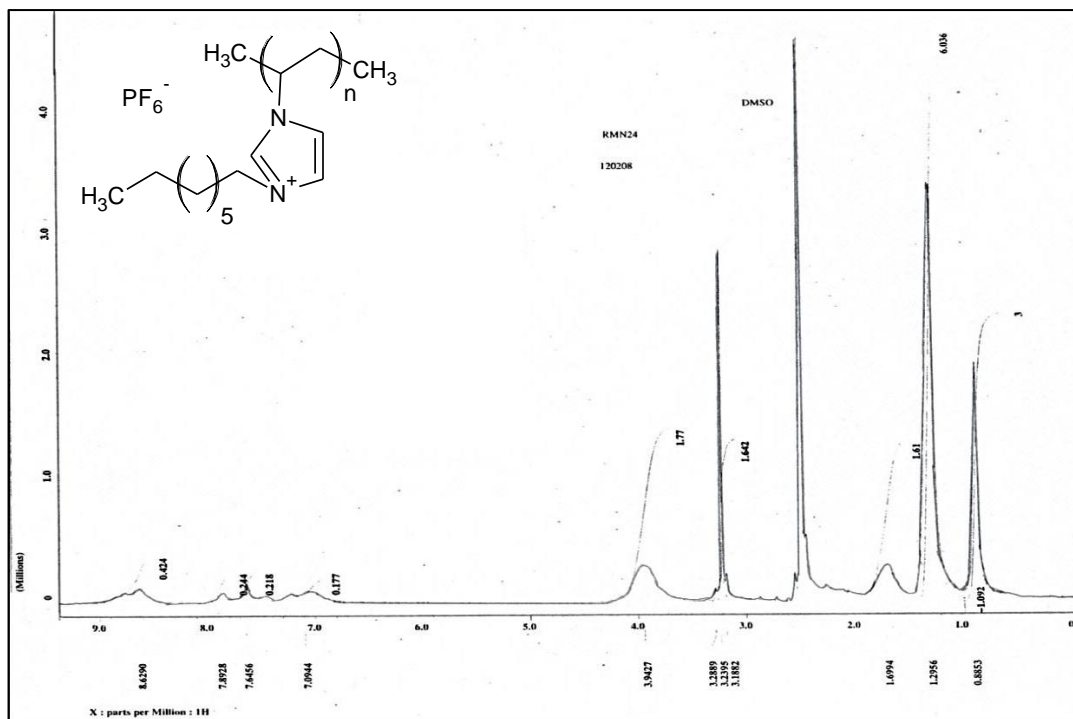


Figura C.3. Espectro de RMN ^1H de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octylimidazolio) (PImC₈).

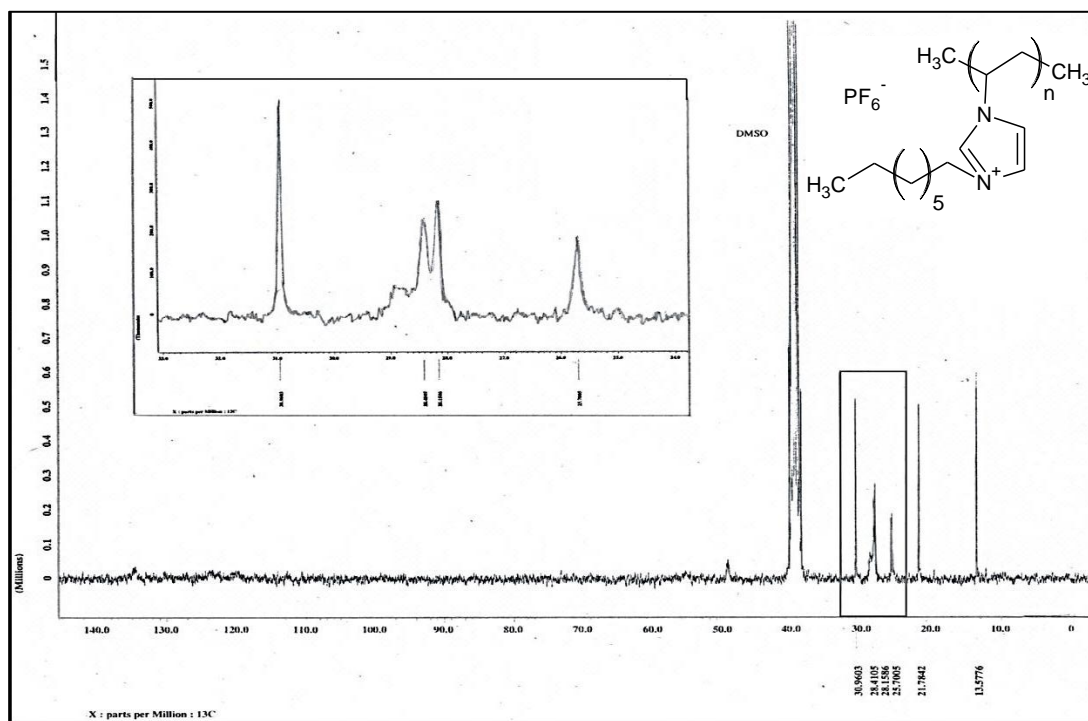


Figura C.4. Espectro de RMN ^{13}C de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octylimidazolio) (PImC₈).

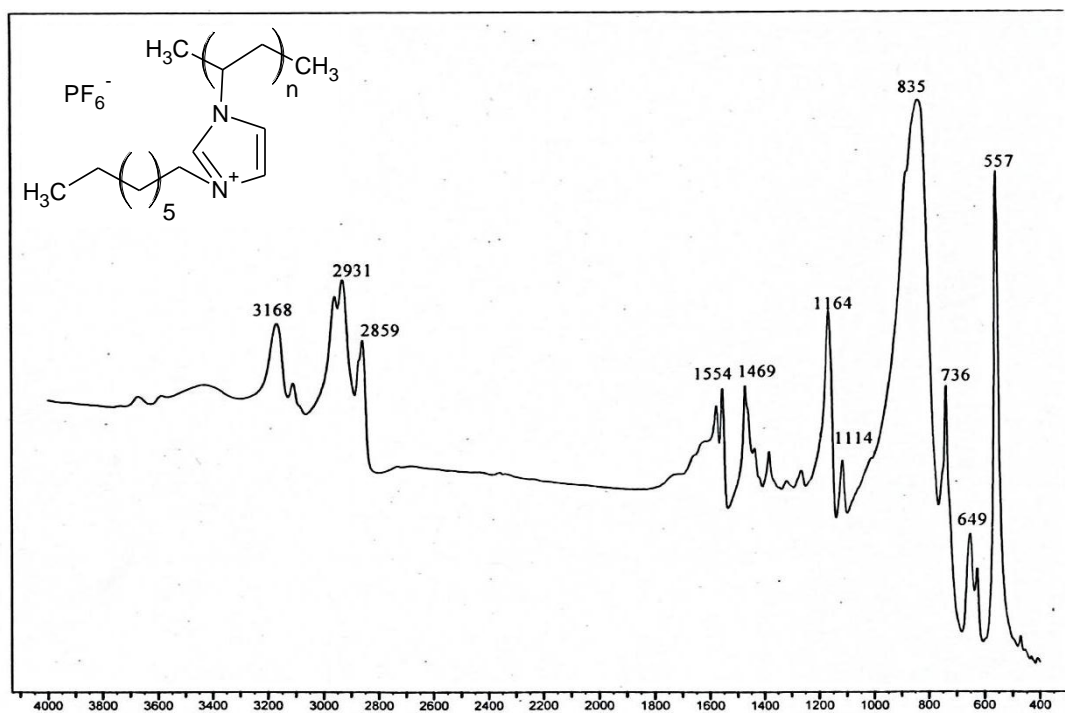


Figura C.5. Espectro de IR de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-octylimidazolio) (PImC₈).

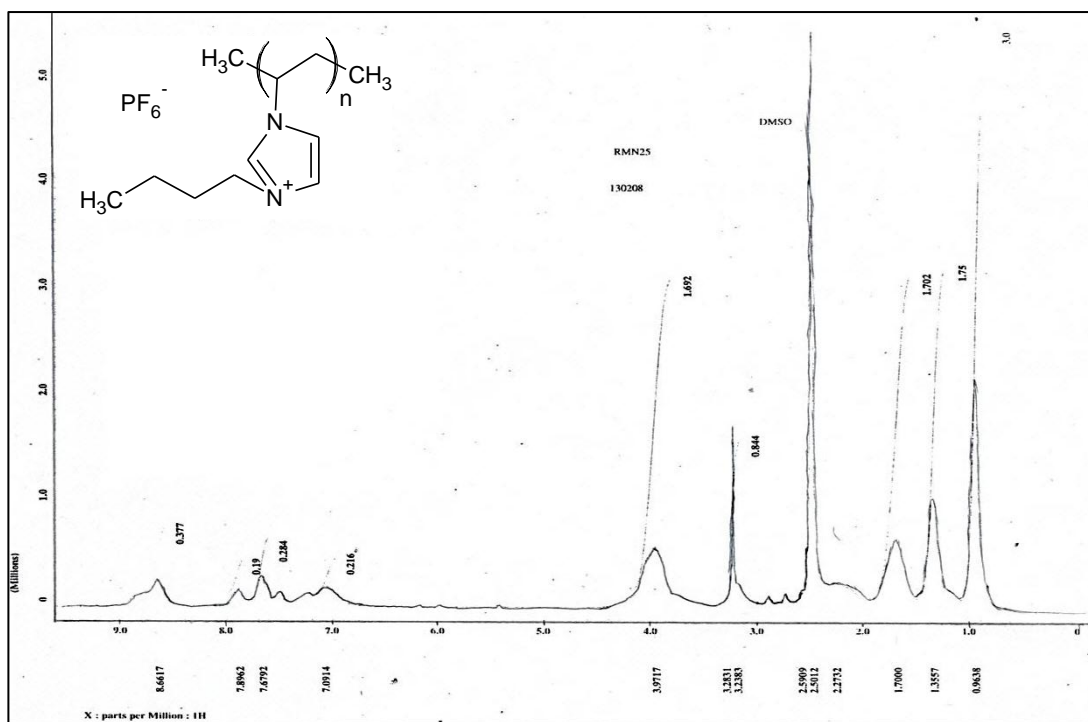


Figura C.6. Espectro de RMN ¹H de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butylimidazolio) (PImC₄).

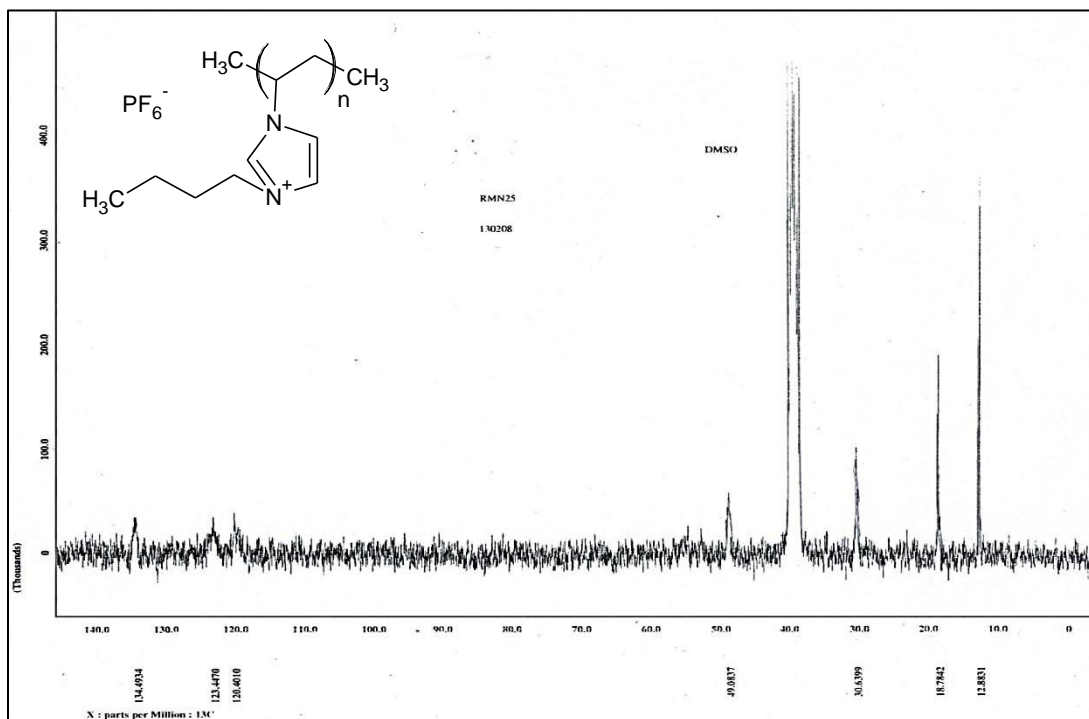


Figura C.7. Espectro de RMN ^{13}C de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butylimidazolio) (PImC_4).

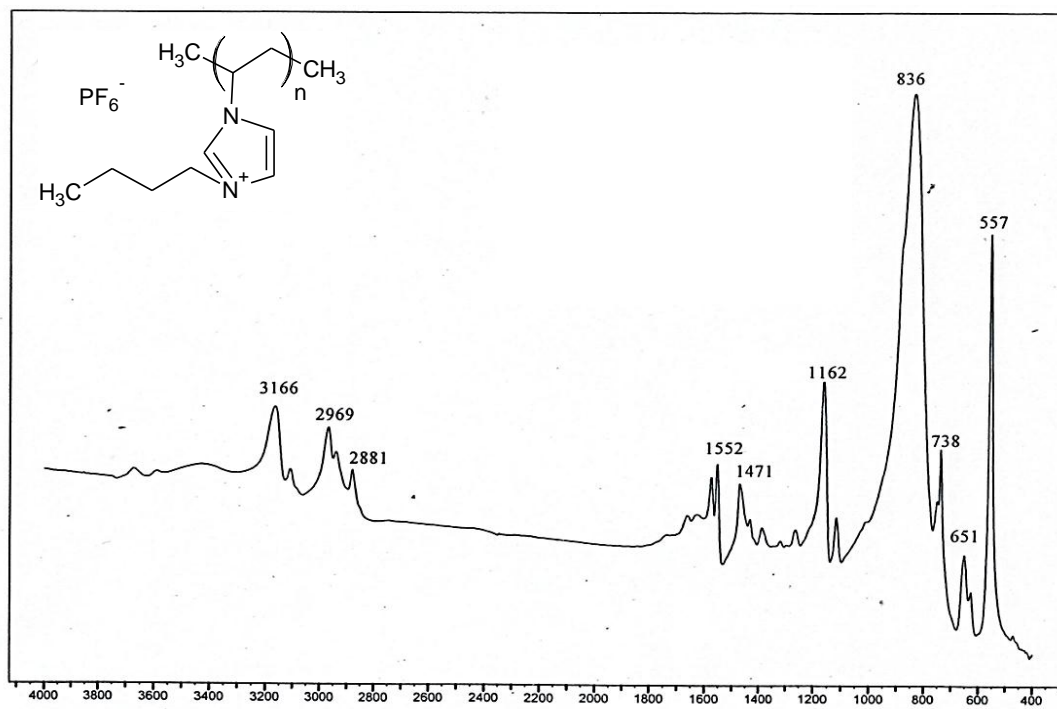


Figura C.8. Espectro de IR de poli(hexafluorofosfato de 1-vinil-3-butylimidazolio) (PImC_4).