



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 27 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "EFECTO DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN SOBRE EL DESEMPEÑO DEL ACERO AL CARBONO EN CONDICIONES ATMOSFÉRICAS CÍCLICAS SIMULADAS" que presenta la alumna **MARÍA ELENA ESCALANTE PÉREZ**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. MARYNA VLASOVA	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. JESÚS PORCAYO CALDERON (UNAM-ICF)	REPROBADO	
DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ (UNAM-ICF)	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**EFFECTO DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN
SOBRE EL DESEMPEÑO DEL ACERO AL CARBONO
EN CONDICIONES ATMOSFÉRICAS CÍCLICAS
SIMULADAS**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
CON OPCIÓN TERMINAL EN: TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

MARIA ELENA ESCALANTE PÉREZ

**DIRECTOR (ES): DR. JOSÉ GONZÁLO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ (INT.)
DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ (EXT.)**

**SINODALES: DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
DR. ISAÍ ROSALES CADENA
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN
DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
DRA. MARYNA VLASOVA
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA**

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO 2018

Resumen

En el presente trabajo se mantuvo como objetivo primordial aportar una solución a la problemática de la corrosión atmosférica. Específicamente al fenómeno que causa el deterioro del acero al carbono cuando se encuentra a la intemperie en zonas con mayor velocidad de corrosión reportada.

El resultado pretendido fue la obtención de inhibidores de la corrosión que puedan utilizarse en condiciones atmosféricas, pero que no resulten dañinos al ambiente y los seres humanos, ya que se piensa en su aplicación usando mano de obra. Para su evaluación se añade el uso de cámara de niebla, que permite la manipulación de los parámetros ambientales, integrándolos a un ciclo de evaluación

Para su realización, los primeros capítulos pretenden abordar la problemática mostrando el fenómeno y las alternativas de solución que se han presentado, así como algunas fallas encontradas en sistemas de protección y mejoras realizadas a algunos materiales que pueden representar una opción viable.

El capítulo 3 muestra el material y la metodología empleada para llevar a cabo el proyecto. En él se presenta la descripción del acero empleado, la configuración de evaluación, los electrolitos utilizados como medios de evaluación y los parámetros empleados con cada instrumento.

En el capítulo 4 y 5 se presentan los resultados con discusión y las conclusiones, respectivamente, obtenidos de las evaluaciones tanto electroquímicas como en cámara salina. A partir de estos se obtuvo que el mejor desempeño como inhibidor de la corrosión se tiene con los inhibidores tipo imidazolina de coco, seguidos del inhibidor tipo amida d esta misma fuente y luego los provenientes de palma.

Abstract

In this work, the main objective was to provide a solution to the atmospheric corrosion problem. Specifically to the phenomenon that causes the deterioration of carbon steel when it is exposed to the weather in areas with a higher reported corrosion rate.

The intended result was the obtainment of corrosion inhibitors that can be used in atmospheric conditions, but that are not harmful to the environment and human beings, since they are thought to be applied using labor. For its evaluation, the use of fog cameras is added, which allows the manipulation of environmental parameters, integrating them to an assessment cycle.

For its realization, the first chapters address the problem by showing the phenomenon and the solution alternatives that have been presented, as well as some faults found in protection systems and improvements made to some materials that may represent a viable option.

Chapter 3 shows the material and methodology used to carry out the project. It presents the description of the steel used, the evaluation configuration, the electrolytes used as evaluation means and the parameters used with each instrument.

Chapter 4 and 5 present the results with discussion and conclusions, respectively, obtained from the electrochemical and saline chamber evaluations. From these it was obtained that the best performance as a corrosion inhibitor is found with coconut imidazoline type inhibitors, followed by the amide type inhibitor from this same source and then those from palm.

Agradecimientos

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez, por su desempeño como asesor interno y dirección del proyecto, así como las clases impartidas para mi formación en ésta área el conocimiento.

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez, por su labor como asesor externo, su capacidad de dirección y conocimientos transmitidos durante la estancia con su equipo de investigación.

Al comité de investigadores que cada fin de semestre, durante cuatro años, se tomó el tiempo para revisar, criticar y aportar sus conocimientos para la buena conducción de este proyecto.

Al CIICAp por su gama de investigadores formadores que ayudan a que el conocimiento y los proyectos de investigación sean integradores. Además del apoyo constante que brinda a sus alumnos, como servicios de orientación en trámites y eventos de calidad.

Al ICF-UNAM que me recibió como un integrante más de esta comunidad de investigadores durante la estancia realizada.

Al CONACYT por el recurso económico brindado como manutención bajo el CVU 442090, para poder realizar una dedicación exclusiva a la realización del proyecto de doctorado.

Índice

1.1	Impacto económico de la corrosión	1
1.2	Naturaleza de los productos de corrosión	2
1.3	Recubrimientos contra la corrosión	7
1.4	Inhibidores de la corrosión	11
1.5	Planteamiento del problema.....	16
1.6	Justificación	18
1.7	Hipótesis.....	19
1.8	Objetivos	19
2.	Marco Teórico	21
2.1	Corrosión y sus clasificaciones	21
2.2	Corrosión atmosférica	22
2.3	Tipos de atmósfera	24
2.4	Mecanismos de corrosión	25
2.5	Predicción de la velocidad de corrosión	34
	Gravimétrico.....	34
	Corriente continua.....	36
	Impedancia electroquímica	37
2.6	Métodos de prevención y control de la corrosión.....	39
2.7	Tipos de inhibidores de la corrosión	45
	Mecanismos de acción	47
2.8	Control de la corrosión atmosférica	52
3.	Metodología Teórico/Experimental.....	55
3.1	Inhibidores de la corrosión	55
	i) Vehículos.....	55
	ii) Síntesis	56
3.2	Evaluaciones electroquímicas.....	57
	i) Arreglo electroquímico.....	57
	ii) Técnicas	59
3.3	Corrosión cíclica acelerada.....	60

i) <i>Materiales</i>	60
ii) <i>Métodos de evaluación</i>	61
3.4 Caracterización	63
4. Resultados y discusión	64
4.1 Determinación de las condiciones de evaluación	64
i) <i>Curvas de polarización</i>	64
ii) <i>OCP y LPR</i>	68
4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) de los vehículos 71	
4.3 Ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del vehículo-inhibidor	74
4.4 Corrosión cíclica acelerada	119
4.5 Caracterización por SEM	126
5. Conclusiones	132
Referencias	133

Lista de tablas

Tabla 1.1: Especies químicas encontradas en las capas de productos de corrosión [21].	3
Tabla 2.1: Clasificación por contaminación con cloruros [8].	24
Tabla 2.2: Clasificación de la agresividad atmosférica [8].....	25
Tabla 2.3: Aleaciones de mayor aplicabilidad en medios corrosivos y el ion al que es más susceptible para desarrollar corrosión [36].	40
Tabla 3.1: Material y cantidades empleadas para las formulaciones de inhibidores de la corrosión.	55
Tabla 3.2: Composición nominal para el acero al carbono AISI 1018 [7].....	58
Tabla 3.3: Esquema de los elementos a evaluar en la cámara de niebla, determinando la cantidad de probetas a evaluar con cada formulación.....	62
Tabla 4.1: Parámetros electroquímicos para 3 espesores de película de electrolito en medios corrosivos simulados.....	65

Lista de figuras

Figura 2.1: Esquema de las formas más comunes de corrosión [1].	22
Figura 2.2: Corrosión atmosférica del hierro en presencia de electrolito [7].	26
Figura 2.3: El espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica influye en la velocidad de corrosión [9] (izquierda). Mecanismo de formación de herrumbre según Stratmann [10] Ciclo de humectación-secado (derecha).	28
Figura 2.4 : Trazo convencional de curvas de polarización E_{corr} vs $\log i$.	36
Figura 2.5: Trazo convencional de resistencia a la polarización lineal.	37
Figura 2.6: Diagrama de impedancia en plano complejo (Nyquist) mostrando la influencia de difusión de Warburg.	39
Figura 2.7: Clasificación de recubrimientos para mitigar la corrosión con atención a su composición elemental.	41
Figura 2.8: Tipos de protección eléctrica contra la corrosión en metales.	42
Figura 2.9: Clasificación de los tipos de inhibidores de la corrosión en atención a su composición.	45
Figura 2.10: Curvas de Tafel para un sistema en: a) ausencia de inhibidor, b) presencia de inhibidor catódico, c) presencia de inhibidor anódico y d) presencia de inhibidor mixto [39].	46
Figura 2.11: Esquema de películas, a) bidimensionales y b) tridimensionales, que protegen el sustrato mediante mecanismos de inhibición en la interfase a inhibición en la interfase, respectivamente [49].	48
Figura 3.1: Metodología resumida de la síntesis de inhibidores con estructura tipo amida e imidazolina [1-4].	56
Figura 3.2: La imagen de la izquierda es una muestra del aceite empleado, la imagen central corresponde a la cera de Campeche y la imagen de la derecha muestra el aspecto físico de las formulaciones empleadas como vehículos.	57
Figura 3.3: Esquema de celda utilizada para evaluaciones electroquímicas, la zona de reacción en el electrodo de trabajo fue expuesta horizontalmente y paralela al seno de la solución. EA: electrodo auxiliar, ER: electrodo de referencia, ET: electrodo de trabajo, d: espesor de película de electrolito sobre la zona de reacción.	58
Figura 3.4: Preparación de la probeta para la evaluación electroquímica de las formulaciones. El espesor de la película fue controlado con el apoyo de un vernier digital.	60
Figura 4.1: Curvas de polarización potenciodinámica para el acero al carbono 1018 expuesto a electrolitos que simulan ambientes corrosivos (a) rural y (b) marino a tres diferentes profundidades.	64

Figura 4.2: Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) y de resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero 1018 en medios que simulan ambientes atmosféricos corrosivos en función del tiempo.....	68
Figura 4.3: Diagramas de Bode (módulo y ángulo de fase) a las 24 horas de evaluación para los vehículos propuestos en el medio marino (5% NaCl).	72
Figura 4.4: Diagramas de Bode (módulo y ángulo de fase) a las 24 horas de evaluación para los vehículos propuestos en el medio marino-industrial.	73
Figura 4.5: Diagramas de Nyquist que muestran el comportamiento del vehículo-amida extraído del aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.....	76
Figura 4.6: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.....	78
Figura 4.7: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	79
Figura 4.8: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.....	81
Figura 4.9: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de higuera expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	82
Figura 4.10: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de higuera expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.....	84
Figura 4.11: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina del aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.....	86
Figura 4.12: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.	88
Figura 4.13: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.....	89

Figura 4.14: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.	90
Figura 4.15: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de higuera expuesto al medio marino industrial: a) 100 ppm, b) 500 ppm, c) 1000 ppm y d) 5000 ppm.	92
Figura 4.16: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de higuera expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.	93
Figura 4.17: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de palma expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	94
Figura 4.18: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de palma expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.....	96
Figura 4.19: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de coco expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	99
Figura 4.20: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de coco expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.	100
Figura 4.21: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de higuera expuesta al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	101
Figura 4.22: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de higuera expuesto al medio marino: a) 100 ppm, b) 500 ppm, c) 1000 ppm y d) 5000 ppm.	102
Figura 4.23: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de palma expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	103
Figura 4.24: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de palma expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.....	105
Figura 4.25: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	106

Figura 4.26: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.....	108
Figura 4.27: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de higuera expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.	109
Figura 4.28: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de higuera expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.	111
Figura 4.29: Diagramas de Nyquist y Bode (módulo y ángulo de fase) donde se compara el metal desnudo con todas las formulaciones propuestas con sus respectivas concentraciones de inhibidor que mejor desempeño presentaron a lo largo de la evaluación: a, c y e pertenecen al medio marino y b, d y f pertenecen al medio marino-industrial. Todas las gráficas corresponden a las 24 horas de evaluación.....	116
Figura 4.30: Apariencia física de las probetas que se someten a evaluación en cámara de niebla, la primera probeta muestra el acabado Sa 2 ½, la segunda y tercera probeta representa las formulaciones usadas como inhibidores, donde la tercera probeta está recubierta con cera y la última probeta muestra el enmascarado para las probetas de inspección visual.....	120
Figura 4.31: Apariencia física de las probetas que fueron tomadas para pérdida de masa en la prueba de atmósfera marina.	120
Figura 4.32: Probetas sometidas a corrosión cíclica para inspección visual, los bordes fueron enmascarados para evitar efectos no deseados por el efecto geométrico.....	121
Figura 4.33: La gráfica en a) muestra las pérdidas de masa expresada en milímetros por año (mm/y), mientras que en b) se muestran las eficiencias de las formulaciones en términos de la velocidad de corrosión obtenidas por el método gravimétrico, ambos para la atmósfera marina.	122
Figura 4.34: En a) la gráfica muestra las velocidades de corrosión en función de la pérdida de masa de las probetas, y en b) muestra las eficiencias de inhibición de la corrosión, ambas para el medio marino-industrial.....	123
Figura 4.35: Reacción de hidrólisis de imidazolina a amida [40].	124
Figura 4.36: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino-industrial.....	126
Figura 4.37: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino-industrial. Las probetas fueron limpiadas de forma mecánica para evitar manipulación en la superficie.....	129

Figura 4.38: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino..... 130

Figura 4.39: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino-industrial 131

1 Antecedentes

La corrosión es una interacción entre un material, usualmente metálico, y su ambiente que resulta en la deterioración del material, y el ambiente [1].

1.1 Impacto económico de la corrosión

El combate contra la degradación de materiales metálicos debido a la corrosión atmosférica día a día reclama mayor atención, ya que existen multitud de construcciones y equipos metálicos expuestos a la atmósfera. Uno de los principales impactos de la corrosión se refleja en la economía, debido a la continua degradación de las infraestructuras metálicas que obliga a elevar los costos por mantenimiento correctivo y de protección a corto plazo, o por la reposición total de los materiales metálicos expuestos a las agresivas condiciones atmosféricas.

La corrosión provoca pérdidas económicas millonarias e incluso humanas, las pérdidas económicas por la corrosión de los metales son tan altas que alcanzan varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB), esto en naciones del primer mundo como Estados Unidos, India, Región Europea, China, Rusia, Japón, etc., fluctúan entre el 3 y 4% [2,3].

Aunque en nuestro país no hay cifras precisas, si se toman en cuenta las estimaciones internacionales y que el PIB de México en 2012 fue de 9 mil 530 billones de dólares (según datos del Fondo Monetario Internacional), se hablaría de una pérdida por corrosión de entre 285 y 381 billones de dólares en ese año [4]. Por tanto, la trascendencia económica que tiene la corrosión y la magnitud de las pérdidas que origina, son motivo suficiente para dedicar una profunda atención al estudio de los problemas que genera.

En México no se han realizado estudios completos que indiquen el impacto real de este fenómeno, específicamente respecto a la corrosión atmosférica, pero algunos grupos de investigación en universidades e instituciones públicas y privadas, entre otros, han realizado estudios que ayudan a

visualizar el panorama de impacto de este tipo de corrosión [5-11] y no es que no se dedique atención a esta área de estudio, sino que es un fenómeno dinámico en el sentido de su dependencia de factores externos y por tanto, cambiantes.

La atmósfera es un medio oxidante efectivo debido parcialmente a la presencia de radicales libres (como el radical hidroxilo OH^\cdot) y algunas especies oxidantes (como el ozono, O_3) [12], además de la presión de vapor de agua y oxígeno. Los materiales expuestos a la atmósfera interactúan con factores como la temperatura, la humedad y agentes contaminantes [13], mostrando a la corrosión atmosférica como un sistema donde existe la interacción entre un metal, sus productos de corrosión, una película de electrolito y la atmósfera; por lo que se define como un proceso de naturaleza electroquímica de tipo discontinuo, que tiene lugar cuando la superficie metálica se encuentra mojada o humectada ya sea por lluvia, condensación de humedad, niebla, etc.

A temperatura ambiente, y en una atmósfera perfectamente seca, este tipo de corrosión progresa a velocidad infinitesimal, de modo que puede ser ignorada a efectos prácticos; en cambio, adquiere especial importancia sobre superficies en las condiciones de humectación antes mencionadas [9,10,14,15].

1.2 Naturaleza de los productos de corrosión

La naturaleza de los óxidos presentes en la capa de productos de corrosión se ve afectada por el tiempo de exposición; este factor sólo altera las proporciones de los componentes o, a lo más, determina la aparición o desaparición de los compuestos intermedios o menores. La composición de la película de óxidos varía altamente como resultado de las condiciones de exposición, técnicas de identificación e interpretación de los datos [16].

En la tabla 1.1 se muestran los productos de corrosión que se encuentran con mayor frecuencia en las capas de productos de corrosión formadas sobre aceros de bajo carbono expuestos a la atmósfera.

A pesar de la existencia de un acuerdo general acerca de la presencia de lepidocrocita y goethita en la composición de los productos de corrosión [17], se ha señalado la prevalencia de oxihidróxido férrico amorfo y/o de ferroxihita (δ -FeOOH) [18].

Otros autores mencionan a la magnetita como constituyente de segundo orden, desarrollado a menudo en atmósferas marinas, esta fase se forma usualmente cerca del sustrato metálico, donde la baja disponibilidad de oxígeno favorece su desarrollo [19,20]. Su presencia se asocia normalmente con una baja eficiencia protectora de la capa de productos de corrosión presente.

Tabla 1.1: Especies químicas encontradas en las capas de productos de corrosión [21].

Nombre	Especie	Composición
Óxidos	Hematita	α -Fe ₂ O ₃
	Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ -4H ₂ O
Hidróxidos	Hidróxido ferroso	Fe(OH) ₂
	Hidróxido férrico	Fe(OH) ₃
	Goethita	α -FeOOH
	Akaganeita	β -FeOOH
	Lepidocrocita	γ -FeOOH
	Ferroxihita	δ -FeOOH
Otros	Cloruro ferroso	FeCl ₂
	Cloruro férrico	FeCl ₃
	Sulfato ferroso	FeSO ₄
	Sulfato férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃

La akaganeita es un componente típico de los óxidos que se desarrollan en atmósferas marinas. Keller [22] encontró que esta puede contener hasta 6% de Cl⁻ cuando se forma en una etapa temprana de la corrosión en soluciones

que contengan cloruros, mediante la hidrólisis de FeCl_3 o la oxidación de FeCl_2 en presencia de hierro, aunque Nomura y colaboradores [23] sugieren una ruta alterna de formación, donde los OH^- y Cl^- reaccionan simultáneamente con complejos de Fe^{3+} para producir lepidocrocita y akaganeita, respectivamente. En contacto con la superficie del acero, la akaganeita se transforma gradualmente a magnetita, lo cual puede ser el origen de las discrepancias en la importancia relativa de estos dos constituyentes [24].

Antunes y colaboradores [25], realizaron un estudio en diferentes atmósferas (un sitio húmedo localizado en una zona forestal tropical, un sitio industrial y un sitio urbano densamente poblado) y encontraron mediante difracción de rayos X la presencia de maghemita hidratada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), así como lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4) y akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$). La magnetita fue encontrada en todos los sitios estudiados y la hematita solo se observó en la atmósfera industrial.

Asami y Kikuchi [26] analizaron los productos de corrosión de un acero al carbono expuesto por 17 años en una atmósfera industrial costera, los estudios de difracción de rayos X revelaron $\alpha\text{-FeOOH}$ como principal constituyente, en conjunto con $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\beta\text{-FeOOH}$. El origen de la $\beta\text{-FeOOH}$ fue el Cl^- del cloruro de calcio, que se utiliza para derretir la nieve en temporada de invierno.

Dillman y colaboradores [27] estudiaron la composición de la película de óxidos que desarrollo una pieza antigua de hierro estando expuesta por cientos de años en una atmósfera de baja agresividad (rural o semi-industrial, no marina), el análisis lo realizaron usando micro-difracción de rayos X bajo radiación de sincrotrón (μDRX) y micro-espectroscopía Raman. La μDRX reveló que la goethita estuvo presente en mayor proporción (capa interna) que la lepidocrocita (capa externa), algo similar a lo que reporta

Kamimura y colaboradores [28]. La proporción de magnetita encontrada fue del 10% mientras que la akaganeita fue menos frecuente, aunque no se identificaron las fases amorfas. En contraste, la micro-espectroscopía Raman detectó trazas de maghemita poco cristalizada, ferrihidrita y goethita hidratada.

Oh y colaboradores [29] analizaron la capa de óxidos formada sobre el acero al carbono expuesto durante 16 años en una atmósfera industrial usando difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía Mössbauer. La difracción de rayos X identificó las fases cristalinas como goethita y lepidocrocita, la espectroscopía Raman confirmó la presencia de ambas e identificó maghemita y magnetita, mientras que la espectroscopía Mössbauer permitió una minuciosa caracterización detectando goethita (con diferentes tamaños de fase magnética y paramagnética), lepidocrocita y maghemita. También analizaron la capa de óxidos formados sobre un acero al carbono expuesto por 16 años a una atmósfera marina moderada usando difracción de rayos X, con lo que detectaron goethita, lepidocrocita, maghemita, magnetita, y probable akaganeita. Con la espectroscopía Raman se descartó la presencia de akaganeita y reveló la existencia de maghemita (<5%) y magnetita (<1%). Finalmente, usando espectroscopía Mössbauer desarrollaron una minuciosa identificación, revelando y cuantificando la presencia de goethita magnética y super-paramagnética (de distintos tamaños) y maghemita super-paramagnética.

El trabajo de Cook [30] con el acero al carbono expuesto por 16 años en atmósfera rural e industrial, mostró que el decrecimiento de la nanofase de goethita fue responsable del incremento en la porosidad y el tiempo de retención de humedad en la superficie del acero, conduciendo a la formación de maghemita en el ambiente menos aeróbico cercano a la superficie del acero.

Yamashita y colaboradores [31] reportaron la influencia de la salinidad en el aire de la atmósfera marina sobre la estructura de la capa de óxidos, esta apunta al incremento en el contenido de akaganeita y tamaño de partícula en el óxido ligado con el incremento en el nivel de sales en la atmósfera. Además, se encontró magnetita a pesar de que los niveles de salinidad atmosférica fueron bajos.

Asami y Kikuchi [32] analizaron la capa de óxidos formada sobre un acero al carbono expuesto durante 17 años a una atmósfera costera industrial, usando microscopía electrónica de transmisión y difracción electrónica para investigar la composición de sus óxidos, ellos encontraron que la concentración de magnetita no se correlaciona con la concentración de akaganeita y que el principal constituyente fue la goethita en ambas caras de la capa de productos de corrosión, junto con la akaganeita y lepidocrocita.

Con respecto a la relación entre la velocidad de corrosión y los productos de corrosión formados sobre aceros al carbono expuestos a la atmósfera, Morales y colaboradores [33] reporta un relativo incremento en el contenido de magnetita para altas velocidades de corrosión en exposiciones a largo plazo. A esto, Cook [30] señaló que las grandes partículas de goethita y maghemita magnética podrían ser la causa del incremento en la velocidad de corrosión para aceros al carbono expuestos en zonas marinas. Yamashita y colaboradores [34] mostraron la existencia de una relación casi lineal entre la disminución de la corrosión y el porcentaje en masa de la akaganeita.

A manera de resumen, es posible decir que la velocidad de corrosión del acero en cualquier ambiente depende de la composición de la capa de óxidos que se desarrolle, la cual puede contener α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, magnetita y óxidos amorfos, y especialmente en la relación α/γ , donde α es la fracción de masa de goethita o la suma de goethita y óxidos

amorfo, y γ es la suma de las fracciones de masa de lepidocrocita, akaganeita y magnetita [35,36].

1.3 Recubrimientos contra la corrosión

Este proceso ha sido continuo y cambiante de acuerdo con las necesidades de uso, un método que fue eficiente hace 3 décadas hoy ya no lo es tanto, ya sea por variaciones en el medio de exposición o cambios en normas y regulaciones ambientales.

En esta última década las investigaciones en corrosión atmosférica aún continúan desde mejoras en los materiales de exposición como los aceros patinables, hasta algunos materiales de recubrimiento denominados “recubrimientos funcionales inteligentes”.

Los aceites vegetales y sus derivados han encontrado aplicaciones en recubrimientos debido a sus características estructurales. Entre sus usos en recubrimientos y pinturas como aglutinantes, los aceites vegetales y extractos de plantas tanto comestibles como medicinales han sido usados como inhibidores de la corrosión, esta característica es atribuida a la presencia de constituyentes como alcaloides, flavonoides, taninos, celulosa y otros.

Este tipo de aceites han sido usados desde hace décadas para ser incorporados en pinturas y recubrimientos por sus propiedades antimicrobianas, características eléctricas y por el desempeño a la corrosión que pueden llegar a brindar, además que por su fluidez permiten un mejor manejo del recubrimiento para su aplicación, pudiendo exentar de solventes [37,38]. En esta industria su mayor auge se ha alcanzado usando los aceites como lubricantes y por la síntesis de una gama de polímeros, aceites oxipolimerizados, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, resinas acrílicas, resinas epoxi y poliesteramidas [39-42].

Algunos compuestos derivados de aceite de higuera se han utilizado como precursores de polímeros en la industria de recubrimientos anticorrosivos [43], la síntesis de compuestos alquídicos para esta industria [44,45] y la mejora y optimización de los procesos de obtención de materias primas como componentes para recubrimientos ha sido tema de investigación [46-48].

Décadas atrás, Hirohisa *et al.* [43] obtuvo un recubrimiento anticorrosivo formulado a partir de un componente poliisocianato y un componente polioliol, donde éste último fue una mezcla de un polioliol amida y un polioliol de aceite de higuera, obteniendo buenas características de adhesión y resistencia al agua, pensado para tanques de almacenamiento de crudo, estructuras de acero en diversas plantas, estructuras marinas y tubos de acero y hierro fundido. Aquí la mezcla de un polioliol de aceite de higuera con un polioliol-amida mejoró las propiedades de adherencia y contribuyeron a decrecer la permeabilidad a la humedad y al oxígeno. Algunas modificaciones en la concentración y adición de polioles han sido dirigidas a materiales específicos como metales y concretos [49], hierro fundido [50] y materiales metálicos y no metálicos en zonas geográficas con salinidad, así como en la industria automotriz [51,52].

De igual provecho ha sido el aceite de palma y sus derivados como poliamidas [53], polioles [54] copolímeros [55], compuestos alquídicos [56-59] y poliesteramidas [60]. Este ha sido utilizado tanto en fase de aceites secantes como no secantes para proveer de una película de recubrimiento. Sus derivados antes mencionados se han tomado como agentes polimerizantes, secantes, etc., de tal manera que brinden nuevas características a los recubrimientos y pinturas o que mejoren las cualidades ya existentes, como retención de brillo, resistencia a la humedad, abrasión y formación de ampollas.

Musa *et al.* [61] desarrollaron una bio-pintura pensada para combatir la corrosión en oleoductos. La bio-pintura consta de 4 componentes los cuales son el solvente, aglutinante, aditivos y pigmento, donde el metil-éster de aceite de palma fue usado como solvente. De acuerdo con las mediciones de velocidad de corrosión (ASTM G5-94 (2011)), esta bio-pintura presenta buen desempeño al ser evaluado sobre un acero al carbono usando 1 M HCl como electrolito, permitiendo usar menores cantidades de aglutinante, aditivos y antiespumante.

Rashid *et al.* [62] trabajaron una mezcla de polianilina con aceite de palma para que fuera usada como recubrimiento para un acero al carbono. Se realizaron evaluaciones de carácter electroquímico usando una solución 3% NaCl. A partir de los resultados de polarización potenciodinámica, potencial a circuito abierto e impedancia electroquímica concluyeron que el recubrimiento presenta buen comportamiento frente a la corrosión, ya que el acero al carbono presenta tendencias de incremento de potencial hacia valores más positivos, acompañado del decrecimiento en la densidad de corriente de corrosión. La resistencia a la transferencia de carga mostró un aumento de 10 veces su valor sin recubrimiento.

A partir del aceite de coco igualmente se han aprovechado algunos componentes de este aceite [63] así como productos obtenidos mediante procesos como poliesteramidas [64], y resinas [65-68], así como bio-polímeros para la industria alimentaria [69].

Ahmad *et al.* [64] trabajaron en el área de polímeros conductores para la obtención de efectivos recubrimientos protectores contra la corrosión, esto para reemplazar los recubrimientos convencionales en los que se utilizan metales pesados como aditivos, y que hoy en día son considerados nocivos para la salud.

Con el objetivo de utilizar polímeros a partir de fuentes sostenibles para el desarrollo de materiales de recubrimientos conductores anticorrosivos, se preparó un recubrimiento usando polianilina obtenida de aceite de coco y mezclada con poli(esteramida-uretano) en relaciones de 2, 4 y 8% peso-peso de polianilina en poli(esteramida-uretano). Se analizaron sus propiedades fisicoquímicas, térmicas, morfológicas, de conductividad y como anticorrosivo. A partir de ésta última se obtuvo que el recubrimiento obtenido a partir de la mezcla 8% polianilina-poli(esteramida-uretano) mostró mejor desempeño que los demás recubrimientos; éstos fueron evaluados en soluciones 5% HCl, 5% NaCl y 5% NaOH, encontrando que se tiene mejor protección contra la corrosión en medios ácidos y medios alcalinos hasta 360 y 192 horas respectivamente.

Marsi *et al.* [70] sintetizaron una eco-resina partiendo de aceite de coco, esto con la visión de proveer super-hidrofobicidad a un recubrimiento. La super-hidrofobicidad en un recubrimiento provee de auto-limpieza y repelencia al agua, característica que previene la descamación y además extiende la vida útil del recubrimiento. La propuesta de una eco-resina ofreció un producto obtenido a partir de una fuente natural con ventajas de ser sostenible, amigable con el ambiente y de buen costo. En la síntesis y formulación del recubrimiento se manejaron diferentes porcentajes de aceite de coco (20, 40, 60 y 80(% en peso)), y posterior a la síntesis se realizaron evaluaciones de desempeño. De acuerdo con la prueba de adhesión (ASTM D3359-03) se observó un buen comportamiento para la formulación con 80 % de aceite de coco, y con la prueba de goteo de agua para formulaciones con porcentajes mayores a 60, se obtiene un ángulo de contacto de 169.22° , que es mayor al límite para establecer hidrofobicidad (150°).

1.4 Inhibidores de la corrosión

El desarrollo y aplicación de inhibidores de la corrosión se ha enfocado en sustancias de bajo costo y amigables con el ambiente [71], aquí los extractos de plantas aparecen como efectivos inhibidores de la corrosión debido a su bajo costo, alta biodegradabilidad, alta disponibilidad y naturaleza no tóxica [72,73] ya que muchos de los inhibidores tradicionales son compuestos sintéticos, los cuales son caros y conducen fácilmente a serios problemas ambientales [74-76].

Algunos compuestos orgánicos han sido usados como inhibidores de la corrosión, mayoritariamente los que contienen múltiples enlaces y heteroátomos que pueden interactuar con la superficie del metal, algunos de los más conocidos son los benzaldehídos [77], furanos [78], triazoles [79-80], piridinas [81], imidazolinas [82,83], amidas y algunos derivados [84,85]; éstos han presentado buen desempeño para mitigar la corrosión mayormente en medios ácidos donde los ambientes son confinados o aislados como la corrosión de los aceros en concreto, en ductos, medios que implican la inmersión total de los materiales, etc.

Este tipo de inhibidores de la corrosión funcionan básicamente en la interfase metal-solución, formando una película que estando adherida a la superficie metálica bloquea de manera física el paso de agentes corrosivos, así como especies agresivas del medio hacia la superficie metálica. Por lo general estas especies químicas contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, y su eficiencia como inhibidores de la corrosión está muy ligada a éstos, además de la presencia de compuestos heterocíclicos y electrones π [86,87].

Olivares *et al.* [88] usaron decilamidas derivadas de α -aminoácidos como inhibidores de la corrosión en acero al carbono 1018. El medio de evaluación fue solución acuosa de 1.0 M HCl, realizando pruebas a 25, 35, 45 y 60 °C. A partir de estudios de gravimetría y técnicas electroquímicas se encontraron eficiencias alrededor de 90% con concentraciones de 100 ppm, teniendo que

la eficiencia disminuye con el incremento de temperatura. Mediante el análisis de parámetros termodinámicos, mecanismo de adsorción y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), se encontró que las moléculas orgánicas se adsorben en la superficie del acero y desplazan las moléculas de agua formando una película. Además, que las especies de N, C y O son las que interactúan con el acero para formar una película protectora. En trabajos posteriores evaluaron el efecto de una estructura tipo imidazolina en iguales condiciones de experimentación, encontrando similares eficiencias de inhibición, ahora funcionando como inhibidor tipo mixto mediante el bloque de sitios activos [89].

Algunas de estas entidades químicas arriba mencionadas han sido modificadas a partir de otros compuestos químicos, siendo de interés para este proyecto las estructuras modificadas a partir de aceites naturales (ácidos grasos). Seung-Hyun *et al.* [90] evaluaron inhibidores de la corrosión con estructuras tipo imidazolina, éstos fueron sintetizados a partir de biodiesel de palma, soya y ricino (higuerilla). Se usaron técnicas electroquímicas para la determinación de velocidad de corrosión y porcentaje de eficiencia, el material usado como electrodo de trabajo fue un acero al carbono y el medio de evaluación una solución 1 M HCl. Se manejaron concentraciones de inhibidor de 20-500 ppm y se obtuvieron eficiencias mayores (96%) a partir de 100ppm, aunque hay casos donde la longitud de la cadena y los dobles enlaces, influyen para obtener eficiencias por arriba del 95%. Se sugiere que el mecanismo de inhibición se dio por la adsorción de las moléculas sobre la superficie metálica, retardando los procesos corrosivos. La eficiencia de inhibición fue relacionada con el grado de insaturación y la longitud de la cadena alquílica, además de la concentración del inhibidor. Los electrones- π de los dobles enlaces interactúan con los orbitales-d de los átomos de la superficie metálica, y los electrones no compartidos del nitrógeno, así como el nitrógeno protonado favorecen la

adsorción de las estructuras orgánicas sobre el metal, resultando en una barrera relativamente estable contra la corrosión.

Rivera-Grau *et al.* [91,92] evaluaron una imidazolina modificada a partir de aceite de coco como inhibidor de la corrosión del acero al carbono 1018 en salmueras 3% NaCl con CO₂ y H₂S respectivamente, usando una concentración de 25 ppm a 50 °C. De las evaluaciones electroquímicas realizadas se obtuvo que la imidazolina modificada presenta mejor desempeño en el medio con H₂S, ya que en el sistema con CO₂ sus eficiencias de inhibición de la corrosión no van más allá del 85%. En sistemas donde se tiene presente el CO₂ y H₂S [93] esta misma imidazolina, en iguales condiciones de evaluación, presenta eficiencias de inhibición mayores al 95%, por lo que en atención a este parámetro ha sido posible considerar esta imidazolina en la preparación de inhibidores “verdes” de la corrosión.

López *et al.* [94] evaluaron una amida modificada con aceite de palma para ser usada como inhibidor de la corrosión interna en gasoductos. Las pruebas fueron realizadas para el acero al carbono SAE 1018 en una emulsión 90:10 3% NaCl-diésel saturada continuamente con burbujeo de CO₂, suministrando concentraciones de 5, 10, 25, 50 y 100 ppm, con temperatura controlada de 50 °C durante las 24 horas de prueba. A partir de los resultados obtenidos de SmartCET (*sistema basado en la combinación de medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR), ruido electroquímico (EN) y análisis de distorsión armónica (HDA)*) se tiene que, para todas las concentraciones de inhibidor manejadas, se alcanza una eficiencia mayor de 90% a partir de las 2 horas de haber sido inyectado. De los cálculos de velocidad de corrosión y eficiencias de inhibición a partir de LPR y HDA, a 10 ppm se obtiene mejor estabilidad y mayor eficiencia del inhibidor, cercana al 99%. Este inhibidor ya aplicado en un sistema real disminuyó de 20 a 2 mpy en un lapso de 2 meses, y siguió actuando hasta disminuir a casi 1 mpy pasados 6 meses de

inyección, por lo que fue factible desarrollar este inhibidor de corrosión en forma masiva para atacar esta problemática.

González *et al.* [95] evaluaron una hidroxietil-imidazolina (modificada con aceite de palma) como inhibidor de la corrosión para el Cu en solución 3.5% NaCl a temperatura ambiente, tomando concentraciones de, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm. La evaluación se realizó apoyándose de curvas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados mostraron que la imidazolina modificada actúa como buen inhibidor para el Cu y su eficiencia incrementa con el aumento en la concentración del inhibidor y exposición en el tiempo. La imidazolina modificada contiene compuestos con heteroátomos dentro de su estructura molecular los cuales actúan como sitios para ser químicamente adsorbidos sobre la superficie de Cu y formar productos de corrosión protectores, su mecanismo de inhibición es precisamente debido a la adsorción de la imidazolina sobre la superficie del Cu siguiendo una isoterma de adsorción tipo Langmuir.

Esta imidazolina también fue evaluada para el Cu expuesto a un medio 1.0 M H₂SO₄ usando iguales concentraciones de inhibidor [96]. De las evaluaciones electroquímicas realizadas se obtuvo que la imidazolina modificada es un buen inhibidor de la corrosión para el Cu en este ambiente ácido, y que la mayor eficiencia de inhibición se alcanzó cuando el inhibidor fue agregado a una concentración de 10 ppm, pero decrece a medida que se aumenta la concentración. A partir de curvas de polarización se tiene que la imidazolina modificada actúa como inhibidor tipo mixto, ya que modifica reacciones en ambas ramas de la curva, aunque con mayor énfasis en la rama catódica. De los datos de impedancia se observa el incremento en la resistencia a la transferencia de carga, acompañado del decrecimiento a la capacitancia de la doble capa, esto atribuido a la adsorción de la imidazolina sobre el Cu que va permitiendo el desarrollo de productos de corrosión protectores.

Godavarti *et al.* [97] evaluaron una imidazolina sintetizada a partir de aceite de higuerilla en un medio acuoso saturado con CO₂ a 50 °C, las concentraciones fueron de 5-100 ppm en pruebas de 24 horas. A partir de técnicas electroquímicas y simulación molecular fue posible plantear un mecanismo de desempeño, además de informar una eficiencia de inhibición mayor al 99%.

En ambientes de corrosión atmosférica se han utilizado diversos inhibidores de la corrosión. En 2006 Da-quan *et al.* [98] reportaron el desarrollo de un inhibidor volátil de la corrosión a partir de BPMU (bis-piperidiniummethyl-urea) como inhibidor temporal para un acero al carbono. Este inhibidor actúa mediante la formación de una película compleja entre las moléculas de BMPU y átomos de Fe, dando una eficiencia de inhibición cercana al 94%. A pesar de una eficiencia muy buena, cabe mencionar que los inhibidores fase vapor son muy útiles y eficientes, pero para sistemas de atmósferas cerradas y de exposición temporal, por lo que se usan para transporte y almacenamiento de piezas metálicas, no para servicio cotidiano.

Bustamante [99] analizó el uso del aloe vera en polvo como pigmento y aditivo anticorrosivo en sistemas de fondo alquídicos y epóxicos industriales como una alternativa para la inhibición de la corrosión en sistemas de intemperismo, y reporto un desempeño competitivo con respecto a recubrimientos comerciales en cuanto al tiempo de deterioro.

En 2009 Saricimen [100] evaluó el desempeño de tres inhibidores, dos de tipo orgánico (benzoato de sodio y nitrito de dicitclohexilamina) y uno inorgánico (ortofosfato sódico di-hidrogenado) en acero al carbono expuesto en ciclos continuos de mojado/secado y de inmersión continua en agua destilada. Obteniendo que el inhibidor inorgánico presenta mejor eficiencia de inhibición en condiciones cíclicas pero que en condiciones de inmersión

continúa se desempeñan mejor los inhibidores orgánicos. La diferencia en los desempeños es atribuida a la resistencia a deaeración diferencial durante los ciclos de mojado/secado.

Hollner *et al.* [101] en 2010 evaluaron el comportamiento a la corrosión de aceros de bajo carbono bajo condiciones atmosféricas con inhibidores basados en ácidos carboxílicos extraídos a partir de aceites de girasol, canola y palma. Estos inhibidores mostraron comportamientos de tipo anódico, y su eficiencia de inhibición está estrechamente ligada a la longitud de su cadena de carbonos.

Este tipo de exposición intermitente a electrolitos utilizó Qian *et al.* [102] en 2013 cuando estudiaron el efecto de inhibición del ácido tánico en un acero al carbono expuesto en agua de mar. Este inhibidor mostró una eficiencia cercana al 86%, teniendo que actúa como inhibidor de tipo catódico mediante la formación de una película estable e insoluble de tanato férrico en la superficie del material.

Con base en los antecedentes presentados y la revisión bibliográfica realizada hasta el momento, es posible comentar que no se han encontrado resultados públicos de estudios similares al que se pretende en este proyecto, en cuanto al tipo de material, condiciones de exposición y mecanismo de protección al material.

1.5 Planteamiento del problema

La naturaleza agresiva de algunos ambientes de servicio a menudo propicia la excesiva corrosión de superficies metálicas expuestas, lo cual es causa de preocupación. Gran parte de los aceros usados para infraestructura exterior, herramientas y/o maquinaria de trabajo, no son aceros corten o inoxidable sino aceros que han sido diseñados para mejorar otras características como punto de ebullición, dureza, soldabilidad, etc. Las mejoras contra la corrosión

van desde tratamientos superficiales hasta aleaciones específicas, lo cual resulta en costos adicionales, haciendo que a menudo se recurra al empleo de aceros de menores costos, entre ellos los aceros al carbono.

En la industria de la construcción de maquinaria agrícola e industrial, el acero representa casi la mitad de su costo en materiales de fabricación; tan solo para un tractor es del 30% y para una cosechadora llega al 44% [103]. En este tipo de maquinaria la mayoría de las partes de acero van protegidas con recubrimientos tipo esmalte. Este tipo de recubrimientos son muy resistentes a varias condiciones de servicio, sin embargo, la problemática aparece cuando debe darse mantenimiento sin mano de obra especializada, pese a que en el mercado se pueden encontrar pinturas de buena calidad, su desempeño varía con la preparación tanto del esmalte y superficie metálica como de la aplicación física, y en ambientes atmosféricos con altos contenidos de cloruro, este proceso se hace más urgente y recurrente.

En México la legislación ambiental para la reducción de compuestos orgánicos volátiles en el uso de pinturas (NOM-123-semarnat-1998) [104] solo marca valores extremos permitidos, pero se sabe que la exposición continua y excesiva a los COV implican daños a la salud como afección al sistema respiratorio, cáncer, actividad mutagénica y malformaciones a embriones (afecciones teratogénicas).

La inhibición de la corrosión de los aceros al carbono es un importante tópico tanto industrial como académico, debido a sus diversas aplicaciones como marinas, procesos químicos, producción y refinamiento de petróleo, construcción y procesamiento de equipos, maquinaria agrícola, etc. Sin embargo solo en algunos casos se ha realizado investigación para la inhibición de la corrosión de estos aceros, y la mayoría de ellos están dirigidos a ambientes confinados o aislados, como puede ser la corrosión de los aceros al carbono en concreto, en ductos o medios agresivos que implican la inmersión total de los materiales [105-112], quedando una

asignatura pendiente como lo es el uso de inhibidores en ambientes abiertos, en particular para la corrosión atmosférica, concerniente a la degradación de los materiales empleados en la fabricación de maquinaria agrícola.

1.6 Justificación

El desarrollo de inhibidores de la corrosión ha puesto atención en el uso de sustancias de bajo costo y amigables con el ambiente obtenidas de fuentes naturales [113-115], teniendo en cuenta que algunos investigadores han usado estas mismas fuentes para obtener productos y derivados que pueden ser utilizados en el ámbito de los recubrimientos para el mismo fin [51,65,66,68,74].

Los compuestos orgánicos con estructuras tipo amida e imidazolina han sido empleados como inhibidores de la corrosión mayormente en medios ácidos, teniendo que debido a su adsorción en la superficie metálica puede afectar las reacciones de corrosión mediante dos rutas: el efecto de bloqueo geométrico debida a la adsorción de las especies inhibidoras en la superficie del metal y el efecto electrocatalítico del inhibidor o sus productos de reacción [116].

En el estudio de la corrosión atmosférica, los ensayos más usados son los de exposición natural, y pese a su gran validez y precisión, tienen el inconveniente de ser de larga duración [117], puesto que este tipo de corrosión es un proceso relativamente lento, proporcionando velocidades promedio correspondientes al periodo de ensayo, pero sin indicación de la evolución del fenómeno [118].

Mediante el empleo de una cámara de niebla salina y de técnicas electroquímicas (EIS y RPL) y gravimétricas (WL) se realizará un trabajo de investigación que aborde la problemática de la corrosión del acero al carbono en atmósferas abiertas enfocados a la inhibición de su proceso de corrosión mediante el uso de inhibidores amigables con el medio ambiente.

1.7 Hipótesis

En este trabajo de investigación se pretende utilizar inhibidores de corrosión amigables con el medio ambiente (sintetizados a partir de aceites obtenidos de plantas como la higuera, coco y palma). Su aplicación a los materiales se realizará usando diversos vehículos, como aceites lubricantes y/o grasas, con la finalidad de que se prolongue su tiempo de permanencia y su periodo de degradación en la superficie, ya que se ha determinado que la eficiencia de una película inhibidora depende en gran parte de la concentración y el tiempo de contacto con la superficie del metal [119]. Además, comparándolo con otros métodos de inhibición de la corrosión, se pretende que éste, sea de menor complejidad y mayor acceso económico. Con la exposición de muestras de acero al carbono a ciclos de mojado/secado se pretende simular ciclos de exposición en ambientes marino-rural; esto con la ayuda de una cámara de niebla salina, la cual permite la modificación de la solución que se utiliza para generar el medio ambiente corrosivo. Los estudios se realizarán con la implementación de técnicas gravimétricas como la pérdida de peso para obtener velocidad de corrosión, técnicas electroquímicas para determinar el comportamiento de la muestra con los inhibidores en el ambiente que se encuentren, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X para el análisis de superficies.

1.8 Objetivos

General:

Determinar los mecanismos y procesos de inhibición de la corrosión de aceros al carbono, de uso en la construcción de maquinaria agrícola, mediante el empleo de inhibidores de la corrosión amigables con el medio ambiente.

Particulares:

- Determinar la compatibilidad y eficiencia de inhibición de los inhibidores en distintos vehículos de dispersión.
- Mediante el empleo de técnicas electroquímicas y gravimétricas, evaluar el efecto de la concentración del inhibidor sobre la eficiencia de protección de materiales de uso en la fabricación de maquinaria agrícola, en ambientes simulados de humectación continua y ambientes de secado/mojado.
- Determinar los mecanismos de daño físico y de inhibición de la corrosión mediante caracterización microscópica.

2 Marco Teórico

En este capítulo se aborda el fenómeno de corrosión y sus formas de manifestación, de forma exclusiva la corrosión atmosférica, por su impacto e importancia en este tema de investigación.

Los recursos utilizados desde hace tiempos para contrarrestar los efectos de la corrosión han venido cambiando y en el mejor de los casos se han obtenido resultados favorables. La aplicación de metodologías cada vez más encaminadas hacia el beneficio del medio ambiente y salud humana, han hecho que se preste atención a las tecnologías *verdes* y productos *amigables con el ambiente*.

2.1 Corrosión y sus clasificaciones

La corrosión en metales es un proceso de interacción química o electroquímica entre el material metálico y su entorno, casi siempre causando el deterioro del metal [1,2].

Las diferentes formas de corrosión pueden ser divididas en las siguientes 8 categorías basadas en la apariencia del daño o el mecanismo de ataque (Fig. 2.1):

- General o uniforme
- Galvánica
- Picadura
- Hendiduras, incluyendo bajo depósitos, filiforme y bajo acumulación de suciedad
- Erosión, incluyendo cavitación y fricción
- Intergranular, incluyendo sensitización y exfoliación
- Selectiva
- Bajo tensión, incluyendo estrés, fatiga y daño por hidrógeno

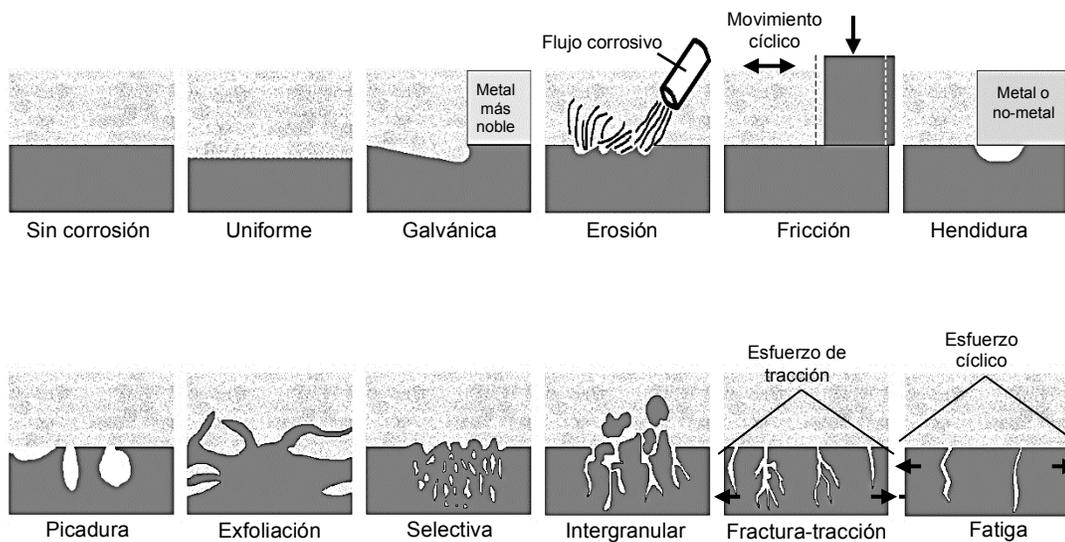


Figura 2.1: Esquema de las formas más comunes de corrosión [1].

2.2 Corrosión atmosférica

La corrosión atmosférica es una de las formas de corrosión general más antiguamente reconocidas, y la atmósfera es el ambiente al cual los metales están expuestos con mayor frecuencia. Se diferencia de las otras formas de corrosión por ser la exposición de un metal a diferentes atmósferas, aunque no implique inmersión total en un electrolito. Esta forma de corrosión depende factores climáticos y químicos como la temperatura, la humedad relativa, el tiempo de humectación, el pH del electrolito y la presencia de contaminantes como cloruros, NH_3 , SO_2 , NO_2 y niebla ácida [2-6].

Una vez iniciada, la corrosión atmosférica es un complicado proceso electroquímico que toma lugar en celdas de corrosión que consisten en una base metálica, productos metálicos de corrosión, superficie de electrolito y la atmósfera.

Como principal factor de la corrosión atmosférica, el tiempo de humectación repercute tanto en el mecanismo como en la velocidad de corrosión de los metales en la atmósfera. A partir de este factor se han propuesto cuatro tipos

de mecanismos de corrosión atmosférica, dependiendo del espesor de la película de agua sobre la superficie del metal.

1. **Oxidación seca:** que ocurre en la ausencia de una película de agua sobre la superficie del metal. Este es un típico mecanismo químico, semejante a cuando la oxidación de los metales ocurre por gas oxígeno.
2. **Corrosión húmeda:** ocurre en presencia de una película de agua sobre la superficie metálica que, al ojo desnudo, resulta imposible de observar (humedad relativa $HR < 100\%$).
3. **Corrosión mojada:** ocurre en presencia una película de agua sobre la superficie del metal, la cual es observable ($HR = 100\%$). Este tipo de corrosión sucede en presencia de lluvias, aerosoles artificiales y condensación por vapor de agua.
4. **Corrosión en interiores:** ocurre dentro de estructuras y equipos cerrados/aislados de la atmósfera; cuando el vapor de agua contiene gases corrosivos y sales que se condensan sobre las superficies dentro de las estructuras metálicas, las cuales tardan en secar.

La presencia de agua condensada saturada con oxígeno disuelto sobre la superficie metálica es responsable del mecanismo electroquímico de la corrosión. El agua es un electrolito débil, pero en presencia de sales y gases ácidos de la atmósfera, el agua después de la condensación sobre la superficie metálica se convierte en un electrolito fuerte [2]. Debido a que no siempre se tiene presente un electrolito sobre la superficie del metal, la corrosión atmosférica se considera un proceso discontinuo, ya que toma lugar estrictamente en presencia de agua.

2.3 Tipos de atmósfera

Debido a que la velocidad de este proceso de corrosión es afectada por las condiciones locales, las atmósferas en las que los metales puedan estar expuestos se clasifican en rural, urbana, industrial, marina y de almacenamiento (*indoor*) [5-7]. Las demás clasificaciones resultan de la ausencia de líneas físicas que puedan dividir las zonas geográficas, así como la combinación de sus componentes ambientales locales.

En las áreas rurales se consideran aquellas zonas con poca o ligera actividad de operaciones industriales, aquí se da la corrosión atmosférica más leve. En las atmósferas industriales, todos los tipos de contaminación por sulfuro en la forma de dióxido de azufre o sulfuro de hidrógeno son de importancia, así como los que se producen a partir del quemado de desechos químicos y combustibles. En los ambientes marinos, el metal es sujeto al ataque por cloruros que resultan de la deposición de cristales formados por la evaporación del aerosol que ha sido acarreado por los vientos desde el mar. La cantidad de cloruros depositados es directamente proporcional a la distancia desde la costa.

En la tabla 2.1 se presenta la clasificación ISO de la contaminación por aerosoles marinos (salinity, S) representada por los niveles de NaCl, y en la tabla 2.2 se muestra la clasificación de la corrosividad de una atmósfera determinada en función de la pérdida de masa.

Tabla 2.1: Clasificación por contaminación con cloruros [8].

Categoría	Velocidad de depósito de Cl⁻ (mg/m²·día)
S₀	S ≥ 3
S₁	3 > S ≤ 60
S₂	60 > S ≤ 300
S₃	300 > S ≤ 1500

Tabla 2.2: Clasificación de la agresividad atmosférica [8].

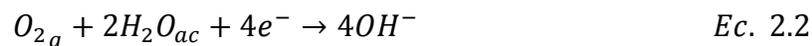
Categoría	Acero	Zinc ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{año}$)	Cobre	Aluminio ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{año}$)	Corrosividad
C ₁	≥ 1.3	≥ 0.1	≥ 0.1	Desp.	Muy baja
C ₂	$> 1.3 \leq 25$	$> 0.1 \leq 0.7$	$> 0.1 \leq 0.6$	≤ 0.6	Baja
C ₃	$> 25 \leq 50$	$> 0.7 \leq 2.1$	$> 0.6 \leq 1.3$	$> 0.6 \leq 2$	Media
C ₄	$> 50 \leq 80$	$> 2.1 \leq 4.2$	$> 1.3 \leq 2.8$	$> 2 \leq 5$	Alta
C ₅	$> 80 \leq 200$	$> 4.2 \leq 8.4$	$> 2.8 \leq 5.6$	$> 5 \leq 10$	Muy alta

2.4 Mecanismos de corrosión

Las leyes de la corrosión electroquímica son aplicables a la corrosión atmosférica, solo que existen algunas características específicas. La corrosión electroquímica implica la existencia de un ánodo, de un cátodo y de un medio electrolítico para constituir una pila. En corrosión atmosférica, la reacción electroquímica comienza desde que se tiene la formación de una película delgada de electrolito conductor sobre la superficie del metal, por lo que, partiendo de la presencia de humedad, en el ánodo se desarrolla la disolución-oxidación del metal:



Y para medios neutros o alcalinos, los electrones liberados por la reacción anódica son consumidos en el cátodo por la reducción del oxígeno para formar iones OH⁻:



La difusión de oxígeno a través de la película de electrolito suele ser un factor que controla la corrosión, la velocidad de este proceso incrementa cuando se disminuye el espesor de la película de electrolito sobre el metal.

La reducción de oxígeno provoca un incremento local del pH en el cátodo y promueve la precipitación de los productos de corrosión a cierta distancia del ánodo.

La conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo, situados en la superficie del metal, está garantizada por la alta conductividad eléctrica del metal, que permite el paso de los electrones; mientras que el medio electrolítico asegura el transporte de iones por difusión y cierra el circuito de la pila.

Los iones Fe^{2+} reaccionan con los iones OH^- para formar hidróxido de hierro (II) ligeramente soluble (Fig. 2.2):

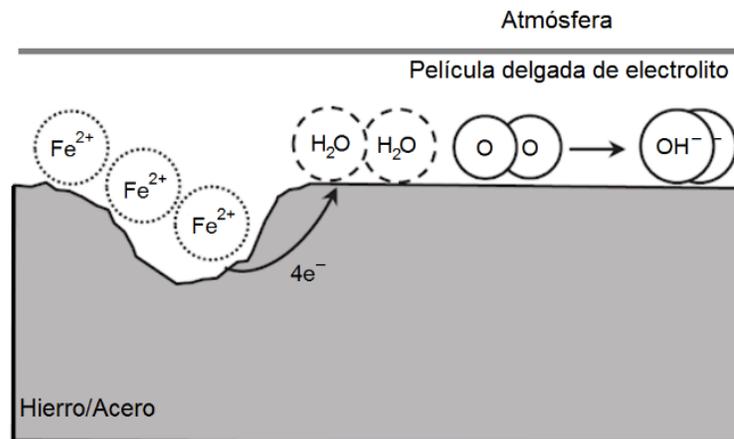
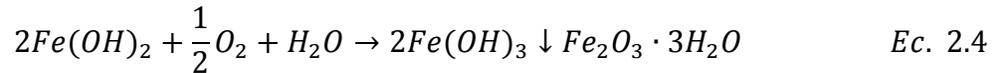


Figura 2.2: Corrosión atmosférica del hierro en presencia de electrolito [7].

En presencia de sales disueltas como el NaCl, los aniones Cl^- del electrolito compensan la carga positiva del Fe^{2+} , produciendo $FeCl_2$ en el ánodo, y los cationes Na^+ compensan las cargas negativas del OH^- , generando NaOH en el cátodo. En el electrolito, el $Fe(OH)_2$ también se forma por la reacción entre el $FeCl_2$ y NaOH, debido a que los iones OH^- tienen mayor movilidad que otros aniones y son más reactivos con los iones Fe^{2+} .

En presencia de oxígeno para consumirse en el cátodo:



Tan pronto como se formen los productos férricos de corrosión, otros procesos catódicos toman lugar:



Los procesos que ocurren en la fase inicial de la corrosión pueden señalarse de forma general bajo el siguiente esquema: cuando el $Fe(OH)_2(s)$ se forma por corrosión, el pH llega hasta 9.31, y el gel espeso de $Fe(OH)_2(s)$ formado durante la etapa inicial se oxida a magnetita y ferrita.

Con el decremento en la velocidad de corrosión, la oxidación por aire se lleva a cabo con los iones hierro (II) disueltos a partir de $Fe(OH)_2(s)$ para formar $Fe(OH)_3(s)$ muy rápidamente en este pH. El nuevo hidróxido, $Fe(OH)_3(s)$, es un gel, y el agua con el oxígeno penetran y se incorporan a la fase gel fácilmente. Los productos de reacción del ánodo y el cátodo (Fe^{2+} y OH^-) también pueden moverse fácilmente en la fase gel y subsecuentemente son oxidados a $Fe(OH)_3(s)$ por el oxígeno disuelto, incluso por debajo de los hidróxidos ya formados. En consecuencia, la corrosión transcurriría consecutivamente a través de la fase gel con la intermediación de los electrolitos coexistentes a un pH de 9.31.

La capa de hidróxidos continúa creciendo, pero no es estable, debido a que las partículas hidróxido no son agregados resistentes. En ocasiones estas capas de hidróxidos pueden ser arrastradas por la exposición a los elementos o pueden formarse nuevamente a lo largo del paso del flujo de agua, como se observa en las manchas amarillentas no uniformes en la herrumbre de estructuras de acero en construcciones recientes.

Como el proceso electroquímico de la corrosión atmosférica depende del tiempo de presencia de electrolito sobre la superficie metálica, es de importancia mencionar la existencia de estados alternados, puesto que en

condiciones de campo éstas pueden deberse a la presencia de vientos, altas temperaturas o lluvias (Fig. 2.3).

En la zona de desarrollo de óxidos el pH puede pasar de básico (9.31) a ácido (1.41) dependiendo de las especies que se desarrollen y su solubilidad. La capa más densa de óxidos puede corresponder a la formación de oxihidróxidos que puede llegar a precipitar como sólidos, y la capa menos densa a la etapa de disolución de los iones Fe.

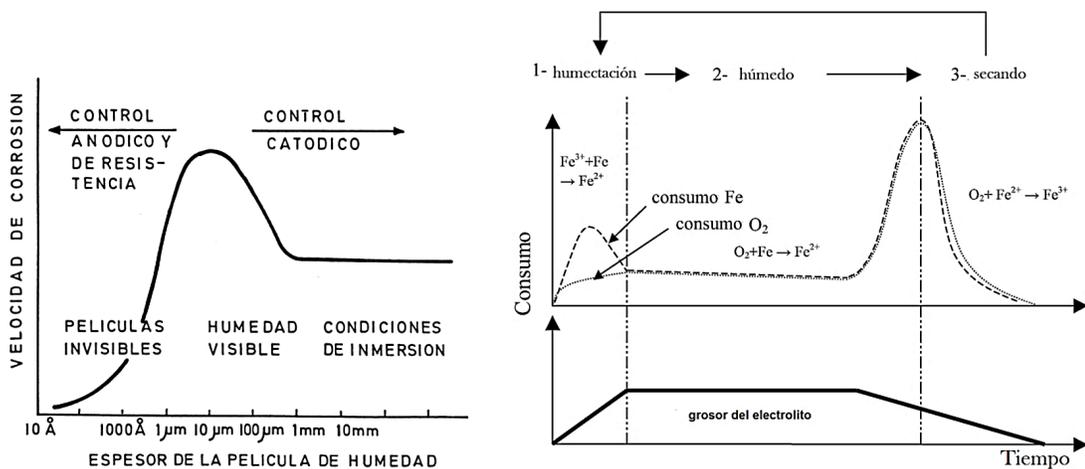


Figura 2.3: El espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica influye en la velocidad de corrosión [9] (izquierda). Mecanismo de formación de herrumbre según Stratmann [10] Ciclo de humectación-secado (derecha).

Los ciclos alternados de humedad afectan la estructura y propiedades de los óxidos, como en el caso de la deshidratación por envejecimiento progresivo más rápido en periodos de secado que en periodos de humedad. Con la repetición de los ciclos el peso de la capa de óxidos incrementa, y el óxido puede separarse en forma de escamas de la interface sustrato-óxido en la etapa de corrosión ácida.

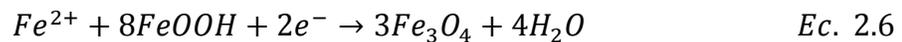
Los principales modelos desarrollados para corrosión atmosférica de aceros son:

- *la teoría electroquímica de Evans* [11-14]
- *la transformación de fases presentada por Misawa* [15]
- *el ciclo de regeneración del ácido por Schikorr's* [12]
- *la versión refinada por Stratmann* [16-18]

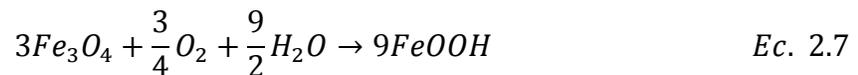
Siendo las ecuaciones principales que describen las reacciones que ocurren en la celda de corrosión las ya mencionadas arriba.

Modelo de Evans

Evans postuló que, en periodos de alto contenido de agua en presencia de óxidos con estructura porosa, la disolución anódica del hierro (Ec. 2.1) es balanceada por la reducción catódica del óxido de Fe (III) (Ec. 2.4) en la capa de óxidos:



después de un secado parcial de la estructura porosa, la magnetita se re-oxida por el oxígeno que ahora tiene libre acceso a través de los poros debido a la difusión de gases:



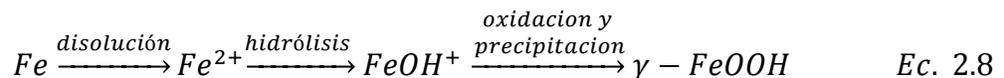
Después de la humectación, el ciclo de reducción del FeOOH y la oxidación del Fe₃O₄ pueden reiniciarse. Este mecanismo se basa en lepidocrocita (γ -FeOOH), la cual se supone que es la única fase reactiva en la capa de corrosión. Sin embargo, Nishimura y colaboradores [19] estudiaron aceros recubiertos con óxidos que contenían β -FeOOH Akaganeita, y electroquímicamente mostraron que la β -FeOOH también se reduce fácilmente y puede promover la corrosión en ambientes con cloruros.

Modelo Misawa

El consenso en la década de los 70's fue que los principales productos de corrosión formados en aceros dulces y de baja aleación en corrosión atmosférica eran α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ y materia amorfa. La β -FeOOH es muy común encontrarla en capas de óxidos sobre aceros expuestos en atmósferas marinas. Sin embargo, el mecanismo de formación de α -FeOOH, γ -FeOOH y materia amorfa en óxidos atmosféricos no era completamente comprendido. En particular, la composición de la materia amorfa sigue siendo indeterminada.

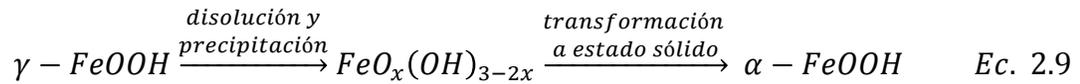
Misawa y colaboradores [20] caracterizó a la materia amorfa como oxihidróxido férrico amorfo FeO_x(OH)_{3-2x} mediante DRX y EIR, formulando el siguiente mecanismo de oxidación atmosférica:

- a) El óxido comienza con la formación de γ -FeOOH en una solución neutra o ligeramente ácida. En la primera etapa de corrosión la oxidación aérea de los iones ferrosos permite la precipitación de γ -FeOOH. La ausencia de humedad acelera la precipitación y cristalización de γ -FeOOH por secado.



- b) El contenido de γ -FeOOH es mayor en el interior de la capa de óxido que en la parte exterior, que contiene grandes cantidades de oxihidróxido férrico amorfo y α -FeOOH. Esto sugiere que la γ -FeOOH se forma sobre la superficie del acero y se transforma a oxihidróxido férrico amorfo y α -FeOOH desde la parte externa hasta el óxido atmosférico. En presencia de impurezas como SO₂ se obtienen valores ácidos de pH≈4. Dicha película de agua con bajo pH disuelve la γ -FeOOH, resultando en la

precipitación de oxihidróxido férrico amorfo con el secado. El oxihidróxido férrico amorfo se transforma a α -FeOOH por desprotonación usando iones hidroxilo provistos por la lluvia.

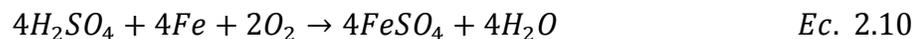


Los ciclos de humectación y secado aceleran estos procesos de oxidación, especialmente la precipitación y la transformación con la desprotonación y la deshidratación.

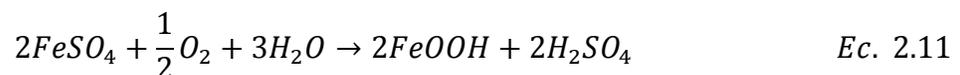
Misawa señala que el principal constituyente del óxido formado en atmósferas rurales (no contaminadas) es γ -FeOOH, mientras que en atmósferas que contienen SO₂ se ha detectado gran cantidad de α -FeOOH. Algunos estudios más actuales apoyan esta conclusión [21] aunque con tiempos de humectación diferentes.

Modelo Schikorr

Schikorr [22] propuso una teoría de corrosión atmosférica del acero basada en el “ciclo de regeneración de ácido”. El ácido sulfúrico, formado por la oxidación del SO₂ absorbido en la capa de óxidos, ataca el acero de acuerdo con la siguiente reacción global:



El ácido sulfúrico se vuelve a formar por hidrólisis oxidativa:



Aunque la teoría de Schikorr no explica los detalles del mecanismo del proceso de corrosión, se muestra la hidrólisis oxidativa que es muy importante en el proceso de corrosión atmosférica [23]. Sin embargo, se debe mencionar que de acuerdo con Evans y Taylor [12] la hidrólisis

oxidativa del FeSO_4 es muy lento y solo debe afectar a la corrosión durante la etapa inicial en atmósferas industriales.

Modelo Stratmann

Stratmann y colaboradores [24], en un estudio electroquímico de transición de fases en películas de óxido, experimentalmente mostraron que la oxidación del Fe_3O_4 al $\gamma\text{-FeOOH}$, como lo propone Evans no era posible. Por tanto, propuso dividir el mecanismo de corrosión atmosférica del hierro puro en tres etapas:

Etapa 1: Humectación de la superficie seca

Retomando la propuesta de Evans, una celda de corrosión comienza donde la disolución del hierro es balanceada por la reducción catódica del Fe (III) en la capa de óxidos. Durante esta etapa la reacción de reducción catódica del O_2 es muy lento comparada con la reacción de disolución anódica del hierro. La velocidad de disolución del metal es alta, pero la cantidad de hierro disuelto está limitado por la cantidad de FeOOH reducible en la capa de óxidos [16].

Etapa 2: Superficie húmeda

Una vez que el FeOOH reducible se ha agotado, solo queda la reacción de reducción de O_2 como reacción catódica, y la velocidad de disolución del metal se determina por la densidad de corriente límite de la reacción de reducción de O_2 en la superficie de los poros.



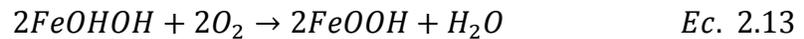
La velocidad de corrosión es bastante lenta durante la etapa de superficie húmeda, ya que la velocidad de difusión del oxígeno es menor en el electrolito que en la fase gaseosa.

Stratmann y Müller [17] demostraron por primera vez que el oxígeno se reduce dentro de la capa de óxido y no en la interfase metal/electrolito. Esto implica que la estructura electrónica de los óxidos influirá fuertemente en la reducción de oxígeno y por lo tanto en la velocidad de corrosión.

Etapa 3: secado de la superficie

Durante la etapa de secado, la velocidad de difusión limitada por la reacción de reducción de O₂ es extremadamente rápida debido al adelgazamiento de la película de electrolito en la superficie interna de la capa de óxidos. Por consiguiente, la velocidad de corrosión es muy alta, la reducción de O₂ vuelve a ser la reacción catódica primordial.

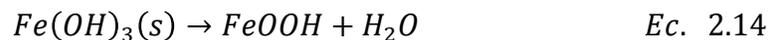
Además de esto, el O₂ puede volver a oxidar el Fe²⁺ reducido formado en la etapa 1:



Como consecuencia de las altas velocidades de corrosión, la etapa 3 parece dominar la pérdida de metal durante todo el ciclo humectación-secado.

En esta etapa, la película reducida de γ -FeOOH y las otras especies ferrosas se vuelven oxidar por el oxígeno, conduciendo a la formación de goethita (α -FeOOH) y la regeneración de lepidocrocita (γ -FeOOH). La película de electrolito se consume, deteniendo el proceso de corrosión completamente. Es durante el final de esta etapa que la capa de óxidos cambia su composición, afectando el proceso de corrosión para el siguiente ciclo de humectación-secado.

El envejecimiento del Fe(OH)₃(s) conduce a la deshidratación, incluso en presencia de agua y forma oxihidróxidos, FeOOH [25]:



2.5 Predicción de la velocidad de corrosión

El valor numérico de la velocidad de corrosión puede obtenerse mediante diferentes métodos, los cuales resultan complementarios más no equiparables, ya que dependen de la naturaleza de la técnica empleada.

2.5.1 Gravimétrico

Este método también llamado *pérdida de masa* permite obtener una velocidad de corrosión mediante la determinación de la velocidad global o promedio a partir de la pérdida de masa que experimentan las probetas metálicas expuestas a un electrolito durante un periodo determinado.

En este método se relaciona la cantidad de material que se pierde o que se disuelve en el electrolito en un tiempo dado, con la densidad y área del material en cuestión para poder calcular la pérdida de espesor por unidad de tiempo. Teniendo en consideración que las unidades de medida suponen una corrosión uniforme y el método no proporciona información sobre el mecanismo de la corrosión. Esta técnica está clasificada dentro de los ensayos destructivos y proporciona una cinética aproximada del proceso de corrosión.

Actualmente se sugiere un proceso de remoción de productos de corrosión mediante tres métodos: mecánico, químico y electrolítico. De acuerdo con la metodología propuesta en la norma ASTM G1 [26], este proceso conlleva una serie de pasos que ayudan a minimizar el error de medición, y la velocidad de corrosión promedio puede obtenerse a partir de:

$$C_{vel} = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad Ec. 2.15$$

donde:

K = constante dependiente de las unidades requeridas

W = masa perdida en gramos

A = área en cm^2

T = tiempo de exposición en horas

D = densidad en g/cm^3 , (7.86 g/cm^3 para acero al carbono)

Para evaluaciones en campo que van más allá de un año, es de gran aceptación que la corrosión atmosférica de los aceros se rige con la ecuación:

$$C = at^b \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde C es la cantidad de metal perdido, t es el tiempo de exposición en años, y a y b son constantes. De acuerdo con Benaire y Lipfert [27], ésta es una ecuación de balance de masas que muestra que el proceso de difusión es determinante en la velocidad, y que la velocidad depende de las propiedades difusivas de la capa que separa los reactantes. La precisión de la ecuación anterior y su confiabilidad para predecir la corrosión a largo plazo ha sido demostrada por Bohnenkamp y colaboradores [28], Legault y Preban [29], Pourbaix [30], Feliu y Morcillo [31], y Benaire y Lipfert [27], entre otros.

La ecuación exponencial, con b cercano a 0.5, puede resultar de un mecanismo ideal controlado por difusión cuando todos los productos de corrosión permanecen en la superficie del metal. Los valores de $b > 0.5$ se originan debido a la aceleración de los procesos de difusión (desprendimiento de óxido por erosión, disolución, agrietamiento, descamación, etc.). Esta situación es común de atmósferas marinas, incluso aquellos con bajo contenido de cloruros. Por el contrario, los valores de $b < 0.5$ resultan de un decrecimiento en el coeficiente de difusión con el tiempo a través de la recristalización, aglomeración, compactación, etc., de la capa de óxidos.

Además, b puede usarse como indicador del comportamiento fisicoquímico de la capa de productos de corrosión y por consiguiente de sus interacciones con el ambiente atmosférico. Los valores de b pueden depender del metal en estudio, de la atmósfera local y sus condiciones de exposición.

Morcillo y colaboradores [32] estudiaron las ventajas del modelo exponencial con base en la información recopilada de una revisión bibliográfica exhaustiva de datos de corrosión obtenidos para exposiciones de 10 años o más para el acero al carbono.

2.5.2 Corriente continua

La determinación de la velocidad de corrosión, como densidad de corriente de corrosión, se puede realizar de dos formas distintas [33-35]:

- Mediante el trazado de las curvas de polarización (Figura 2.4) y definir la intersección, por extrapolación de las pendientes anódica y catódica, en la zona correspondiente a la polarización de activación (η_{ac});

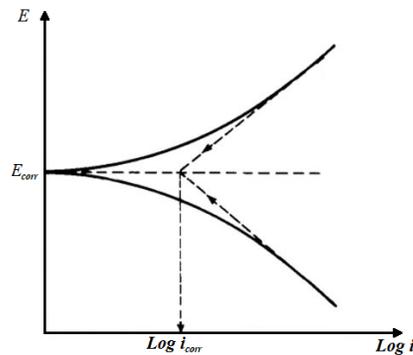


Figura 2.4 : Trazo convencional de curvas de polarización E_{corr} vs $\log i$.

La curva de polarización se utiliza para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción del proceso de corrosión.

- Mediante la medida de la pendiente de la curva de polarización en las proximidades del potencial de corrosión E_{corr} (Figura 2.5), la técnica se conoce como Resistencia a la Polarización Lineal (LPR, *por sus siglas en inglés*), y el término obtenido se conoce como resistencia de polarización (R_p) definido por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \quad \text{Ec. 2.17}$$

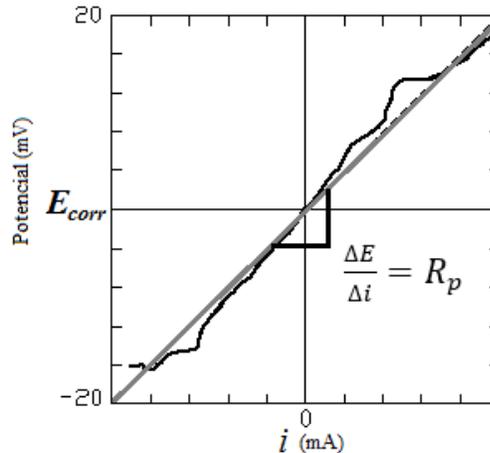


Figura 2.5: Trazo convencional de resistencia a la polarización lineal.

La R_p o su inversa (la conductancia) se puede utilizar directamente como parámetro estimativo de la densidad de corrosión o como medio para calcular el valor de la i_{corr} a partir de:

$$i_{corr} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \frac{\beta_\alpha \beta_c}{2.303(\beta_\alpha + \beta_c)} \quad \text{Ec. 2.18}$$

2.5.3 Impedancia electroquímica

La impedancia como medida de resistencia en corriente alterna se aplica en la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, *por sus siglas en inglés*) y permite estudiar el comportamiento de la interfaz metal-solución, además es posible cuantificar tres principales parámetros que se involucran en un proceso de corrosión: la velocidad de corrosión, la capacitancia de la doble capa electroquímica y el transporte de masa.

La velocidad de corrosión se tiene mediante la determinación de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct} , $\Omega \text{ cm}^2$), que en similitud con los métodos de corriente continua a veces es llamada R_p . Este parámetro en la práctica se determina mediante el valor del diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist, éstos diagramas son curvas semicirculares o funciones de varios semicírculos. En altas frecuencias la impedancia del sistema es causada por una resistencia óhmica (R_Ω), que a menudo se asocia a la resistencia del electrolito y/o productos depositados en la superficie del metal.

El valor de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se determina mediante la ecuación:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z''_{m\acute{a}x}} \quad \text{Ec. 2.19}$$

Donde f es la frecuencia aplicada (Hz) del punto máximo del semicírculo ($Z''_{m\acute{a}x}$) en el diagrama de Nyquist, 2π es la constante de conversión y las unidades de este parámetro son F/cm^2 .

Cuando la reacción de corrosión está controlada por transferencia de carga y por difusión, aparece una impedancia de Warburg, se determina de los puntos definidos a baja frecuencia que forman un ángulo de 45° con la el eje real (Z') de la impedancia, en los diagramas de Nyquist son llamadas colas de difusión y sus unidades son $\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ (Figura 2.6).

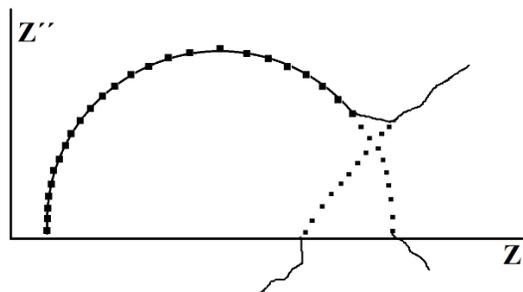


Figura 2.6: Diagrama de impedancia en plano complejo (Nyquist) mostrando la influencia de difusión de Warburg.

2.6 Métodos de prevención y control de la corrosión

Por su etapa de aplicación, origen y mecanismo de acción, los métodos de prevención y control de la corrosión pueden ser clasificados en 4 categorías:

➤ *Selección de materiales y diseño apropiado*

La situación idónea es poder elegir un material que no se corroa en el ambiente que se planea usar, sin embargo, este proceso de selección involucra la interacción entre especialistas en el área de materiales, diseño de estructuras y conocedores de los métodos de control de la corrosión, así como conocimientos del desempeño de los materiales en un medio específico.

Dependiendo del ambiente de desempeño es posible utilizar aceros inoxidables, aluminios, cerámicas, polímeros (plásticos), FRP, etc. La elección también debe tomar en cuenta las restricciones de la aplicación (masa de la pieza, resistencia a la deformación, al calor, capacidad de conducir la electricidad, etc.).

En la etapa de diseño de estructuras es común desear materiales de características mecánicas adecuadas, buena resistencia a la corrosión y costos accesibles, por lo que, en aras de proteger una inversión, se debe proponer un buen diseño, evitando las zonas de confinamiento, los contactos entre materiales disímiles y las heterogeneidades en general, teniendo en cuenta el tiempo de vida útil para el material.

Algunas reglas generales y bastante aceptadas al momento de elegir metales o aleaciones en aplicaciones de ingeniería se presentan a continuación [36]:

1. En medios reductores, tales como ácidos y soluciones acuosas libres de aire, se utilizan frecuentemente aleaciones de níquel y cromo.
2. Para condiciones oxidantes se usan aleaciones que contengan cromo.
3. Para condiciones altamente oxidantes se sugiere la utilización del titanio y sus aleaciones.

En la Tabla 2.3 se presentan algunos materiales de mayor uso y las especies químicas y/o condiciones a las que son más susceptibles para corroerse.

Tabla 2.3: Aleaciones de mayor aplicabilidad en medios corrosivos y el ion al que es más susceptible para desarrollar corrosión [36].

Material	Ion
Aceros aleados (Cr, Ni)	NO_3^- , OH^- , Cl^-
Acero inoxidable (Cr, Ni)	Cl^-
Bronces y Latones (Cu, Al, Zn, Ni)	NH_3
Aluminios	Cl^-
Titanio y aleaciones	H^+ , O_2 o altas temperaturas
Níquel y aleaciones	Álcalis, Ácidos oxidantes

Resulta de importancia considerar recomendaciones generales durante la etapa de diseño de las estructuras metálicas, pudiendo ayudar a retrasar el inicio del fenómeno de la corrosión.

- Reducir las tensiones mecánicas donde sea posible, especialmente en depósitos y tuberías.
- En uniones de carácter permanente, utilizar preferiblemente soldaduras.
- Usar preferiblemente metales galvánicamente similares para prevenir la corrosión galvánica.
- Evitar zonas de concentración de tensión excesiva en entornos corrosivos.

- Evitar recodos agudos, cambios bruscos de dirección y las zonas en las que se puede producir corrosión por erosión.
- En tanques y recipientes cuidar de zonas con depósitos imprevistos.
- Evitar zonas con alto gradiente térmico
- Procurar un diseño eficiente para aquellas piezas que se espera queden inservibles en poco tiempo, para que sean fáciles de reemplazar.

➤ *Recubrimiento de superficies*

Los recubrimientos son capas de material que se depositan sobre una superficie con la idea de mejorar su resistencia a agresiones externas, entre ellas la corrosión, desgaste o fatiga. En la Figura 2.7 se presenta un esquema de los tipos de recubrimientos con la clasificación entre los metálicos y los no metálicos.

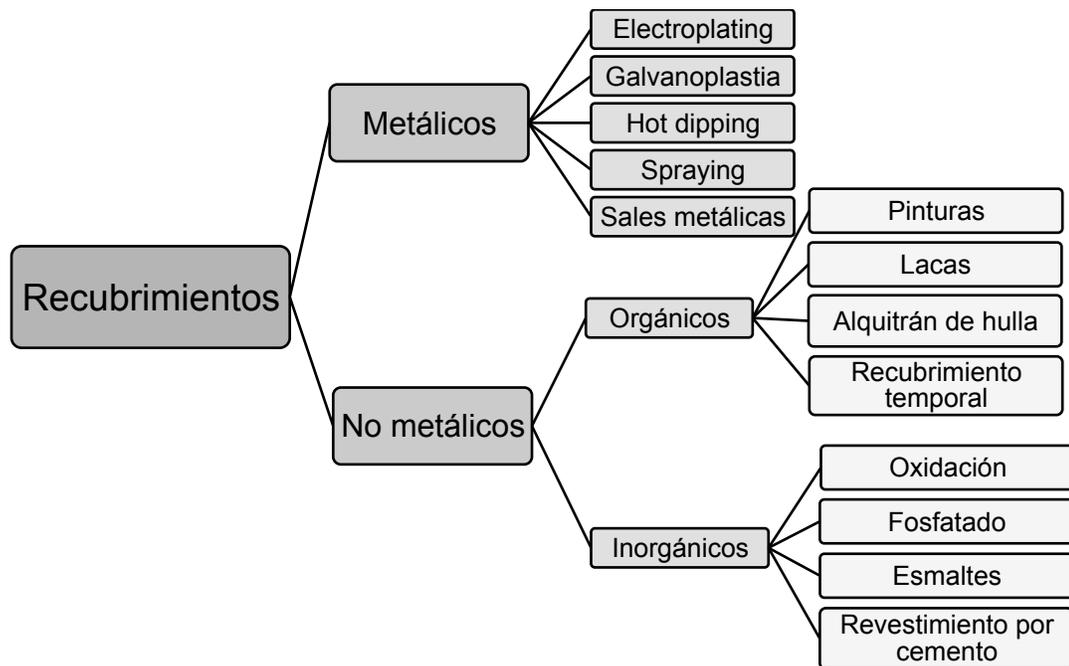


Figura 2.7: Clasificación de recubrimientos para mitigar la corrosión con atención a su composición elemental.

➤ *Protección eléctrica*

La protección eléctrica contra la corrosión impide que pase corriente del objeto que se trata de proteger al electrolito, en la Figura 2.8 se muestra un esquema de los tipos de recubrimientos por protección eléctrica.

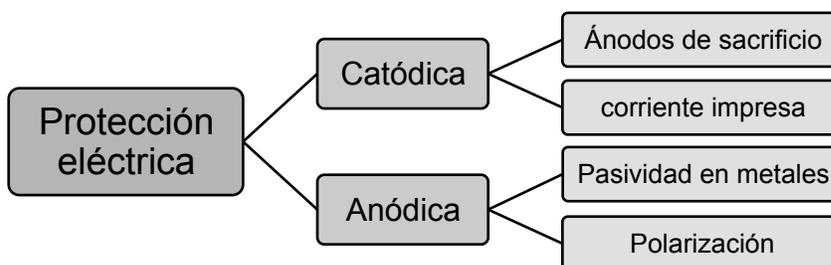


Figura 2.8: Tipos de protección eléctrica contra la corrosión en metales.

La protección anódica de un metal puede conseguirse sobrepasando un cierto valor de potencial y densidad de corriente, produciendo una capa de producto muy protectora que hace descender la densidad de corriente a valores muy bajos, lo que supone una velocidad de corrosión bastante pequeña.

Este proceso implica conseguir la pasivación de un metal, la cual puede conseguirse mediante la adición al metal de elementos que aumenten directamente la capacidad de pasivación o con la adición al metal de elementos aleantes que incrementen el área catódica.

La protección catódica es uno de los métodos mas efectivos. Se basa en conseguir que el ánodo de una pila de corrosión se comporte catódicamente. Teniendo la reacción de oxidación:



Se debe aportar la cantidad suficiente de carga negativa desde una fuente externa para que el equilibrio de la reacción se desplace netamente hacia la izquierda.

Cuando se pretende alcanzar el comportamiento catódico a partir de ánodos de sacrificio, se necesita un metal con un potencial de reducción más negativo. Este proceso se basa en la formación de una pila galvánica en la que el electrodo auxiliar actúa de forma espontánea como ánodo de la reacción, consumiéndose o corroyéndose durante la misma, por esto es llamado *ánodo de sacrificio*.

➤ *Inhibidores*

Los inhibidores de corrosión son especies químicas que se adicionan a un medio para retardar el proceso de corrosión de los materiales metálicos o disminuir la velocidad del proceso para aumentar la vida útil del material. Su amplio uso se debe a que representa una de las formas menos costosas para mitigar este fenómeno en metales [37]. En la Figura 2.9 se presenta una clasificación rápida en atención a su composición química y elemental, aunque existen otras formas de clasificación. Ésta técnica de protección contra la corrosión constituye un método original cuyas características deseables son:

- ✓ Eficaciencia a baja concentración, entre 0.1 y 1.0 g/L.
- ✓ No modificadores de las propiedades físicas del medio al que se incorporan.
- ✓ Fácil manipulación.
- ✓ No tóxicos.
- ✓ Poco onerosos, para justificar su uso sobre otros métodos de protección.

Sus métodos de aplicación dependen de las características del material a proteger y de las condiciones a las que se encuentre sometido.

Los inhibidores de corrosión pueden afectar las reacciones anódicas, catódicas o ambas. Actúan mediante la formación de una especie de recubrimiento sobre el metal, ya sea por adherencia al metal o por reacción con la superficie, formando una película adherente y delgada, la cual previene el acceso de sustancias corrosivas hacia la superficie del metal [2,38].

La eficiencia de un inhibidor puede medirse mediante métodos directos o indirectos, una de las formas más frecuentes consiste en valorar la eficacia del inhibidor en función de la reducción porcentual de pérdidas de masa por corrosión:

$$\varepsilon = \frac{P_0 - P_i}{P_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2.21}$$

donde P_0 y P_i representan las pérdidas de masa por efecto de la corrosión sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente.

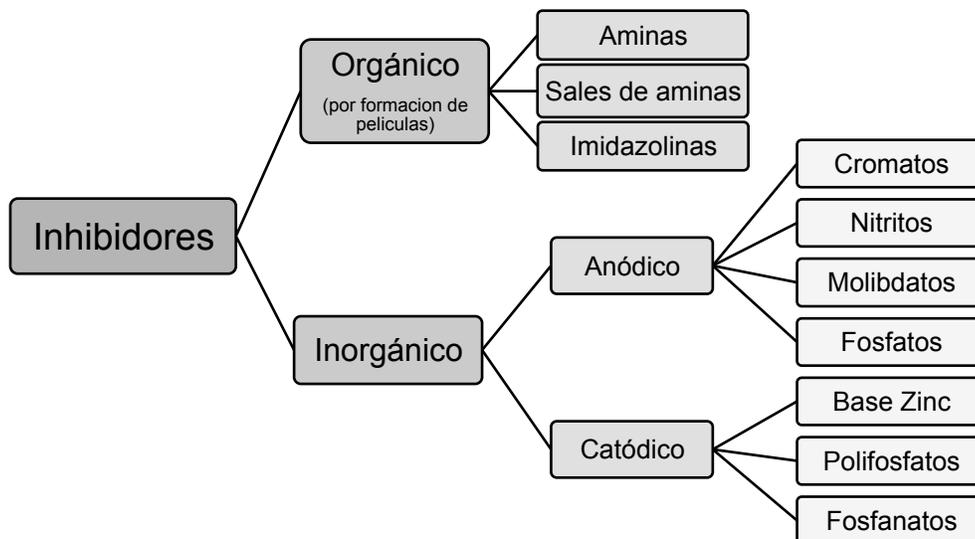


Figura 2.9: Clasificación de los tipos de inhibidores de la corrosión en atención a su composición.

En ciertos casos, una sustancia puede inhibir el ataque de un metal y acelerar el de otro, como sucede, por ejemplo, con algunas aminas que protegen eficazmente el acero y atacan severamente a las aleaciones de cobre. La única forma de evitar estos problemas es con el conocimiento perfecto de todos los componentes metálicos del sistema y de las características del inhibidor, teniendo siempre presente la “no universalidad” de cualquier inhibidor, es decir, que ninguno de ellos actúa como tal en todas las circunstancias (metal, medio y condiciones) en las que la corrosión pueda tener lugar [33].

2.7 Tipos de inhibidores de la corrosión

Tomando en cuenta la reacción electroquímica que bloquean, los inhibidores de corrosión pueden clasificarse en anódicos, catódicos y mixtos.

Los inhibidores anódicos disminuyen la velocidad de la semi-reacción anódica y los catódicos actúan disminuyendo la velocidad de la semi-reacción catódica. Mientras que ambos actúan sobre semi-reacciones específicas, los inhibidores mixtos actúan sobre ambas semi-reacciones.

La acción de un inhibidor se puede observar en la variación del potencial de equilibrio del metal a proteger al adicionar el inhibidor al sistema. Así, mientras que un inhibidor anódico causará que el potencial se mueva hacia los valores más positivos, un catódico desplazará al potencial de corrosión hacia valores más negativos [39], en la Figura 2.10 se muestra el origen de estos desplazamientos de potencial y su relación con el efecto de inhibición en la cinética de las semi-reacciones redox relevantes.

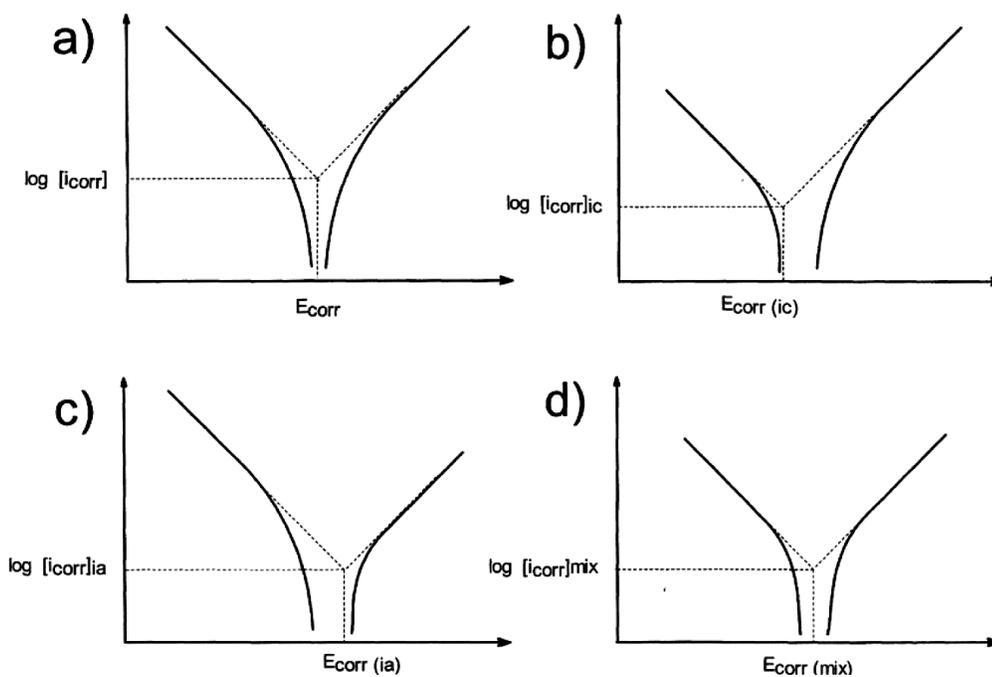


Figura 2.10: Curvas de Tafel para un sistema en: a) ausencia de inhibidor, b) presencia de inhibidor catódico, c) presencia de inhibidor anódico y d) presencia de inhibidor mixto [39].

La comparación de las figuras 2.10a y 2.10c muestra como la adición de un inhibidor de tipo anódico produce la disminución de la corriente asociada a la disolución del metal, consecuentemente, el desplazamiento del potencial a valores más positivos ($E_{\text{corr}(ia)} > E_{\text{corr}}$, donde $E_{\text{corr}(ia)}$ y E_{corr} representan los potenciales de corrosión en presencia y ausencia del inhibidor anódico). Este tipo de inhibidores anódicos incluyen especies oxidantes tales como los cromatos [40] y los nitritos, así como especies no oxidantes que contienen oxígeno, como los fosfatos, tungstos, molibdatos, silicatos y benzoatos [41].

En el caso de especies oxidantes, estos compuestos se reducen fácilmente y son capaces de oxidar la superficie metálica, generalmente el hierro, para formar una película pasiva de óxido. Los inhibidores no oxidantes también

involucran la formación de una película insoluble. Así, algunos inhibidores pueden reaccionar con oxígeno a nivel interfacial para formar películas insolubles o bien, formar este tipo de películas con hidróxidos generados como consecuencia de la reducción electroquímica del oxígeno.

El inconveniente de éstos últimos reside en el hecho de que sus concentraciones deben ser bien controladas, ya que, en cantidades insuficientes en la disolución, pueden causar corrosión localizada.

Los inhibidores catódicos incluyen a todo compuesto que pueda interferir con la reacción de reducción en el proceso de corrosión. Generalmente, actúan evitando la reducción del oxígeno mediante la formación de una película superficial que impide el flujo de O_2 o del producto respectivamente de reducción o evitando la adsorción del H^+ para la evolución de H_2 .

En el caso de un inhibidor mixto, no se visualiza necesariamente un desplazamiento en el potencial de corrosión, su efecto es más visible en la disminución de la corriente neta de corrosión y, consecuentemente, el incremento substancial en la estabilidad del material, suprimiendo la corrosión generalizada.

Sin embargo, por debajo de su concentración óptima pueden producir corrosión localizada por picaduras.

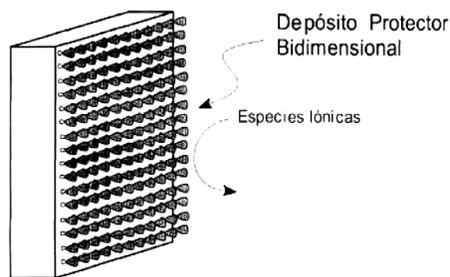
2.1.1 Mecanismos de acción

Fischer propuso, en 1972 [42], una descripción detallada de los mecanismos de inhibición de la corrosión y Lorenz y Mansfeld [43] la complementaron en 1986. Estos últimos sugieren que el mecanismo de inhibición puede corresponder a un mecanismo que se da en la intercara o a un mecanismo que se da en la interfase.

Inhibición en la intercara

En este mecanismo el efecto de inhibición es consecuencia de la adsorción del inhibidor en la superficie del metal para formar una estructura bidimensional [44-48] capaz de retardar las semi-reacciones de corrosión a través de tres mecanismos específicos (Figura 2.11 a) [49].

a) Inhibición en la Intercara



b) Inhibición en la Interfase

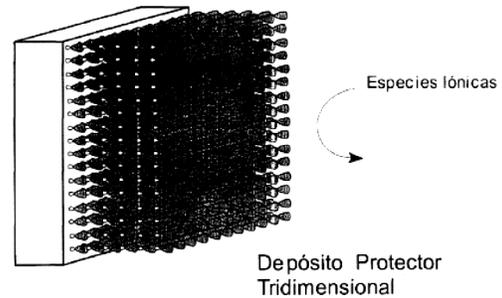


Figura 2.11: Esquema de películas, a) bidimensionales y b) tridimensionales, que protegen el sustrato mediante mecanismos de inhibición en la intercara a inhibición en la interfase, respectivamente [49].

- Bloqueo de la superficie del metal debido a la formación de una monocapa molecular densa, química y mecánicamente estable. En este caso el inhibidor se adsorbe electrostáticamente en la superficie del metal y se forma un recubrimiento mono-molecular bidimensional que modifica la estructura química de la superficie. Como consecuencia, cambian las propiedades de la interfase metal-disolución electrolítica y se bloquea parcialmente la difusión de especies iónicas a través de la interfase.

El cambio en las propiedades eléctricas de la interfase se manifiesta como un “salto de potencial de adsorción” ψ [50]. Este parámetro describe la dificultad adicional para llevar a cabo alguna semi-reacción del proceso corrosivo, y representa la diferencia entre los potenciales que caracterizan el plano de máximo acercamiento al electrodo en presencia (ψ_2) y ausencia (ψ_1) del inhibidor.

De acuerdo con Trabanelli [49], este mecanismo puede presentarse al emplear ciertos inhibidores catiónicos para proteger metales expuestos a medios acuosos ácidos. Su presencia en la interfase deviene en la inhibición específica de la semi-reacción de reducción de especies cargadas positivamente (protones).

Las interacciones no covalentes entre las moléculas del inhibidor juegan un papel fundamental para este tipo de mecanismo. Así, las fuerzas intermoleculares no covalentes como las interacciones electrostáticas, solvofóbicas, π - π y las fuerzas de Van Der Waals, determinan el empaquetamiento eficiente del inhibidor en la superficie del metal y, por tanto, su permeabilidad y efectividad.

- *Bloqueo selectivo de los sitios activos en el metal en los que se verifican las semi-reacciones de oxidación y/o reducción.* A diferencia del mecanismo de acción anterior, algunos inhibidores no se adsorben en monocapas densamente empaquetadas y basan su mecanismo de acción en su adsorción selectiva sobre sitios específicos de la superficie metálica. Estos sitios corresponden a los lugares en que ocurre alguna, o ambas, de las semi-reacciones del proceso de corrosión. Este bloqueo resulta en una disminución notable del ataque corrosivo, debido a la formación de recubrimientos sub-monomoleculares.

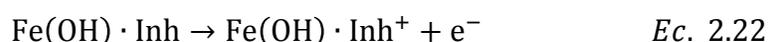
Este proceso de adsorción selectiva es enteramente químico y se denomina quimisorción, depende de la magnitud de la interacción entre las moléculas del inhibidor y los átomos de la red metálica del sustrato [51]. La fuerza de interacción entre el inhibidor y el sustrato está dada por la posibilidad de transferencia de carga electrónica entre los orbitales del metal y del inhibidor. Por esta razón, la protección de los metales de transición con orbitales semi-vacíos de baja energía es efectiva cuando se utilizan inhibidores cuya estructura contiene electrones relativamente “suelos”. Entre los compuestos que cumplen con estas características pueden citarse los compuestos orgánicos insaturados y aromáticos, con electrones de carácter π , así como compuestos heterocíclicos que poseen un hetero-átomo con un par electrónico susceptible de ser donado para formar un enlace durante el proceso de adsorción.

Entre compuestos del mismo tipo, la efectividad de protección depende de la polarizabilidad y electronegatividad de los elementos involucrados directamente en el proceso de quimisorción.

- Recubrimientos que presentan propiedades reactivas y su adsorción física en la superficie del metal es seguida de reacciones químicas o electroquímicas. Este tipo de inhibidores después de adsorberse superficialmente, participan en reacciones químicas o electroquímicas, entre estas las de reducción, polimerización o de formación de productos superficiales que disminuyen la velocidad del proceso de corrosión.

Otro mecanismo de protección de este tipo de recubrimientos es la formación de intermediarios que se polimerizan en la interfase metal-electrolito, y que, por la naturaleza del proceso de polimerización, los recubrimientos resultantes son películas multi-moleculares que exhiben características de bloqueo a nivel de interfase y no de intercara [52,53].

La oxidación del sustrato metálico puede dar origen a especies que, al reaccionar con el inhibidor de corrosión, forman un compuesto estable que bloquea específicamente los sitios activos anódicos. Así la disolución del hierro da origen a la especie Fe(OH) adsorbida [54], que en presencia de un inhibidor orgánico (Inh) puede formar un quelato estable del tipo: Fe(OH)·Inh con buenas características de inhibición, aunque también puede favorecer a la aceleración del proceso de degradación corrosiva de la pieza metálica:



Por oxidación, los quelatos superficiales dan lugar a especies solubles que al desorberse pierden su actividad inhibitoria [55].

Inhibición en la interfase

Este mecanismo de inhibición corresponde al bloqueo de las semi-reacciones de corrosión a través de depósitos o películas multimoleculares de varios Å de espesor [56,57] (Fig. 2.11 b). A diferencia de los mecanismos de inhibición en la intercara, la inhibición en la interfase no es selectiva. Éstos forman una película que, al evitar el flujo de especies iónicas, aísla eléctricamente el metal y detienen el proceso corrosivo [58]. Entre este tipo de inhibidores se encuentran las películas poliméricas y los recubrimientos protectores inorgánicos [59], formados a partir de compuestos insolubles.

La inhibición en la interfase con estos compuestos se tiene, por lo general, en soluciones acuosas neutras o básicas. En estas condiciones, la superficie del metal es un óxido pasivante y la reacción catódica consiste en la reducción del oxígeno disuelto.

De acuerdo con Thomas [60], el mecanismo de acción de inhibidores orgánicos e inorgánicos en estos medios involucra uno o más de los efectos siguientes:

- Estabilización de la película pasivante de óxido mediante la disminución de la velocidad de disolución de la misma.
- Pasivación continua de la película protectora mediante la formación de un óxido superficial.
- Reparación de la película mediante la formación de compuestos superficiales insolubles y el consecuente bloqueo de poros.
- Desplazamiento interfacial de la adsorción de iones agresivos como consecuencia de la adsorción de moléculas el inhibidor.

A diferencia de los recubrimientos de intercara, la formación de los recubrimientos de interfase es independiente de la naturaleza de la superficie metálica. Las interacciones que determinan la formación de la película son intermoleculares y obedecen a enlaces químicos, interacciones electrostáticas o por puentes de hidrógeno.

2.8 Control de la corrosión atmosférica

Una parte fundamental del control de la corrosión en cualquiera de sus formas o mecanismos de manifestación sigue siendo el correcto diseño de una estructura. Esta etapa casi siempre está enfocada a evitar el almacenamiento de humedad o partículas sólidas. De acuerdo con Groysman [2] se tienen algunos métodos utilizados de manera recurrente en el control de la corrosión cuando las estructuras metálicas están en exposición a condiciones atmosféricas agresivas:

- El uso de *grasas, ceras, “slushing” y pastas derivadas de petróleo* han sido de los primeros métodos usados para el control de este tipo de corrosión, aunque han utilizados como protección temporal.

En las grasas es común que el agua y el oxígeno se disuelvan, causando que el mismo recubrimiento promueva la corrosión sobre la

superficie metálica. La desventaja del uso de grasas es que deben ser removidos de la superficie cuando se van a usar los equipos o estructuras metálicas llegando a necesitar solventes que resultan dañinos a la salud humana y ambiental.

- Otro método ampliamente utilizado es el uso de *recubrimientos (orgánicos, inorgánicos y metálicos) resistentes* bajo condiciones específicas, algunos usados por propósitos de protección y otros un tanto decorativos [61-65]. En la práctica los recubrimientos electrolíticos son invariablemente porosos y sujetos a daños mecánicos. Un factor que influye mucho es el espesor del recubrimiento, que en procesos de alta temperatura resultan muy robustos, no así para los que se realizan con zinc y aluminio, que han dado buenos resultados al menos en atmosferas libres de H₂S.
- Para estructuras metálicas en zonas confinadas pueden usarse *controladores de humedad*, ya que es uno de los factores que puede detonar para que ocurra la corrosión húmeda. Para esto se usan deshumificantes como nitrógeno o aire seco presurizado y desecantes como óxido de calcio (CaO), óxido de fósforo (P₂O₅) e incluso ácido sulfúrico (H₂SO₄), esto debido a la capacidad de absorber vapor de agua de la atmósfera.
- Cuando se trata de sistemas cerrados herméticamente se usan *inhibidores fase vapor (VPI)*, también conocidos como inhibidores tipo vapor de la corrosión (VCI), inhibidores volátiles de la corrosión (VCI) o simplemente inhibidores de la corrosión atmosférica. A manera de alternativa, el yodo sólido o la naftalina han sido usados como inhibidores de la corrosión, funcionando muy bien para el hierro y el acero. Gran parte de esta gama de inhibidores de la corrosión se basan

en moléculas orgánicas que se adhieren a la superficie metálica, formando una película protectora.

Como condición física la estructura metálica debe estar libre de humedad y otros contaminantes, así como un espacio confinado que pueda ser estrictamente sellado, ya que al entrar en contacto con la atmósfera las moléculas de inhibidor interactúan con el ambiente, teniendo que su capacidad inhibidora puede verse afectada [66].

- La combinación de *VCI con grasas, pinturas, materiales poliméricos y otros*, permiten obtener recubrimientos suaves temporales. Las bolsas, hojas plásticas, hojas, etc. son algunas de las formas en que pueden encontrarse este tipo de inhibidores, siendo usadas casi con exclusividad para empaque, envío y almacenamiento de estructuras y dispositivos metálicos.
- En la gama de recursos para mitigar este tipo de corrosión, se ha optado por el uso de *aleaciones resistentes* a una gama de condiciones atmosféricas. Esto se logró desde la adición de un porcentaje de cromo ($\geq 12\%$), que reduce efectivamente la corrosión del acero en atmósferas puras y se han llamado aceros inoxidable. Para atmósferas contaminadas con cloruros, partículas y óxidos metálicos, este tipo de aceros resultan no ser tan inoxidables.

La adición de cobre al acero al carbono ha resultado de gran utilidad, ya que disminuye la velocidad de corrosión. Procesos similares han agregado cantidades de cobre, fósforo, cromo y níquel al acero al carbono, obteniendo aceros que a la fecha se denominan aceros de intemperie o CORTEN. Estos aceros desarrollan un tipo de productos

de corrosión con características protectoras contra la degradación por corrosión en la atmósfera.

3 Metodología Teórico/Experimental

Las evaluaciones de comportamiento electroquímico y corrosión atmosférica se realizaron con énfasis en el acero al carbono AISI 1018, por ser un material de amplio uso en condiciones atmosféricas.

3.1 Inhibidores de la corrosión

Para la formulación de recubrimientos que mitiguen el proceso corrosivo en el acero AISI 1018, se utilizaron inhibidores de la corrosión con estructura tipo amida e imidazolina, éstos han sido obtenidos a partir de fuentes naturales como palma, coco e higuera como fuentes naturales.

i) Vehículos

Como vehículos de aplicación para el inhibidor se utilizaron la cera de Campeche y un aceite mineral comercial, ambos combinados para obtener un vehículo con características deseables, teniendo presente que la cera fue adicionada en menores o iguales proporciones para conservar fluidez en la formulación resultante; los inhibidores empleados en este proyecto fueron sintetizados por el laboratorio de *Síntesis Química* (ICF-UNAM).

Tabla 3.1: Material y cantidades empleadas para las formulaciones de inhibidores de la corrosión.

Aceite (% masa)	Cera (% masa)	Inhibidor	Fuente	Inhibidor (ppm)	
100	---	Amida	Palma	100	
90	10			500	
80	20		Imidazolina	Coco	1000
70	30	5000			
60	40	Higuera		Higuera	5000
50	50				5000
---	100				

En la Tabla 3.1 se presentan los porcentajes en masa propuestos para la preparación de las formulaciones, así como las cantidades estipuladas por cada tipo de inhibidor empleado.

ii) *Síntesis*

Los inhibidores de corrosión con estructura tipo amida e imidazolina se sintetizaron mediante el procedimiento que se presenta en la Figura 3.1. En esta metodología el seguimiento de la síntesis se realizó mediante cromatografía en capa fina.

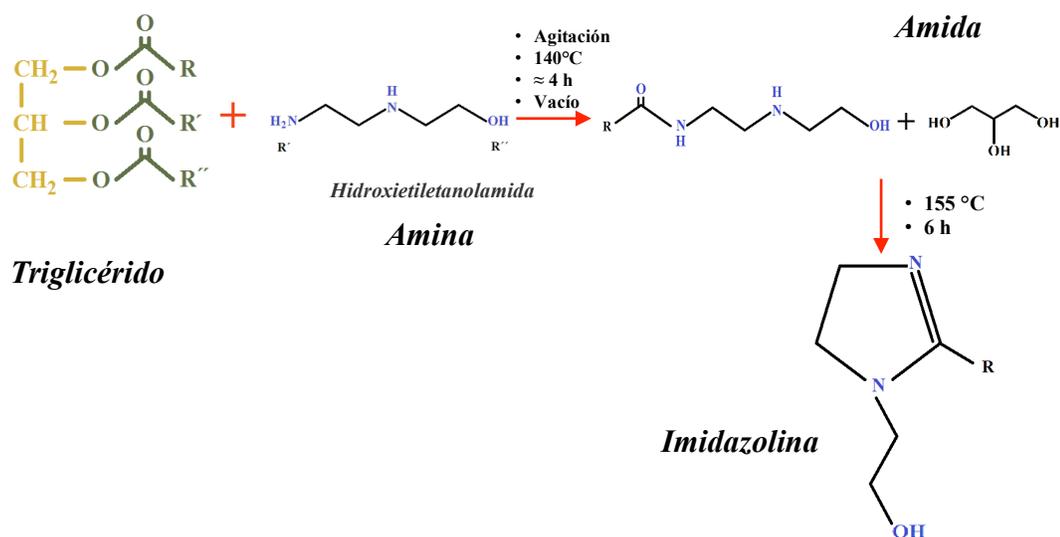


Figura 3.1: Metodología resumida de la síntesis de inhibidores con estructura tipo amida e imidazolina [1-4].

Las formulaciones propuestas en la relación aceite-cera se sintetizaron adicionando tanto la cera de Campeche como el aceite mineral en tubos tipo Falcon, se llevaron a baño María hasta homogenizar la mezcla, se retiraron y fueron llevadas a temperatura ambiente (Figura 3.2).



Figura 3.2: La imagen de la izquierda es una muestra del aceite empleado, la imagen central corresponde a la cera de Campeche y la imagen de la derecha muestra el aspecto físico de las formulaciones empleadas como vehículos.

Todas las formulaciones experimentales propuestas como vehículos se evaluaron mediante técnicas electroquímicas para conocer su desempeño como recubrimiento al ser expuesto a un medio corrosivo.

A partir de los resultados de evaluaciones electroquímicas se tomó la formulación aceite-cera que mejor comportamiento presentó y con esta se trabajó para la adición del inhibidor tipo amida e imidazolina, éste procedimiento se realizó para cada medio de evaluación que representa un ambiente corrosivo (marino y marino-industrial).

3.2 Evaluaciones electroquímicas

Las técnicas electroquímicas empleadas permitieron obtener información sobre el comportamiento de las formulaciones empleadas como recubrimiento, así como las propiedades protectoras.

i) Arreglo electroquímico

Las pruebas electroquímicas se aplicaron usando una celda convencional de tres electrodos (Figura 3.3) conteniendo 200 ml de electrolito. Las soluciones utilizadas como medio corrosivo se prepararon de acuerdo con la norma ASTM B117 [5] para el medio marino y solución salina modificada acorde a la norma ASTM G 85 – Anexo 5 [6] para simular medio marino-industrial (con presencia de sulfatos).

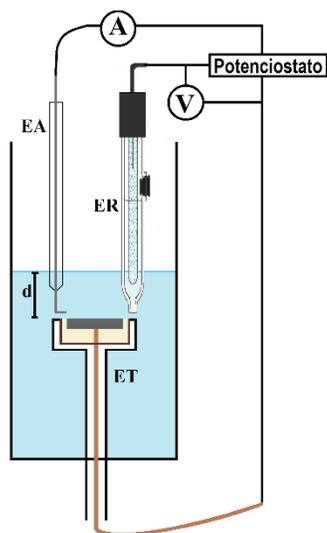


Figura 3.3: Esquema de celda utilizada para evaluaciones electroquímicas, la zona de reacción en el electrodo de trabajo fue expuesta horizontalmente y paralela al seno de la solución. EA: electrodo auxiliar, ER: electrodo de referencia, ET: electrodo de trabajo, d: espesor de película de electrolito sobre la zona de reacción.

Como electrodo de trabajo se utilizó acero al carbono AISI 1018, para el cual su composición se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Composición nominal para el acero al carbono AISI 1018 [7].

Elemento	C	Mn	P	S	Fe
% en peso	0.15-0.20	0.60-0.90	0.04 máx.	0.05 máx.	balance

Para la elaboración de cada uno de los electrodos, se seccionó una placa de acero al carbono en cupones de 10.0 x 10.0 x 3.0 mm aproximadamente, usando alambre de cobre soldado sobre una de las caras mayores de la pieza para lograr la conexión eléctrica en la celda. Posteriormente fueron encapsuladas en resina epóxica transparente, dejando descubierta el lado el lado de mayor área en el cupón. A esta superficie se le dio acabado usando de forma progresiva el papel de lija cubierto con carburo de silicio con tamaño de grano 100 hasta 600 y usando agua como lubricante. Ya terminada la superficie de los electrodos de trabajo con un acabado uniforme, éstas fueron enjuagadas inicialmente con agua destilada y luego con etanol, se secó la superficie metálica con aire y el resto del electrodo con

papel suave, por último, las probetas fueron colocadas en un desecador para su posterior uso.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel saturado (ECS) y como electrodo auxiliar o contraelectrodo un alambre de platino con forma de **L** en la punta, ambos electrodos se colocaron cercanos a la zona metálica del electrodo de trabajo como se muestra en la Figura 3.3.

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas usando un equipo potencióstato/galvanostato/ZRA Gamry acoplado a una computadora para la recolección de datos.

ii) Técnicas

El espesor óptimo para la película de electrolito fue determinado con pruebas preliminares de polarización potenciodinámica, potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, esto con la finalidad de obtener resultados coherentes con estudios ya publicados en el área de corrosión atmosférica.

Para la evaluación de las formulaciones propuestas tanto de vehículos como inhibidoras de la corrosión, la superficie metálica del electrodo de trabajo fue rodeada usando cinta adhesiva, dispersando luego una fracción de la formulación en la zona delimitada, de tal manera que la formulación no se derramara. El exceso fue retirado con la ayuda de una placa de vidrio portaobjetos, procurando conservar un espesor promedio de 300 μm .

Todas las evaluaciones electroquímicas se realizaron en condiciones estáticas durante 24 horas y cada determinado número de horas se tomaron lecturas de potencial a circuito abierto (OCP) vs ECS, resistencia a la polarización lineal (LPR) en un intervalo de ± 20 mV vs E_{corr} con una velocidad de 1 mV/s y mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un intervalo de frecuencias de 10^{-2} - 10^5 Hz, con una señal de perturbación tipo sinusoidal y amplitud de 10 mV para metal

desnudo y 150 mV para metal con recubrimientos, colectando 10 puntos/década.



Figura 3.4: Preparación de la probeta para la evaluación electroquímica de las formulaciones. El espesor de la película fue controlado con el apoyo de un vernier digital.

3.3 Corrosión cíclica acelerada

Las probetas metálicas fueron expuestas a condiciones corrosivas usando una cámara de corrosión acelerada, realizando su manejo conforme a la norma ASTM B117 [5]. Las formulaciones utilizadas como recubrimientos para ser sometidos a esta prueba se evaluaron con antelación mediante técnicas electroquímicas, la cual permitió obtener información sobre cual formulación ofrecía mejor desempeño y así optimizar la metodología en cámara de niebla.

i) Materiales

Los cupones expuestos fueron elaborados a partir de soleras de acero al carbono AISI 1018 (1/8" de espesor), las cuales se cortaron en piezas de 70 x 50 mm, colocando una marca numérica para permitir su identificación. El acabado de las piezas se realizó por granallado usando carburo de silicio F-150 como abrasivo. Este proceso de acabado se realizó en una cabina cerrada con presión de chorro de 40 psi, alcanzando un acabado comparable con las especificaciones de grado Sa 2½ (metal semi-blanco).

Posteriormente las piezas se limpiaron en baño ultrasónico con etanol durante 15 min. Se colocaron en estufa para secado durante 8 horas a 60 °C, luego se retiraron para dejar enfriar a temperatura ambiente y se procedió a pesar cada pieza en una balanza analítica digital de 4 cifras decimales.

Paralelo a este proceso se prepararon probetas de 10 x 10 mm similares a las utilizadas en evaluaciones electroquímicas, pero con acabado para cámara de niebla (Sa 2½).

Los ensayos de corrosión cíclica se realizaron en una cámara Q-FOG/Cyclic Corrosion Tester 600, con ciclos Humectación/Secado de 6 horas cada paso, alcanzando 42 ciclos aproximadamente (500 horas). Para la fase de humectación se empleó la función de niebla usando los mismos electrolitos que en evaluación electroquímica a 25 °C y 16 psi (1 Atm). La fase de secado se implementó con recirculación de aire a 35 °C.

La limpieza de las probetas después de ser expuestas se realizó de forma mecánica con cepillo plástico y de forma química empleando la solución C.3.1 de la ASTM G1 [8].

ii) Métodos de evaluación

Las probetas fueron evaluadas por pérdida de masa, inspección visual y por caracterización mediante equipos especializados.

Pérdida de masa: Las probetas fueron expuestas por triplicado, realizando la primera toma de muestra a partir de que el último recubrimiento presenta fallas. De ahí en adelante se programaron tomas de muestra cada determinado número de horas-ciclos. Toda vez que las probetas fueron retiradas de la cámara de niebla, estas fueron lavadas con la solución mencionada en el apartado anterior, se colocaron en estufa para secado y posteriormente se determinó la cantidad de masa perdida con la ayuda de la balanza analítica. El tratamiento de los datos de pérdida de masa se realizó de acuerdo con la designación ASTM G1 [8], para la obtención de la

velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición de la corrosión a partir de la expresión siguiente:

$$EI(\%) = \frac{C_{vel}^0 - C_{vel}}{C_{vel}^0} \times 100 \quad Ec. 3.1$$

Inspección visual: se expuso una probeta por cada elemento a evaluar y se vigilaron de forma paralela a los elementos para pérdida de masa, se tomaron fotografías para dar seguimiento del aspecto físico. Estas probetas fueron enmascaradas con cinta adhesiva en los bordes para disminuir el efecto de la geometría en el proceso de corrosión.

Caracterización morfológica: las probetas fueron expuestas una por cada elemento a evaluar, retirándolas en la primera toma de muestra. Se colocaron en un desecador y reservaron hasta su posterior empleo en caracterización por microscopia electrónica de barrido.

En la Tabla 3.3 se presentan los elementos que fueron sometidos a evaluación, así como la cantidad de probetas usadas en cada toma de muestra.

Tabla 3.3: Esquema de los elementos a evaluar en la cámara de niebla, determinando la cantidad de probetas a evaluar con cada formulación.

Elemento	MD	AM	CC	AC	FAP	FAC	FAH	FIP	FIC	FIH
Pérdida de Masa	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Inspección Visual	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Caracterización	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

MD: Metal desnudo

AM: Aceite mineral

CC: Cera de Campeche

AC: Aceite-cera

FAP: Formulación amida de palma

FAC: Formulación amida de coco

FAH: Formulación amida de higuera

FIP: Formulación imidazolina de palma

FIC: Formulación imidazolina de coco

FIH: Formulación imidazolina de higuera

3.4 Caracterización

Para la caracterización morfológica y estructural de los productos de corrosión, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

De los estudios electroquímicos se tomaron las probetas que se evaluaron durante 24 horas como referencias de metal desnudo. De las evaluaciones en cámara de niebla se tomaron todas las probetas expuestas para esta finalidad. Todas las probetas fueron tratadas para retirar la humedad y sometidas a sesiones de evaluación en los equipos correspondientes.

4 Resultados y discusión

4.1 Determinación de las condiciones de evaluación

A partir de las diversas maneras de conducir las evaluaciones electroquímicas para sistemas de corrosión atmosférica, para este trabajo de investigación se realizaron evaluaciones con tres diferentes profundidades del electrodo de trabajo, esto para variar el espesor de electrolito sobre la zona de reacción.

i) Curvas de polarización

En la Figura 4.1 se muestran las curvas de polarización para el acero 1018 con 3 diferentes espesores de película de electrolito que simulan un medio rural (solución 0.01 M Na_2SO_4) ampliamente usado para simular ambientes de baja contaminación [1,2] y un medio marino que agrega contaminantes como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

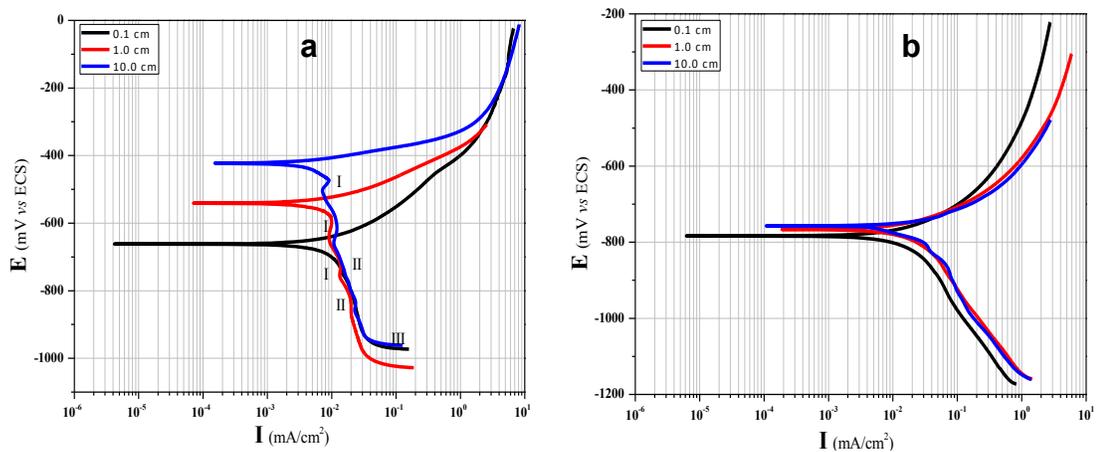


Figura 4.1: Curvas de polarización potenciodinámica para el acero al carbono 1018 expuesto a electrolitos que simulan ambientes corrosivos (a) rural y (b) marino a tres diferentes profundidades.

De las gráficas para el medio rural (Figura 4.1-a) es posible observar un desplazamiento (alrededor de 120 mV) en los potenciales de corrosión hacia

valores más nobles al incrementar en un orden de magnitud el espesor de la película de electrolito. Siendo que para un espesor de 0.1 cm el acero al carbono muestra el potencial más activo. Sin embargo, los valores de I_{corr} se visualizan muy semejantes, no obstante que la pendiente de las ramas anódicas disminuye al incrementar el espesor de la película y todas tienden a converger a potenciales alrededor de -300 mV. Esto sugiere que el espesor de la película afecta el comportamiento activo del proceso de corrosión. Es decir, a mayor espesor de película de electrolito, menor pendiente de la rama anódica y por tanto un ligero incremento en la densidad de corriente.

En la Tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la técnica de polarización potenciodinámica.

Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos para 3 espesores de película de electrolito en medios corrosivos simulados.					
Medio	Espesor	E_{corr}	β_a	β_c	I_{corr}
Medio Rural	0.1 cm	-662.02	126.00	405.00	0.0090
	1.0 cm	-540.76	84.43	193.47	0.0059
	10.0 cm	-422.44	42.31	123.40	0.0036
Medio Marino-Industrial	0.1 cm	-784.44	106.30	214.26	0.0160
	1.0 cm	-775.70	127.57	262.28	0.0252
	10.0 cm	-768.78	94.20	275.53	0.0186

Para las ramas catódicas en este medio de evaluación es posible distinguir tres regiones principales, como lo reportó Liao *et al.* [3] para un sistema de cobre en NaCl:

Región I. *Corresponde a la región de polarización en la vecindad del potencial de corrosión. Su forma depende del espesor de la película de electrolito. Para espesores de 1.0 y 10 cm de se observa la presencia de perturbaciones cerca del potencial de corrosión. Esto se puede asociar a la reducción de productos de corrosión formados durante el periodo de equilibrio.*

Región II. *Reducción de oxígeno bajo un control por transferencia de masa. En esta zona donde se visualiza el control por difusión de oxígeno y también es la zona en donde tanto el oxígeno como los productos de corrosión pueden reducirse [4]. Es notorio que la longitud de esta zona es menor para espesores pequeños, esto puede indicar que la cantidad de oxígeno reducible es proporcional al espesor de la película del electrolito.*

Región III. *A potenciales más catódicos que -950mV, atribuido a la reacción de evolución de hidrógeno:*



El potencial donde comienza la evolución del hidrógeno se designa como $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, es función del espesor de la película de electrolito, a mayor espesor mayor ΔE . Esto sugiere que la reducción de hidrógeno inicia al agotarse el oxígeno disponible en la película de electrolito.

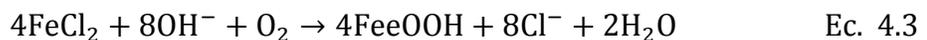
En el medio marino se considera la presencia de más de una especie de iones, por lo que se tiene presente que el comportamiento agresivo de los cloruros y los sulfatos es sinérgico, predominando el ion sulfato cuando se tienen bajas concentraciones de cloruros, debido a su tamaño y facilidad para adsorberse a la superficie del metal [5].

Los iones Cl^- y SO_4^{2-} predominan en los ambientes corrosivos como catalizadores para la disolución anódica [6]; el ion SO_4^{2-} es el producto intermedio de la reacción del SO_2 con los metales, característico de las atmósferas industriales y los Cl^- provienen principalmente del aerosol marino [5]:

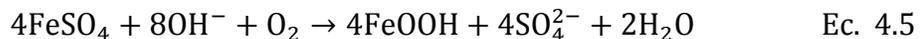
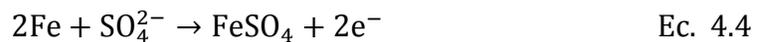
De la Figura 4.1-b la rama anódica indica un proceso de corrosión activo del acero al carbono, donde a potenciales muy anódicos la densidad de corriente incrementa con el espesor de la película de electrolito. Se observa que el potencial de corrosión depende del espesor de la película de electrolito, siendo que a mayor espesor el potencial de corrosión es más noble. De la rama catódica se observa que la densidad de corriente decrece conforme disminuye el espesor de la película, siendo este más notable a 0.1 cm.

De acuerdo con Zhang y Lyon [7], esto puede deberse a la disminución significativa de la disponibilidad de reactantes en el medio, en este caso el O₂; aunque en presencia de iones sulfato e iones cloro se sabe que muy cerca del sustrato metálico se promueve la formación de óxidos (oxihidróxidos x-FeOOH y principalmente magnetita), que tienen baja eficiencia protectora, retrasando la corrosión por instantes puesto que son muy solubles [8-10].

En presencia de iones Cl⁻ se tiene:



y para medios corrosivos con presencia de iones SO₄²⁻:



Donde FeCl₂ y FeSO₄ son productos inestables que pueden reoxidarse a FeOOH, y los iones Cl⁻ y SO₄²⁻ reinician el ciclo.

ii) OCP y LPR

Para ambos sistemas de evaluación las caídas en potencial (Figura 4.2-a) durante la fase inicial se puede interpretar como un periodo de inestabilidad en la celda asociado a la corrosión del material al interactuar con las especies agresivas presentes en el medio; el cambio hacia potenciales más activos e intervalos de aparente estabilidad en el tiempo pueden deberse a la formación de productos de corrosión (incluyendo óxidos en la superficie), la formación de tales productos de corrosión protegen parcialmente la superficie del electrodo disminuyendo el ataque corrosivo [11].

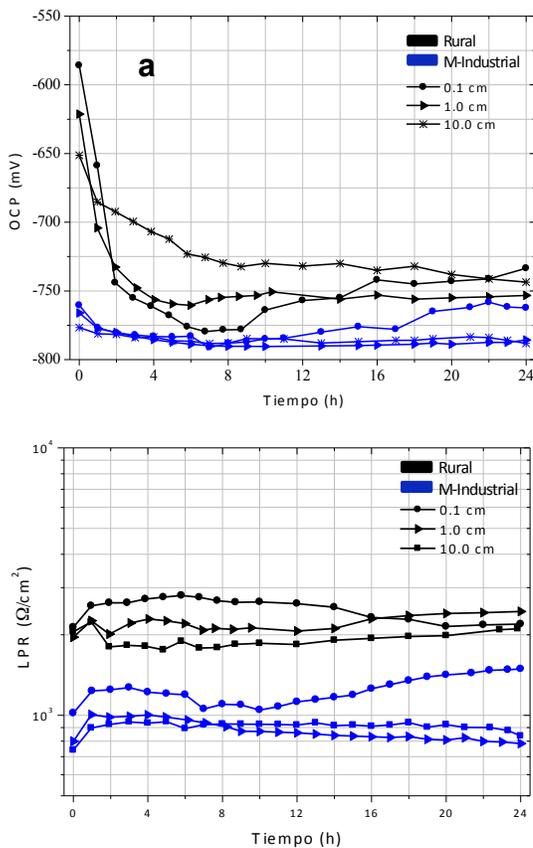


Figura 4.2: Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) y de resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero 1018 en medios que simulan ambientes atmosféricos corrosivos en función del tiempo.

En el medio con presencia de cloruros, el acero al carbono 1018 exhibe fluctuaciones de potencial al comienzo de la prueba no mayores de 50 mV, presentando mayor estabilidad termodinámica que el medio rural a lo largo de la prueba. Los desplazamientos en los potenciales de corrosión hacia valores de E_{corr} más activos se visualizan acorde al grado de corrosividad del medio, por lo que puede afirmarse que en el medio con presencia de cloruros (marino-industrial) el metal tiende a corroerse más.

Las gráficas de resistencia a la polarización lineal (Figura 4.2-b) muestran una brecha en los valores de R_p dependientes del medio de prueba. Para el medio que simula una atmósfera rural se observan pequeñas variaciones en los valores de R_p en la fase inicial de la prueba con mayor estabilidad y ligera tendencia hacia valores similares de la misma para el término de la prueba.

Con la película de 0.1 cm se tiene un cambio rápido hacia mayores valores de R_p desde el inicio de la prueba, lo cual se asocia con la generación rápida de óxidos que, pese a no ser protectores y porosos, disminuyen el proceso corrosivo por el efecto de acumulación, pudiendo llegar a un instante en el que se van disolviendo y dejan expuesta nuevamente la superficie del metal.

Comportamientos similares se observan de las gráficas que muestran el comportamiento de la R_p en el medio marino industrial en la primera mitad del periodo de prueba, teniendo decremento ligero y constante para los espesores de 1.0 y 10.0 cm hacia finales de la misma. Para el espesor de 0.1 cm se tiene un comportamiento creciente en los valores de R_p con ligeros decrementos alrededor de las 8 horas de inmersión, pero que muestra un comportamiento similar al que exhibe el OCP para el mismo sistema, el cual puede asociarse al desarrollo de óxidos que minimizan la tasa de desarrollo del proceso corrosivo.

Para las pruebas siguientes se tomó la medida de 1.0 mm como espesor de película de electrolito sobre el electrodo de trabajo en la celda

electroquímica. De acuerdo con algunos investigadores, para espesores de película de electrolito mayores a 1000 μm , las velocidades de corrosión se consideran muy semejantes a evaluaciones por inmersión [3,12,13].

4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) de los vehículos

Por el enfoque inicial del proyecto se tomó el medio marino industrial como uno de los sistemas con mayor agresividad en cuanto a la corrosión para el material en estudio; de ésta parte del proyecto en adelante se manejan solo dos sistemas de evaluación, siendo de mayor atención los que simulan un medio marino: marino (5% NaCl) y marino-industrial. En las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan los diagramas de módulo de impedancia y ángulos de fase obtenidos a partir de evaluaciones realizadas durante 24 horas para cada formulación propuesta como vehículo para los inhibidores de corrosión, éstos comparados contra el material desnudo.

Los diagramas de Bode para el medio marino muestran que las formulaciones, con excepción del aceite, presentan valores de resistividad muy altos (10^8 - $10^{12} \Omega \text{ cm}^2$) en la zona de bajas frecuencias, indicando un comportamiento casi enteramente capacitivo, aparentemente con una pendiente en la zona de frecuencias intermedias, este comportamiento tanto en módulo de impedancia como en ángulo de fase es característico de sistemas que se comportan como recubrimientos (revestimientos y pinturas de alta resistividad), presentando ángulos de fase cercanos a 90° en la zona de altas frecuencias [14-20] y poca disminución de en sus valores a largo de la prueba para la mayoría de las formulaciones.

De este sistema se puede observar que presentan mejor comportamiento como recubrimiento las formulaciones a 10 y 30% de contenido de cera de Campeche.

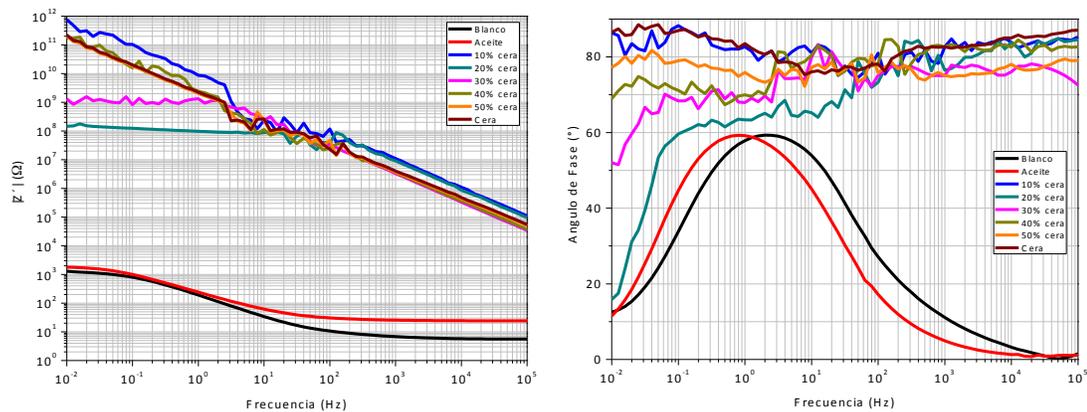


Figura 4.3: Diagramas de Bode (módulo y ángulo de fase) a las 24 horas de evaluación para los vehículos propuestos en el medio marino (5% NaCl).

Para el medio marino-industrial las formulaciones de menor densidad (aceite, 10 y 20% de cera) presentan módulos muy similares al material desnudo a lo largo del intervalo de frecuencias. La formulación con 30% de cera presenta un módulo en la zona de bajas frecuencias, del mismo orden que los sistemas con 40 y 50% de cera, pero con diferencias en el orden de magnitud en la zona de altas frecuencias. Atendiendo a que, a mayor valor en módulo de impedancia en la zona de bajas frecuencias, esta puede reflejar mejores propiedades de protección como revestimiento [21], las formulaciones de mayor densidad o con mayor contenido de cera podrían tomarse como mejores recubrimientos con características de barrera contra el medio corrosivo.

De los diagramas de ángulo de fase se tiene que el comportamiento del mismo en la zona de altas frecuencias puede tomarse como un parámetro del desempeño de un recubrimiento ya sea en cuanto a composición o degradación del mismo [22].

Cabe mencionar que los diagramas presentados (al término de 24 horas de evaluación) vienen de presentar diagramas de ángulo de fase con una constante de tiempo a la aparición de una segunda constante de tiempo en la

zona de medias-bajas frecuencias, lo cual es indicativo del cambio en su naturaleza capacitiva probablemente asociada a la absorción de electrolito y/o especies presentes en el medio corrosivo hacia el recubrimiento.

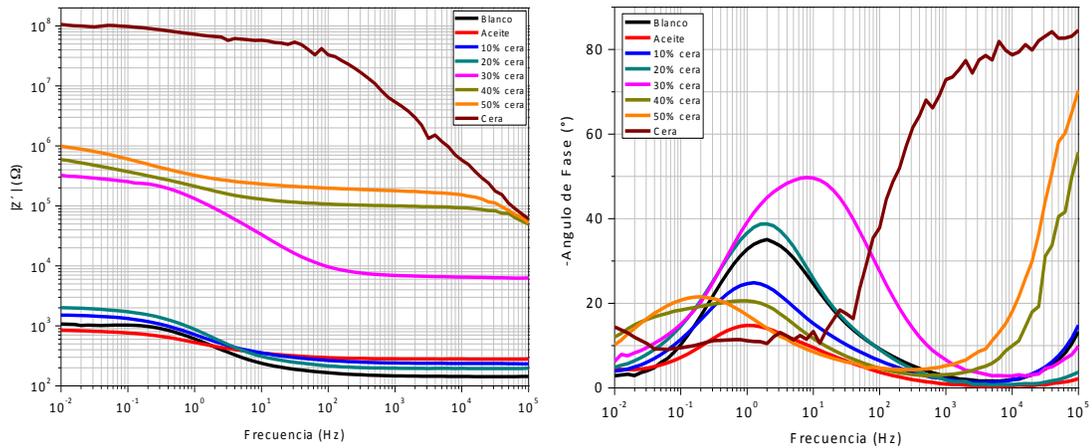


Figura 4.4: Diagramas de Bode (módulo y ángulo de fase) a las 24 horas de evaluación para los vehículos propuestos en el medio marino-industrial.

Para este sistema se eligió la formulación con 30% de cera pese a que no presenta propiedades de efecto barrera en la zona de altas frecuencias en los diagramas de fase, éste exhibe valores de impedancia del mismo orden que las formulaciones con mayor contenido de cera, comportándose como un sistema muy resistivo. Las últimas tres formulaciones presentan impedancias altas en los diagramas de módulo de impedancia a bajas frecuencias, pero desarrollan una segunda constante de tiempo en la zona de bajas frecuencias, lo cual a menudo se atribuye a la pérdida de capacidad protectora de la formulación en la zona cercana a la superficie del material.

4.3 Ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del vehículo-inhibidor

En las Figuras 4.5-4.10 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode, evaluando la adición en concentraciones diferentes del inhibidor tipo amida, sintetizados a partir de palma, coco e higuera dentro de la formulación de 30% cera de Campeche.

Los diagramas de Nyquist (Figura 4.5) muestran semicírculos deprimidos cuyo diámetro se incrementa con el tiempo de exposición, esto se describe como una sola constante de tiempo en la región de bajas frecuencias, donde además se adjudica la forma de la gráfica a la resistencia de poro del recubrimiento. La forma del semicírculo se conserva con el tiempo, lo cual indica que el mecanismo de corrosión prevalece. Los máximos valores de impedancia se obtuvieron con 100 ppm donde se ve que incrementa la magnitud sobre el eje de las impedancias reales. A 1000 ppm se observa un comportamiento capacitivo hasta antes de las 6 horas de exposición, luego el bucle capacitivo decrece y se inclina sobre el eje de las X, los valores más pequeños en resistencia se obtuvieron con 5000 ppm.

La Figura 4.6 muestra la evolución en el tiempo del módulo de impedancia y ángulo de fase para el mismo sistema. El módulo de impedancia no muestra variaciones en la zona de altas frecuencias, donde los valores obtenidos para estos sistemas son una combinación de la resistencia de la solución con la resistencia del recubrimiento (resistencia de poro) y su evolución puede observarse también en el diagrama de ángulo de fase. La región de bajas frecuencias en los diagramas de Bode es sensible a mostrar los cambios por absorción de especies externas, especialmente el agua. En estos sistemas evaluados, se observa mayormente la tendencia del recubrimiento a incrementar su capacidad de protección al sustrato metálico, observando un ligero incremento en su ángulo de fase acompañado de un desplazamiento

hacia frecuencias menores, que en el diagrama de módulo de impedancia se visualiza como el desplazamiento de la gráfica hacia valores más positivos en el eje de $|Z|$. De los diagramas de ángulo de fase se observan ángulos cercanos a 90° en la zona de altas frecuencias (10^2 - 10^5 Hz) que se relacionan con un carácter capacitivo asociado a recubrimientos tipo barrera. La pendiente de la parte lineal a frecuencias altas e intermedias no presenta variaciones pero con valores ligeramente >-1 , indicando la presencia de un proceso de corrosión mixto.

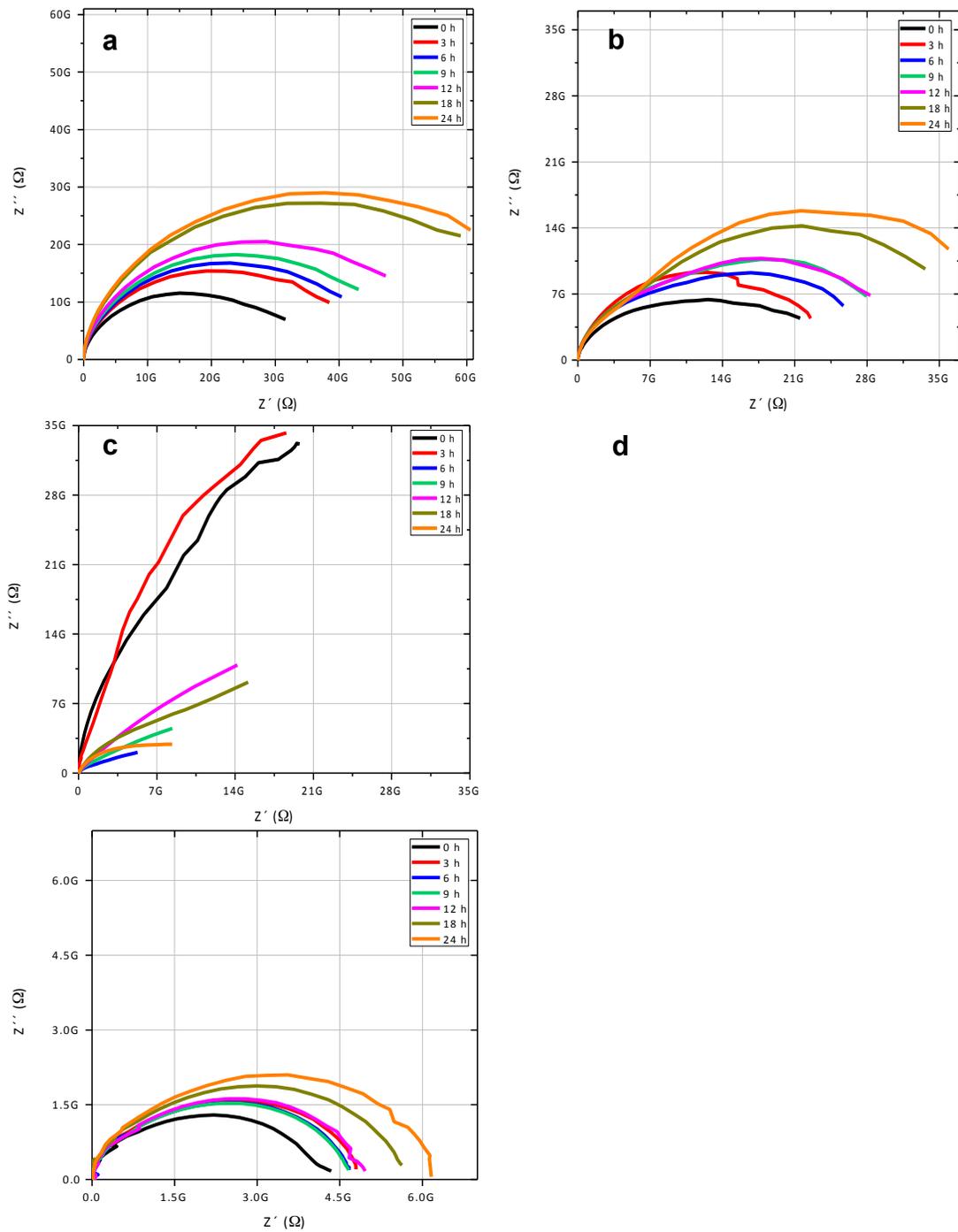
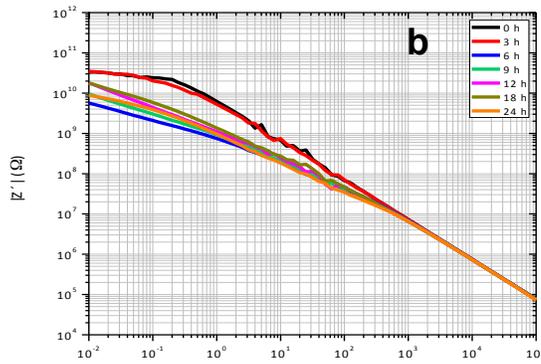
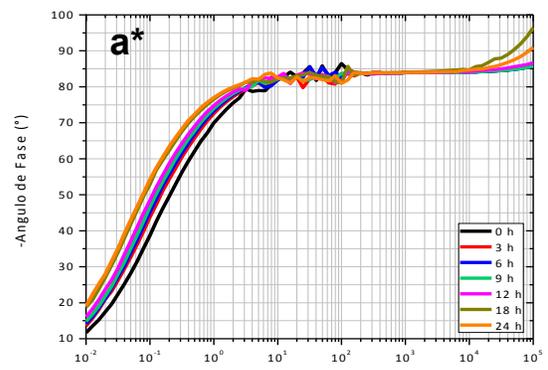
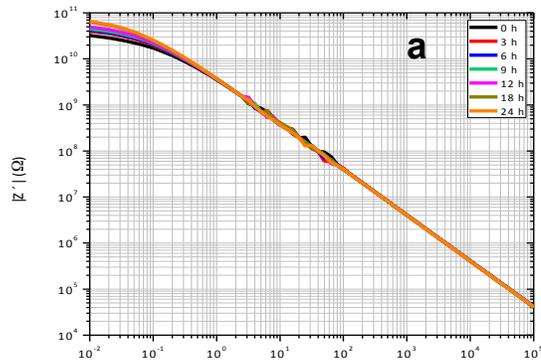
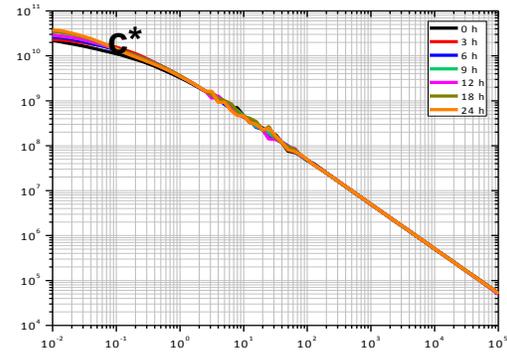
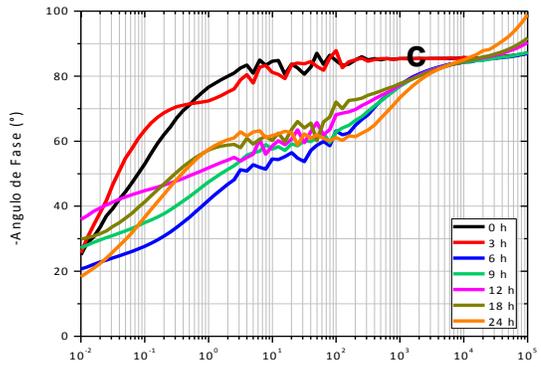


Figura 4.5: Diagramas de Nyquist que muestran el comportamiento del vehículo-amida extraído del aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



b*



d*

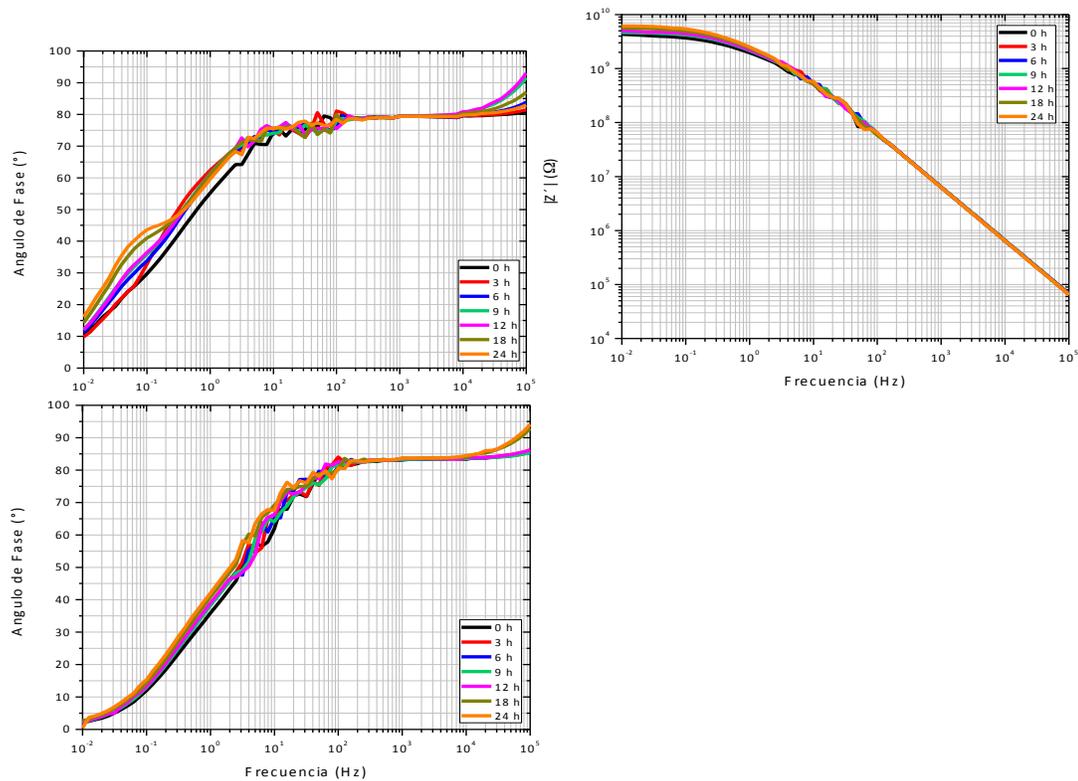


Figura 4.6: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

La Figura 4.7 muestra los diagramas de Nyquist en el tiempo con la adición de diferentes dosis de amida del aceite de coco. Los datos muestran en su mayoría un solo semicírculo de tipo capacitivo a todas las frecuencias indicando un solo proceso de corrosión. A 100 y 1000 ppm el diámetro del semicírculo aumenta con el tiempo de exposición, siendo de mayor magnitud para 100 ppm. La Figura 4.8 muestra la evolución en el tiempo del módulo de impedancia y el ángulo de fase para este sistema. El módulo de impedancia no muestra variaciones en magnitud en la zona de altas-intermedias frecuencias (10^5 - 10^2 Hz). En la zona de intermedias-bajas frecuencias se visualizan cambios en la pendiente de las gráficas con el tiempo de exposición, alcanzando valores de mayor impedancia hacia el final de la evaluación en concentraciones de 100 y 1000 ppm, siendo máximo a

100 ppm de amida. En ambas concentraciones se observa el desarrollo de una segunda constante de tiempo que alcanza valores en ángulo de fase alrededor de los 90° . Esto puede asimilarse como la tendencia a mejorar la capacidad protectora del recubrimiento, ya sea por la interacción del inhibidor con el sustrato metálico o por el bloqueo de los poros del recubrimiento con alguna especie de óxido o hidróxido, impidiendo el continuo paso de las especies agresivas del electrolito hacia la superficie metálica.

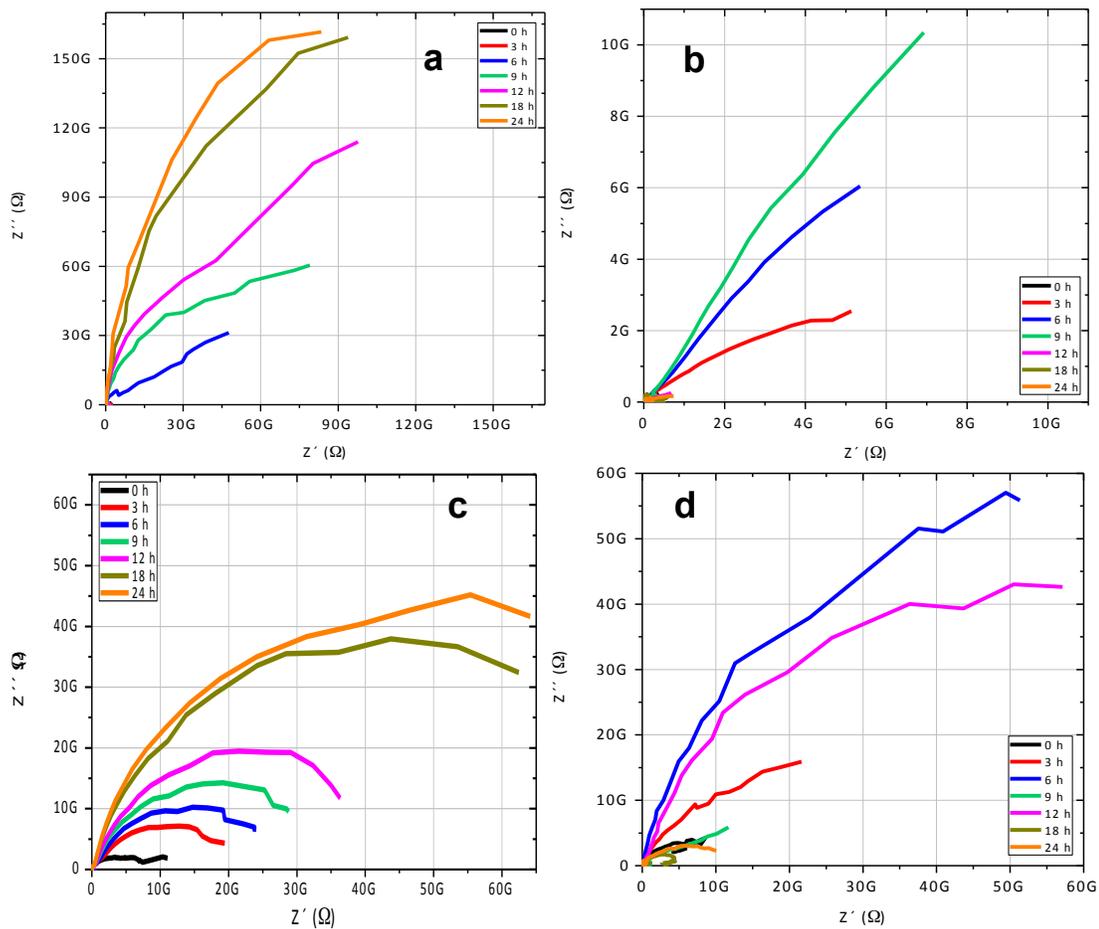
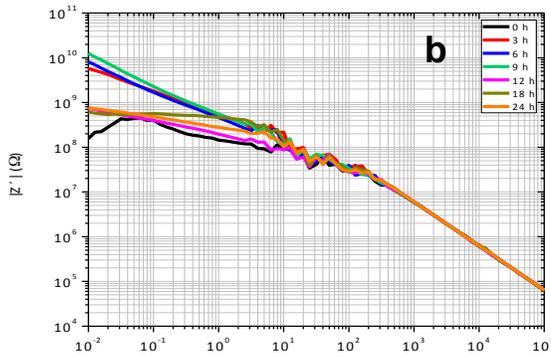
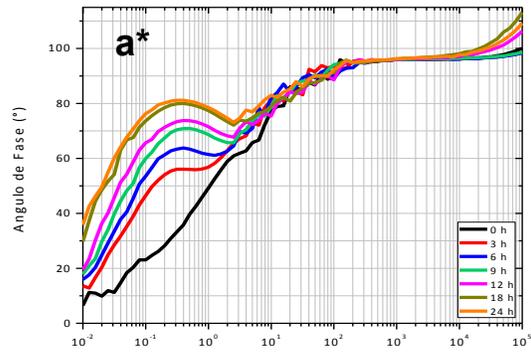
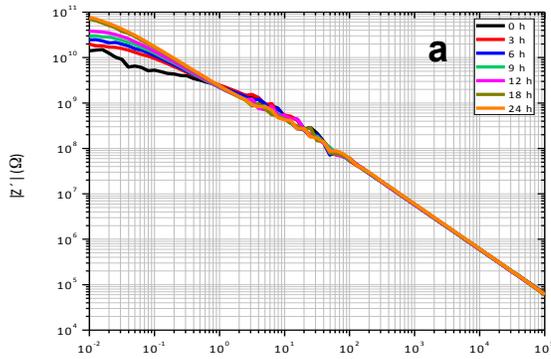
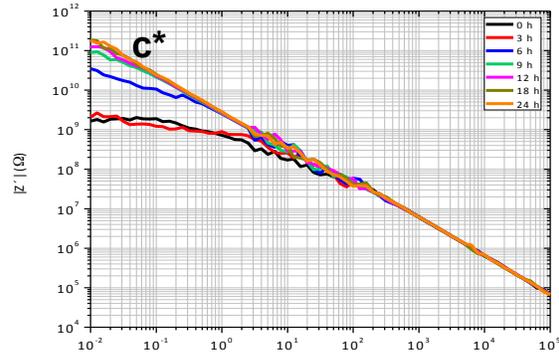
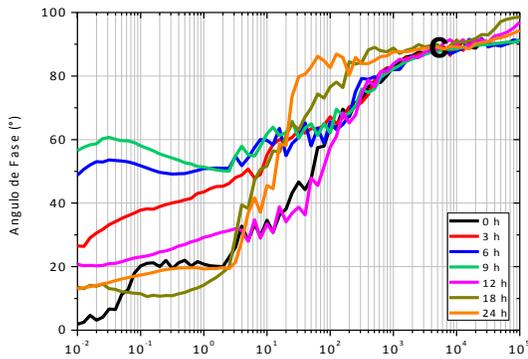


Figura 4.7: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



b*



d*

d

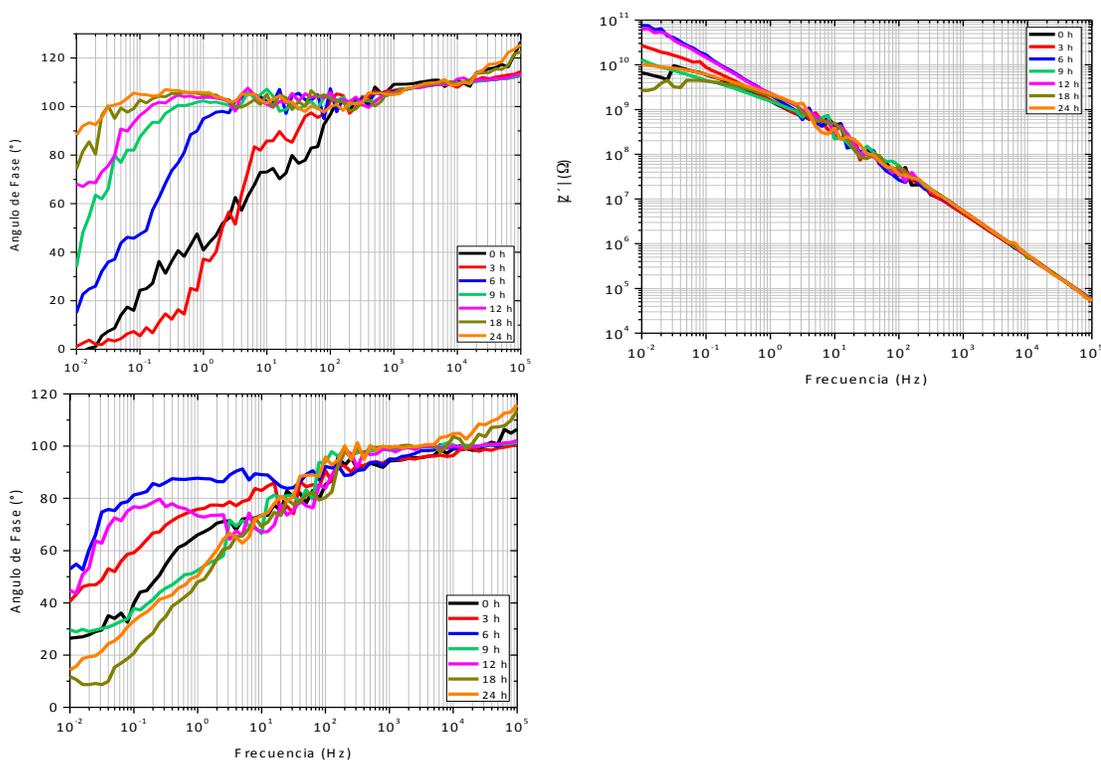


Figura 4.8: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode respectivamente, mostrando su evolución en el tiempo y su comportamiento a diferentes concentraciones de amida de aceite de higuera. Los datos muestran aproximadamente un solo semicírculo de tipo capacitivo para la concentración de 100 ppm, para 500 ppm es posible observar el desarrollo de un segundo semicírculo en la zona de bajas frecuencias y que puede corroborarse con la evolución de las gráficas de ángulo de fase. Para las demás concentraciones se observa un solo semicírculo deprimido, indicando un solo proceso de corrosión. Los máximos valores de impedancia real (150G) fueron a 1000 ppm y los mas pequeños (60G) a 500 ppm.

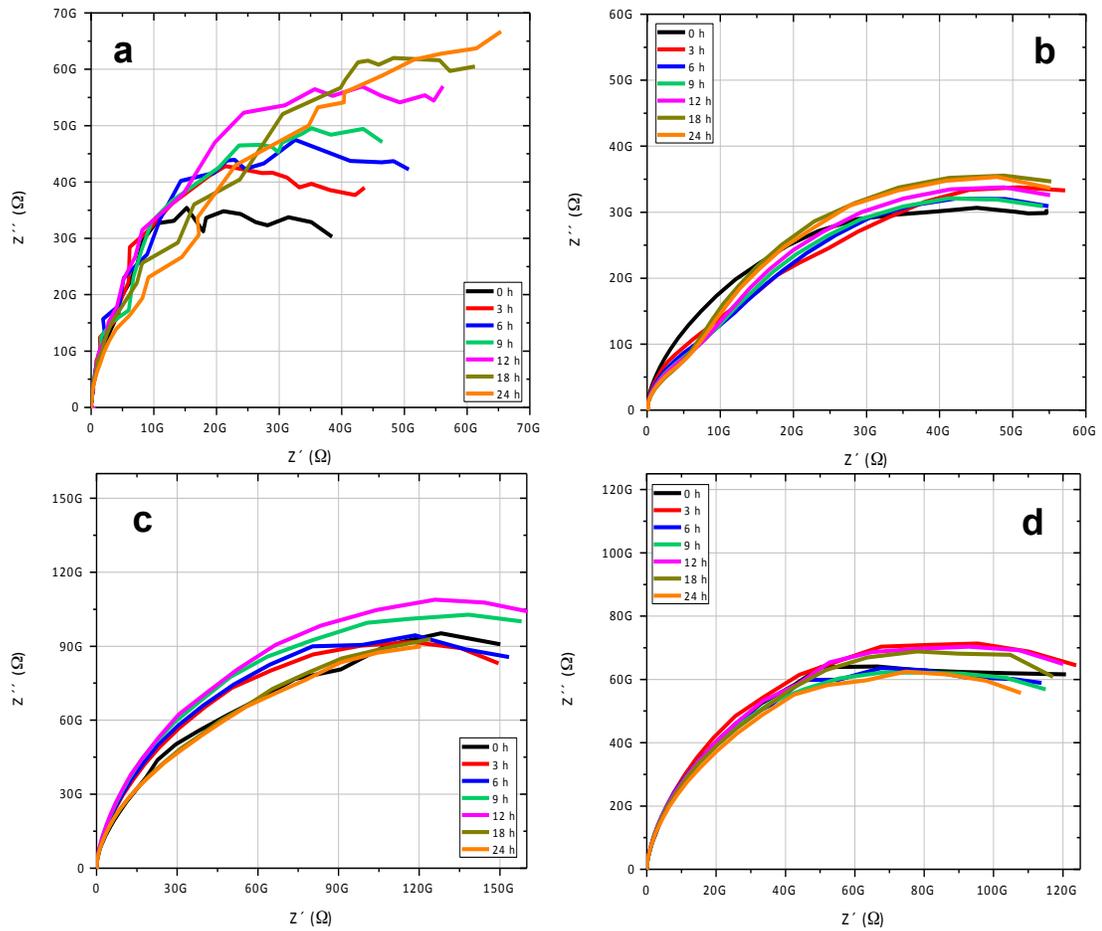
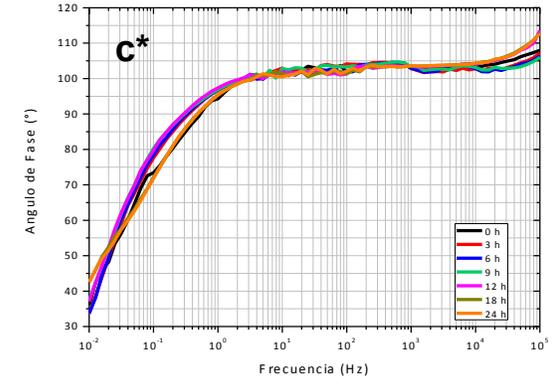
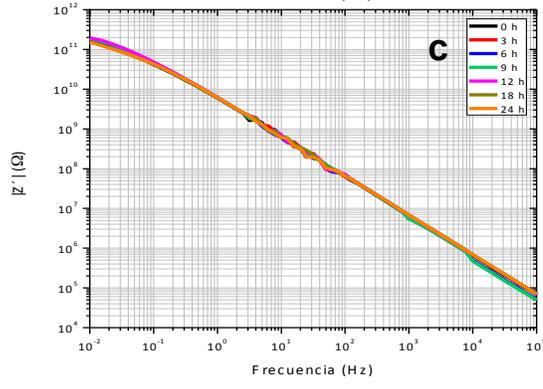
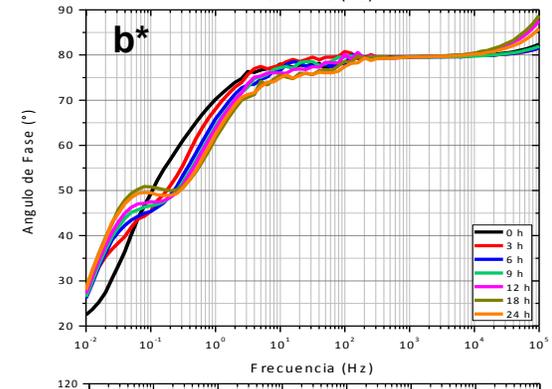
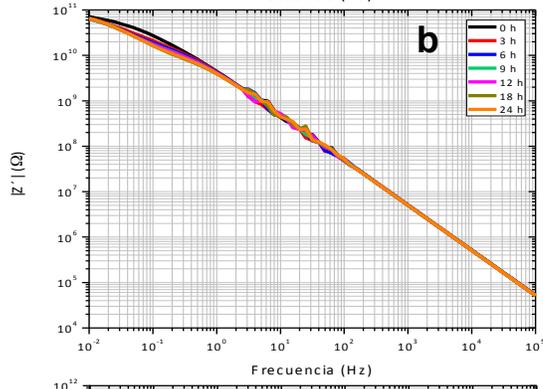
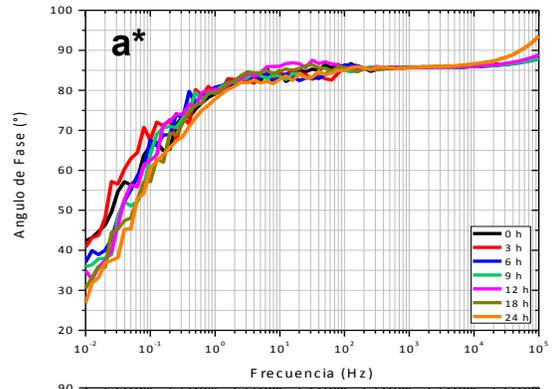
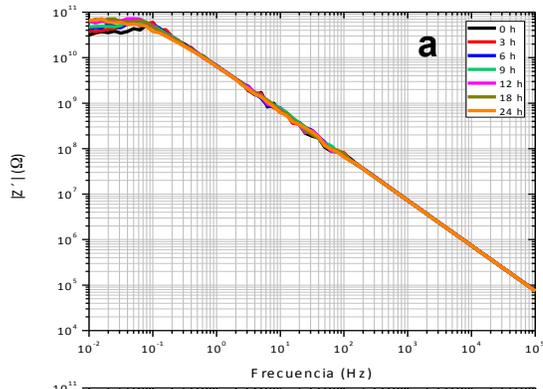


Figura 4.9: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida del aceite de higuera expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



d

d*

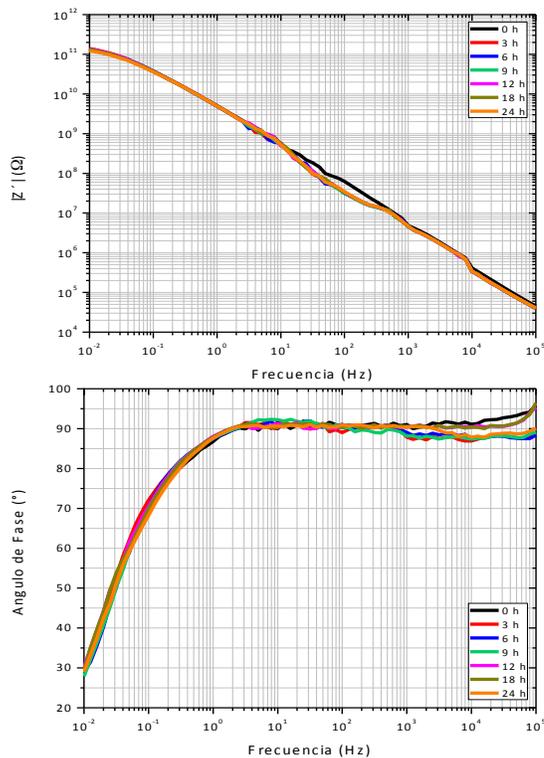


Figura 4.10: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de higuierilla expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

La Figura 4.11 muestra los diagramas de Nyquist en el tiempo con la adición de diferentes dosis de imidazolina del aceite de palma . Los datos muestran la presencia de un solo semicírculo de tipo capacitivo para 100 y 1000 ppm y un semicírculos deprimidos para 500 y 5000 ppm, indicando un solo proceso de corrosión. Con la adición de 1000 ppm se tiene el desarrollo de un segundo semicírculo a partir de las 3 horas de evaluación en la zona de bajas frecuencias. Para todas las concentraciones, el diámetro del semicírculo aumentó con el tiempo de exposición, obteniendo los máximos valores a 100 ppm y el mínimo con la adición de 5000 ppm de imidazolina.

La Figura 4.12 muestra la evolución en el tiempo del módulo y el ángulo de fase con la adición de distintas concentraciones de una imidazolina obtenida del aceite de palma. El módulo de impedancia aumentó con el tiempo de

exposición en todas las concentraciones, siendo que para 100, 500 y 1000 ppm presentan resistencias del orden de 10^{11} ohms. La zona de frecuencias intermedias presenta una relación casi lineal con pendientes muy cercanas a -1.

Los diagramas de ángulo de fase exhiben una “especie de plateau” sobre el intervalo de altas-intermedias frecuencias, mismo que aparentemente decrece al aumentar la concentración del inhibidor. Para casi todas las concentraciones se observa una ligera evolución en las gráficas, presentando en algunos casos el desarrollo de una segunda constante de tiempo. En sistemas que implican un recubrimiento, este comportamiento es asociado con cambios en la composición del mismo, ya sea por absorción de agua o especies químicas que interactúan con el sustrato metálico.

Los máximos valores en impedancia real se obtuvieron con 100 ppm de imidazolina y los mínimos con 5000 ppm.

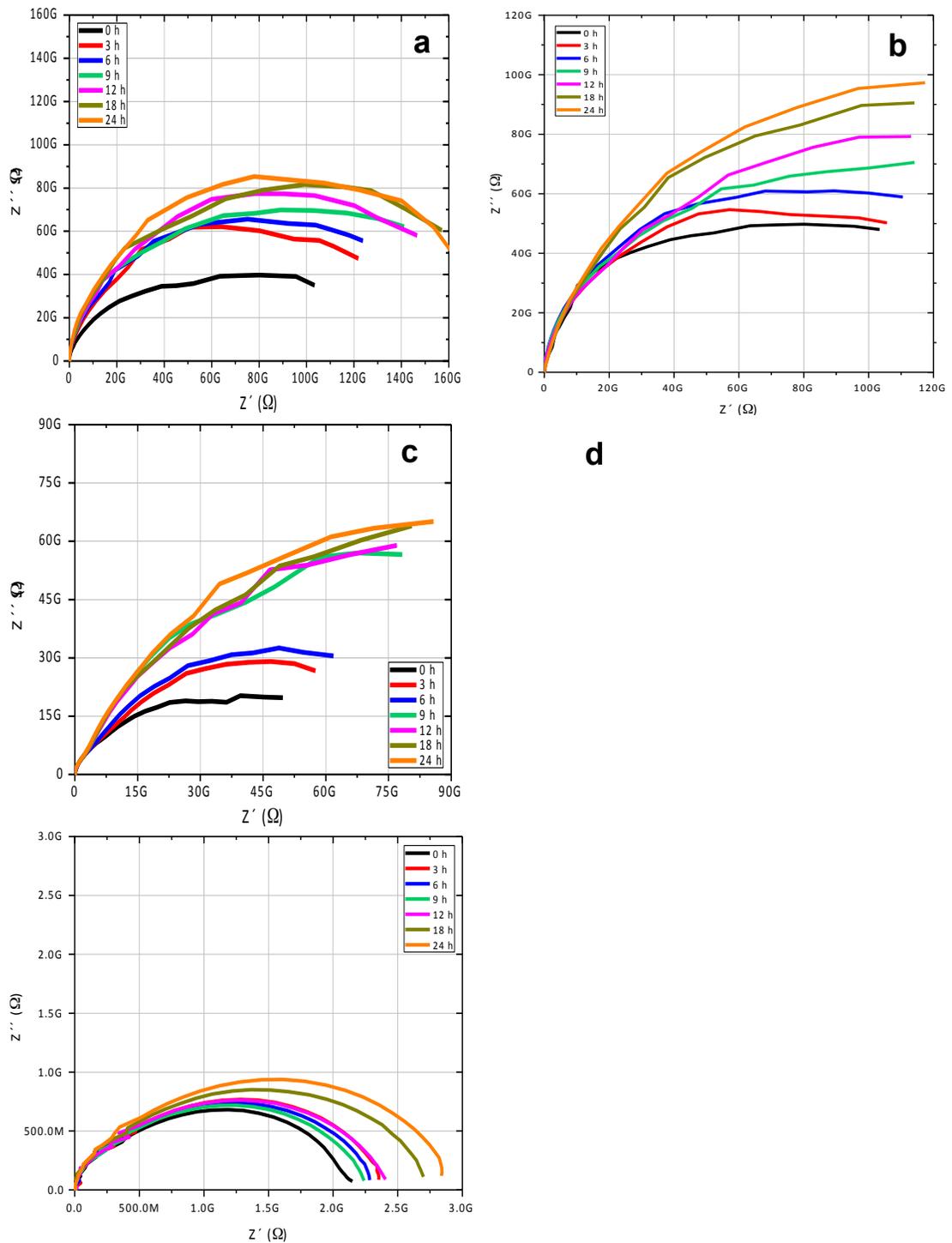
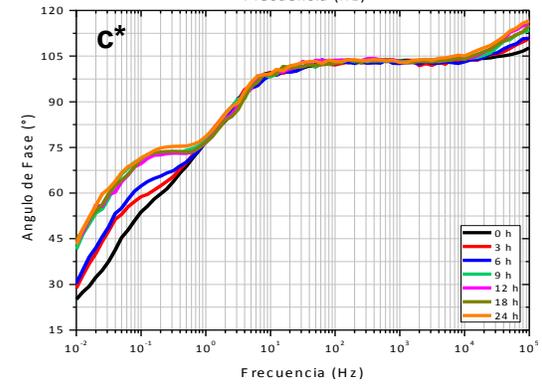
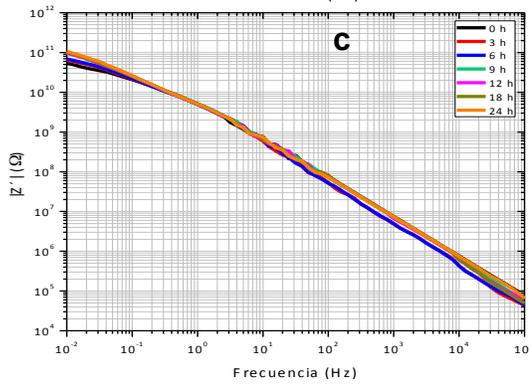
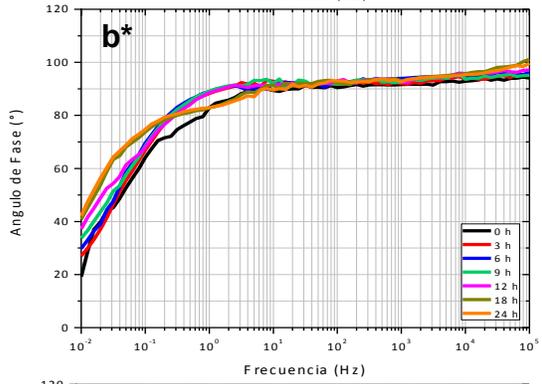
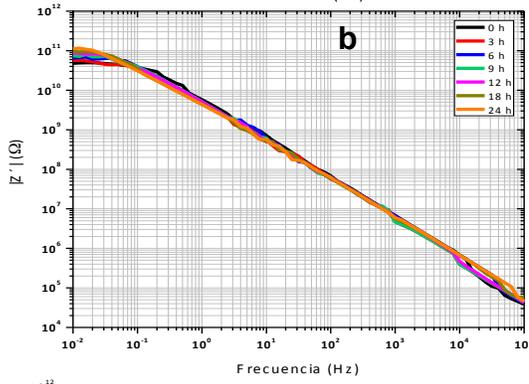
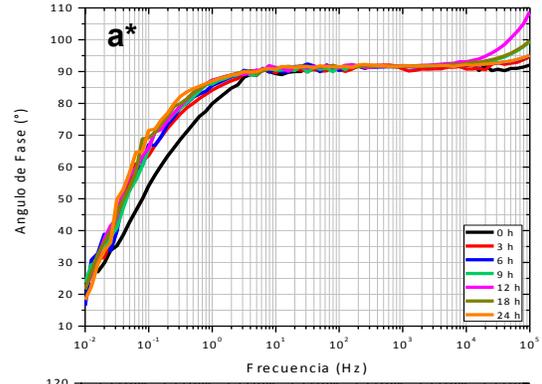
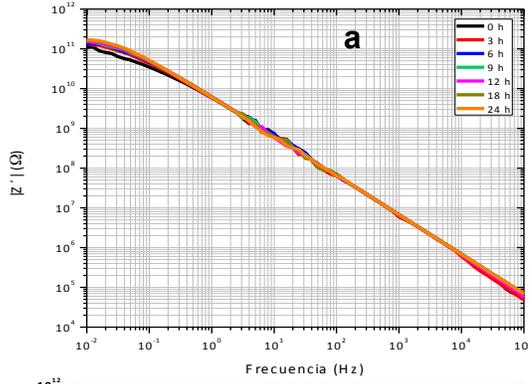


Figura 4.11: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina del aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



d

d*

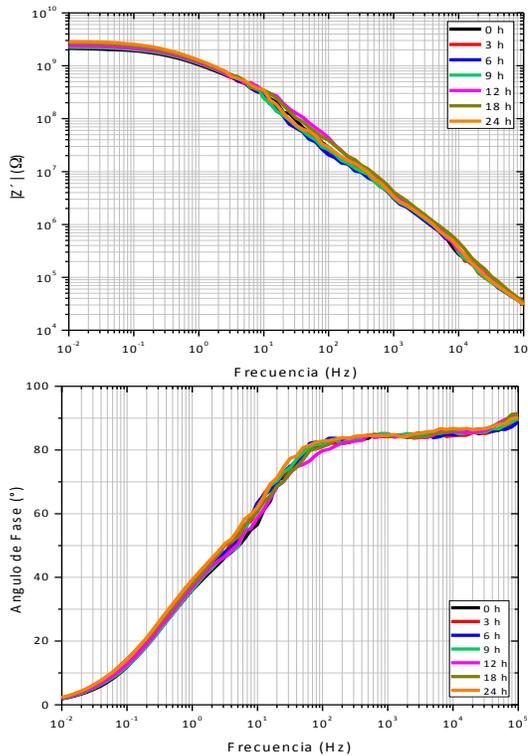


Figura 4.12: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de palma expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

La Figura 4.13 muestra los diagramas de Nyquist para todas las concentraciones de imidazolina de aceite de coco, donde es posible visualizar la aparente formación de un solo semicírculo en la región de bajas frecuencias seguida de colas de difusión, por lo que se puede hablar de un proceso mixto de corrosión. A 100 y 5000 ppm se puede decir que el diámetro del aparente semicírculo aumenta con el tiempo de exposición, mientras que para la demás concentraciones este valor decae hasta 2 órdenes de magnitud, como el caso de 500 ppm.

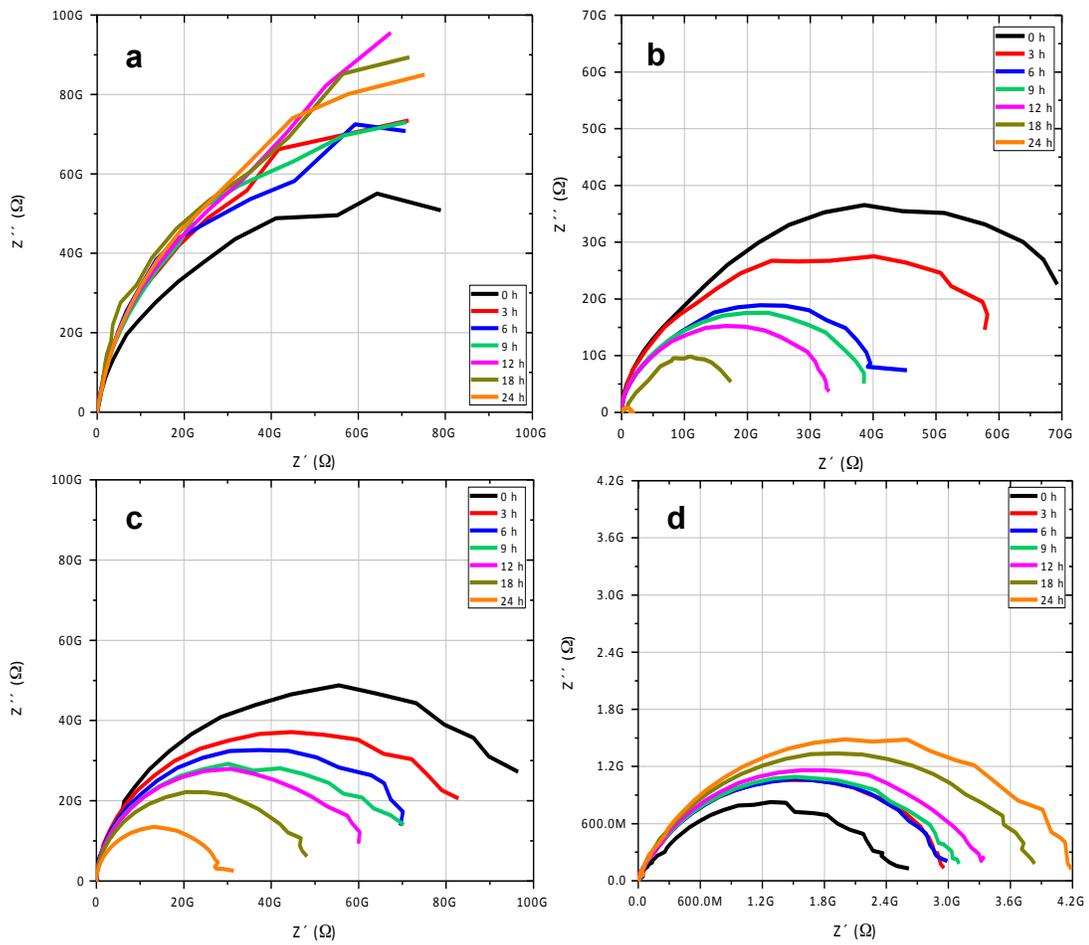


Figura 4.13: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.

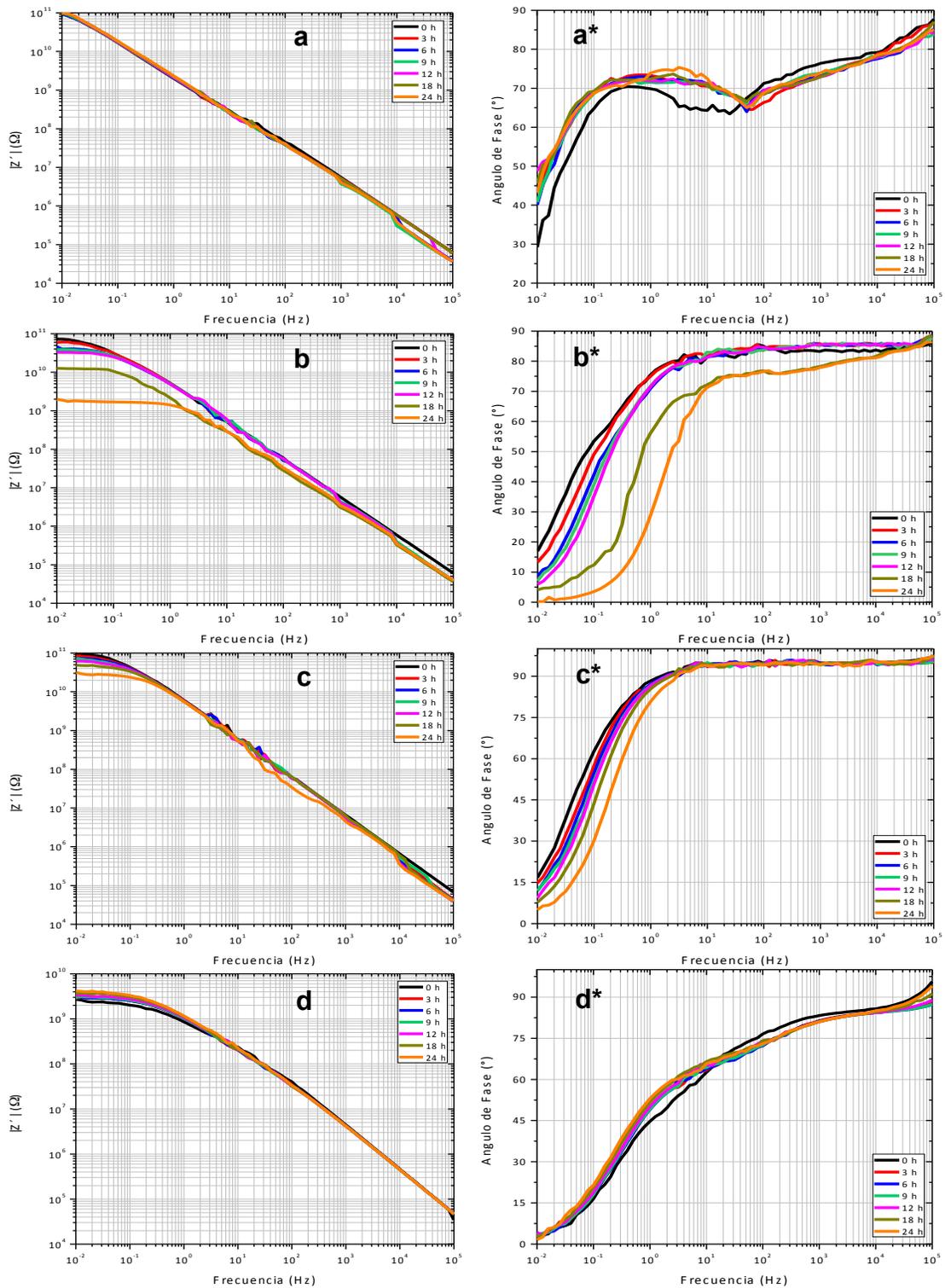


Figura 4.14: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

En la Figura 4.15 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para las concentraciones de imidazolina de aceite de higuera donde se tienen semicírculos capacitivos con especie de “ruido” en la zona de bajas frecuencias, mismo que suele asociarse a procesos difusivos.

De la Figura 4.16 se tiene que a todas las concentraciones se tiene “ruido en el paso de altas a intermedias frecuencias (100-10 Hz). Los diagramas de ángulo de fase muestran una cierta evolución que pudiera relacionarse con el incremento en la concentración del inhibidor.

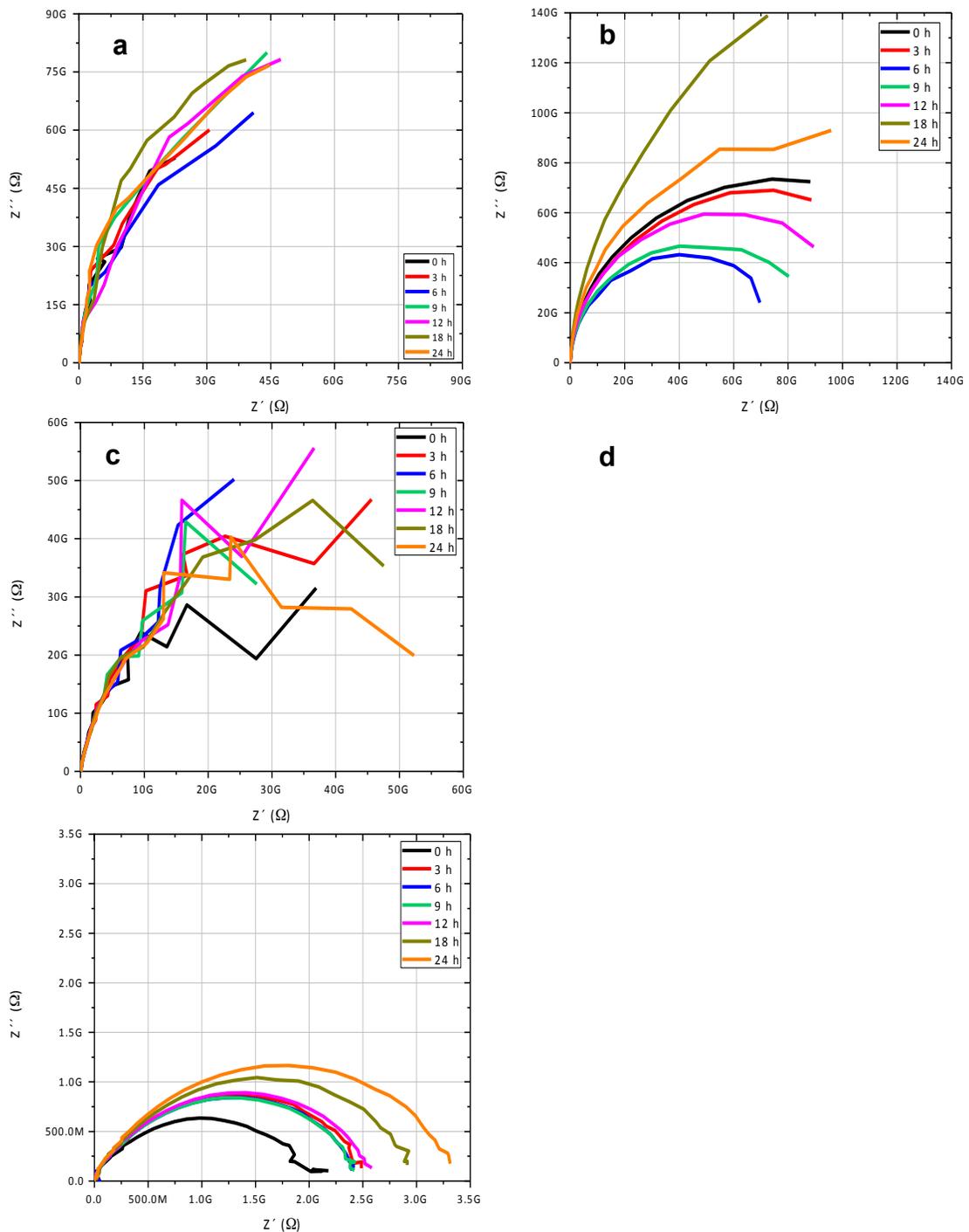


Figura 4.15: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de higuerilla expuesto al medio marino industrial: a) 100 ppm, b) 500 ppm, c) 1000 ppm y d) 5000 ppm.

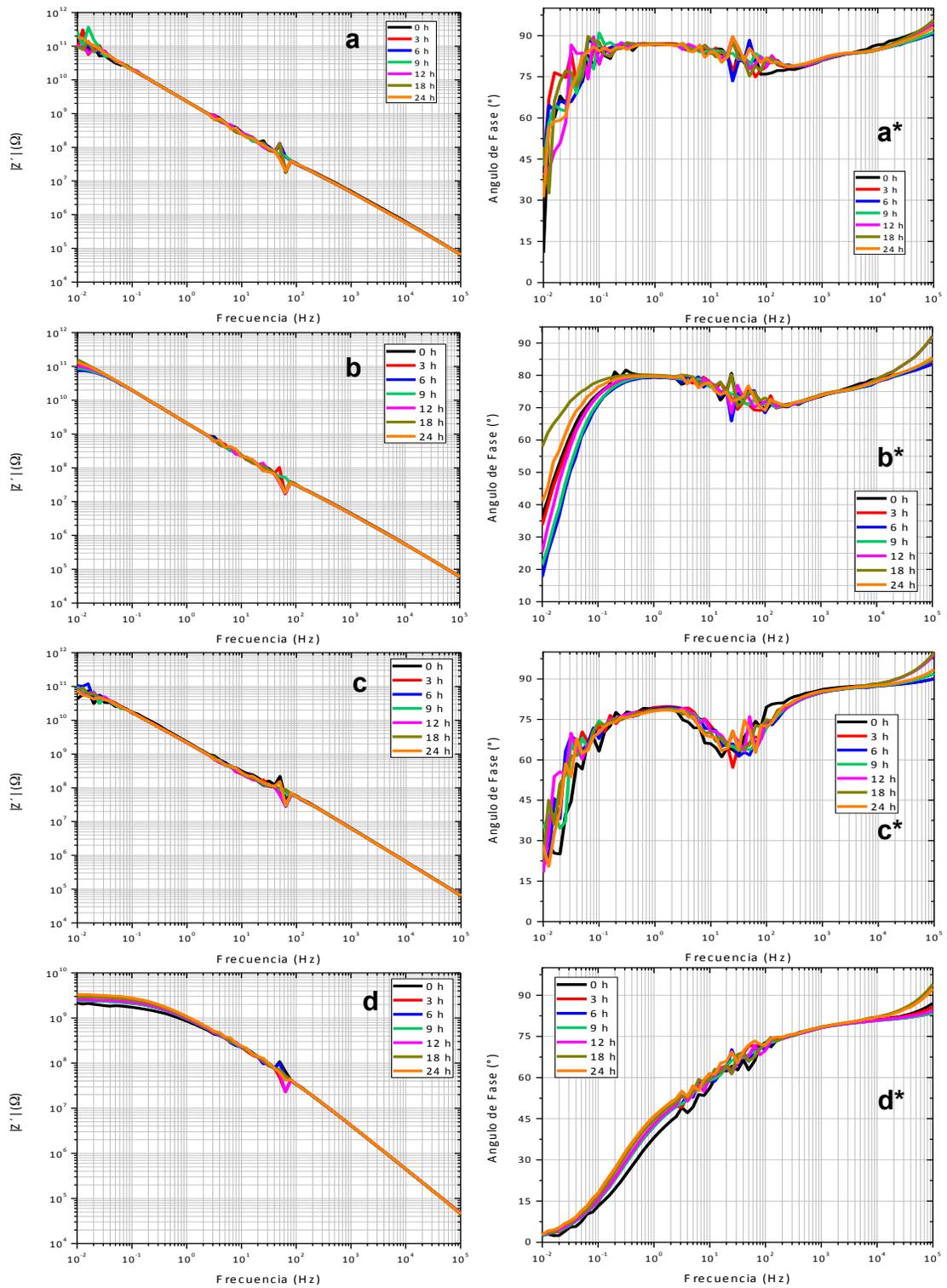


Figura 4.16: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de higuera expuesto al medio marino industrial: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

Para la amida de aceite de palma en el medio marino se obtuvieron digramas de Nyquist (Figura 4.17) con semicírculos capacitivos que muestran un incremento en el diámetro a 100 ppm, y un decremento con el tiempo de exposición para las demás concentraciones. A 5000 ppm se tiene la presencia de un rizo inductivo al inicio de la prueba que se asocia a procesos de adsorción a la superficie del electrodo de trabajo. Los máximos valores de impedancia real se obtuvieron con 100 ppm y los menores con 5000 ppm (Figura 4.18).

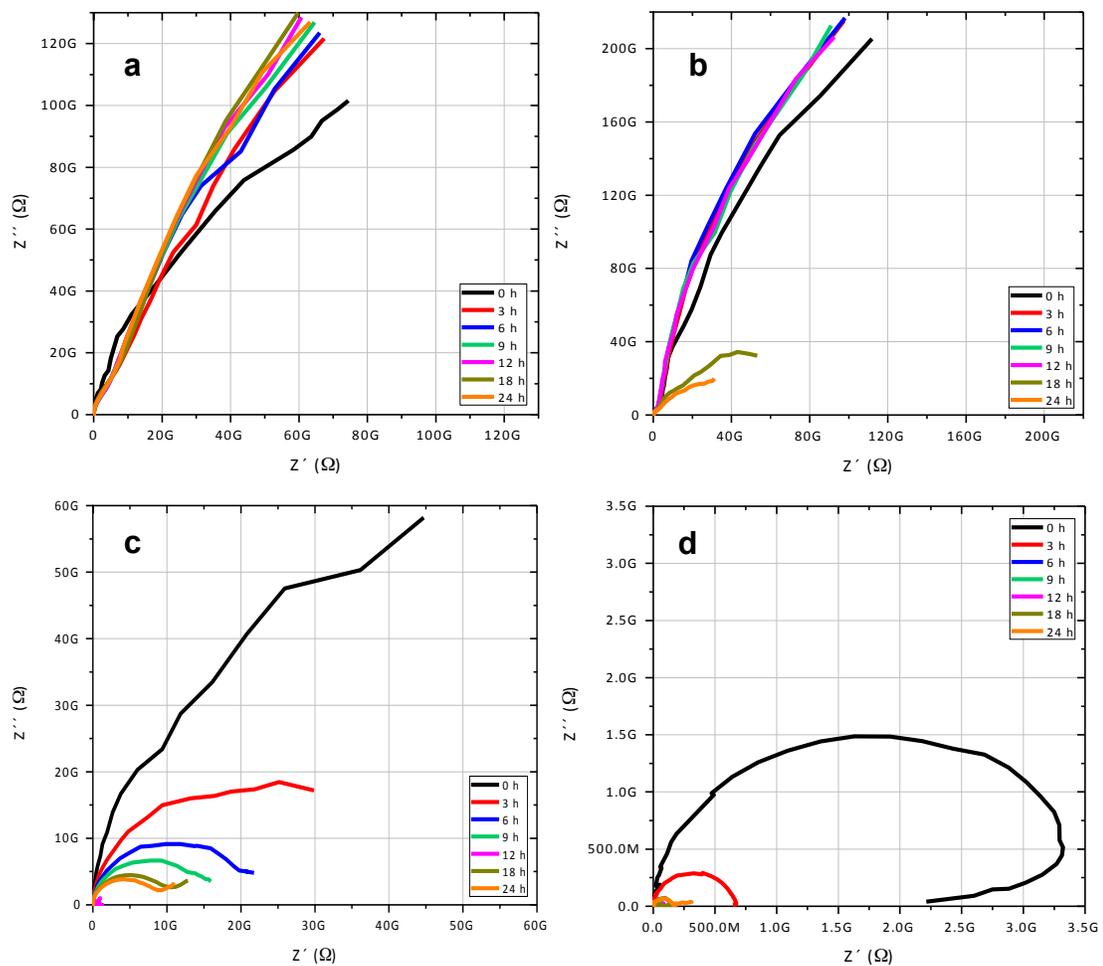
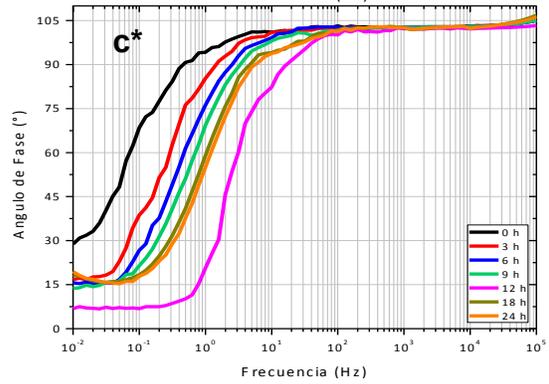
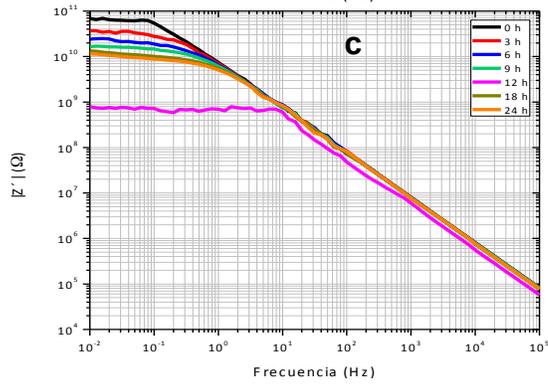
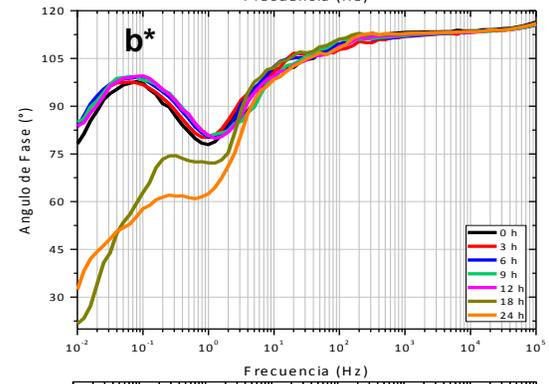
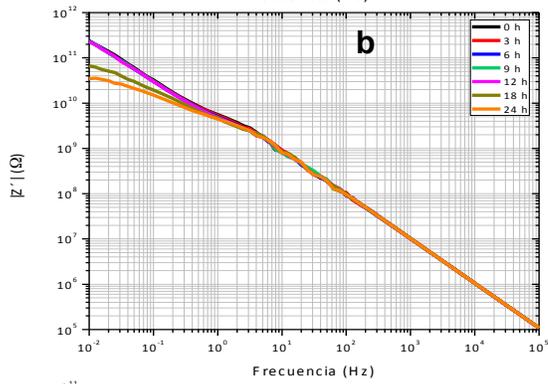
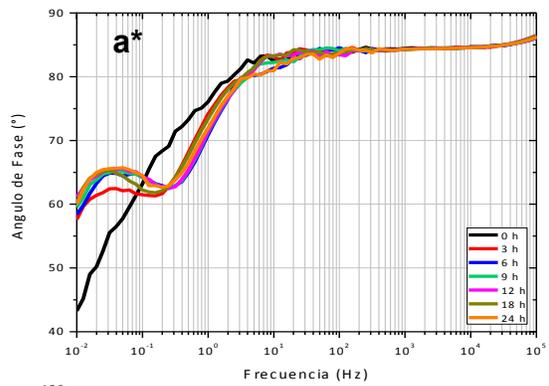
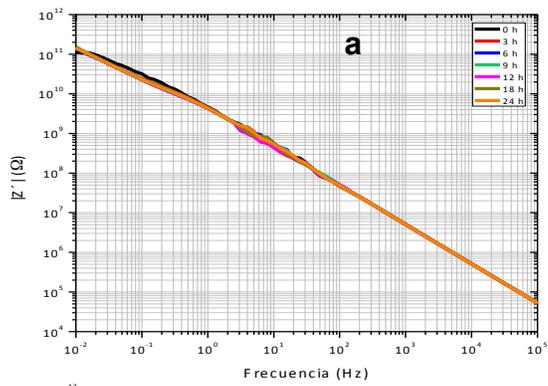


Figura 4.17: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de palma expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



d

d*

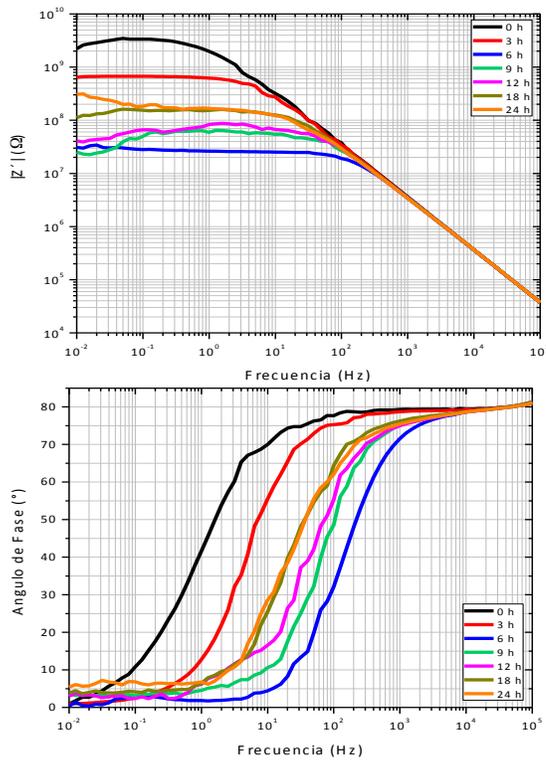


Figura 4.18: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de palma expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

La Figura 4.19 presenta los diagramas de Nyquist para las evaluaciones de las concentraciones de amida de aceite de coco. Partiendo de estos, es posible hablar de la presencia de semicírculos capacitivos con incremento en el diámetro durante el tiempo de exposición para concentraciones de 100 y 5000 ppm.

A 100 ppm los diagramas de ángulo de fase (Figura 4.20-a*) muestran una marcada separación de dos máximos, uno que aparentemente se encuentra en la zona de altas frecuencias y que hace un mínimo exactamente a la mitad del intervalo de frecuencias (frecuencias intermedias), el siguiente máximo se encuentra en la zona de bajas frecuencias.

Para 500 ppm, de los diagramas de Nyquist se observa el decremento en el diámetro del semicírculo hasta las 18 horas de exposición y que tiende a

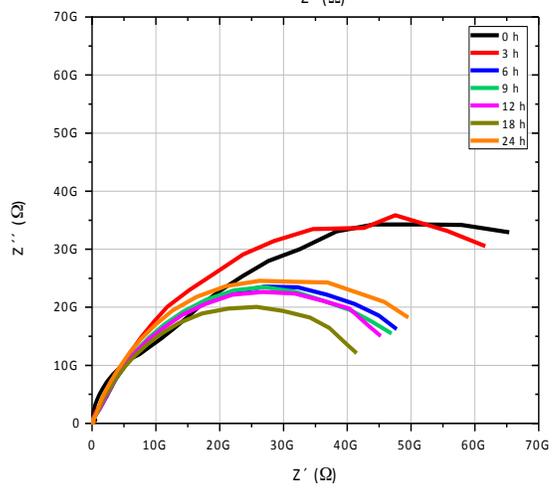
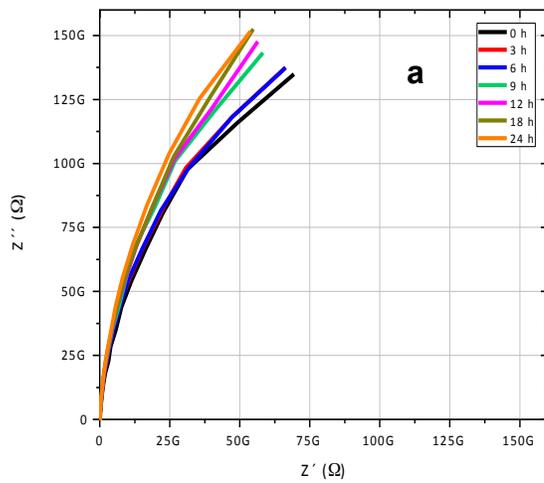
recuperarse hacia las 24 horas, su evolución puede visualizarse además con los diagramas de ángulo de fase (Figura 4.20-b*).

A 1000 ppm se observa el rápido decaimiento en los valores de impedancia real, de hasta 3 órdenes de magnitud, mismo que se visualiza con la disminución en el diámetro del semicírculo en la zona de bajas frecuencias para el diagrama de Nyquist y en el diagrama de Bode se visualiza el decremento en el módulo de impedancia. Del ángulo de fase para esta concentración se observa el decremento y desplazamiento de la gráfica hacia la zona de altas frecuencias.

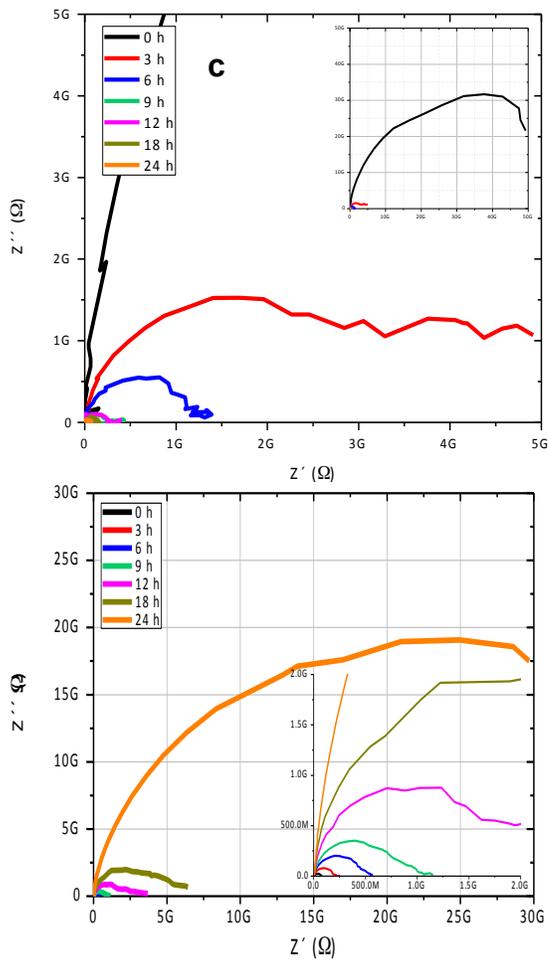
La concentración de 5000 ppm muestra un incremento de casi 3 ordenes de magnitud para los valores de impedancia real, mismo que se refleja en el incremento en la magnitud del diámetro de los semicírculos en los diagramas de Nyquist. De los diagramas de ángulo de fase se observa el desarrollo de un máximo en la zona de intermedias-bajas frecuencias, acompañado del desplazamiento hacia la zona de bajas frecuencias.

c

d



b



d

Figura 4.19: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de coco expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.

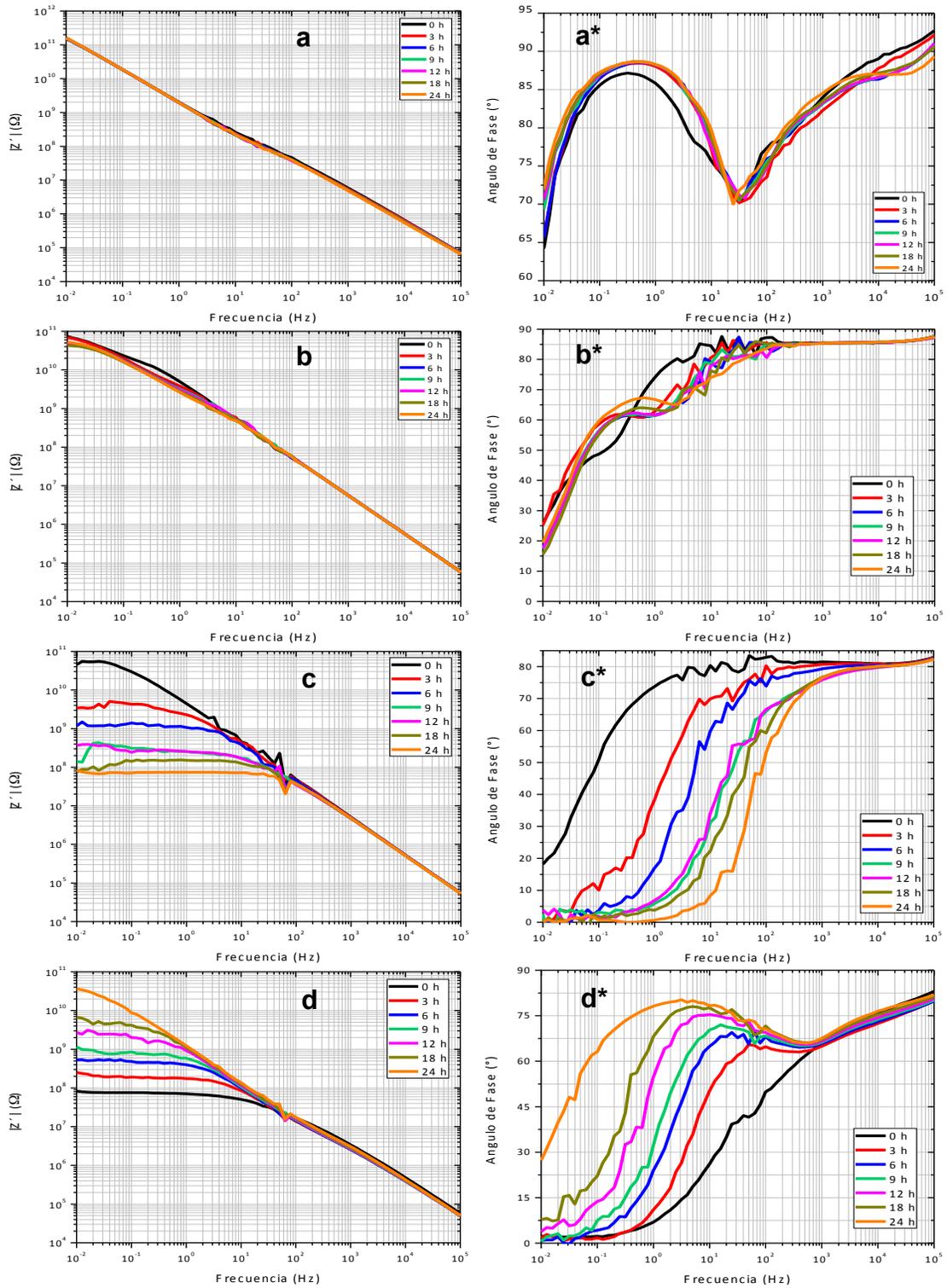


Figura 4.20: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de coco expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

La Figura 4.21 y 4.22 muestra los diagramas de Nyquist y Bode respectivamente para la amida de aceite de higuera. Se observan semicírculos capacitivos con diámetros que decrecen en magnitud durante las primeras horas de exposición y que aumentan hacia el final de la prueba. De acuerdo con los diagramas de Bode se tiene que los mayores valores de impedancia real se tienen para 5000 ppm, y los menores para 500 ppm.

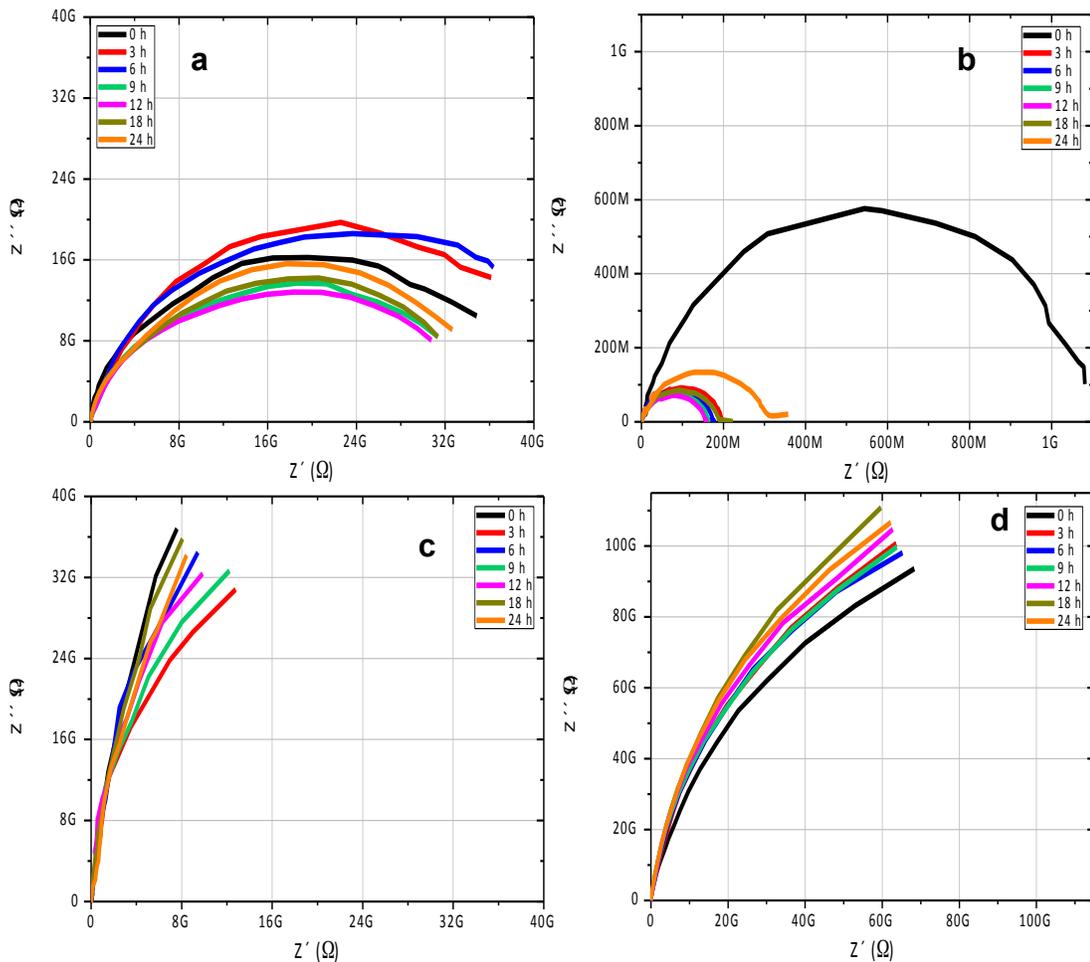


Figura 4.21: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de higuera expuesta al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.

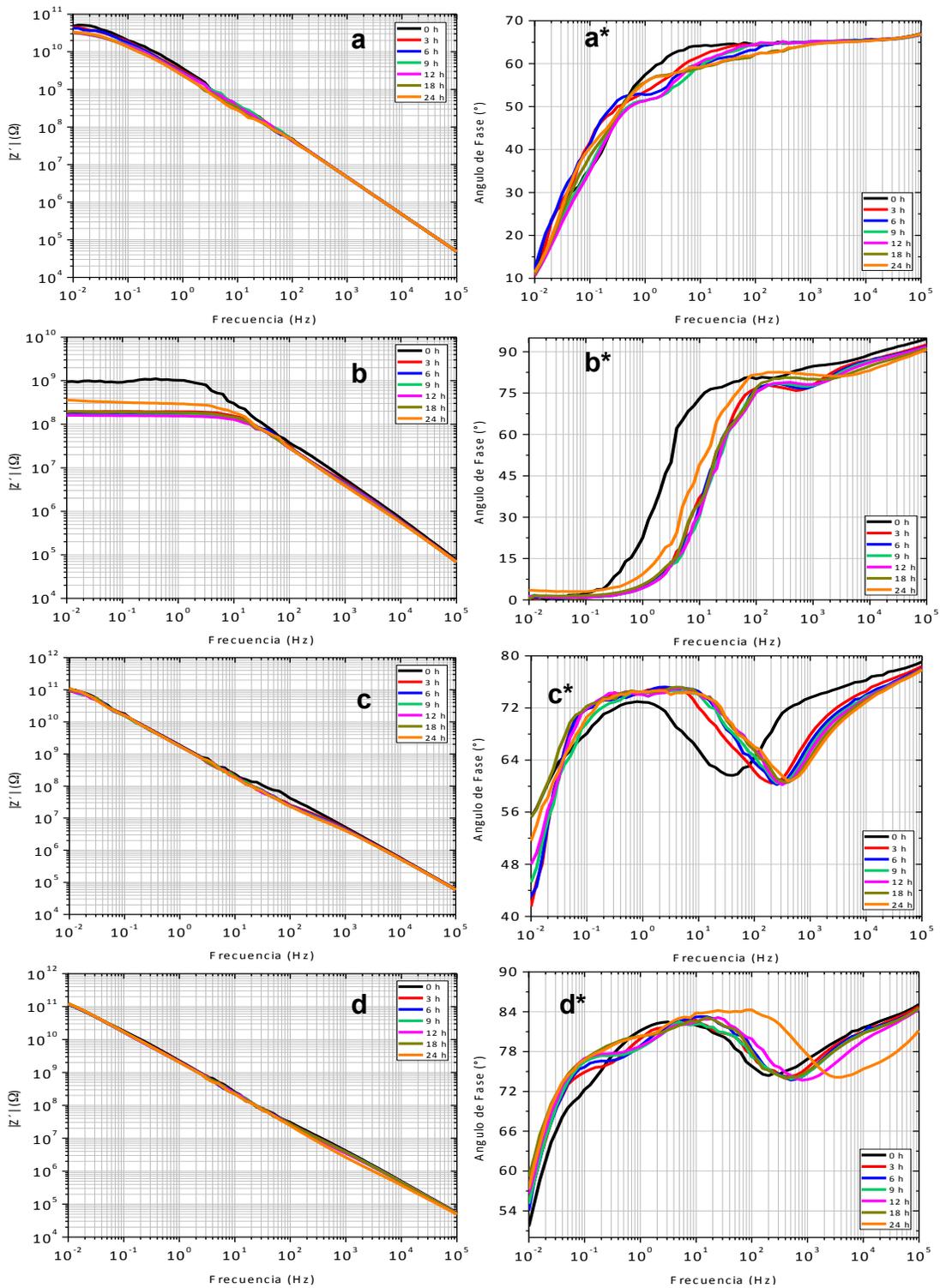


Figura 4.22: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la amida de aceite de higuerrilla expuesto al medio marino: a) 100 ppm, b) 500 ppm, c) 1000 ppm y d) 5000 ppm.

La Figura 4.23 y 4.24 muestran los diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente. Se observan semicírculos capacitivos con diámetros que alcanzan resistencias mayores que 50 giga ohms para todas las concentraciones, excepto a 5000 ppm. De los diagramas de ángulo de fase para 100 y 500 ppm se observa cierta estabilidad atendiendo a los pocos cambios que se visualizan a lo largo de la prueba. Para los diagramas de 1000 y 5000 ppm se tiene la evolución del ángulo de fase hacia el final de cada evaluación, sus máximos se incrementan y desplazan hacia la zona de bajas frecuencias. Los máximos valores de impedancia real se obtuvieron para 1000 ppm y los mínimos a 5000 ppm

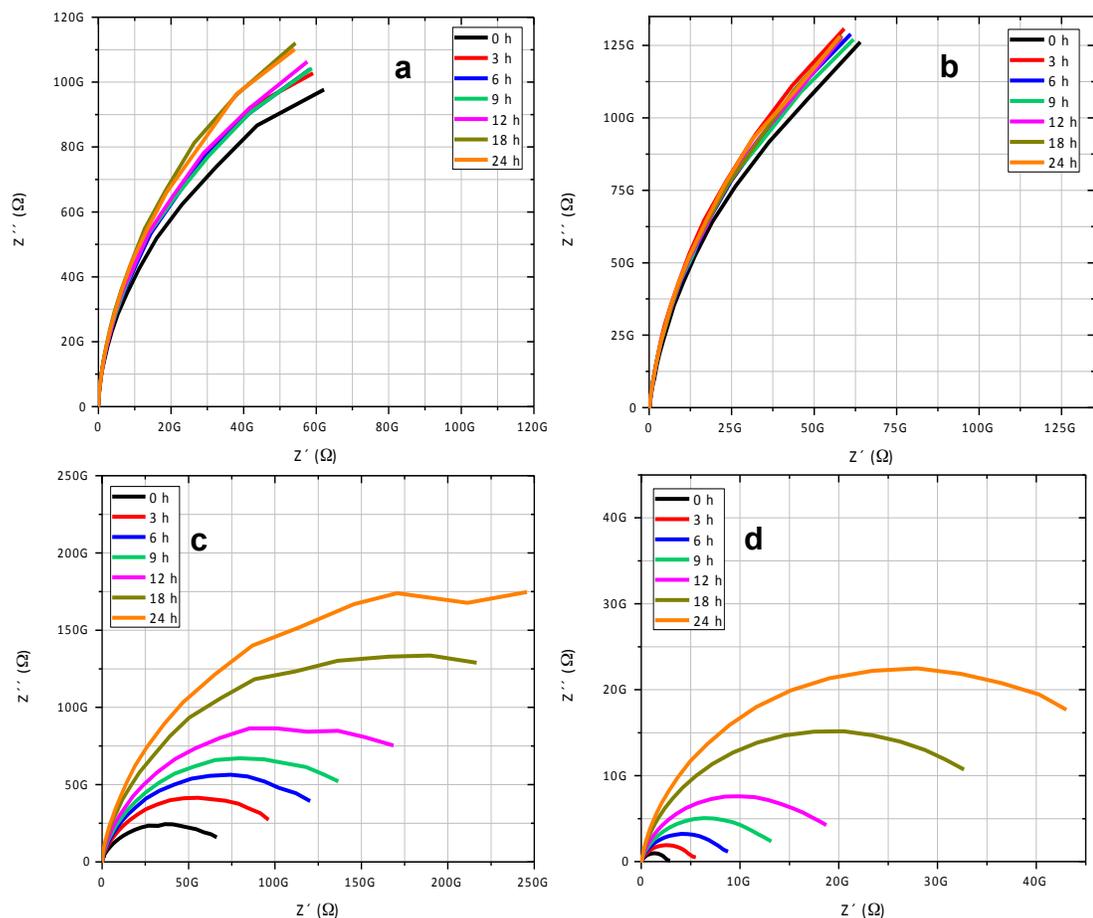
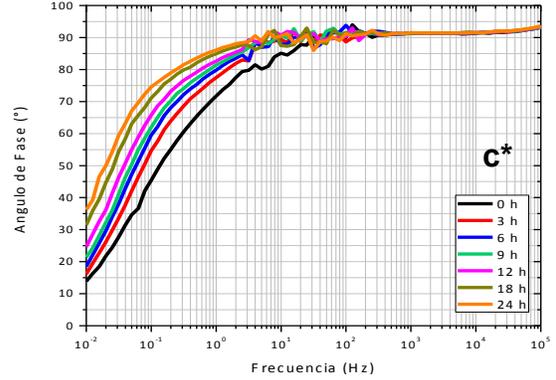
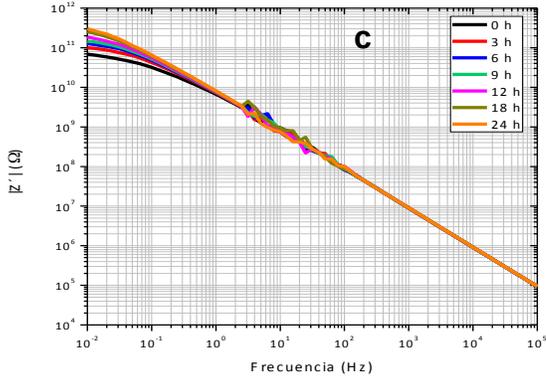
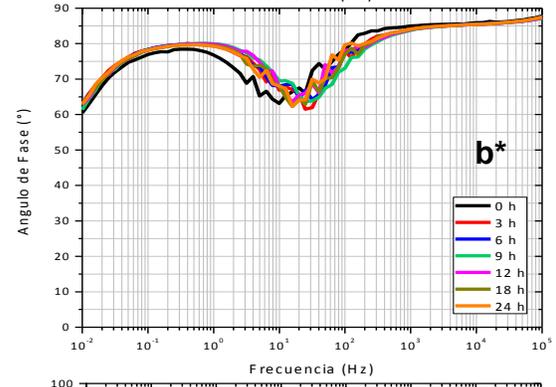
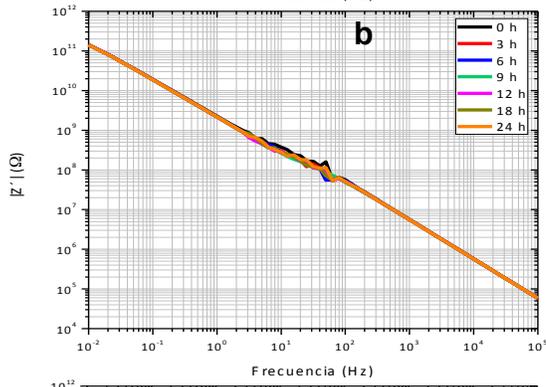
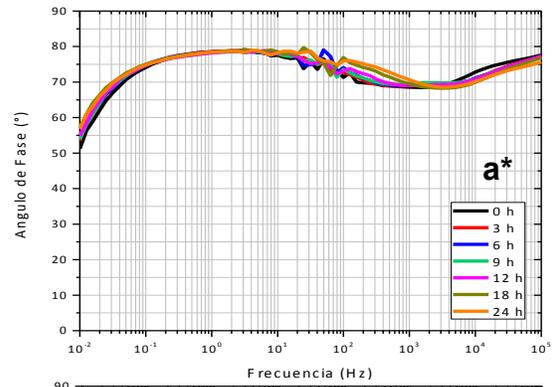
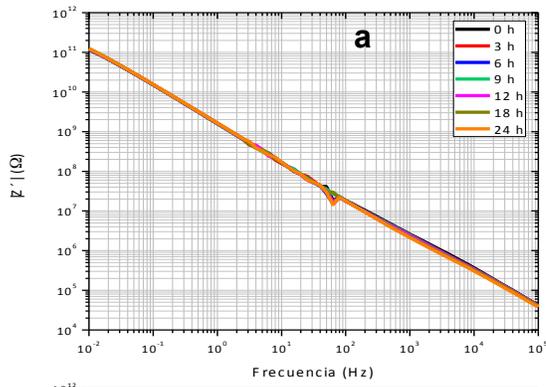


Figura 4.23: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de palma expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



d

d*

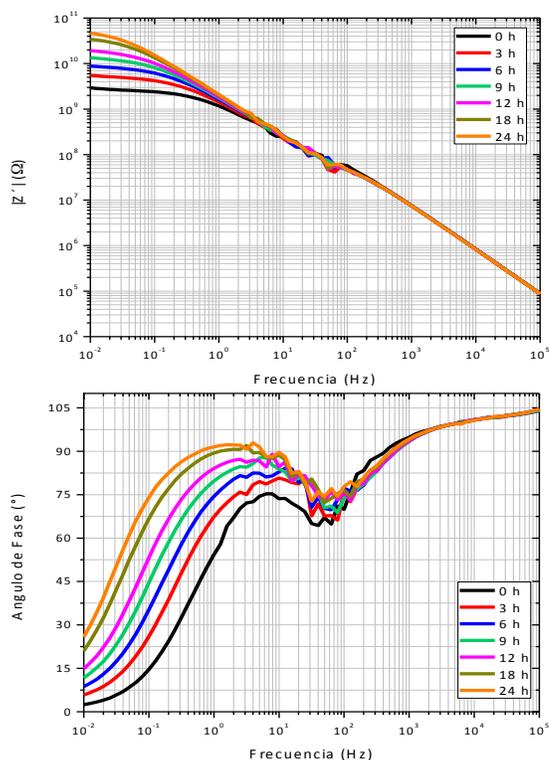


Figura 4.24: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de palma expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

Los diagramas de Nyquist) para la imidazolina de aceite de coco (Figura 4.25) muestran espectros con un solo semicírculo capacitivo, que implican un solo proceso de corrosión. En las formulaciones con 100, 500 y 1000 ppm se tiene que el diámetro del semicírculo aumenta hacia el final de la prueba, no así para 5000 ppm, donde se observa una ligera disminución del mismo. De los diagramas de Bode (Figura 4.26) se observa que las resistencias reales son muy similares para todos los sistemas evaluados. Los máximos valores fueron obtenidos para 1000 ppm y los menores para 100 ppm.

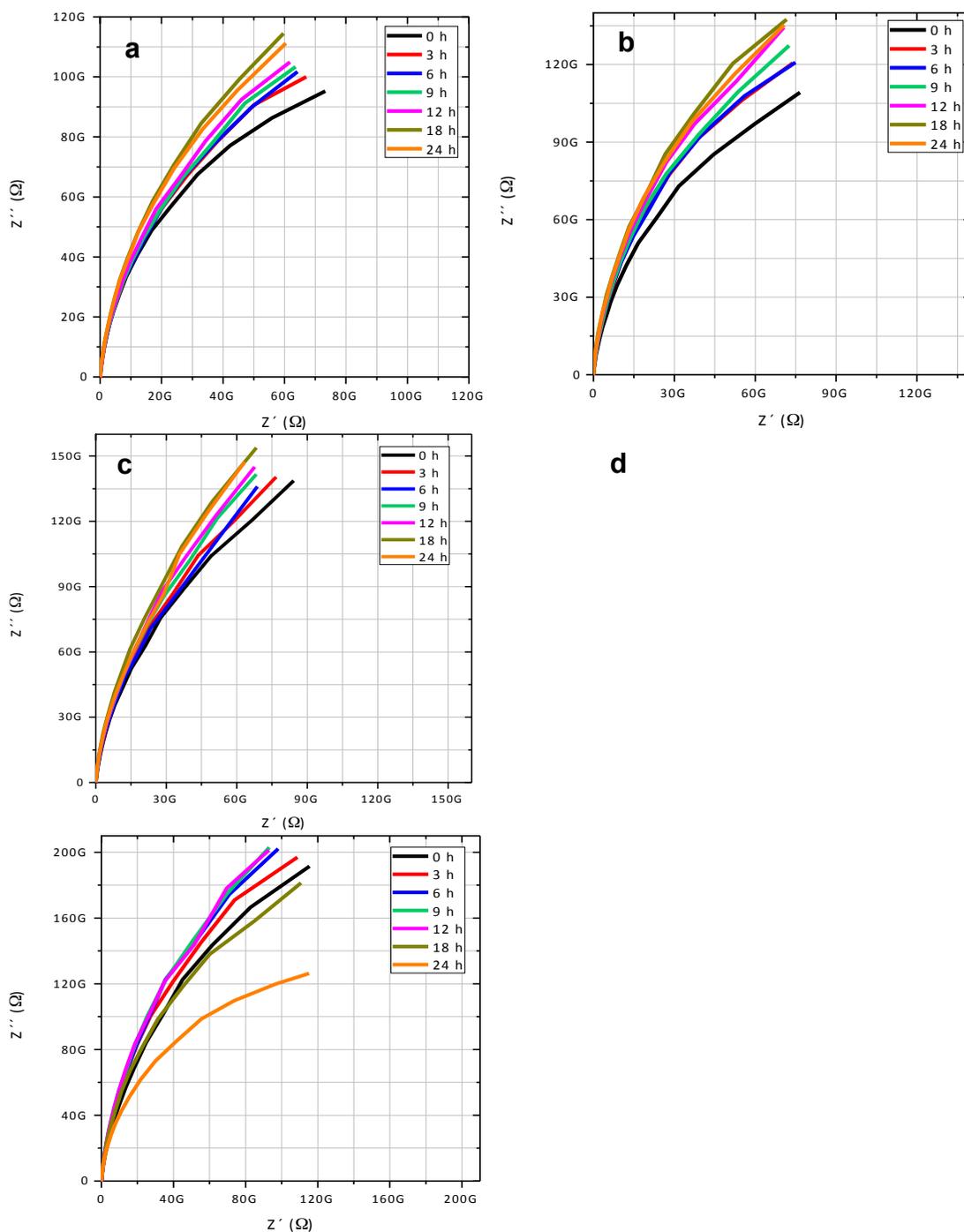
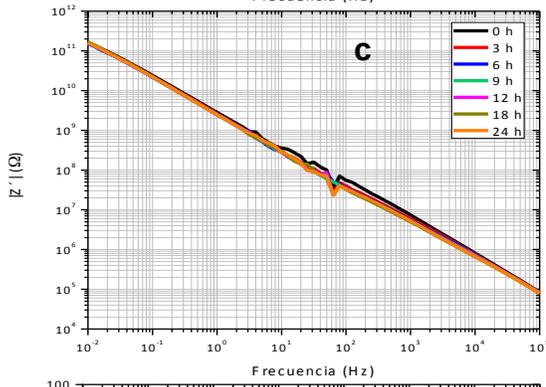
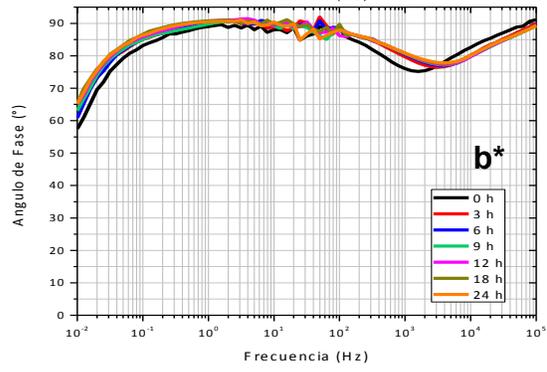
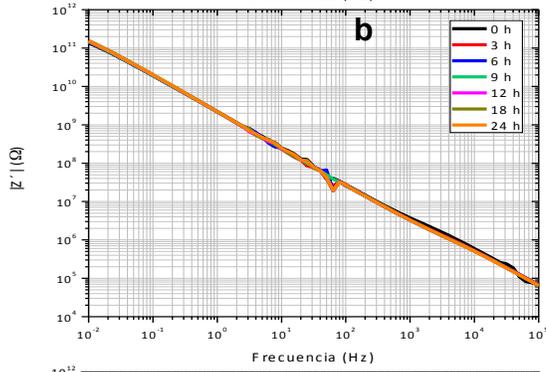
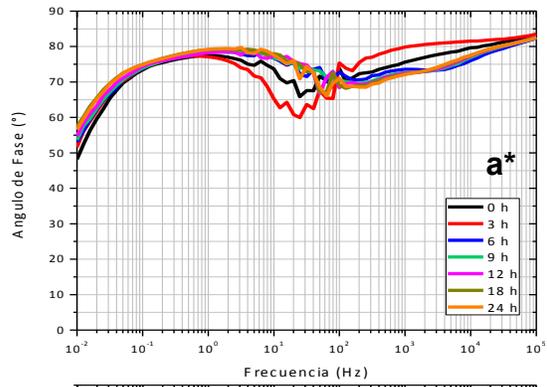
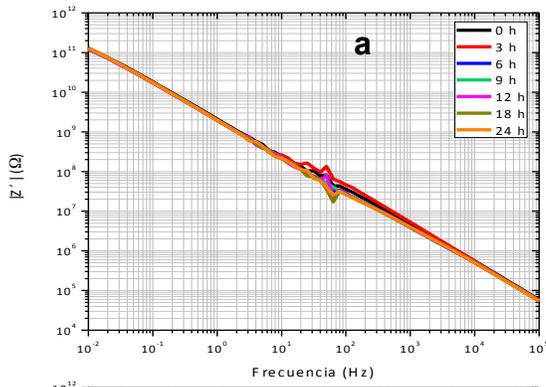
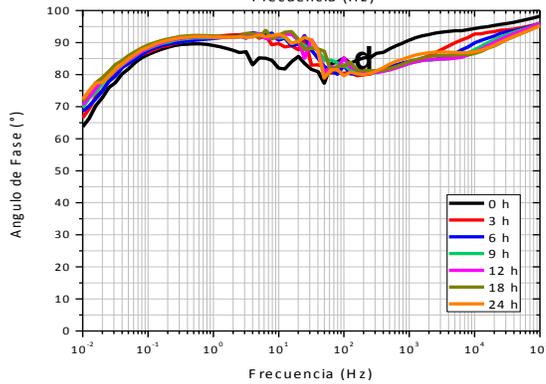


Figura 4.25: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



c*



d*

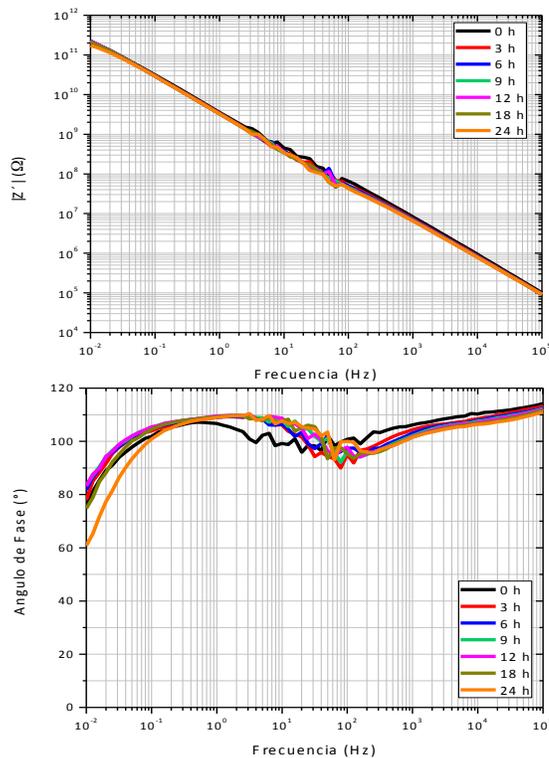


Figura 4.26: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de aceite de coco expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

La Figura 4.27 y 4.28 muestran los diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente. Se observan semicírculos capacitivos, aparentemente con una sola constante de tiempo. Para la concentración de 100 ppm se tiene que el diámetro disminuye con el tiempo de exposición. Los máximos valores de impedancia real se obtuvieron para 5000 ppm y los mínimos para 1000 ppm. de los diagramas de Bode se visualiza un mejor efecto barrera hacia el final de la prueba para la concentración de 100 ppm y las demás concentraciones exhiben la presencia de dos constantes de tiempo. Todos los sistemas evaluados presentan una especie de “ruido” en la zona de frecuencias intermedias.

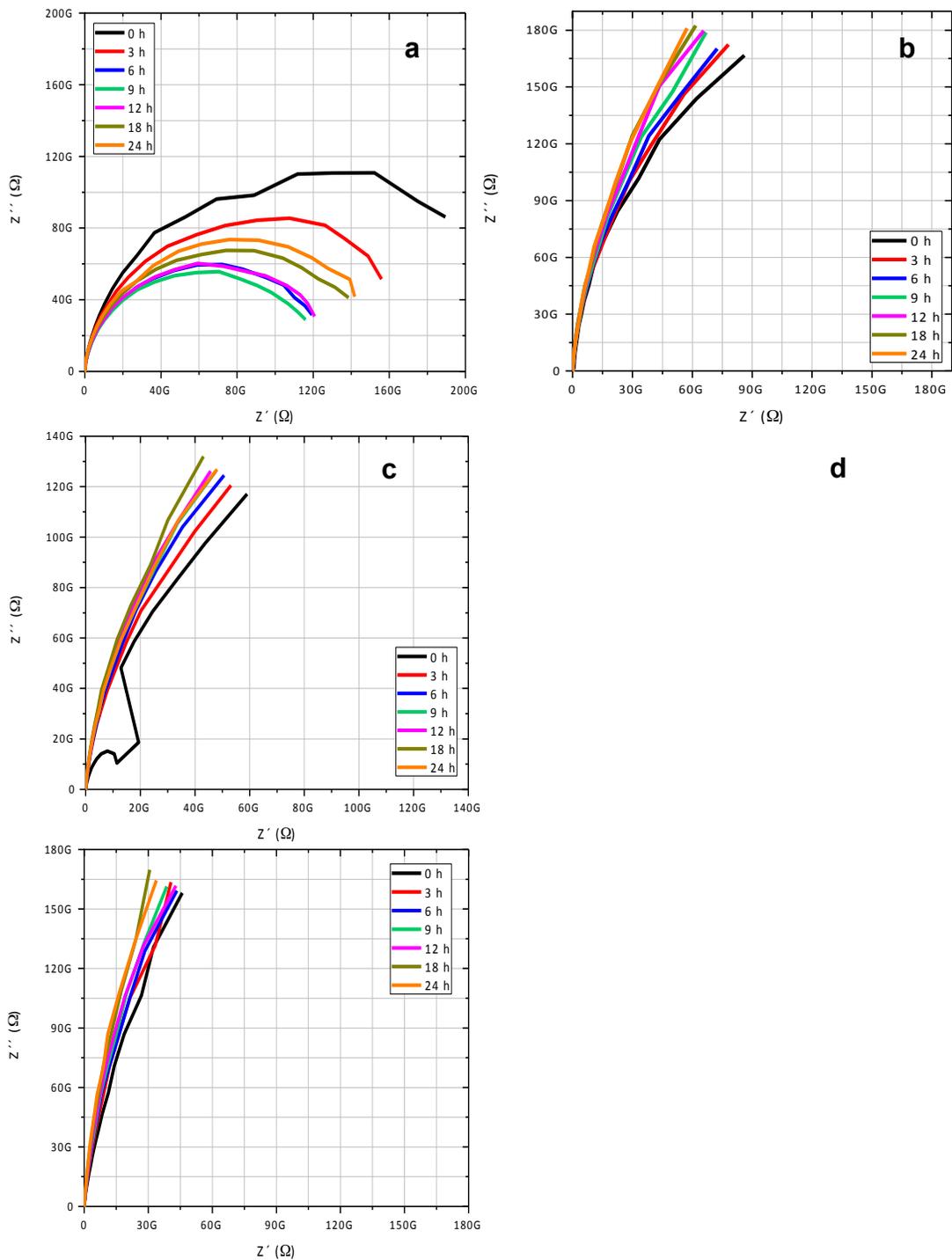
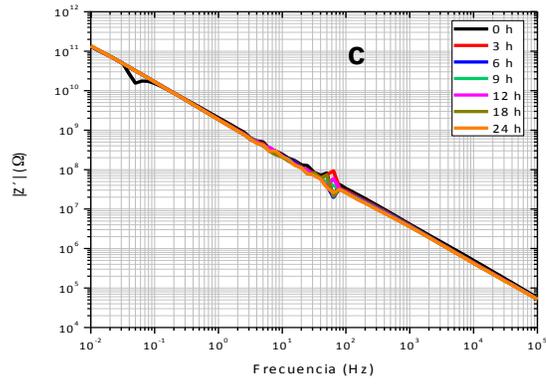
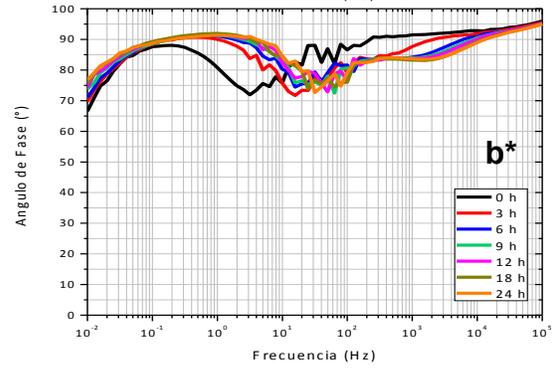
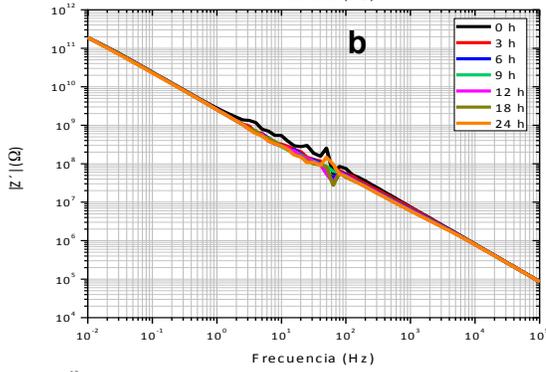
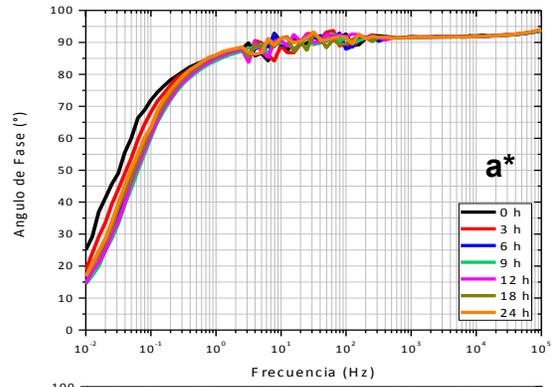
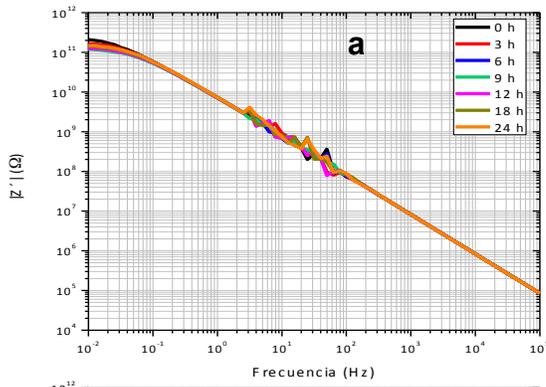


Figura 4.27: Diagramas de Nyquist que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de higuera expuesto al medio marino: (a) 100 ppm, (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm y (d) 5000 ppm.



c*

d

d*

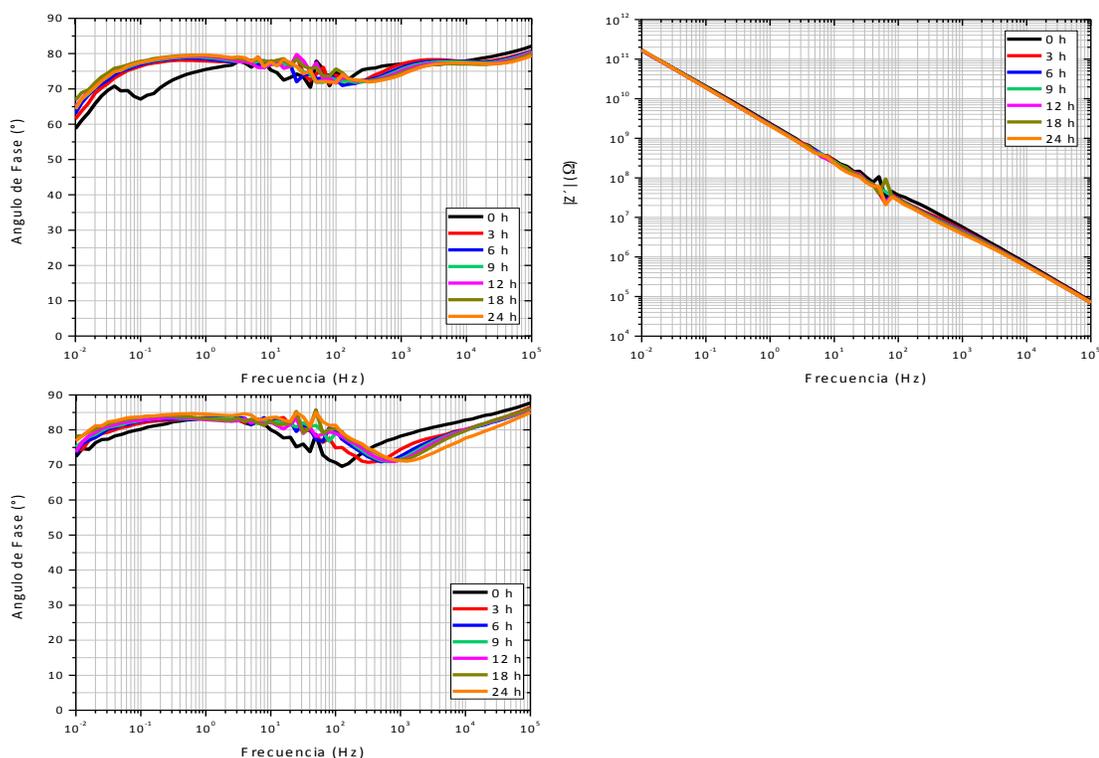


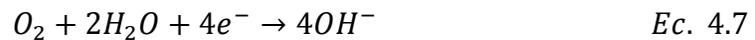
Figura 4.28: Diagramas de Bode que muestran la evolución del vehículo con la imidazolina de higuierilla expuesto al medio marino: (a, a*) 100 ppm, (b, b*) 500 ppm, (c, c*) 1000 ppm y (d, d*) 5000 ppm.

En la Figura 4.29 se muestran de modo comparativo las mediciones a 24 horas del comportamiento de las formulaciones con inhibidores. Casi todos los espectros de Nyquist exhiben un solo semicírculo capacitivo, mientras que los diagramas de Bode muestran ángulos de fase por arriba de los 60° en el plano log f vs θ para las formulaciones de recubrimientos. Para electrodos desnudos en este tipo de soluciones, en la zona de altas frecuencias es común asociar la respuesta con características del medio como la resistencia de la solución (R_{sol}) y el semicírculo a bajas frecuencias se asocia a características como la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

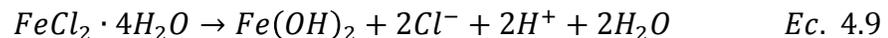
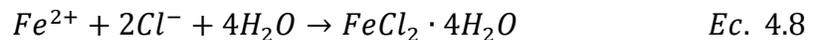
En electrodos con recubrimientos tanto el arco capacitivo como la forma del ángulo de fase en la zona de altas frecuencias, está relacionado con las

propiedades del recubrimiento [22] y a bajas frecuencias es usual encontrar la respuesta del sustrato metálico, es por esto que EIS se hace un método sensible para la evaluación de la “degradación” del recubrimiento [23].

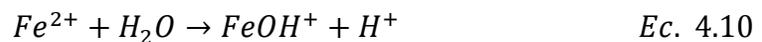
Para el electrolito que simula los contaminantes en una atmosfera marina con 5% NaCl, el material desnudo al término de 24 horas de evaluación exhibe un arco capacitivo y la aparición de un ligero segmento de línea. De acuerdo con resultados similares para acero al carbón en solución de NaCl [24,25], las reacciones en las regiones anódicas y catódicas respectivamente [26,27] pueden darse de la siguiente manera:



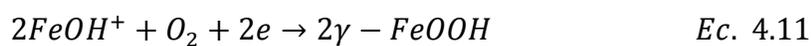
En la etapa inicial de la prueba (inmersión en la solución) se forma una capa de óxidos y en la medida que avanza la prueba los iones Cl^- interactúan con mayor facilidad en la superficie del metal, se promueve la disolución del hierro y los iones cloro pueden facilitar la corrosión del acero al carbono: [28].



Los iones Fe^{2+} que no forman enlaces con los iones cloro, se quedan disponibles para formar iones hidratados:



Los productos intermedios de corrosión que se tienen de la ecuación 4.9 y 4.10 pueden oxidarse por O_2 dando paso a la formación de un oxi-hidróxido [29]:



Que es uno de los principales hidróxidos en etapas iniciales de exposición, caracterizado por un color naranja [30] y la acumulación de estos productos sobre el sustrato metálico promueve que el fenómeno de corrosión continúe ya que esta fase es inestable.

De los espectros que describen a los recubrimientos, excepto el aceite, se observan valores de impedancia por arriba de $10^9 \Omega$ en la zona de bajas frecuencias del plano de módulo de impedancia (diagrama de Bode), además en el plano complejo se tienen espectros de Nyquist con forma de semicírculos (no deprimidos) que son característicos de comportamientos capacitivos.

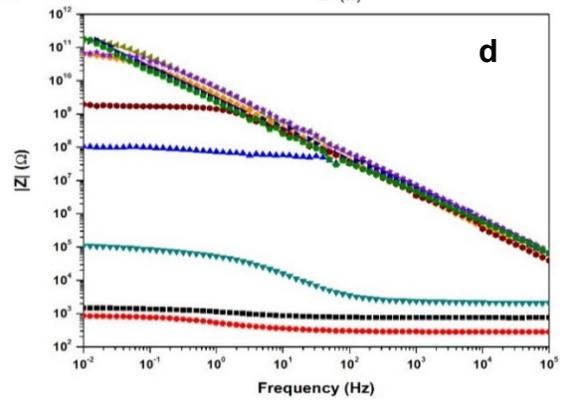
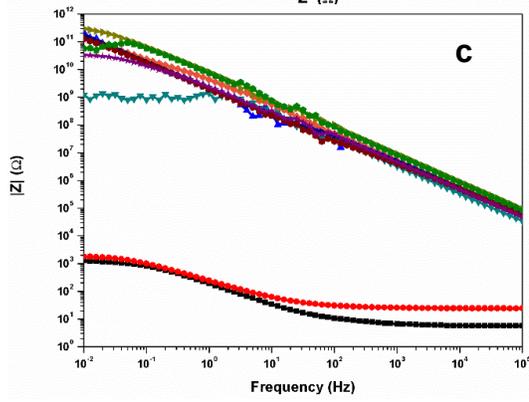
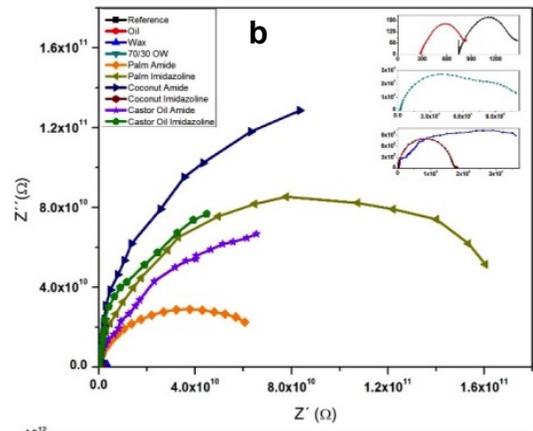
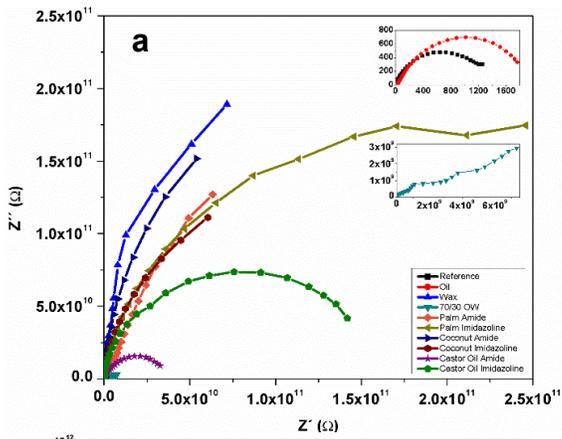
La película de aceite exhibe valores ligeramente superiores al comportamiento del material desnudo y muestra diagramas sin perturbaciones en el intervalo de frecuencias, esto debido a la naturaleza dipolar de los componentes del aceite. El uso de aceite como recubrimiento en ambos medios de evaluación estimula el proceso de corrosión del acero. A lo largo de la prueba la película de aceite absorbe humedad, con lo que puede catalizarse la oxidación de la misma [31]. El proceso de oxidación repercute en el incremento en el número de acidez total (TAN), a mayor número de TAN mayor es la degradación, por lo que el aceite se vuelve más agresivo especialmente con superficies metálicas.

La cera como recubrimiento presenta impedancias muy elevadas y su comportamiento se atribuye a su composición mayoritaria de compuestos saturados que confieren baja reactividad con el medio y alto carácter hidrofóbico. A diferencia del aceite, la cera no presenta oxidación ni polimerización lo cual hacen el envejecimiento muy lento; sin embargo, la

ausencia de compuestos polimerizables hacen que no presente buenas propiedades filmógenas, dando lugar a una película con posibles defectos. Si bien este material es de baja permeabilidad al vapor de agua, posee permeabilidad al oxígeno. Han *et al.* [32] proponen dos mecanismos teóricos para explicar este fenómeno, entre ellos la absorción, que en la cera se da por la baja energía superficial y un alto carácter hidrofóbico, lo cual acelera la absorción del oxígeno desde la atmósfera e incrementa su solubilidad.

La mezcla de aceite y cera en proporción 70/30 respectivamente, muestra valores de impedancia del orden de $10^9 \Omega$, pero mostrando una mayor fluidez que mejora la aplicación como recubrimiento.

La adición de las moléculas tipo amida e imidazolina incrementan los valores en el módulo de impedancia alrededor de $10^{11} \Omega$, pero también el tiempo de duración como recubrimiento protector contra la corrosión, esto de acuerdo con resultados de evaluaciones EIS a 24 h para cada formulación de recubrimiento, obteniendo mayor magnitud de impedancia en las formulaciones con amida e imidazolina de palma y coco.



e

f

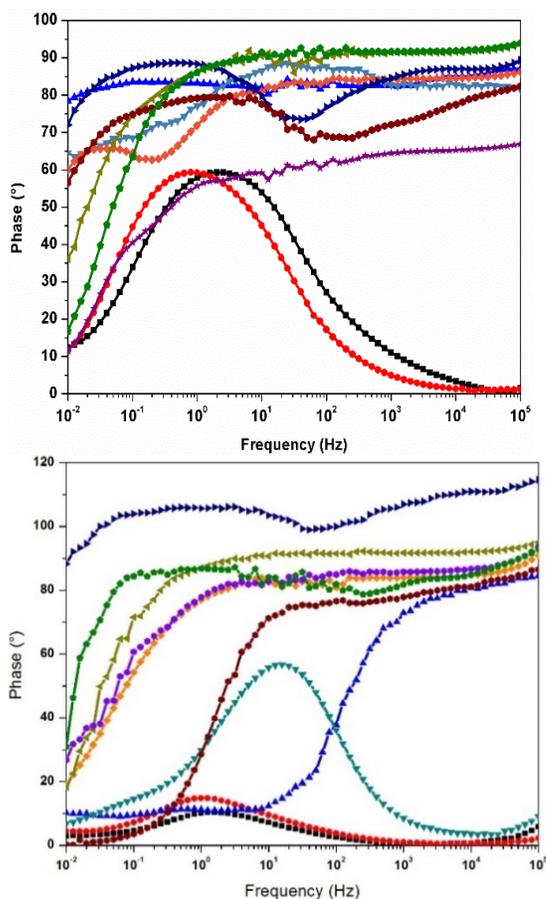
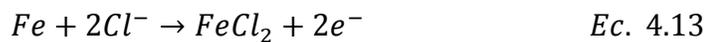


Figura 4.29: Diagramas de Nyquist y Bode (módulo y ángulo de fase) donde se compara el metal desnudo con todas las formulaciones propuestas con sus respectivas concentraciones de inhibidor que mejor desempeño presentaron a lo largo de la evaluación: a, c y e pertenecen al medio marino y b, d y f pertenecen al medio marino-industrial. Todas las gráficas corresponden a las 24 horas de evaluación.

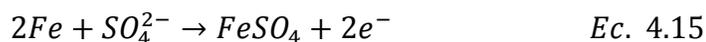
Para el medio que simula una atmósfera marino-industrial (Fig. 4.29: b), d), f)), por ser un medio con presencia de NaCl, es posible que el sustrato metálico siga un comportamiento similar al descrito con anterioridad para el medio marino. Aunque por el contenido tanto de Cl^- como SO_4^{2-} se tiene que el Fe puede reaccionar con ambos. Con los iones Cl^- :



Obteniendo cloruro de hierro (II) mas cargas libres, este compuesto posee mucha tendencia a oxidarse y con la presencia adicional de aniones OH⁻ reaccionan para generar un oxi-hidróxido de hierro:



análogo es el proceso que ocurre por la presencia de iones SO_4^{2-} :



Teniendo que tanto $FeCl_2$ como $FeSO_4$ son productos inestables y por eso son oxidados a $FeOOH$ en presencia de oxígeno disuelto, debido a que no es un sistema hermético. De la ecuación 4.14 y 4.16 se obtienen como productos los Cl^- y los SO_4^{2-} respectivamente, que actúan como catalizadores en el proceso de corrosión del acero en dicho medio [6].

En ambas atmósferas de evaluación las formulaciones de inhibidores de corrosión exhiben valores de impedancia del orden de $10^{11} \Omega$, alcanzando resistencias de similar magnitud con el recubrimiento de cera, excepto para la formulación con imidazolina de aceite de coco en atmósfera marina-industrial.

Pese a que no se muestran las gráficas de inicio de la evaluación, cabe mencionar que al término de 24 horas muestran un decrecimiento en la zona de intermedia-bajas frecuencias en los diagramas de ángulos de fase acompañado de un desplazamiento hacia altas frecuencias, lo que podría ser una medida de la degradación del recubrimiento en cuanto a la difusión de electrolito y/o especies agresivas hacia la superficie metálica [33].

En el sistema que simula una atmósfera marina tanto las formulaciones que adicionan estructuras tipo amida como imidazolina presentan un comportamiento capacitivo, teniendo mayor estabilidad y mejor desempeño aparente en esta atmósfera; no así para las que provienen del aceite de higuera; esto de acuerdo a la forma del semicírculo a bajas frecuencias en el plano de impedancia compleja.

A partir de estudios de EIS se sabe que los recubrimientos generalmente se comportan como resistencias eléctricas que obstruyen el proceso de intercambio de iones e intercambio de masa, lo que determina su mecanismo de acción, ya sea como barrera aislante contra el medio agresivo o modificando las reacciones anódicas o catódicas aprovechando la alta resistencia dieléctrica [34].

De los diagramas de Bode (módulo de impedancia) en la Figura 4.29-c y 4.29-d, se observan espectros con valores de impedancia del orden de 10^9 - $10^{12} \Omega$, exceptuando el material desnudo y el aceite propuesto como vehículo de aplicación. Estos valores de impedancia podrían ser considerados como parámetro para clasificarlos como recubrimientos de *buena calidad*, atendiendo la clasificación que expone Lee y Mansfeld [35] en un estudio de evaluación de recubrimientos en agua de mar y Xu A. *et al.* [36] en la evaluación de tres sistemas de recubrimientos en 3.5% NaCl. Los altos valores de impedancia pueden traducirse en altos valores de resistencia a la transferencia de carga, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión; lo que confiere la capacidad de obstruir el acceso de especies iónicas desde el seno del electrolito hacia la superficie metálica.

En ambos sistemas de evaluación se tiene diagramas característicos de recubrimientos tipo barrera como son la forma del módulo de impedancia que se visualiza como una línea recta en casi todo el intervalo de frecuencias y la apariencia de una sola constante de tiempo en el plano de ángulo de fase,

con valores casi constantes durante un largo intervalo de frecuencias [37], comenzando en altas frecuencias con ángulos de fase por arriba de 80° , característico de un comportamiento capacitivo y llegando casi a bajas frecuencias con ángulos de fase por arriba de 60° .

De acuerdo con Itagaki *et al.* [38] para este tipo de recubrimientos con mecanismos de acción tipo barrera, las fallas tempranas para estos mecanismos de protección se pueden adjudicar a factores combinados como la difusión de electrolito mediante defectos del recubrimiento como pudieran ser burbujas de aire o poros y la difusión de iones hacia el metal pasando principalmente por zonas donde los enlaces moleculares del recubrimiento son más débiles.

4.4 4.4 Corrosión cíclica acelerada

En la Figura 4.30 se muestra la apariencia de las probetas antes de ser sometidas a evaluaciones cíclicas y en la Figura 4.31 se presentan las probetas con la apariencia física en la primera toma de muestra para evaluación gravimétrica, la cual fue realizada hasta que la última formulación presentó fallas, siendo a las 40 horas para la atmósfera marina y de 51 horas para la atmósfera marino-industrial.

En la Figura 4.32 se presentan las probetas de los vehículos empleados comparados contra el blanco desnudo y la probeta con la formulación de mejor desempeño. Para ambos sistemas de evaluación la amida de coco representa la formulación con mejor eficiencia para prevenir la corrosión del acero al carbono 1018.

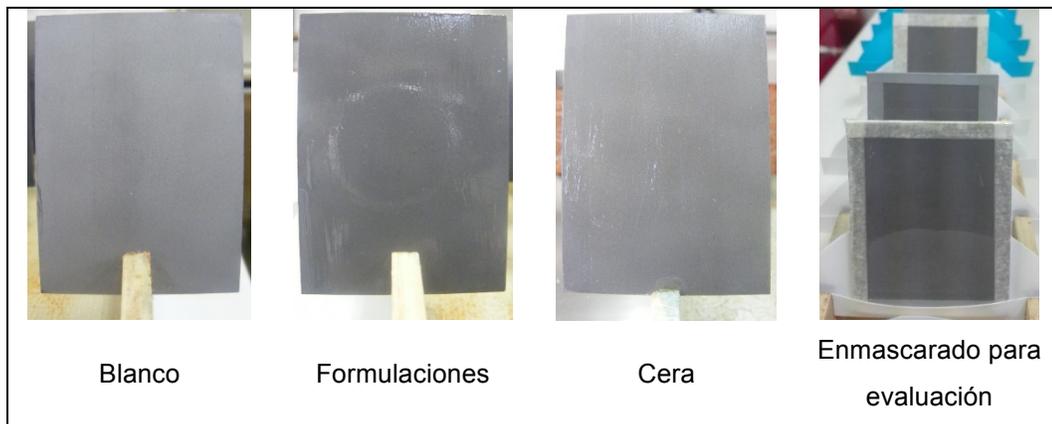


Figura 4.30: Apariencia física de las probetas que se someten a evaluación en cámara de niebla, la primera probeta muestra el acabado Sa 2 ½, la segunda y tercera probeta representa las formulaciones usadas como inhibidores, donde la tercera probeta está recubierta con cera y la última probeta muestra el enmascarado para las probetas de inspección visual.

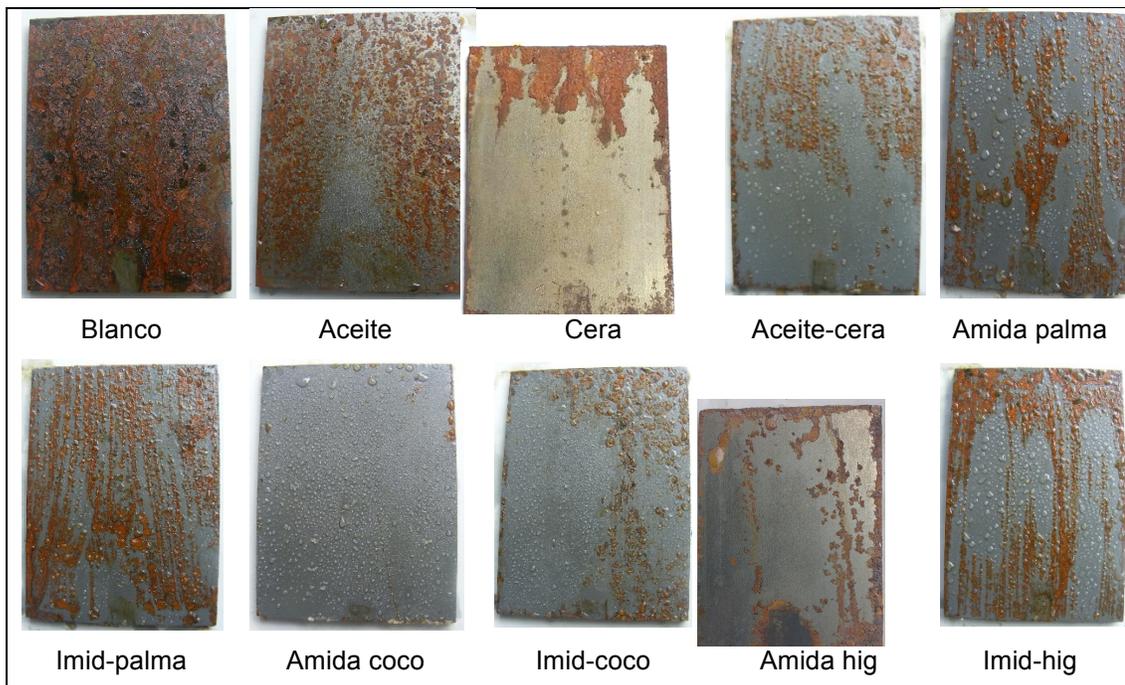


Figura 4.31: Apariencia física de las probetas que fueron tomadas para pérdida de masa en la prueba de atmósfera marina.

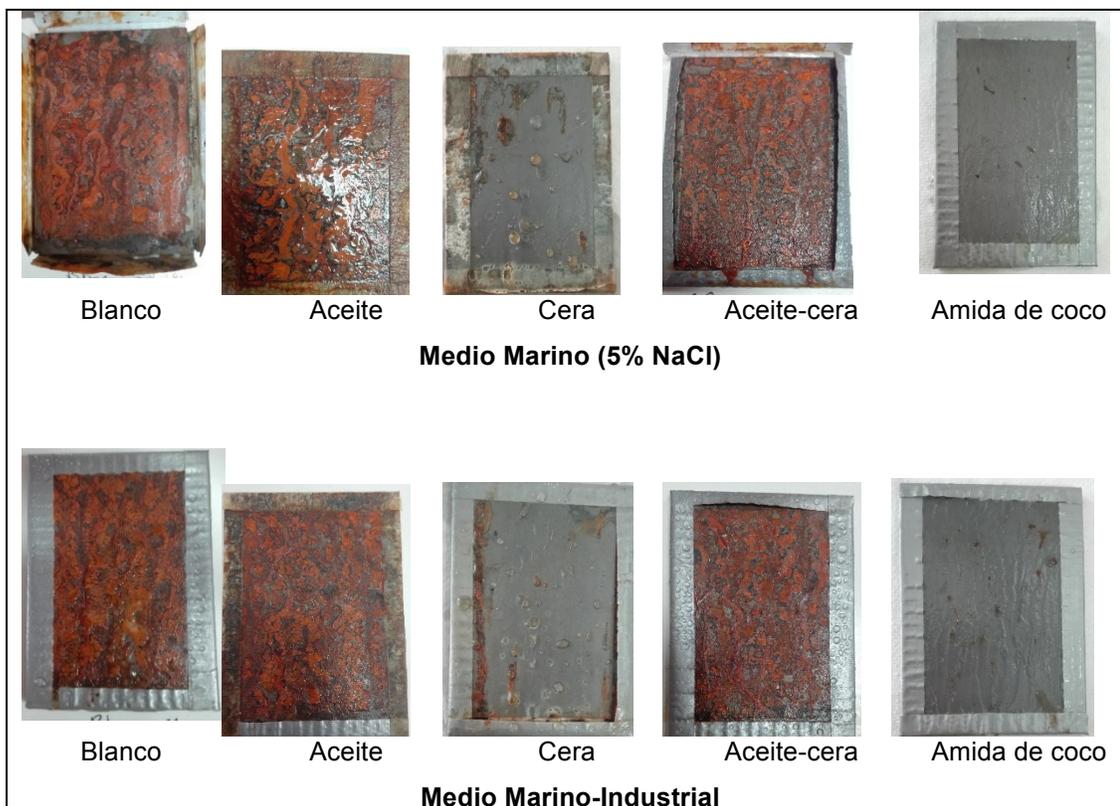


Figura 4.32: Probetas sometidas a corrosión cíclica para inspección visual, los bordes fueron enmascarados para evitar efectos no deseados por el efecto geométrico.

A partir de las evaluaciones en cámara salina con ciclos alternados de humectación y secado, y de las gráficas de pérdida de masa, se tiene que el material desnudo presenta velocidades de corrosión que van de 4 a 7 mm/y a lo largo de la prueba para la atmósfera marina (Figura 4.33) y de poco más de 7 hasta 1.2 mm/y para la atmósfera marina-industrial (Figura 4.34).

Las mediciones de pérdida de masa se comenzaron partir de las primeras fallas en los recubrimientos. El recubrimiento de aceite-cera muestra mejor desempeño que la cera, comparado con lo obtenido mediante EIS. La formulación con imidazolina de palma muestra el peor desempeño en la etapa inicial de la prueba, pero con un comportamiento casi estable hasta mediados de la misma, seguida por la imidazolina de higuera y de coco.

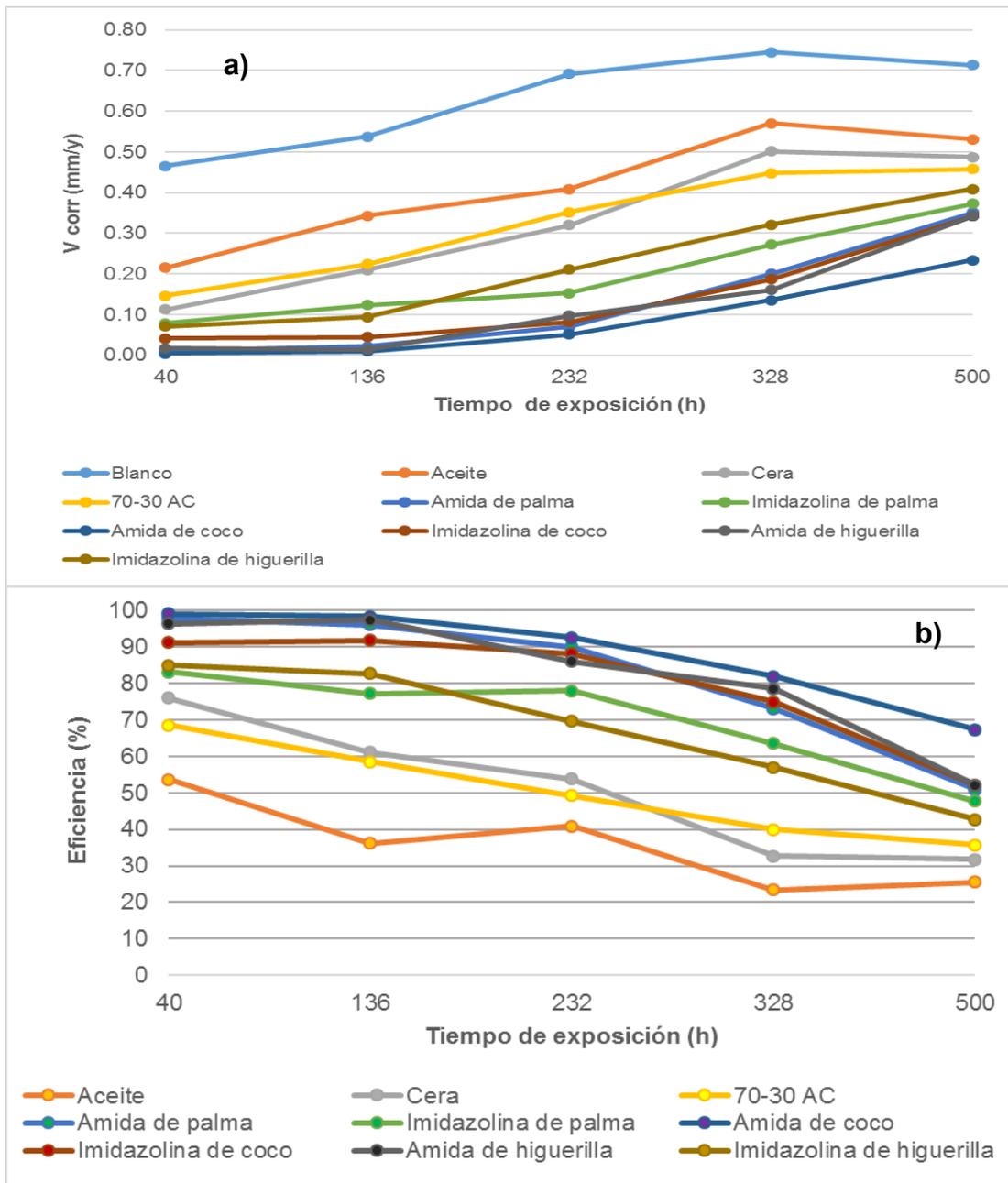


Figura 4.33: La gráfica en a) muestra las pérdidas de masa expresada en milímetros por año (mm/y), mientras que en b) se muestran las eficiencias de las formulaciones en términos de la velocidad de corrosión obtenidas por el método gravimétrico, ambos para la atmósfera marina.

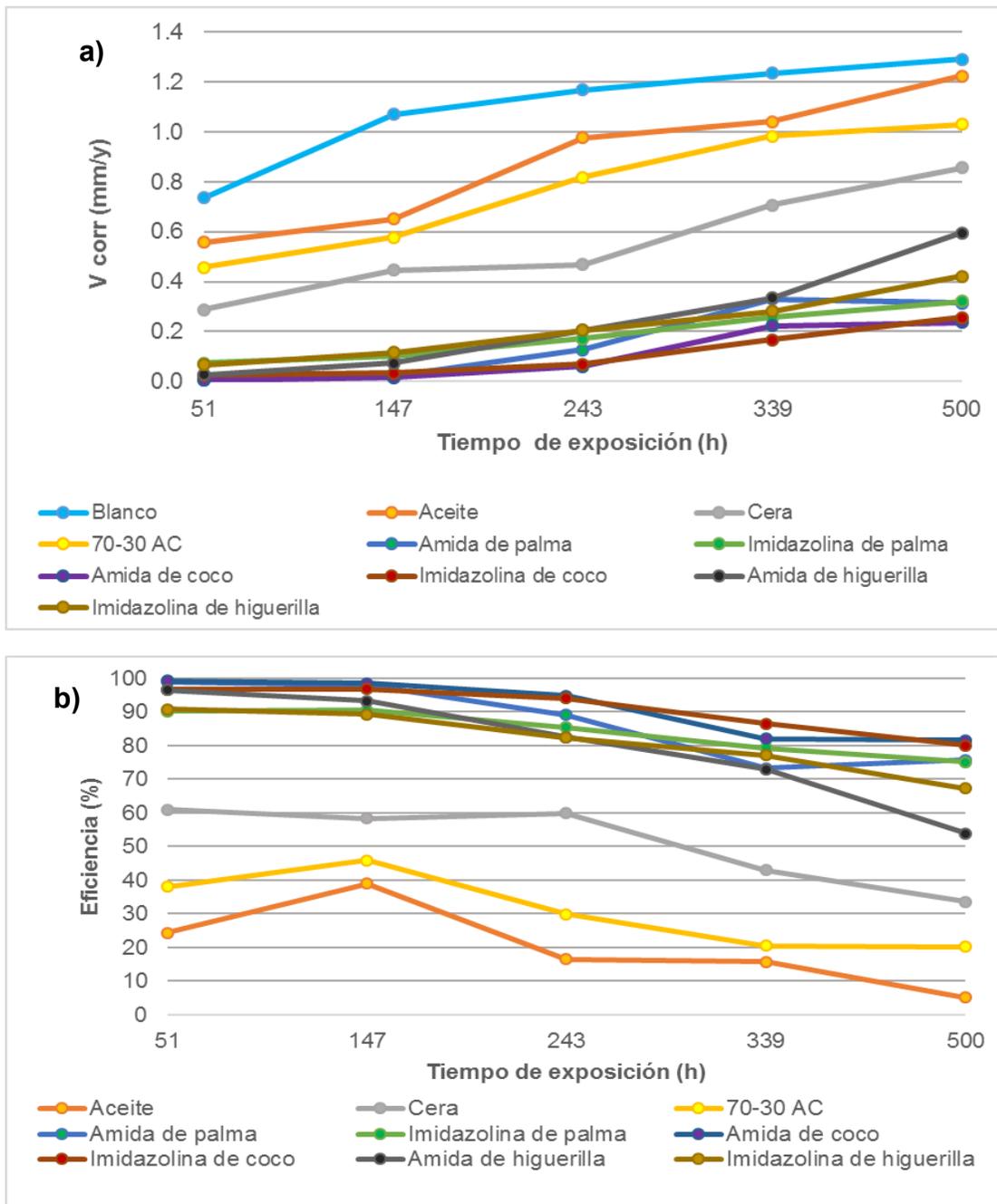


Figura 4.34: En a) la gráfica muestra las velocidades de corrosión en función de la pérdida de masa de las probetas, y en b) muestra las eficiencias de inhibición de la corrosión, ambas para el medio marino-industrial.

Estos compuestos tipo imidazolina por su ruta de síntesis conllevan un alto porcentaje de imidazolina y de su amida precursora e inclusive amina. La imidazolina es una entidad no estable químicamente [39] y en presencia de agua se lleva a cabo la reacción de hidrólisis (Figura 4.35):

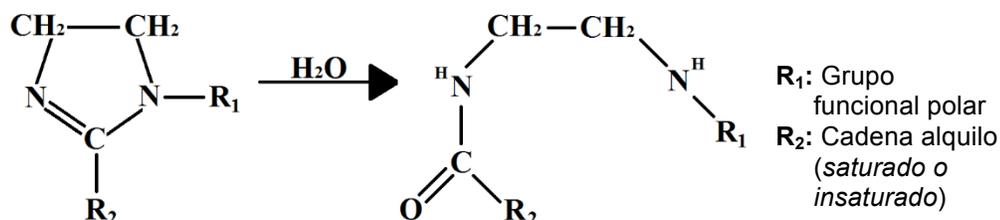


Figura 4.35: Reacción de hidrólisis de imidazolina a amida [40].

Pudiendo obtener a sus precursores como la amida. Cuanto mayor sea el tiempo de exposición de la imidazolina al agua mayor será la velocidad de hidrólisis [41]; así que en este proceso se propone que por diferencia en área superficial que cada estructura es capaz de proteger, se llega a tener una descompensación en cuanto al número de moléculas disponibles para interactuar con los sitios activos en la superficie metálica por lo que el proceso de corrosión predomina.

Las tres formulaciones con amida muestran un desempeño muy semejante por más de 100 horas, con velocidades de corrosión menores a 3×10^{-3} mm/y, siendo la formulación con amida de coco la de mejor desempeño.

En la Figura 4.33 y 4.34 se muestra tanto la velocidad de corrosión como la eficiencia de inhibición. Las bajas eficiencias pueden deberse a que las moléculas tanto amidas como imidazolinas presentes en las formulaciones funcionan mas como bloqueadoras de sitios activos, teniendo nula capacidad para formar una película protectora; resultando mas en un retardador que en un inhibidor del fenómeno de corrosión.

La diferencia en los comportamientos tanto entre amidas como imidazolinas puede atribuirse además al tamaño de las cadenas hidrocarbonadas. De las tres imidazolinas, la proveniente de coco presenta mejor eficiencia, probablemente debido a su alto porcentaje de ácidos grasos saturados, entre ellos el láurico con 12 C, el mirístico con 14 C y palmítico con 16 C, ocupando más del 70% del contenido total. La sigue en estabilidad la formulación con imidazolina de palma, ésta posee aproximadamente 50% de ácidos grasos saturados, principalmente el palmítico, su otra composición mayoritaria es proveniente del oleico, pero posee insaturación en C9. Las insaturaciones son susceptibles a peroxidación en presencia de calor, luz, O₂ o metales con dos o más estados de oxidación como Fe y Cu, donde estos iones metálicos actúan como catalizadores, ya sea propiciando la formación de radicales alcoxi o OH[·] [42-44], dando lugar a la formación de hidróxidos, siendo en mayor grado de susceptibilidad los enlaces conjugados.

Hacia el final de la prueba. Las velocidades de corrosión parecen disminuir, sin embargo esto puede atribuirse a la acumulación de productos de corrosión sobre la superficie metálica. Los iones Cl⁻ son de menor tamaño y tienen mayor potencial de oxidación que los iones SO₄²⁻, por lo que la nucleación y el crecimiento de la película de óxidos (oxihidróxidos) puede llegar a desarrollarse más rápido en presencia de los iones cloro que en presencia de iones sulfato. Además en medios con mayor concentración de Cl⁻ se propicia que los oxihidróxidos evolucionen a goetita ($\alpha FeOOH$), que es una fase más estable, a diferencia de medios con mayor contenido de iones sulfatos donde es común tener mayor presencia de lepidocrocita ($\gamma FeOOH$) [45].

4.5 Caracterización por SEM

La Figura 4.36 muestra las micrografías para el material desnudo antes y después de realizar la evaluación en cámara de niebla simulando el medio marino-industrial.

La probeta expuesta sin inhibidor muestra corrosión generalizada con algunas zonas de mayor daño, esto debido a la acumulación de agentes corrosivos como los Cl^- , principalmente. Debido a la acumulación parcial de éstos, y ayudado por el acabado de la superficie, se propicia el ataque localizado. Pese a que se trató de limpiar lo mas posible las probetas, éstas exhiben zonas “casi planas” que presentan fracturas, lo que permite hablar de la presencia de placas de óxidos y/o productos de corrosión quebradizas y que no brindan protección al material cuando reinicia el ciclo de humectación, ya que ayudan a que el electrolito encuentre una nueva ruta para acercarse y permanecer mas tiempo cerca del sustrato metálico, aun cuando inicia el ciclo de secado, haciendo que el proceso de corrosión se prolongue. En la probeta puede observarse que pocas horas de exposición fueron suficientes para sufrir ese daño, perdiendo el acabado de entrada.

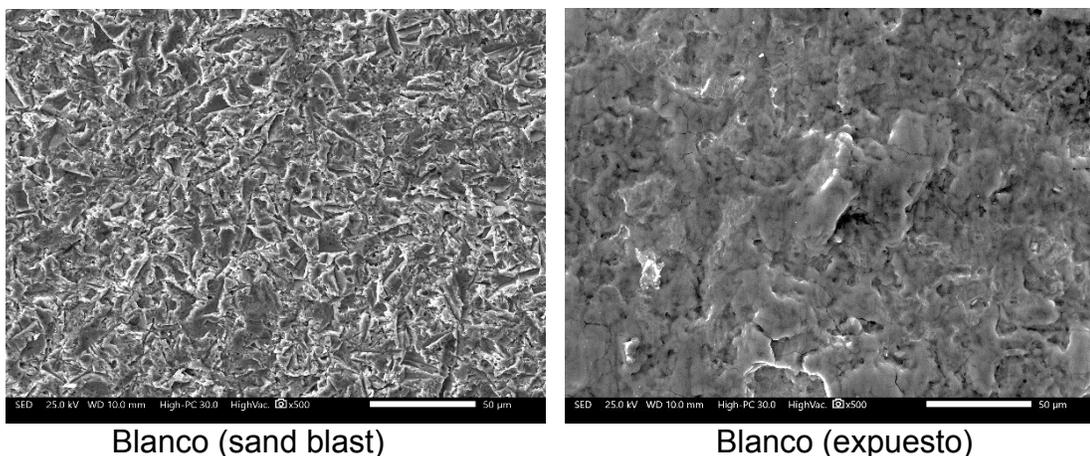
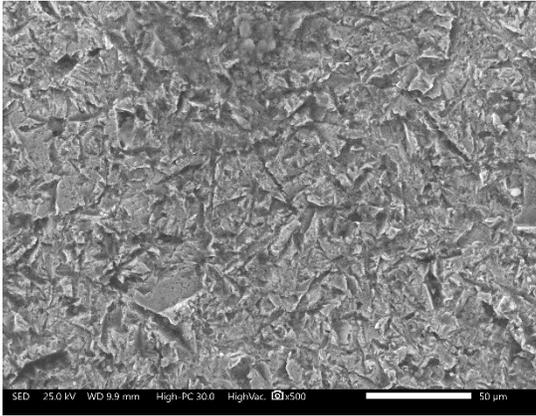


Figura 4.36: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino-industrial.

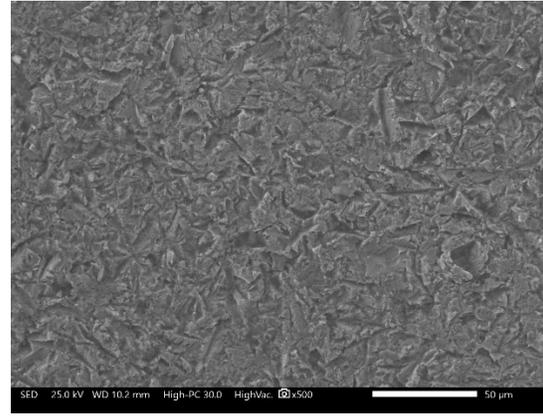
La Figura 4.37 muestra las micrográficas para las probetas a las cuales se les aplicó el inhibidor de corrosión y fueron expuestas al medio marino-industrial. Las probetas con amida e imidazolina de palma al igual que las de coco, presentan aun el patrón del sand blast, con algunas zonas de ataque, probablemente propiciados por la no homogeneidad de la superficie.

Las probetas expuestas con los inhibidores provenientes de la higuera, muestran mas daño provocado por corrosión generalizada, teniendo que incluso pierden el patrón de acabado. Aun así, la probeta expuesta con el inhibidor tipo amida presenta menos deterioro que la expuesta con el inhibidor tipo imidazolina, donde se observan zonas con mayor profundidad aparente como si fueran cráteres.

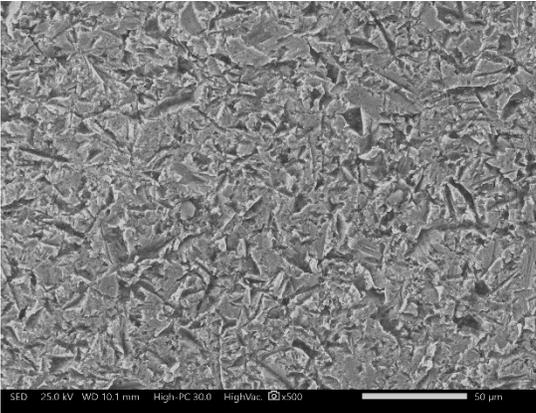
De acuerdo con lo mostrado a partir de datos de velocidad de corrosión y eficiencia de inhibidores, para este medio de evaluación, las probetas con los inhibidores provenientes del aceite de coco presentan poco daño físico, seguido de las probetas con inhibidores provenientes del aceite de palma.



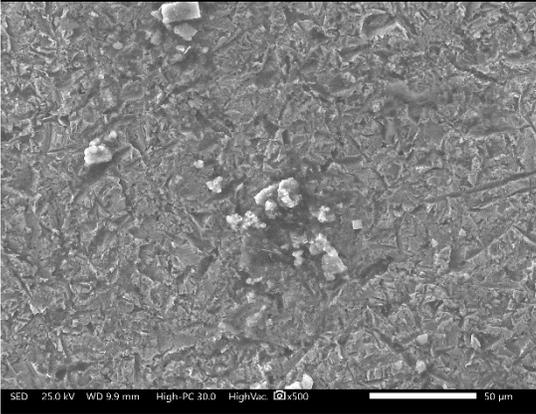
Amida de coco



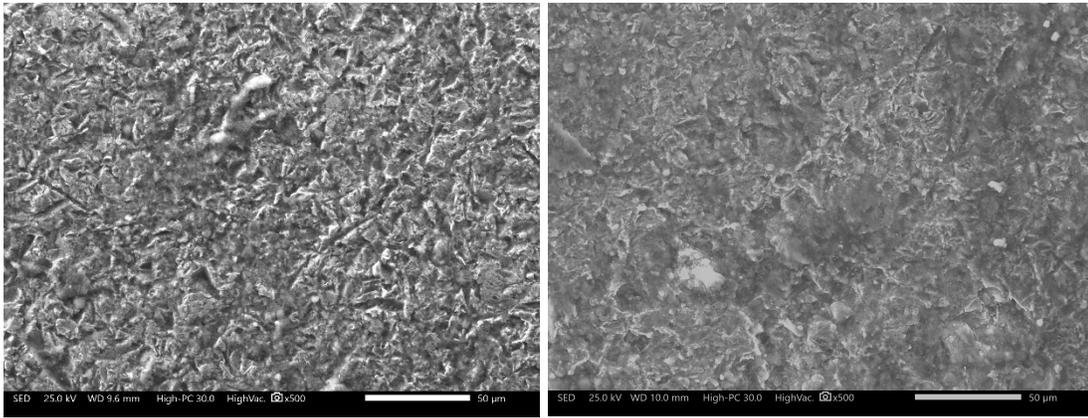
Imidazolina de coco



Amida de palma



Imidazolina de palma



Amida de higuera

Imidazolina de higuera

Figura 4.37: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino-industrial. Las probetas fueron limpiadas de forma mecánica para evitar manipulación en la superficie.

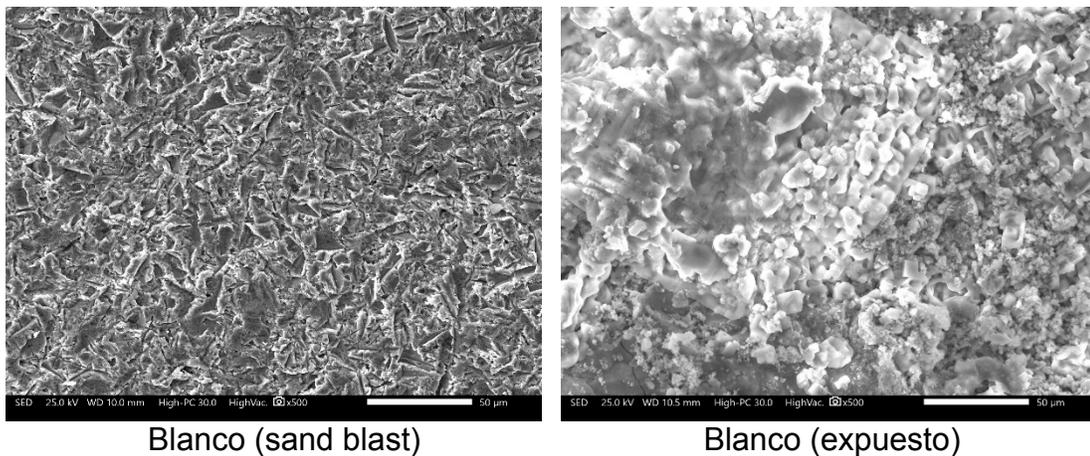
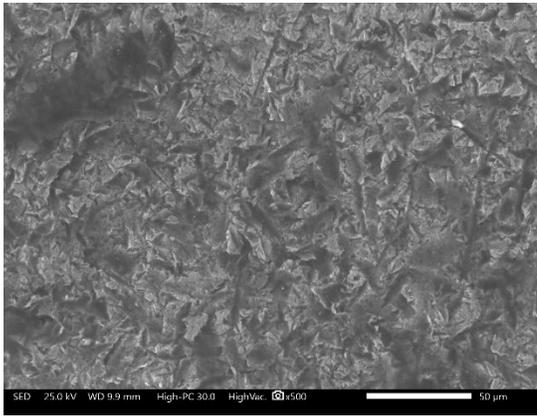


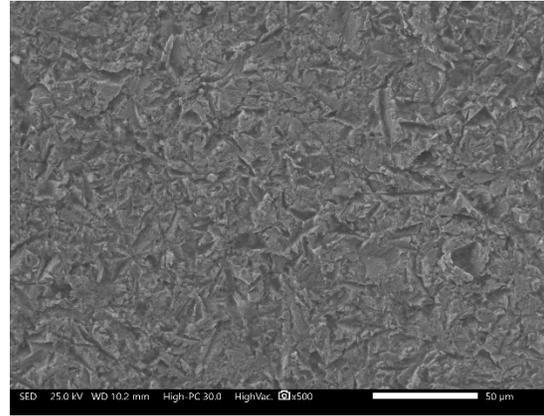
Figura 4.38: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino.

En la Figura 4.38 se compara una probeta con el acabado de sandblast antes de exponer y una ya expuesta sin limpiar, esto para el medio marino. En ésta es posible ver la acumulación de productos de corrosión y cristales de NaCl. En esta probeta se genera mayor cantidad de productos de corrosión precisamente por la alta concentración de iones Cl^- , respecto del anterior medio de evaluación.

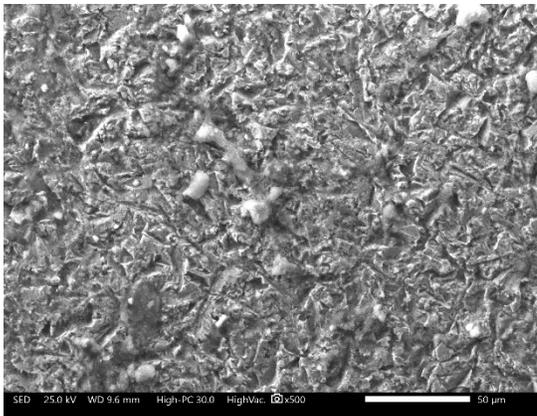
La Figura 4.39 presenta las micrografías obtenidas para las probetas a las cuales se les aplicaron los inhibidores obtenidos, tipo amida e imidazolina. Para este medio con mayor concentración de cloruros, solo el inhibidor tipo imidazolina proveniente del coco, es el que muestra un buen desempeño, los demás inhibidores permiten fallas localizadas, haciendo que el daño físico en la probeta sea más pronunciado. Esto de acuerdo con los resultados de velocidad de corrosión y datos de eficiencia de inhibición, permiten hablar del inhibidor tipo imidazolina proveniente del aceite de coco, como un inhibidor de corrosión con buen desempeño en medios con alta concentración de cloruros, y por lo tanto recomendable para proteger el acero al carbono expuesto a este tipo de medios.



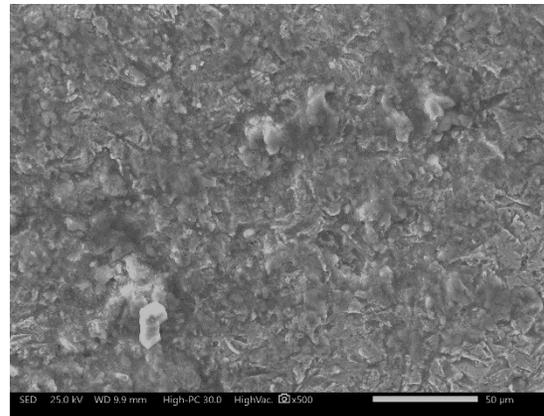
Amida de coco



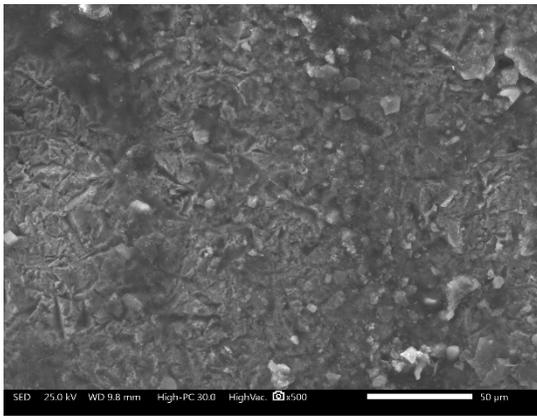
Imidazolina de coco



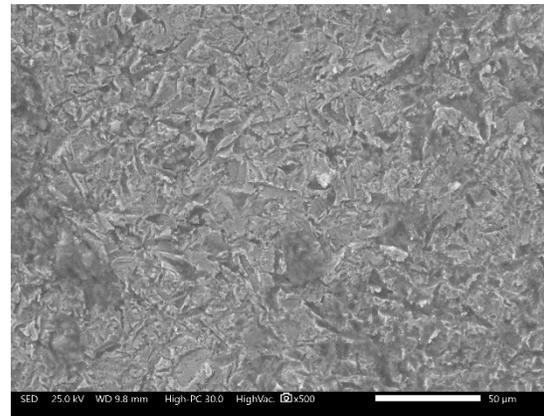
Amida de palma



Imidazolina de palma



Amida de figuerilla



Imidazolina de figuerilla

Figura 4.39: Micrografías obtenidas para las probetas evaluadas en cámara salina usando el medio marino-industrial

5. Conclusiones

De las evaluaciones preliminares mediante curvas de polarización, potencial a circuito abierto y resistencia a la polarización lineal, realizadas en medios con y sin contenido de Cl^- , se obtuvo que la profundidad adecuada de inmersión para la probeta fue de 0.1 cm, ya que este resultado es equiparable a lo reportado por investigadores especializados y que además podría representar con mayor fidelidad la descripción del fenómeno de corrosión atmosférica.

Partiendo de los resultados de impedancia electroquímica se pudo elegir la concentración óptima tanto para la mezcla del vehículo como para la concentración del inhibidor, siendo óptima la relación 30% de cera-70% aceite mineral y 100 ppm la concentración idónea para evaluar en conjunto como inhibidor de corrosión. Esto permitió llegar a evaluar a cámara salina con la seguridad de que la mezcla de inhibidor que se iba aplicar era la adecuada, permitiendo ahorro de material para probetas.

La evaluación cíclica en cámara salina usando solo medios marino y marino-industrial, permitió obtener información cuantitativa y cualitativa. Los datos de velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición en conjunto con las micrografías realizadas para las probetas expuestas, permiten ver que para el medio marino-industrial, los inhibidores tipo amida e imidazolina provenientes de coco y palma, pueden ser aptos para el uso como inhibidor de la corrosión en estas condiciones para el acero al carbono, presentando mejor desempeño los provenientes de coco.

Para el medio marino, solo presenta buen desempeño la imidazolina de coco, seguido de los provenientes de palma.

5 Referencias

Capítulo 1: Antecedentes

- [1] Alec Groysman, Corrosion for everybody, Springer Science & Business Media, Springer 2010 edition.
- [2] <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>. Revisado al 06 de octubre del 2014.
- [3] <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx#>. Revisado al 20 de junio del 2016.
- [4] <http://www.monitoruniversitario.com.mx/de-ultima-hora/corrosion-produce-perdidas-millonarias-al-pib-de-mexico-y-el-mundo/> Revisado al 21 de octubre del 2014.
- [5] L. Mariaca, C. Menchaca, E. Sarmiento, O. Sarmiento, J.L. Ramirez, J. Uruchurtu, Atmospheric Corrosion Dose/Response Functions from Statistical Data Analysis for Different Sites of Mexico. Innovations in Corrosion and Materials Science 4 (2014) 11-20.
- [6] José Luis Ramírez Reyes, Domitilo Pereyra Díaz, Norma García Navarro, Leticia Valencia Argüelles y Victorino Juárez Rivera. La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana, Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana, enero-abril de 2011, Volumen XXIV, Número 1
- [7] Roberto Carlos Garces Rodriguez, Tesis de maestria: Evaluacion de la corrosión atmosférica del acero expuesto en diversas atmosferas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica, 2002
- [8] Mariaca R., M., Genescá, J., Uruchurtu, J. y Salvador H., L. (1999) Corrosividad atmosférica. México: Plaza y Valdés.
- [9] Genescá, J. (1994). Más allá de la herrumbre III. Corrosión y medio ambiente. México. La Ciencia desde México-Fondo de Cultura Económica
- [10] J. Genescá, J. Ávila, S. Feliu y M. Morcillo. Corrosión atmosférica I. Agresividad potencial de la atmósfera en ausencia de contaminantes, Latin American Journal of Metallurgy and Materials, Vol 8 No. 1, 1988
- [11] J. Avila y J. Genescá (1986). Ciencia y Desarrollo 64, 103
- [12] Cole, I. S. (2010). Atmospheric Corrosión. Comprehensive corrosion. Ed. Elsevier, 1051-1091, electrónico.
- [13] Guadalupe Tres, Roberto Arriaga, José M. Malo y Jorge Uruchurtu (2001). Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del Acero en una atmósfera contaminada. Rev. Int. Contam. Ambient. 17 (4) 171-178
- [14] Vladimir Kucera and Einar Mattsson, Corrosion mechanisms, edited by Florian Mansfeld, chap. 5, pp. 211, Marcel Dekker Inc, 1987. USA.

- [15] Morcillo, M. (1998). Predicción a corto y largo plazo de la corrosión atmosférica de metales. *Rev. Metal. Madrid*, 34, 109-112.
- [16] C. Arroyave, M. Morcillo, Atmospheric corrosion products in iron and steels, *Trends Corros. Res.* 2 (1997) 1–16.
- [17] K. Rösler, H. Baum, O. Kukurs, A. Upite, D. Knotkova, Character and behavior of a layer of corrosion products on low-alloy steels in natural conditions, *Prot. Met.* 17 (1981) 514–522
- [18] A. Raman, B. Kuban, Infrared spectroscopic analysis of phase transformation processes in rust layers formed on weathering steels in bridge spans, *Corrosion* 44 (1988) 483–488
- [19] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel, *Corros. Sci.* 14 (1974) 279–289
- [20] R.A. Francis. The morphology of corrosion products on steel, in: *Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion*, vol. 1, Oxford and IBH Publishing Co., New Delhi, 1987, pp. 121–130
- [21] D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, B. Chico, M. Morcillo. Long-term atmospheric corrosion of mild Steel, *Corrosion Science* 53 (2011) 604–617
- [22] P. Keller, Occurrence, formation and phase transformation of β -FeOOH in rust, *Werkst. Korros.* 20 (1969) 102–108
- [23] K. Nomura, M. Tasaka, Y. Ujihira, Conversion electron Mössbauer spectrometric study of corrosion products of iron immersed in sodium chloride solution, *Corrosion* 44 (1988) 131–135
- [24] L. Espada, P. Merino, A. González, A. Sánchez, Atmospheric corrosion in marine environments, in: *Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion*, vol. 1, Oxford and IBH Publishing Co., New Delhi, 1987, pp. 3–7
- [25] R.A. Antunes, J. Costa, D.L. Araujo, Characterization of atmospheric corrosion products formed on steels, *Mater. Res.* 6 (2003) 403.
- [26] K. Asami, M. Kikuchi, In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal–industrial atmosphere for 17 years, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2671–2688
- [27] Ph. Dillmann, F. Mazaudier, S. Hoerlé, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron: I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1401–1429
- [28] T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and a mild steel exposed for a long term in an industrial environment, *Mater. Trans.* 43 (2002) 694–703

- [29] S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1687–1702
- [30] D.C. Cook, Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2550–2570
- [31] M. Yamashita, K. Asami, T. Ishikawa, T. Ohtsuka, H. Tamura, T. Misawa, Characterization of rust layer on weathering steel exposed to the atmosphere for 17 years, *Zairyo-to-Kankyo* 50 (2001) 521–530
- [32] K. Asami, M. Kikuchi, Characterization of rust layers on weathering steels airexposed for a long period, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2818–2825
- [33] A.L. Morales, D. Cartagena, J.L. Rendon, A. Valencia, The relation between corrosion rate and corrosion products from low carbon steel, *Phys. Status Solidi B* 220 (2000) 351–356
- [34] M. Yamashita, A. Maeda, H. Uchida, T. Kamimura, H. Miyuki, Crystalline rust compositions and weathering properties of steels exposed in nation-wide atmospheres for 17 years, *J. Jpn. Inst. Met.* 65 (2001) 967–971
- [35] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corros. Sci.* 36 (1994) 283–299
- [36] T. Kamimura, M. Yamashita, H. Uchida, H. Miyuki, Correlation between corrosion rate and composition of crystalline corrosion products formed on weathering steels, *J. Jpn. Inst. Met.* 65 (2001) 922–928
- [37] Manawwer Alam, Deewan Akram, Eram Sharmin, Fahmina Zafar, Sharif Ahmad. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article, *Arabian Journal of Chemistry* (2014)
- [38] Yaakob, Najmiddin (2007) Development of palm oil based anti-corrosion material for underwater protection. Masters thesis, Universiti Teknologi MARA
- [39] Samarth, N.B. and Mahanwar, P.A. (2015) Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 5, 2015 1-22
- [40] F. Seniha Güner, Yusuf Yağcı, A.Tuncer Erciyes, Polymers from triglyceride oils, *Progress in Polymer Science* 31(7), (2006) 633-670
- [41] Muhammad Remanul Islam, Mohammad Dalour Hossen Beg, Saidatul Shima Jamari, Development of vegetable-oil-based polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (2014), 40787
- [42] Ufana Riaz, Chikezie Nwaoha, S.M. Ashraf, Materials Research Laboratory, Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers, *Progress in Organic Coatings* 77(4) (2014), 743-756

- [43] Hirohisa Maki, Takashi Sano, Misao Yamamoto. Anti-corrosive coating composition US4555536A, 1985
- [44] Jalandar Y. Jadhav, Cung Vu, Liquid coatings for cast iron US5290632A, 1994
- [45] Shabnam Pathan, Sharif Ahmad. Synthesis, characterization and the effect of the s-triazine ring on physico-mechanical and electrochemical corrosion resistance performance of waterborne castor oil alkyd, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 14227-14238
- [46] Nway Nay Hlaing, Mya Mya Oo, Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil, *Engineering and Technology* 48 2008 155-161
- [47] Ashvin M. Shah, Tilak M. Shah, Process for production of polyols, and polyols for polyurethane US6258869B1, 2001
- [48] Richard L. Buxton, Erik M. Parker, Polyurethane casting system and method US6429257B1, 2002
- [49] Nway Nay Hlaing, Mya Mya Oo, Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil, *Engineering and Technology* 48 (2008) 155-161
- [50] Cung Vu, Timothy J. Martin, Andrew M. Gillanders, Bassam Sbaiti, Liquid coatings for bridge deckings and the like US4877829A, 1989
- [51] Cung Vu, Norman E. Blank, Castor oil based polyurethane for underbody coatings and the like EP0364738B1, 1994
- [52] Rajeev K JAIN, Vrijesh K SINGH, M. L. V. Apparao, Mosongo MOUKWA, Castor oil derived hydroxy functional acrylic copolymers for surface coating applications WO2014188438A1 (2014) EP2999726B1 (2017)
- [53] K. H. Badri, F. H. Shahaldin, Z. Othman, Indigenous Coating Material from Palm Oil-Based Polyamide, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4331-4333
- [54] Issam A. M., Cheun C.Y. A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin, *Malaysian Polymer Journal*, 4 (2009), 42-49
- [55] Shahla Ataei, Rosiyah Yahya, Seng Neon Gan, Fast physical drying, high water and salt resistant coatings from non-drying vegetable oil, *Progress in Organic Coatings* 72(4) (2011), 703-708
- [56] Desmond Teck Chye Ang, Seng Neon Gan, (2012) "Development of palm oil-based alkyds as UV curable coatings", *Pigment & Resin Technology*, Vol. 41 Issue: 5, pp.302-310
- [57] O. Saravari, P. Phapant, V. Pimpan, Synthesis of water-reducible acrylic-alkyd resins based on modified palm oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(4), (2005) 1170-1175
- [58] Jem Shan Ling, Issam Ahmed Mohammed, Arniza Ghazali, Melati Khairuddean, Novel poly(alkyd-urethane)s from vegetable oils: Synthesis and properties, *Industrial Crops and Products* 52, (2014), 74-84

- [59] A. Issam, A.N. Khizrien, I. Mazlan, Physical and mechanical properties of different ratios of palm oil-based alkyd/epoxy resins, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 50 (2011), 1256-1261
- [60] Aarti P. More, Shashank T. Mhaske, Anticorrosive coating of polyesteramide resin by functionalized ZnO- Al₂O₃-Fly ash composite and functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Progress in Organic Coatings* 99 (2016) 240-250
- [61] Mohibah Musa, Miradatul Najwa Muhd Rodhi, Najmiddin Yaakob, Ku Halim Ku Hamid, Juferi Idris, Development of bio-based paint by using methyl esters from palm oil for corrosion inhibitor, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 17 No 1 (2013): 30 – 37
- [62] Mohd Rashid, Suhail Sabir, Afidah A. Rahim, Umesh Waware, Polyaniline/Palm Oil Blend for Anticorrosion of Mild Steel in Saline Environment, *Journal of Applied Chemistry* (2014)
- [63] Aleksandra Paruzel, Sławomir Michałowski, Jiří Hodan, Pavel Horák, Aleksander Prociak, and Hynek Beneš, Rigid Polyurethane Foam Fabrication Using Medium Chain Glycerides of Coconut Oil and Plastics from End-of-Life Vehicles, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (7) (2017), 6237-6246
- [64] Sharif Ahmad, S. M. Ashraf, Ufana Riaz, Corrosion studies of polyaniline/coconut oil poly(esteramide urethane) coatings, *Polym. Adv. Technol.*, 16 (2005) 541–548
- [65] Bhaumik M. Patel, Hasmukh S. Patel, Polyurethane surface coatings derived from (Rosinified Phenolic resin – coconut alkyd resin) blends with Aliphatic and Aromatic Diisocyanates, *International Journal of Chemical Studies*, 3(2) (2015), 116-119
- [66] Saied Nouri Khorasani, Shahla Ataei Rasoul Esmaeely Neisiany, Microencapsulation of a coconut oil-based alkyd resin into poly(melamine–urea–formaldehyde) as shell for self-healing purposes, *Progress in Organic Coatings*, 111 (2017) 99-106
- [67] Hongtao Duan, Ziqiang Shao, Ming Zhao, Zhenwen Zhou, Preparation and properties of environmental-friendly coatings based on carboxymethyl cellulose nitrate ester & modified alkyd, *Carbohydrate Polymers* 137, (2016) 92-99
- [68] M.A. Hegazy, M.M. Hefny, A.M. Badawi, M.Y. Ahmed, Nanosilicon dioxide/o-phenylenediamine hybrid composite as a modifier for steel paints, *Progress in Organic Coatings* 76(5) (2013) 827-834
- [69] Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candidate for food packaging, Siddharth Mohan Bhasney, Rahul Patwa, Amit Kumar, Vimal Katiyar, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 2017,45390
- [70] Noraini Marsi, Anika Zafiah Mohd Rus, Mohd Razali Ibrahim, Syahir Arif Samsuddin, Azrin Hani Abdul Rashid, The Synthesis and Surface Properties of Newly Eco-Resin Based Coconut Oil for Superhydrophobic Coating, *Solid State Phenomena* 266 (2017), 59-63

- [71] Lingjie Li, Xueping Zhang, Jinglei Lei, Jianxin He, Shengtao Zhang, Fusheng Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corrosion Sci.* 63 (2012) 82–90
- [72] J.C. da Rocha, J.A. Da Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2341–2348
- [73] Olusegun K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, O.J. Kio, *Gossipium hirsutum* L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1879–1881
- [74] X.H. Li, G.N. Mu, Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1254–1265
- [75] X.M. Li, L.B. Tang, L. Li, G.N. Mu, G.H. Liu, Synergistic inhibition between ophenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulphuric acid, *Corros. Sci.* 48 (2006) 308–321
- [76] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1317–1325
- [77] K.C. Emregül, M. Hayvali, Studies on the effect of vanillin and protocatechualdehyde on the corrosion of steel in hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 209–216
- [78] E. Machnikova, K.H. Whitmire, N. Hackerman, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6024–6032
- [79] M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, N. Mernari, F. Bentiss, Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel *Corros. Sci.* 50 (2008) 473–479
- [80] U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard, Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid *Corros. Sci.* 50 (2008) 1659–1663.
- [81] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fonda, Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 84–90
- [82] D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives *Corros. Sci.* 41 (1999) 1911–1919
- [83] W. Villamizar, M. Casales, L. Martinez, J.G. Chacon-Naca, J.G. Gonzalez-Rodriguez, Effect of chemical structure of hydroxyethyl imidazolines inhibitors on the CO₂ corrosion in water–oil mixtures, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 193–201
- [84] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita, O.E. Offiong, U.J. Ibok, Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 790

- [85] Fatma Kandemirli, Seda Sagdinc, Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, *Corrosion Science* 49(5) (2007), 2118-2130
- [86] Sherif, E.-S.M. Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 8615–8623
- [87] Yaro, A.S.; Khadom, A.A.; Wael, R.K. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alex. Eng. J.* 2013, 52, 129–135
- [88] Olivares, O.; Likhanova, N.; Gomez, B.; Navarrete, J.; Llanos-Serrano, M.; Arce, E.; Hallen, J. Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 2894–2909
- [89] Olivares-Xometl, O.; Likhanova, N.; Martínez-Palou, R.; Domínguez-Aguilar, M. Electrochemistry and XPS study of an imidazoline as corrosion inhibitor of mild steel in an acidic environment. *Mater. Corros.* 2009, 60, 14–21
- [90] Seung-Hyun Yoo, Young-Wun Kim, Kunwoo Chung, Seung-Yeop Baik, Joon-Seop Kim, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, *Corrosion Science* 59, 2012, 42-54
- [91] L.M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D. M. Ortega-Toledo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez Gomez, CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Based on Coconut Oil, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 13044 – 13057
- [92] L.M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D. M. Ortega-Toledo, J.A. Ascencio-Gutierrez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez-Gomez, H₂S Corrosion Inhibition of Carbon Steel by a Coconut Modified Imidazoline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 12391 – 12403
- [93] L.M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D. M. Ortega-Toledo, D. Cuervo, J. Ascencio, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martine-Gomez, Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined Effect of CO₂ and H₂S, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 12610-12620
- [94] Maritza Lopez, J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, Irene Carrillo, J. Canto, L.M. Martinez de la Escalera, C. Cuevas-Arteaga, I. Regla, R.M. Melgoza-Aleman, L. Martinez-Gomez, Internal Corrosion Solution for Gathering Production Gas Pipelines Involving Palm Oil Amide Based Corrosion Inhibitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 7166-7179
- [95] J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, L.M. Martinez de la Escalera, J. Canto, L. Martinez, Use of a Palm Oil-Based Imidazoline as Corrsion Inhibitor for Copper in 3.5% NaCl Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 8132-8144
- [96] J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, L.M. Martinez de la Escalera, J. Canto, L. Martinez, Palm Oil-Based Imidazolines as Corrosion Inhibitor for Copper in 1.0 M H₂SO₄, *Journal of Advanced Electrochemistry*, 2(3) (2016) 97-102

- [97] S. Godavarthi, J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, E. Vazquez-Velez, A. Neri, L. Martinez-Gomez, *Electrochemical Analysis and Quantum Chemistry of Castor Oil-Based Corrosion Inhibitors*, 12 (5) (2016) 476 – 488
- [98] Da-quan Zhang, Zhong-xun An, Qing-yi Pan, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou (2006). Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. *Applied Surface Science* 253, 1343-1348
- [99] Bustamante, Sánchez K. (2009). Análisis de la resina de aloe vera en polvo: “Una alternativa en la inhibición de la corrosión”. *Saber, Universidad de Oriente, Venezuela* 20 (1), 79-86
- [100] Huseyin Saricimen (2009). Corrosion of inhibitor treated carbon steel during wet/dry cycling tests. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 56 (3), 162-167
- [101] Hollner, S., Mirambet, F., Rocca, E. and Reguer, S. (2010). Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45 (5), 362-366
- [102] Bei Qian, Baorong Hou and Meng Zheng (2013). The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. *Corrosion Science* 72, 1-9
- [103] Luis Marquez, *El acero en el sector de la maquinaria agrícola, Agrotecnia* ISSN 1886-6514, N°. 3, 2007 pag 31
- [104] NOM-123-semarnat-1998
- [105] B. Liu, H.Xi, Z.Li, Q.Xia, Adsorption and corrosion-inhibiting effect of 2-(2-[[2-(4-pyridylcarbonyl)hydrazono]methyl]phenoxy) acetic acid on mild steel surface in seawater, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012)6679–6687
- [106] Z.H. Dong, W.Shi, G.A.Zhang, X.P.Guo, The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution, *Electrochim. Acta* 56 (2011)5890–5897
- [107] M.A. Migahed, M.Abd-El-Raouf, A.M.Al-Sabagh, H.M.Abd-El-Bary, Effectiveness of some nonionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields, *Electrochim. Acta* 50 (2005)4683–4689
- [108] S.S. de AssunçãoAraújoPereira, M.M.Pêgas, T.L.Fernández, M.Magalhães, T.G. Schöntag, D.C.Lago, L.F.de Senna, E.D’Elia, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 65 (2012) 360–366
- [109] E.E. Oguzie, C.B. Adindu, C.K. Enenebeaku, C.E. Ogukwe, M.A. Chidiebere, K.L. Oguzie, Natural products for materials protection: mechanism of corrosion inhibition of mild steel by acid extracts of piper guineense, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13603–13615

- [110] A.K. Singh, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino) phenylimino) indolin-2-one, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3215–3223
- [111] J. Liu, W. Yu, J. Zhang, S. Hu, L. You, G. Qiao, Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO₂ corrosion, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4729–4733
- [112] J. Zhang, Z.L. Wang, Z.M. Wang, X. Han, Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulated CO₂-enhanced oil recovery brines, *Corros. Sci.* 65 (2012) 397–404
- [113] Lingjie Li, Xueping Zhang, Jinglei Lei, Jianxin He, Shengtao Zhang, Fusheng Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corrosion Sci.* 63 (2012) 82–90
- [114] J.C. da Rocha, J.A. Da Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2341–2348
- [115] Olusegun K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, O.J. Kio, *Gossipium hirsutum* L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1879–1881
- [116] H.B. Wang, H. Shi, T. Hong, C. Kang, W.P. Jepson, Processing of NACE Corrosion/2001, NACE 2001, Houston, TX, Paper no. 01023
- [117] Skoog D. A. y West D. M. (1986). *Fundamentos de química analítica*. Interamericana, México, Cap. 6, 120
- [118] Barton K. (1976). *Protection against atmospheric corrosion*. Wiley, Londres, Nueva York, 27 p.
- [119] V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, E.E. Qasimov, I.T. Ismayilov, Mai M. Khalaf. A study of the corrosion inhibition of mild steel C1018 in CO₂-saturated brine using some novel surfactants based on corn oil, *Egyptian Journal of Petroleum*, Volume 22, Issue 4, December 2013, Pages 451–470

Capítulo 2: Marco teórico

- [1] *Surface Engineering for corrosion and Wear Resistance*, J.R. Davis, editor, p 11-42, DOI:10.1361/secw2001p011, ASM international 2001;
- [2] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*, DOI:10.1007/978-90-481-3477-9_1, Springer Science+Business Media B.V. 2010
- [3] Mariaca Rodríguez, L.; Genescá Llongueras, J.; Uruchurtu Chavarín, J.; Salvador Hernández, L. *Corrosividad atmosférica (MICAT-MÉXICO)*. (1999) Plaza y Valdés, México;

- [4] Guadalupe Tres, Roberto Arriaga, José M. Malo y Jorge Uruchurtu (2001). Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del Acero en una atmósfera contaminada. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17 (4) 171-178
- [5] Philip A. Schweitzer, P.E., *Encyclopedia of corrosion technology*, 2nd Ed. Marcel Dekker, Inc. New York 2004
- [6] Philip A. Schweitzer, *fundamentals of corrosion- Mechanisms, causes and preventive Methods*, Taylor & Francis Group, FL. 2010.
- [7] Branko N. Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*
- [8] ISO 9223:1992 (E), *Corrosion of metal and Alloys-corrosivity of atmospheres-classification.* (1992)
- [9] Feliu Matas, S., *Corrosión atmosférica de los materiales metálicos. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión.* J.A. González Fernández (Ed.). (1984). CSIC: Madrid
- [10] M. Stratmann, *Metal. Odlew.* 16 (1990) 46-52
- [11] U.R. Evans, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1960. 37: p. 1;
- [12] U.R. Evans and C.A.J. Taylor, *Mechanism of atmospheric rusting.* *Corrosion Science*, 1972. 12(3): p. 227-246
- [13] U.R. Evans, *Electrochemical Mechanism of Atmospheric Rusting.* *Nature*, 1965 206(4988): p. 980-982;
- [14] U.R. Evans, *Mechanism of rusting.* *Corrosion Science*, 1969. 9(11): p. 813-821.
- [15] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel.* *Corrosion Science*, 1974 14(4): p. 279-289.
- [16] M. Stratmann, K. Bohnenkamp, and H.J. Engell, *An electrochemical study of phasetransitions in rust layers.* *Corrosion Science*, 1983. 23(9): p. 969-985
- [17] M. Stratmann and J. Müller, *The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates.* *Corrosion Science*, 1994. 36(2): p. 327-359
- [18] M. Stratmann and H. Streckel, *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers--I. Verification of the experimental technique.* *Corrosion Science*, 1990. 30(6-7): p. 681-696
- [19] T. Nishimura, I. Tanaka and Y. Shimizu, *Tetsuto-Hagane* 81 (1995) 1.079-1.084
- [20] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corros. Sci.* 14 (1974) 279-289
- [21] E. Almeida, M. Morcillo, B. Rosales and M. Marrocos, *Mater. Corros.* 51 (2000) 859-864
- [22] G. Schikorr, *Werkst. Korros.* 14 (1963) 69-80
- [23] K. Barton and Z. Bartonova, *Werkst. Korros.* 20 (1969) 216-221

- [24] M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran, *Corros. Sci.* 27 (1987) 905-926
- [25] J.J. Morgan, W. Stumm, *Aquatic Chemistry*, second ed., Wiley, New York, 1981. p. 235
- [26] ASTM Designation G1- 90 (reapproved 1999) Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens
- [27] M. Benarie, F.L. Lipfert, A general corrosion function in terms of atmospheric pollutant concentrations and rain pH, *Atmos. Environ.* 20 (1986) 1947–1958
- [28] K. Bohnenkamp, G. Burgmann, W. Schwenk, Investigations of the atmospheric corrosion of plain carbon and low alloy steels in industrial, rural and sea air, *Stahl Eisen* 93 (1973) 1054–1060
- [29] R.A. Legault, G. Preban, Kinetics of the atmospheric corrosion of low-alloy steels in an industrial environment, *Corrosion* 31 (1975) 117–122
- [30] M. Pourbaix, The linear bilogarithmic law for atmospheric corrosion, in: W.H. Aylor (Ed.), *Atmospheric Corrosion*, John Wiley and Sons, New York, 1982, pp. 107–121
- [31] S. Feliu, M. Morcillo, Atmospheric corrosion testing in Spain, in: W.H. Aylor (Ed.), *Atmospheric Corrosion*, John Wiley and Sons, New York, 1982, pp. 913–921
- [32] M. Morcillo, J. Simancas, S. Feliu. Long-term atmospheric corrosion in Spain: results after 13 to 16 years of exposure and comparison with worldwide data, in: W.W. Kirk, H.H. Lawson (Eds.), *Atmospheric Corrosion ASTM STP 1239*, ASTM, Philadelphia, 1995, pp. 195–214
- [33] Gonzalez JA. *Control de la Corrosion: Estudio y Medida por Tecnicas Electroquimicas*. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, CSIC, Madrid. 1989: 45, 101, 199
- [34] Hausler RH. *Practical experiences with linear polarization measurements*. *Corrosion*. 1977; 33: 117-28;
- [35] Criado M, Fajardo S, Valdez B, Bastidas JM. Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosion y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 11-32
- [36] Gómez de León, Félix Cesáreo; Alcaraz Lorente, Diego J.; *Manual básico de corrosión para ingenieros*. Murcia: Universidad de Murcia, 2004
- [37] William Stephen Tait (2012). *Corrosion Prevention and Control of Chemical Processing Equipment*. Myer Kutz (Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*, (863-886). Elsevier
- [38] Shengxi, Li (2015). *Monitoring Corrosion Using Vibrational Spectroscopic Techniques*. Atul Tiwari, James Rawlins, Lloyd H. Hihara (Eds.), *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, (673-701).

- [39] E. Kálmán, I. Felhösi, F.H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi y G. Pálinkás. *Materials Science and technology. A comprehensive treatment*, vol. 1, Schültze, M. Editor, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p.472.
- [40] I. Susuki. *Corrosion-resistant coatings technology*, Marcel Dekker, New York, 1989
- [41] N. Hackerman y E.S. Snavely, *NACE Basic Corrosion Course*, NACE, Houston, 1970
- [42] H. Fischer. *Werkst. Korros.* 23 (1972) 445
- [43] W.J. Lorenz y F. Mansfeld. *Electrochim. Acta* 31 (1986) 467
- [44] M.S. Abdelaal, A.A. El Miligy, G. Reiners y W. Lorenz. *Electrochim. Acta* 20 (1975) 507;
- [45] M. Erbil y W.J. Lorenz. *Werkst. Korros.* 29 (1978) 505;
- [46] F.C. Raducanu y W.J. Lorenz. *Electrochim. Acta* 16 (1971) 995—1143;
- [47] H. Fischer. *Werkst. Korros.* 24 (1973) 525-575;
- [48] G. TrabANELLI y V. Carrassiti. *Advances in corrosion Science and technology*, M.G. Fontana y W. Staehle (Eds.), vol. 1, Plenum Press, New York, 1970.
- [49] G. TrabANELLI. *Corrosion mechanisms*, F. Mansfeld (Ed.), Chemical Industries vol. 28, Marcel Dekker Inc., New York, 1987
- [50] L.I. Antropov. *Prot. Met.* 2 (1966) 235; L.I. Antropov. *Corros. Sci.* 7 (1967) 607
- [51] N. Hackerman y R.M. Hurd. *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 1962, p. 166
- [52] I.N. Putilova, N.V. Rudenko y A.N. Terentev. *Rus. J. Phys. Chem.* 38 (1964) 263;
- [53] F. Zucchi, G.L. Zucchini y G. TrabANELLI. *Proc. 3rd Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 5, (415), 1970
- [54] W.J. Lorenz, G.E. Eichkorn, G. Albert y H. Fischer. *Electrochim. Acta* 13 (183), 1968
- [55] F.M. Donahue, A. Akiyama y K. Nobe. *J. Electrochem. Soc.* 114, (1967), p. 1006
- [56] P. Lorbeer y W.J. Lorenz. *Electrochim. Acta* 25, (1980), 375;
- [57] M.A. Morsi, Y.A. Elewadi, P. Lorbeer y W.J. Lorenz. *Werkst. Korros.* 31 (1980) 108
- [58] C.G. Munger. *Corrosion engineering*, Mc-Graw-Hill, New York, 1986
- [59] S.R. Taylor, H.S. Isaacs y E.W. Brooman. *Proc. Of the Symposium on Environmentally Acceptable Inhibitors and Coatings*, The Electrochemical Society-Corrosion Division, 95-16, New Jersey, 1997
- [60] J.G. Thomas. *Corrosion*, vol. 2, L.L. Shreir (Ed.), Newsnes-Butterworths, London, 1976

- [61] L. Pezzato, K. Brunelli, P. Dolcet, M. Dabalà, Plasma electrolytic oxidation coating produced on 39NiCrMo3 steel. *Surface and Coatings Technology*, 307(A), 73-80, (2016);
- [62] D. Persson, D. Thierry, O. Karlsson, Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-wide. *Corrosion Science* 126, 152-165, (2017);
- [63] Carlos R. C. Lima, Natália F. C. de Souza, Flávio Camargo. Study of wear and corrosion performance of thermal sprayed engineering polymers. *Surface and Coatings Technology* 220,140-143 (2013),
- [64] Hsien-Ta Hsu, Tsong-Jen Yang. Improvement of Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy by Nickel Plating. *Procedia Engineering* 36, 279-284, (2012);
- [65] Ana-Maria Lazar, Wolfgang PrietoYespica, Sabrina Marcelin, Nadine Pébère, Diane Samélor, Claire Tendero, Constantin Vahlas. Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapor deposited alumina coatings. *Corrosion Science* 81, 125-131, (2015)
- [66] Da-quan Zhang, Zhong-xun An, Qing-yi Pan, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou (2006). Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. *Applied Surface Science* 253, 1343-1348

Capítulo 3: Metodología experimental

- [1] L.M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D.M. Ortega-Toledo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez-Gomez, CO₂ Corrosion inhibition by imidazoline derivatives based on coconut oil, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 13044-13057.
- [2] J. Porcayo-Calderon, L.M. Martínez de la Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz, Imidazoline derivatives based on coffee oil as CO₂ corrosion inhibitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 3160-3176.
- [3] M. Lopez, J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, I. Carrillo, J. Canto, L. Martinez de la Escalera, C. Cuevas-Arteaga, I. Regla, R.M. Melgoza-Aleman, L. Martinez-Gomez, Internal corrosion solution for gathering production gas pipelines involving palm oil amide based corrosion inhibitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 7166-7179.
- [4] N. Velazquez-Torres, H. Martinez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, J. G. Gonzalez-Rodriguez & L. Martinez-Gomez (2018) Use of an amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11:1, 1-11.
- [5] ASTM Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, B117-11, ASTM International.
- [6] ASTM Standard practice for modified salt spray (fog) testing, G85-09, ASTM International.

- [7] ASTM Standard specification for steel bars, carbon and alloy, hot-wrought, general requirements for, A29/A29M-04, ASTM International.
- [8] ASTM Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, G1-90 (Reapproved 1999), ASTM International.

Capítulo 4: Resultados y discusión

- [1] Sidot E., Souissi N., Bousselmi L., Triki E. Rabbiola L. (2006). Study of the corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution. *Corrosion Science* 48(8), 2241-2257
- [2] Mabile I., Bertrand A., Sutter E.M.M., Fiaud C. (2003). Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions. *Corrosion Science* 45, 855-866
- [3] Liao X., Cao F., Zheng L, Liu W, Chen A, Zhang J, Cao C. (2011). Corrosion behavior of copper under chloride-containing thin electrolyte layer. *Corrosion Science* 53, pp. 3289-3298
- [4] Hualiang Huang, Zehua Dong, Zhenyu Chen, Xingpeng Guo. (2011). The effects of Cl ion concentration and relative humidity on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under adsorbed thin electrolyte layer. *Corrosion Science* 53, pp.1230-1236.
- [5] Montesdeoca C., Santana J.J., Santana F.J. y González J.E. Caracterización electroquímica del efecto de los iones cloruro y sulfato sobre el cinc. Valderrama J.O. (Ed), información Tecnológica 12(6). Chile: CIT, 2001.
- [6] Xin Zhang, *et. al.* (2011). In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. *Engineering Failure Analysis* 18, 1981-1989
- [7] S.H. Zhang and S.B. Lyon. (1993). The electrochemistry of iron, zinc and copper in thin layer electrolytes. *Corrosion Science*, 35, 1-4, pp.713-718
- [8] A. Raman, B. Kuban, Infrared spectroscopic analysis of phase transformation processes in rust layers formed on weathering steels in bridge spans, *Corrosion* 44 (1988) 483-488
- [9] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel, *Corros. Sci.* 14 (1974) 279-289
- [10] R.A. Francis, The morphology of corrosion products on steel, in: Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion, vol. 1, Oxford and IBH Publishing Co., New Delhi, 1987, pp. 121-130
- [11] El-Sayed M. Sherif, A. A. Almajid, A. K. Bairamov, Eissa Al-Zahrani. Corrosion of Monel-400 in Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater after Different Exposure Intervals. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2011) 6: 5430-5444

- [12] A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi, T. Tsuru, Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1244–1252
- [13] H. Huang, Z. Dong, Z. Chen, X. Guo, The effects of Cl⁻ ion concentration and relative humidity on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under adsorbed thin electrolyte layer, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1230–1236
- [14] Jing Li, Luiz Ecco, Michele Fedel, Valentina Ermini, Gregory Delmas, Jinshan Pan. In-situ AFM and EIS study of a solventborne alkyd coating with nanoclay for corrosion protection of carbon Steel, *Progress in Organic Coatings*, 87 (2015) 179-188
- [15] B.M. Fernández-Pérez, J.A. González-Guzmán, S. González, R.M. Souto. Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of the Corrosion Resistance of a Waterborne Acrylic Coating Containing Active Electrochemical Pigments for the Protection of Carbon Steel, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 2067 – 2079
- [16] G. Luciano, A. Brinkmann, S. Mahanty, M. Echeverría. Development and evaluation of an eco-friendly hybrid epoxy-silicon coating for the corrosion protection of aluminium alloys, *Progress in Organic Coatings*, 110 (2017) 78-85
- [17] B. BÍaz, X.R. Nóvoa, C. Pérez, A. Pintos. EIS study of epoxy resin applied on carbon steel using double-cylinder electrolyte cell. *Progress in Organic Coatings*, Article in press, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.002>
- [18] Yingjun Zhang, Yawei Shao, Xiaoling Liu, Chao Shi, Yanqiu Wang, Guozhe Meng, Xianguang Zeng, YanYang. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. *Progress in Organic Coatings*, 111 (2017) 240-247
- [19] L.G. Ecco, M. Fedel, F. Deflorian, Jacob Becker, Bo Brummerstedt Iversen, Aref Mamakhel. Waterborne acrylic paint system based on nanoceria for corrosion protection of steel. *Progress in Organic Coatings*, 96 (2016) 19–25
- [20] E. Akbarinezhad, F. Rezaei, J. Neshati. Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations. *Progress in Organic Coatings* 61 (2008) 45–52
- [21] Shihui Qiu, Cheng Chen, Wenru Zheng, Wei Li, Haichao Zhao, Liping Wang. Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber. *Synthetic Metals*, 229 (2017), 39-46
- [22] M. Mahdavian, M. M. Attar, *Corr. Sci.*, 48 (2006) 4152
- [23] J. Mojica, F.J. Rodríguez, E. Garcia-Ochoa, J. Genesca, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 39 (2004) 131
- [24] Jiayuan Hu, Shun-an Cao, Jianli Xie, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 60 (2013) 100
- [25] Jiayuan Hu Shun-an Cao Li Yin Yang Gao, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61 (2014) 139

- [26] Dwyer, D. J.; Keleman, S. R.; Kaider, A. J. *Chem. Phys.*, 76 (1982) 1832
- [27] Schikorr, G., *Werkst. Korros*, 14 (1963) 69
- [28] Zheng, L.G. and Yang, H.Y., *Acta Physico-Chimica Sinica*, 26 (2010) 2354
- [29] Zou, Y., Wang, J., Zheng, Y.Y., *Corrosion Science*, 53 (2011) 208
- [30] (R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, 1996 489–490)
- [31] (H. Cesiulis, N. Tsyntaru, *Proceedings of the International Conference BALTTTRIB* (2009) 59)
- [32] (J.H. Han, G.H. Seo, I.M. Park, G.N. Kim, and D.S. Lee, *Journal of Food Science*, 71 (2006) E290)
- [33] C.G. Oliveira, M.G.S. Ferreira, *Corr. Sci.*, 45 (2003) 123
- [34] Martin, S., Ángeles, M. E., *Efecto de la Temperatura en la Evaluación de Recubrimientos Anticorrosivos*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma De México, México D. F., México, 2006.
- [35] (C.C. Lee, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, 41 (1999) 439)
- [36] (Antao Xu, Fan Zhang, Fu Jin, Renxiong Zhang, Bing Luo and Tianru Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 5116)
- [37] (C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochem. Acta*, 46 (2001) 3619)
- [38] (Masayuki Itagaki, Akira Ono, Kunihiro Watanabe, Hideki Katayama, Kazuhiko Noda, *Corr. Sci.*, 48 (2006) 3802)
- [39] (Rashmi Tyagi, V. K. Tyagi, S. K. Pandey, *J. Oleo Sci.*, 56 (2007) 211)
- [40] (J.A. Martin, F.W. Valone, *Corrosion*, 41 (1985) 281)
- [41] (D.A. López, S.N. Simison, S.R. de Sánchez, *Corr. Sci.*, 47 (2005) 735)
- [42] E. N. Frankel, *Prog. Lipid Res.*, 22 (1983) 1
- [43] E. N. Frankel, *J. Sci. Food Agric.*, 54 (1991) 495
- [44] W. A. Delgado A., *Palmas*, 25 (2004) 35
- [45] P. Montoya, T. Marín, A. Echavarría, J. A. Calderón, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 12566

Effect of the Depth of the Solution Layer on the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel

M.E. Escalante-Perez^{1,2}, J. Porcayo-Calderon^{1,*}, E. Vazquez-Velez², M. Casales-Diaz²,
J.G. Gonzalez-Rodriguez¹, L. Martinez-Gomez^{2,3}

¹ Universidad Autonoma del Estado de Morelos, CIICAp, Av. Universidad 1001, 62209-Cuemavaca, Morelos, Mexico

² Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Instituto de Ciencias Fisicas, Av. Universidad s/n, Cuemavaca, Morelos, Mexico

³ Corrosion y Proteccion, Buffon 46, Mexico City, C.P. 11590, Mexico

*E-mail: jporcayoc@gmail.com

Received: 5 October 2015 / Accepted: 17 November 2015 / Published: 1 December 2015

Atmospheric corrosion occurs under alternate cycles in presence and absence of an electrolyte layer, the severity of corrosion processes that occur onto the metallic surface depends largely on the corrosive environment to which the material is exposed. Whereas the corrosive phenomena occur in the presence of the electrolyte, in this work the effect of the depth of the solution layer on the electrochemical behavior of carbon steel was determined. Three different corrosive media were employed to simulate the effect of coastal and rural environments. The results showed a strong dependence of the corrosion rate of carbon steel with the depth of the solution layer. Corrosive events on the material are governed by diffusion processes of species from the bulk solution to the steel surface.

Keywords: atmospheric corrosion, depth of the solution layer, electrochemical techniques.

1. INTRODUCTION

Metallic corrosion in atmospheric environments is significantly different from that which occurs into bulk solution [1]. Atmospheric corrosion can be defined as wet corrosion, and it occurs when the metallic surface is under the influence of a thin layer of electrolyte. Notwithstanding this, in these conditions also apply the general laws that governing the electrochemical corrosion of metals immersed in an electrolyte [2]. It is known that the thickness of the electrolyte layer plays an important role in the corrosion behavior of a metal [1]. It has been reported that the variation in the thickness of

Use of fatty amide and anionic surfactant as corrosion inhibitors for carbon steel in different atmospheres

E. Vázquez-Vélez,¹ J.G. Gonzalez-Rodriguez,^{2*} M.E. Escalante-Pérez,²
J.M. Mendoza² and L. Martínez-Gómez¹

¹Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, Av. Universidad s/n, Chamilpa, 62210
Cuernavaca, Morelos, México

²Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAP, Av. Universidad 1001, 62209,
Cuernavaca, Morelos

*E-mail: ggonzalez@uaem.mx

Abstract

Sulfonated corrosion inhibitors have been used to protect materials in in-door or out-door storage temporarily. However, the use of environmentally friendly inhibitors becomes a necessity to reduce the environmental impact. In this work, fatty amides and anionic fatty surfactants were synthesized from inedible coconut and palm oil. These active compounds were formulated in natural wax and synthetic oil as vehicles of the anticorrosive formulation. The fatty amides were characterized by FTIR and NMR Spectroscopies. The corrosion behavior of carbon steel covered with these inhibitors was compared with the action of two marked products sulfonate base. Quantification of accelerated corrosion testing of preventive inhibitor coated evaluation was made by weight loss measurements after exposure in a fog chamber, simulating four types of atmospheres, namely marine, industrial-marine, rural and rural polluted. It was found fatty amide inhibitor from palm oil reduces corrosion rate efficiently for carbon steel protecting in rural environment 336 h with a 98.4% of efficiency and for a polluted rural environment 168 h (98.8%) in fog chamber. For Prohesion cyclic conditions, the temporary protective layer regularly used to protect until 244 h with 99.8% of efficiency. XRD patterns of rust samples revealed the presence of Fe_3O_4 as the main phase in the film. The SEM micrographs showed that the fatty amide base coating presented a excellent efficiency in the four proposed atmospheres. Finally, this work is the first evaluation study of fatty amides in conditions of accelerated corrosion in the fog chamber.

Keywords: atmospheric corrosion, fatty amide inhibitor, fog chamber.

Received: August 2, 2018. Published: February 19, 2019

doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-1-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-10)

1. Introduction

Conventional weathering steels have been a material of choice for many types of machinery for almost half a century. The main advantage of their use is that under normal conditions they may be left unpainted, leading to reduced maintenance and environmental