

## Los inhibidores de corrosión(\*)

L.A. Godínez\*, Y. Meas\*, R. Ortega-Borges\* y A. Corona\*

- Resumen** En este trabajo, se describe el fenómeno de la degradación por corrosión electroquímica de los metales, sus efectos y costos, así como algunas de las técnicas empleadas para minimizar su impacto. Se hace énfasis en la descripción y mecanismo de acción de los inhibidores de corrosión y, con base en lo anterior, se plantea que el uso de estas sustancias puede constituir un enfoque efectivo y relativamente barato para controlar la corrosión de algunos metales. En la última parte del artículo, se discuten brevemente algunas de las técnicas comúnmente empleadas para evaluar la actuación de los inhibidores de corrosión y algunos criterios generales para hacer una selección apropiada de los mismos.
- Palabras clave** Corrosión. Inhibidores de corrosión. Métodos de evaluación de inhibidores de corrosión.

## Corrosion inhibitors

- Abstract** In this paper, we briefly describe the characteristics, cost and electrochemical nature of the corrosion phenomena as well as some of the technologies that are currently employed to minimize its effect. The main subject of the paper however, deals with the description, classification and mechanism of protection of the so-called corrosion inhibitors. Examples of the use of these substances in different aggressive environments are also presented as means to show that these compounds, or their combination, can in fact be used as excellent and relatively cheap technologies to control the corrosion of some metals. In the last part of the paper, the most commonly used techniques to evaluate the efficiency and performance of corrosion inhibitors are presented as well as some criteria to make a careful and proper selection of a corrosion inhibitor technology in a given situation.
- Keywords** Corrosion. Corrosion inhibitors. Evaluation techniques for corrosion inhibitors.

## 1. INTRODUCCIÓN

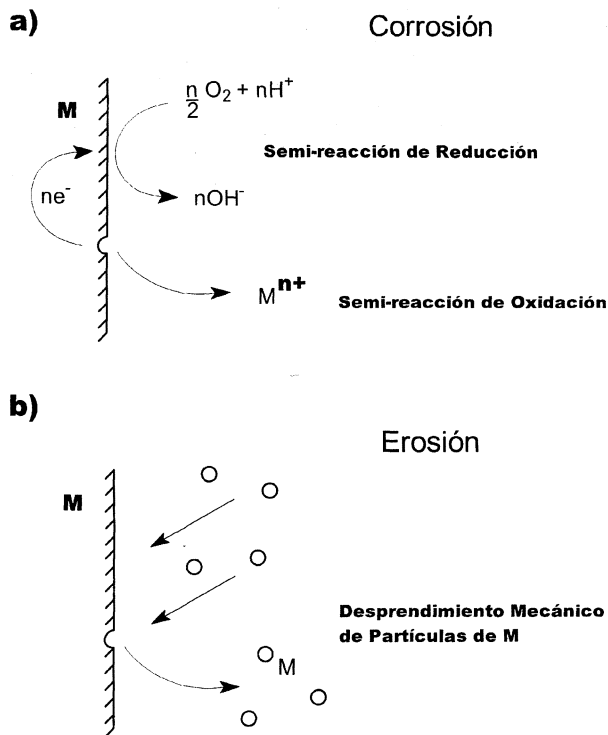
Desde el punto de vista etimológico, el término corrosión proviene de la palabra latina "corrodere" que significa roer<sup>[1]</sup>. Dicho término se usa, comúnmente, para describir el proceso de deterioro por oxidación natural de los materiales metálicos, manifestado a través de su degradación visible que, en casos extremos, puede ser total. La tendencia es abarcar, con este término, los fenómenos de degradación de un material, independientemente de su naturaleza: metales, no-metales, plásticos, materiales compuestos, etc. Así, la corrosión puede considerarse como el fenómeno de deterioro que sufren los materiales a consecuencia de su interacción con el ambiente que los rodea<sup>[2-4]</sup>, dando como resulta-

do la pérdida de una o varias de sus propiedades superficiales y/o estructurales. Los efectos de la corrosión pueden manifestarse de diferentes formas: deterioro de piezas metálicas expuestas a la atmósfera, disolución de estructuras metálicas en contacto directo con soluciones acuosas, debilitamiento gradual y estructural de algunos plásticos como consecuencia del ataque por radiación solar, etc.

Es decir, la corrosión puede consistir en fenómenos físicos y/o químicos. Por ejemplo, la erosión (del latín "rodare", que significa desgaste<sup>[5]</sup>) es un tipo de corrosión que implica fenómenos netamente físicos. En contraste, la corrosión electroquímica involucra, directamente, reacciones químicas de oxido-reducción (redox), como puede apreciarse en la figura 1.

(\*) Trabajo recibido el día 17 de octubre de 2001 y aceptado en su forma final el día 3 de febrero de 2003.

(\*) Departamento de Electroquímica. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, Apdo. Postal 064, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76700, México. Tfn.: (442) 2116026. Fax: (442) 2116001. E-mail: lgodinez@cideteq.mx. Http: www.cideteq.mx



**Figura 1.** Representaciones esquemáticas de los procesos de: (a) corrosión; (b) erosión.

Figure 1. Schematic representation of the (a) corrosion and (b) erosion processes.

La importancia del estudio de la corrosión y la forma de evitarla o controlarla está ligada a un elevado impacto económico y social. Se estima que en los Estados Unidos el costo anual de sus efectos se eleva a cerca de 350.000 millones de dólares por año<sup>[6]</sup>, que corresponden a casi el 4,2 % del PIB de ese país<sup>[7]</sup>. En Europa, se estiman porcentajes similares y en algunos países puede incluso llegar a representar el 5 % del PIB. Actualmente, se calcula que al menos el 40 % de las pérdidas debidas a los efectos de la corrosión puede evitarse utilizando las tecnologías de prevención disponibles. Por esta razón, la corrosión y el control efectivo de sus efectos son el campo de estudio de distintos grupos de investigación y desarrollo, públicos y privados, en todo el mundo<sup>[8]</sup>.

Para afrontar los problemas causados por la corrosión, se han desarrollado diversas tecnologías cuya selección e implementación suele ser específica para un sistema dado<sup>[9]</sup>. Por ejemplo, el uso de metales o aleaciones con resistencia específica en un medio corrosivo particular, la optimización de los procesos de fabricación con el fin de disminuir los niveles de impurezas en los materiales, el uso de materiales no metálicos (plásticos, cerámicos, carbón, grafito, madera), la modificación del me-

dio ambiente (disminución de la temperatura, eliminación de oxígeno y oxidantes<sup>[2]</sup>), la modificación superficial de los materiales con recubrimientos<sup>[3 y 10]</sup> (orgánicos, inorgánicos, metálicos), la protección catódica<sup>[2, 7, 11 y 12]</sup> (corriente impresa y ánodos de sacrificio), la protección anódica<sup>[13]</sup> y los inhibidores de corrosión.

Una opción adecuada para la protección directa o complementaria de una variedad importante de metales, es el uso de inhibidores de corrosión. En términos generales, estos compuestos constituyen una de las opciones más versátiles para luchar contra la corrosión en medio acuoso<sup>[14]</sup> y su importancia se refleja, por ejemplo, en el hecho de que se invertirán alrededor de 11.800 millones de dólares en este sector, sólo en los Estados Unidos<sup>[6]</sup>.

El trabajo describe la naturaleza, características y mecanismos de acción de los inhibidores de corrosión, así como una valoración crítica de los métodos de estudio y de selección de estos compuestos.

## 2. DESCRIPCIÓN

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que se incorporan, en bajas concentraciones, al ambiente en que se encuentran las piezas metálicas a proteger.

La protección de metales mediante inhibidores de corrosión constituye un método original cuyas características deseables son:

- Eficacia 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.

Es importante hacer notar que, ya que los inhibidores deben integrarse al medio en que se encuentra la pieza metálica a proteger, su uso está restringido a sistemas cerrados o semi-cerrados. En términos generales, los inhibidores de corrosión pueden introducirse en el medio agresivo puntualmente, es decir, en una sola aplicación, o de manera continua, mediante adiciones graduales y controladas. El método de aplicación depende de las características del material a proteger y de las condiciones a que se encuentra sometido. Mientras que la adición puntual se prefiere en sistemas

estáticos donde la temperatura es baja y la fricción de cualquier elemento con la superficie es, prácticamente nula, la adición gradual y su evaluación constante se hace necesaria en sistemas donde el flujo y la temperatura degradan y afectan la integridad de la película protectora en la superficie metálica. Por otra parte, la estabilidad de la película define, también, la estrategia para mantener en niveles adecuados la concentración del compuesto protector. El mantenimiento del nivel de protección deseado repercute en los costos de operación y, por esta razón, debe ser considerado en el presupuesto correspondiente al plan de prevención contra ataque corrosivo de los distintos equipos.

Equipos industriales, tales como intercambiadores de calor, tuberías de sistemas de recirculación, tanques de almacenamiento, torres de enfriamiento, generadores de vapor e incluso los sistemas de enfriamiento por agua de los automóviles, utilizan inhibidores para alargar la vida útil de los equipos<sup>[15]</sup>. La agresividad del medio acuoso varía ampliamente para muchos de estos equipos. Mientras que, en algunos sistemas cerrados el agua se trata con el fin de eliminar iones y oxígeno disuelto, otros sistemas presentan composiciones complejas y variables debido a la absorción de sustancias provenientes del aire, con el que el agua entra en contacto en algunas etapas del ciclo. Esto supone la necesidad de emplear distintos tipos y combinaciones de inhibidores. En términos generales, los circuitos construidos con metales féreos utilizan fosfatos<sup>[16-19]</sup>, polifosfatos<sup>[20]</sup>, cromatos<sup>[21-24]</sup> y sales de cinc<sup>[25-27]</sup>. En los circuitos de enfriamiento de motores automotrices, se emplean benzoatos mezclados con nitritos<sup>[28-29]</sup>, boratos<sup>[30-33]</sup> y productos orgánicos como el mercaptobenzotriazol y sus derivados<sup>[34-40]</sup>.

Las combinaciones de inhibidores se utilizan frecuentemente, pues es común que estos compuestos presenten efectos sinérgicos, es decir, la inhibición que resulta de la adición de dos o más inhibidores es más efectiva que la suma de los efectos protectores de cada compuesto actuando de forma individual<sup>[41]</sup>. El mecanismo que da lugar al efecto sinérgico en algunas mezclas de inhibidores de corrosión no es claro y su composición, protegida por patentes o clasificada como secreto industrial, se obtiene generalmente con base en resultados de estudios empíricos<sup>[2]</sup>.

En muchos textos e informes técnicos, la eficacia con que actúa un inhibidor,  $\varepsilon_{\%}$ , se expresa mediante un valor numérico que se define de la siguiente manera<sup>[42]</sup>:

$$\varepsilon_{\%} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} 100 \quad (1)$$

Según el método de medida elegido, alguno de los cuales se discutirá brevemente en la última parte del trabajo,  $A_0$  representa la pérdida de masa, la cantidad de hidrógeno formado o la intensidad de corriente de corrosión del metal inmerso, durante un cierto tiempo, en la disolución libre de inhibidor y  $A_1$ , la magnitud correspondiente cuando la disolución contiene el inhibidor de corrosión. En principio, la superficie de las muestras debe ser la misma, aunque es posible también normalizar  $A_0$  y  $A_1$  con respecto a alguna otra superficie.

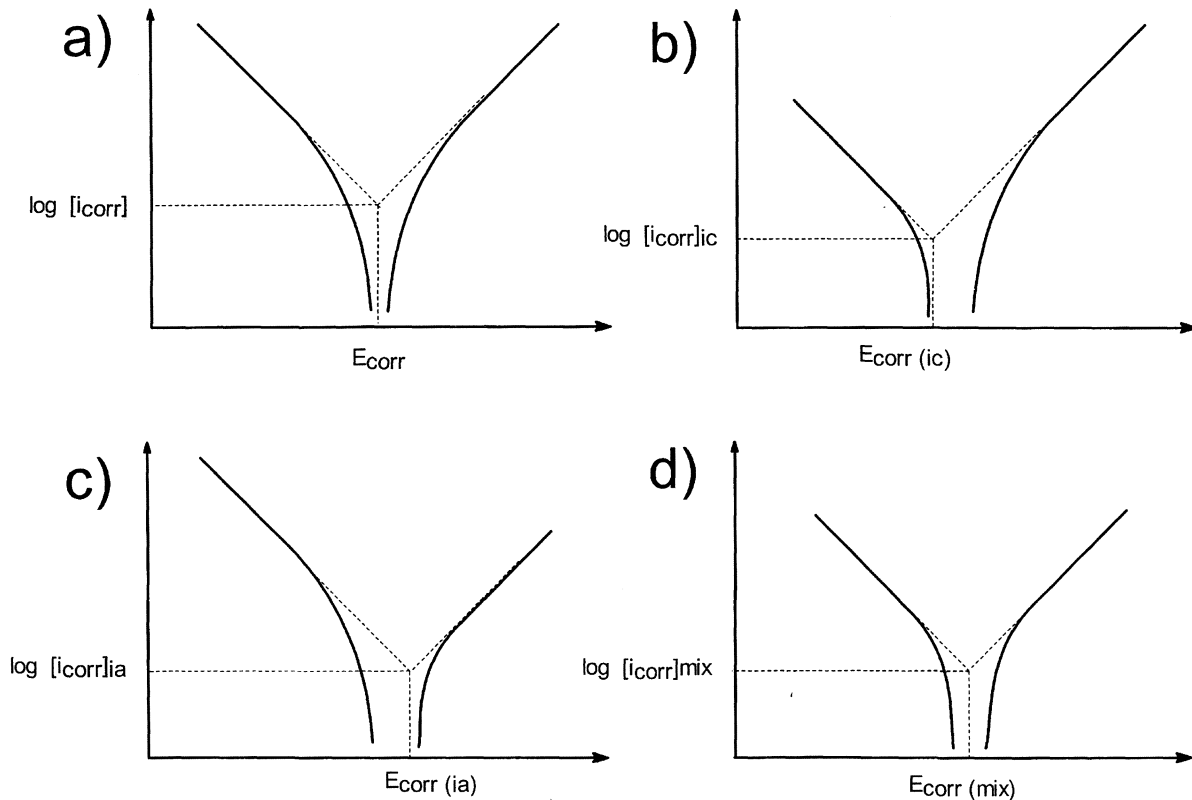
### 3. ALGUNOS TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN

#### 3.1. Inhibidores anódicos, catódicos y mixtos

Tomando en cuenta la reacción electroquímica que bloquean, los inhibidores de corrosión se clasifican, por lo general, 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 valores más positivos, uno catódico desplazará el potencial de corrosión hacia valores más negativos<sup>[43]</sup>. La observación de la figura 2 revela claramente el origen de estos desplazamientos de potencial y su relación con el efecto de inhibición en la cinética de las semi-reacciones redox relevantes. La comparación de las figuras 2a y 2c muestra cómo la adición de un inhibidor de tipo anódico produce la disminución de la corriente asociada a la disolución del metal y, consecuentemente, el desplazamiento del potencial a valores más positivos ( $E_{\text{corr(ia)}} > E_{\text{corr}}$ , donde  $E_{\text{corr(ia)}}$  y  $E_{\text{corr}}$  representan los potenciales de corrosión en presencia y en ausencia del inhibidor anódico, respectivamente). Los inhibidores anódicos incluyen especies oxidantes tales como los cromatos<sup>[44]</sup> y los nitritos y especies no oxidantes que contienen oxígeno, como los fosfatos, tungstos, molibdatos, silicatos y benzoatos<sup>[45]</sup>.



**Figura 2.** Curvas de Tafel para un sistema en: (a) ausencia y presencia: (b) de un inhibidor catódico; (c) un inhibidor anódico; (d) un inhibidor mixto.

*Figure 2. Tafel curves for a system in (a) the absence and in the presence of: (b) a cathodic inhibitor, (c) an anodic inhibitor and (d) a mixed inhibitor.*

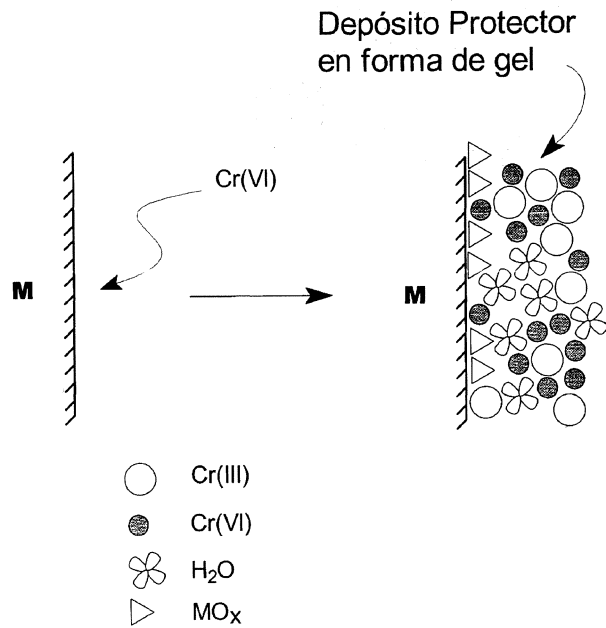
En el caso de las especies oxidantes, estos compuestos se reducen fácilmente y son capaces de oxidar la superficie metálica, generalmente el hierro, para formar una película pasiva de óxido. El esquema que se presenta en la figura 3 indica, de manera simplificada, el mecanismo de acción de los cromatos<sup>[44]</sup>.

En el caso de los inhibidores no oxidantes, el mecanismo de acción involucra, también, la formación de una película insoluble. Así, algunos inhibidores pueden reaccionar con oxígeno a nivel interfacial para formar películas insolubles o bien, pueden formar películas insolubles con los hidróxidos que se generan como consecuencia de la reducción electroquímica del oxígeno. Este tipo de inhibidores se utiliza generalmente en concentraciones mucho más altas que los agentes oxidantes, debido a que una de sus funciones es regular el pH y mantenerlo alcalino.

El inconveniente reside en el hecho de que sus concentraciones deben ser bien controladas. Así, si se encuentran en cantidad insuficiente en la disolución, pueden provocar corrosión localizada.

De igual manera, la comparación de las figuras 2a y 2b muestra que la disminución en la corriente asociada al proceso catódico da lugar a un desplazamiento del potencial a valores más negativos ( $E_{\text{corr(ic)}} < E_{\text{corr}}$ , donde  $E_{\text{corr(ic)}}$  y  $E_{\text{corr}}$  están asociados a los potenciales de corrosión en presencia y en ausencia del inhibidor catódico, respectivamente). Es importante notar que la disminución en las corrientes de los procesos redox relevantes en las figuras 2b y 2c, produce, como era de esperar, la disminución neta de la corriente de corrosión ( $[i_{\text{corr}}]_{\text{ia}}$ ,  $[i_{\text{corr}}]_{\text{ic}}$ ).

Los inhibidores catódicos incluyen a todo aquel compuesto que pueda interferir con la reacción de reducción del proceso de corrosión. Generalmente, actúan evitando la reducción del oxígeno mediante la formación de una película superficial que impide el flujo de  $\text{O}_2$  o del producto respectivo de reducción. En este sentido, las sales de algunos cationes (como el magnesio, el calcio o el zinc) son inhibidores catódicos que pueden formar hidróxidos insolubles con los iones  $\text{OH}^-$  producidos cuando la reducción de oxígeno se verifica.



**Figura 3.** Representación esquemática de un depósito basado en cromatos.

Figure 3. Schematic representation of a chromate-based deposit.

La precipitación de las sales insolubles forma, así, una película sobre la superficie del metal que dificulta la reducción de oxígeno y reduce considerablemente la velocidad de corrosión. El mismo tipo de comportamiento de inhibición tienen los silicatos, para el caso del aluminio, los fosfonatos y los polifosfatos. Estos últimos, se emplean frecuentemente debido a su no toxicidad y a la propiedad de ser impermeables al paso de los metales pesados. Presentan, sin embargo, el inconveniente de degradarse por hidrólisis a ortofosfatos que, a su vez, favorecen la proliferación de especies biológicas (eutrofización) y facilitan la precipitación de calcio. Los fosfonatos, por otro lado, son inhibidores que se distinguen de los fosfatos por la presencia de enlaces C-P en lugar de los enlaces O-P. Aunque esto los hace menos sensibles a la hidrólisis que los fosfatos, siempre se utilizan mezclados con cromatos y sales de cinc pues su eficacia individual es insuficiente.

En el caso de un inhibidor mixto, es decir, un inhibidor que disminuye la cinética de ambas semi-reacciones redox, el potencial no se desplaza necesariamente, puesto que ambos efectos pueden anularse. Como puede apreciarse en la figura 2d, el potencial en ausencia y en presencia del inhibidor mixto es, básicamente, igual ( $E_{\text{corr(mix)}} \cong E_{\text{corr}}$ ), constituyendo el único efecto de la participación de éste, la disminución de la corriente neta de co-

rosión y, consecuentemente, el incremento substancial en la estabilidad del material.

Los inhibidores mixtos actúan a la vez como anódicos y catódicos y suprimen, rápidamente, la corrosión generalizada. Sin embargo, por debajo de su concentración óptima pueden producir corrosión localizada por picaduras y, por lo tanto, deben ser utilizados con precaución. Los inhibidores mixtos involucran, combinadamente, cualquiera de los mecanismos mencionados anteriormente para los catódicos y anódicos. Los polifosfatos se clasifican en esta categoría y, para el caso de algunos substratos, los cromatos funcionan también como inhibidores mixtos<sup>[46]</sup>.

### 3.2. Los inhibidores de corrosión volátiles

Los inhibidores volátiles (VPI, vapor phase inhibitors) son un tipo particular de compuestos, con altas presiones de vapor que saturan la atmósfera cerrada con la que se encuentra en contacto la pieza que se desea proteger<sup>[47 y 48]</sup>. En algunas clasificaciones se consideran en un grupo separado, por la particularidad que presentan de no requerir encontrarse en disolución para manifestar sus propiedades inhibitorias. Se emplean, principalmente, para evitar la corrosión atmosférica, especialmente durante el almacenaje y el transporte de una gran variedad de objetos metálicos. Entre estos destacan piezas de arte, componentes de equipos electrónicos, alambres y tuberías de acero y de cobre<sup>[49 y 50]</sup>.

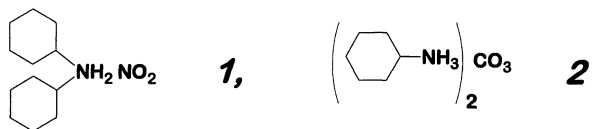
Los inhibidores volátiles contienen uno o más grupos funcionales capaces de inhibir la corrosión. Su operatividad se basa en saturar la atmósfera en que reside el objeto metálico que se quiere proteger, con el compuesto volátil. Este, se adsorbe en la superficie y se hidroliza, en presencia de humedad atmosférica, para dar lugar a iones pasivantes que retardan la corrosión. En algunos casos, las propiedades de protección del inhibidor mejoran cuando hay oxígeno presente en la atmósfera. Algunos inhibidores volátiles presentan propiedades especiales de protección, debido a su capacidad de crear y mantener una adecuada basicidad en el sistema formado por el conjunto pieza metálica – atmósfera.

El principal campo de aplicación de estos inhibidores es la protección de metales férreos. Pueden utilizarse, también, para proteger otros materiales aunque, en algunos casos, pueden acelerar la corrosión de materiales no férreos y decolorar algunos plásticos. En términos generales, la superficie metálica no requiere prepararse de manera especial y

aunque el inhibidor no removerá la herrumbre, protegerá la superficie contra la corrosión posterior.

La presión de vapor es clave para el buen funcionamiento de un inhibidor volátil; debe ser tal, que sature, rápidamente, el espacio cerrado y, al mismo tiempo, suficientemente pequeña para mantener su efecto durante períodos prolongados, aún ante situaciones en que la hermeticidad total no pueda garantizarse. Para lograr la anterior, y considerando que el campo de aplicación de estos inhibidores requiere que la duración del efecto protector sea grande (meses o años), se recomienda que la presión de vapor del inhibidor esté en el intervalo de  $2 \cdot 10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mm de Hg a 21 °C. Es necesario tener en cuenta que, cuanto mayor es la presión de vapor del inhibidor, menor es la duración de su efecto protector. Así, si se emplea un inhibidor con una presión de vapor muy grande, por ejemplo el nitrito de diisopropilamina, que tiene una presión de vapor de  $10^{-2}$  mm de Hg, el efecto protector dura solamente unos meses.

En este contexto, los inhibidores volátiles más ampliamente conocidos en el mercado son el nitrito de dicitclohexilamina<sup>[51]</sup> y el carbonato de ciclohexilamina<sup>[51]</sup>; compuestos 1 y 2, respectivamente:



Sin embargo, existe una gran variedad de compuestos y mezclas de inhibidores cuya composición y estructura química, al igual que en las formulaciones de inhibidores en fase líquida, se encuentra protegida por derechos de propiedad industrial<sup>[52 y 53]</sup>.

Entre los compuestos que se usan principalmente como inhibidores volátiles, pueden citarse también los nitritos, carbonatos y benzoatos de aminas (trietanolamina, isopropilamina, diisopropilamina, ciclohexilamina dicitclohexilamina, etilmorfina, naftilamina)<sup>[54]</sup>; sales aminadas de ácidos nitroso o crómico; sales aminadas de ácidos carbámico o acético; ésteres orgánicos de ácidos nitroso, ftálico o carbónico; aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias; aminas alifáticas cíclicas o aromáticas; polimetilaminas; mezclas de nitritos con urea; urotropina y etanolaminas.

El nitrito de ciclohexilamina se ha usado comercialmente, durante muchos años, como inhibidor de esta misma clase y muchos de los inhibidores volátiles se encuentran disponibles comer-

cialmente como polvos o tabletas, o bien, integrados al embalaje que contiene las piezas que serán protegidas.

El tipo de embalaje, junto con la presión de vapor, determinan en gran medida el tiempo de protección del inhibidor y por lo tanto su desempeño. Lo anterior puede ilustrarse con los siguientes datos para el nitrito de ciclohexilamina<sup>[55]</sup>.

Empaque del inhibidor:	Tiempo de protección (meses):
Papel Kraft	3-15
Cartón	9-14
Empaque plástico	60-120

#### 4. MECANISMO DE ACCIÓN

Fischer propuso, en 1972<sup>[56]</sup>, una descripción detallada de los mecanismos de inhibición de la corrosión y Lorenz y Mansfeld<sup>[57]</sup> la complementaron, en 1983. Estos últimos sugieren que el mecanismo de inhibición puede corresponder, en general, a un mecanismo de inhibición en la intercara o a un mecanismo de inhibición en la interfase. Los fenómenos de cada mecanismo son diferentes y se detallan a continuación.

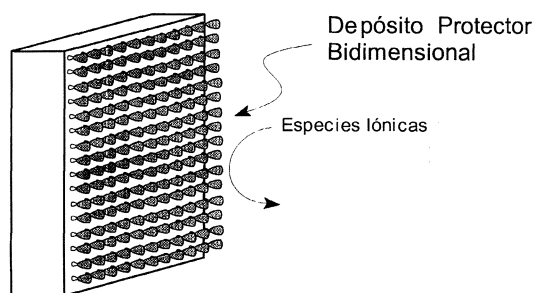
##### 4.1. Inhibición en la intercara

En este mecanismo, el efecto de inhibición es consecuencia de la adsorción del inhibidor en la superficie del metal para formar una estructura bidimensional<sup>[58-62]</sup> capaz de retardar las semi-reacciones de corrosión a través de tres mecanismos específicos (Fig. 4a)<sup>[63]</sup>.

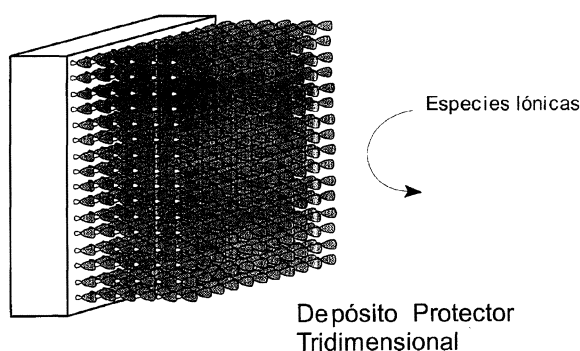
##### 4.1.1. Bloqueo de la superficie del metal debido a la formación de una monocapa molecular densa, química y mecánicamente estable

En este caso, el inhibidor se adsorbe electrostáticamente en la superficie del metal y se forma un recubrimiento monomolecular bidimensional que modifica la estructura química de la superficie. Como consecuencia, cambian las propiedades eléctricas de la interfase metal-disolución electro-lítica 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",  $\psi$ <sup>[64-65]</sup>. Este parámetro describe la dificultad adicional para llevar a cabo alguna de las semi-reacciones del proceso corrosivo, y representa la

### a) Inhibición en la Intercara



### b) Inhibición en la Interfase



**Figura 4.** Esquema de películas, (a) bidimensionales y (b) tridimensionales, que protegen el substrato mediante mecanismos de inhibición en la intercara e inhibición en la interfase, respectivamente.

Figure 4. Schematic representation of (a) bidimensional and (b) tridimensional films that protect the underlying substrate from corrosion by means of interface and interphase mechanisms respectively.

diferencia entre los potenciales que caracterizan el plano de máximo acercamiento al electrodo en presencia ( $\psi_2$ ) y en ausencia ( $\psi_1$ ) del inhibidor.

De acuerdo a Trabaneli, este mecanismo puede presentarse al emplear ciertos inhibidores catiónicos para proteger metales expuestos a medios acuosos ácidos<sup>[63]</sup>. Ejemplos representativos de estos compuestos son las sales cuaternarias de amonio y los derivados catiónicos de piridina, que se adsorben en superficies de hierro y originan un desplazamiento positivo de potencial de adsorción,  $\psi$ <sup>[66 y 67]</sup>. La presencia de estos compuestos en la interfase deviene, entonces, en la inhibición específica de la semi-reacción de reducción de especies cargadas positivamente, por ejemplo, protones.

Es interesante señalar, también, que las interacciones no covalentes entre las moléculas del inhibidor juegan un papel fundamental en este tipo de mecanismo. Así, fuerzas intermoleculares no covalentes tales como las interacciones electrostáticas,

solfofóbicas,  $\pi$ - $\pi$ , y las fuerzas de van der Waals, determinan el empaquetamiento eficiente del inhibidor de corrosión en la superficie del metal y, por tanto, su permeabilidad y efectividad inhibitoria. Hoar<sup>[68]</sup> y Hackerman<sup>[69]</sup>, por ejemplo, encontraron que los inhibidores de cadena alquílica larga proporcionan una mejor protección contra la corrosión que los inhibidores de cadena corta, debido a que las fuerzas intermoleculares de atracción, en estos últimos, son menores y provocan un empaquetamiento más pobre. Contrariamente, la presencia de cargas y/o dipolos en las moléculas del inhibidor puede producir fenómenos de repulsión lateral y un nivel deficiente de inhibición.

En este mecanismo, la influencia de la composición del medio electrolítico es, también, importante; por ejemplo, la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares<sup>[70]</sup> entre grupos -COOH en medios suficientemente ácidos, favorece la formación de películas protectoras densamente empaquetadas que serían difíciles de obtener en otras condiciones, debido a la presencia de dipolos.

#### 4.1.2. 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. El bloqueo selectivo de sitios activos resulta entonces en una disminución notable del ataque corrosivo, debida a la formación de recubrimientos submonomoleculares, es decir, de dimensiones inferiores a las correspondientes a una monocapa densamente empaquetada.

El bloqueo selectivo de sitios activos ocurre mediante un proceso de adsorción química (quimisorción), que depende de la magnitud de interacción entre las moléculas de inhibidor y los átomos de la red metálica del substrato<sup>[71]</sup>. 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 de corrosión. 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 molecular contiene electrones relativamente "suelos". Entre los compuestos que

cumplen con estas características, pueden citarse los compuestos orgánicos insaturados y aromáticos, con electrones de carácter  $\pi$ , así como los 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 la electronegatividad de los elementos involucrados directamente en el proceso de quimisorción. Por ejemplo, Heckerman *et al.*<sup>[71]</sup> encontraron que, para una serie homóloga de heterociclos, la eficacia de inhibición varía en función de las características del heteroátomo, de acuerdo con la secuencia:



Esta secuencia permite concluir que el efecto inhibitorio se incrementa, a medida que aumenta la polarizabilidad y disminuye la electronegatividad de los elementos comparados, sugiriendo una interacción superficial de tipo ácido-base, de acuerdo a la definición de Lewis, entre el inhibidor como donante de electrones y el metal como aceptante de los mismos.

Se ha encontrado, también, que otros parámetros estructurales influyen sobre la efectividad inhibitoria de distintos compuestos<sup>[62]</sup>. Cox *et al.*, por ejemplo, encontraron, a partir de medidas de RMN protónica, una correlación entre el tipo de enlace de los protones en distintas anilinas y su efectividad como inhibidores de la corrosión de aceros en medio ácido<sup>[72]</sup>. Otros ejemplos son: el uso de valores de la constante de Hammett para correlacionar densidades electrónicas con la efectividad inhibitoria de compuestos con distintos grupos funcionales<sup>[73-75]</sup>; estudios de estructura-actividad utilizando cálculos de mecánica cuántica<sup>[76-78]</sup>; correlaciones entre la efectividad de algunos inhibidores de corrosión, y parámetros estructurales específicos, tales como el área proyectada<sup>[79]</sup>, el peso molecular<sup>[80]</sup> y la configuración espacial de los compuestos activos<sup>[81]</sup>.

#### 4.1.3. El recubrimiento presenta propiedades reactivas y su adsorción física en la superficie del metal es seguida de reacciones químicas o electroquímicas

En este grupo se encuentran los inhibidores que, después de adsorberse superficialmente, participan

en reacciones químicas o electroquímicas. Entre estas destacan reacciones de reducción, polimerización o de formación de productos superficiales que disminuyen la velocidad del proceso de corrosión.

Cabe señalar que, mientras que la inhibición debida a productos superficiales se conoce con el nombre de inhibición secundaria, la debida al compuesto agregado inicialmente al ambiente se conoce como inhibición primaria<sup>[82]</sup>. En este contexto, el presente apartado agrupa los compuestos que funcionan como inhibidores secundarios.

El ejemplo típico de estos inhibidores lo constituyen los sulfóxidos (en particular el dibencilsulfóxido) que, al reducirse, forman sulfuros que presentan mejores propiedades inhibitorias que los sulfóxidos originales<sup>[83]</sup>. Sin embargo, las reacciones de reducción no siempre producen compuestos que estabilizan la forma reducida del metal; por ejemplo, la reducción de algunos compuestos como la tiourea y sus derivados alquilados da lugar a iones  $HS^-$  que son conocidos agentes corrosivos<sup>[84]</sup>.

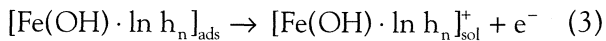
Otro mecanismo de protección que se contempla en este apartado, es la formación de intermediarios que se polimerizan en la interfase metal-electrolito. La mayor parte de derivados acetilénicos forman, de esta manera, películas protectoras mediante reacciones acopladas de reducción-polimerización<sup>[85 y 86]</sup>. Por la naturaleza del proceso de polimerización, los recubrimientos resultantes son películas multimoleculares que exhiben características de bloqueo a nivel de interfase y no de intercara<sup>[87 y 88]</sup>. El proceso de inhibición en la intercara se verifica, únicamente, en las primeras etapas de la polimerización, cuando el recubrimiento tiene características bidimensionales<sup>[89]</sup>.

La oxidación del sustrato metálico puede dar origen, también, a una especie que, al reaccionar con el inhibidor de corrosión, forma un compuesto estable que bloquea específicamente los sitios activos anódicos. Así, la disolución del hierro da origen a la especie  $Fe(OH)$  adsorbida<sup>[90]</sup> que, en presencia de un inhibidor orgánico,  $Inh_n$ , puede formar un quelato estable del tipo:  $[Fe(OH) \cdot Inh_n]$ <sup>[91 y 92]</sup>. Estudios detallados de Donahue *et al.* sugieren que la adsorción específica en los sitios de disolución anódica, retarda la oxidación del metal mediante la interposición del quelato en la ruta de transferencia electrónica interfacial<sup>[93]</sup>.

Es importante señalar que la presencia de quelatos superficiales formados a partir de la disolución anódica del metal y los inhibidores, puede dar



lugar también a la aceleración del proceso de degradación corrosiva de la pieza metálica<sup>[94-97]</sup>



Como puede apreciarse en la ecuación (3), la tendencia a oxidarse de los quelatos superficiales da lugar a especies solubles que, al desorberse, pierden su actividad inhibitoria<sup>[91]</sup>. En este sentido, la presencia del inhibidor Inh podría visualizarse como un “solubilizador” de grupos (FeOH) adsorbidos que, lejos de inhibir el proceso de disolución anódica, la promueve.

## 4.2. Inhibición en la Interfase

Como puede apreciarse en la figura 4b, la inhibición en la interfase corresponde al bloqueo de las semi-reacciones de corrosión a través de depósitos o películas multimoleculares de varios Å de espesor<sup>[98 y 99]</sup>. A diferencia de los mecanismos de inhibición en la intercara, la inhibición interfacial no es selectiva ya que el mecanismo de inhibición no consiste en bloquear selectivamente los sitios activos donde se llevan a cabo las semireacciones de oxido-reducción. Los inhibidores de corrosión interfacial forman en cambio una película que, al evitar el flujo de especies iónicas, aísla eléctricamente el metal y detiene el proceso corrosivo<sup>[3]</sup>. Existen muchos tipos de películas protectoras de interfase. Entre ellas, destacan las películas poliméricas mencionadas anteriormente y los recubrimientos protectores inorgánicos<sup>[100]</sup>, formados a partir de compuestos insolubles. Así, mientras que los fosfatos precipitan en el ánodo, el  $\text{Mg}^{2+}$  precipita como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o  $\text{MgO}$  en zonas catódicas y el  $\text{Ca}^{2+}$  puede precipitar como  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  o  $\text{CaCO}_3$  en la superficie del sustrato<sup>[7 y 101]</sup>.

La inhibición interfacial con estos compuestos se verifica, 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 a Thomas, el mecanismo de acción de inhibidores orgánicos e inorgánicos en estos medios involucra uno o más de los efectos siguientes<sup>[102]</sup>:

- 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 los poros.
- Desplazamiento interfacial de la adsorción de iones agresivos como consecuencia de la adsorción de moléculas del inhibidor.

De acuerdo con estos mecanismos, las películas protectoras consisten en combinaciones complejas de productos de corrosión escasamente solubles. Los inhibidores de corrosión pueden estabilizar los recubrimientos aislantes mediante distintos mecanismos como el desplazamiento interfacial de iones agresivos a través de adsorción específica y el bloqueo de poros y canales que facilitan la difusión de oxígeno. Entre los inhibidores típicos que forman películas gruesas, destacan compuestos con cadenas alifáticas largas, sulfóxidos y derivados de acetileno<sup>[63]</sup>.

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, solvofóbicas de van der Waals o por puentes de hidrógeno.

## 5. MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Los métodos de estudio de inhibidores de corrosión son numerosos y diversos. En general, pueden clasificarse de acuerdo a la metodología de prueba o de acuerdo a la combinación de las características específicas del material y el medio utilizado como agente corrosivo. En este último grupo se sitúa toda la serie de pruebas normalizadas que comúnmente se utilizan para determinar la calidad de distintas piezas que serán sometidas a condiciones específicas de operación. Así, por ejemplo, mientras que la prueba ASTM D2570 está diseñada para probar inhibidores de corrosión de metales en fluidos que circulan a presión y a temperaturas de 88 °C<sup>[103]</sup> la prueba MIL-I-25017-C, se emplea para evaluar específicamente inhibidores de corrosión solubles en aceites<sup>[104 y 105]</sup>. Las pruebas estandarizadas son numerosas debido, en parte, a su especificidad característica. Detalles metodológicos en cuanto a tiempo de exposición, presión, temperatura y composición del ambiente agresivo hacen que el valor y utilidad de estas pruebas sea, únicamente, comparativo. Es importante señalar que, aunque en la mayor parte de las aplicaciones

industriales relacionadas con la fabricación de piezas metálicas en serie estas pruebas son suficientes para establecer criterios mínimos de calidad, la naturaleza comparativa y específica de las pruebas de corrosión normalizadas constituye también su limitación más importante desde el punto de vista fundamental. Así, las pruebas normalizadas no aportan información sobre el mecanismo por el cual un inhibidor de corrosión protege una pieza metálica. Debido a la naturaleza comparativa de estas pruebas, la eficacia de un inhibidor de corrosión puede ser valorada únicamente bajo las condiciones específicas definidas por la prueba.

Las comparaciones que caracterizan las pruebas normalizadas tampoco permiten inferir la influencia que tienen el cambio en los tiempos y parámetros del ambiente agresivo sobre la eficacia de acción de un inhibidor de corrosión dado. Mientras que una prueba normalizada podría sugerir que un inhibidor de corrosión funciona bien a temperaturas bajas, la misma es incapaz de dar información sobre la influencia que tendría un ligero cambio en la temperatura del ambiente sobre la eficacia de protección del compuesto.

Existen, sin embargo, pruebas más generales para estudiar la acción de los distintos inhibidores de corrosión. En una clasificación más formal, se contempla la naturaleza de la prueba<sup>[106]</sup> como criterio fundamental.

### 5.1. Pruebas de pérdida de masa

El tipo de prueba más común es, sin duda, la prueba de pérdida de masa<sup>[12 y 106-111]</sup>. El procedimiento de evaluación consiste en exponer la pieza del material bajo estudio al ambiente agresivo, por un período de tiempo específico. Como resultado del ataque corrosivo, el material pierde una fracción del material metálico mediante un proceso de disolución o a través de la formación de productos de oxidación que pueden eliminarse de la superficie mediante la limpieza cuidadosa de la pieza después de la prueba<sup>[104 y 105]</sup>. La pérdida de masa de la pieza metálica (diferencia entre la masa antes y después de la prueba) refleja la cantidad de materia oxidada como consecuencia del ataque corrosivo, durante un tiempo determinado. De acuerdo a la ecuación (4), el resultado de la prueba de pérdida de masa ( $V_c$ ) se expresa en términos de masa perdida por unidad de área expuesta y por unidad de tiempo o bien, utilizando la densidad del metal, en unidades de longitud de ataque por unidad de tiempo<sup>[2]</sup>.

$$V_c = \frac{M_t - M_o}{A_o t} [=] \frac{g}{m^2 \text{ día}} \quad (4)$$

$$V_{cl} = \frac{V_c}{\rho} [=] \frac{mm}{año}$$

En la ecuación (4),  $V_c$  y  $V_{cl}$  corresponden a velocidades de corrosión en distintas unidades;  $M_t$  y  $M_o$  se refieren a la masa de la pieza metálica al final y al inicio de la prueba;  $A_o$  es el área de la muestra expuesta al inicio del experimento; y  $t$  y  $\rho$  corresponden al tiempo total del experimento y a la densidad de la pieza metálica, respectivamente.

Cabe destacar que, en las pruebas de pérdida de masa es necesario definir bien el estado de la superficie del metal y, eventualmente, las condiciones convectivas (agitación o circulación) de la disolución que contiene el inhibidor de corrosión. Así por ejemplo, la prueba puede acelerarse por inmersión y emersión periódicas de la muestra.

Es muy importante, también, hacer notar que los valores obtenidos mediante pruebas de pérdida de masa deben tomarse con cautela. La velocidad de corrosión de un sustrato dado puede cambiar en distintas etapas del ataque corrosivo. Por ejemplo, una pieza metálica puede corroerse, inicialmente, a una velocidad muy alta y, después, hacerlo a un ritmo substancialmente menor, como consecuencia de una capa pasivante formada en las etapas iniciales del ataque. La suposición de que la velocidad de corrosión medida mediante pruebas de pérdida de masa es lineal con el tiempo, implica considerar un proceso de corrosión homogéneo. Esto, no es válido en muchos casos y, por tanto, esta aproximación debe siempre tenerse en mente.

Otro aspecto cautelar en la interpretación de los resultados de las pruebas de pérdida de masa, consiste en la falta de sensibilidad de la técnica para detectar zonas localizadas de ataque corrosivo (corrosión por picadura) y permeación de hidrógeno al interior de la pieza metálica. En estos casos, un valor bajo de pérdida de masa no refleja adecuadamente un importante daño corrosivo, que seguramente limitará las propiedades mecánicas y estructurales de la pieza metálica, por lo que esta técnica solo se aplica a casos donde la corrosión es de tipo general.

La comparación de valores de pérdida de masa para piezas metálicas en ambientes con presencia y ausencia de inhibidores de corrosión es, tomando en cuenta los puntos antes señalados, uno de los criterios más utilizados para determinar la efectividad

de un inhibidor de corrosión dado. La información empírica que se obtiene a partir de esta prueba es muy valiosa, si se tiene precaución de no extrapolar los resultados. En muchos casos prácticos, los valores obtenidos mediante pruebas de pérdida de masa son suficientes para probar la efectividad de un inhibidor de corrosión en un sistema específico. Lamentablemente, al igual que en el caso de las pruebas estandarizadas, la naturaleza de la prueba de pérdida de masa no permite determinar el mecanismo por el cual el inhibidor de corrosión ejerce su acción protectora.

## 5.2. Pruebas electroquímicas

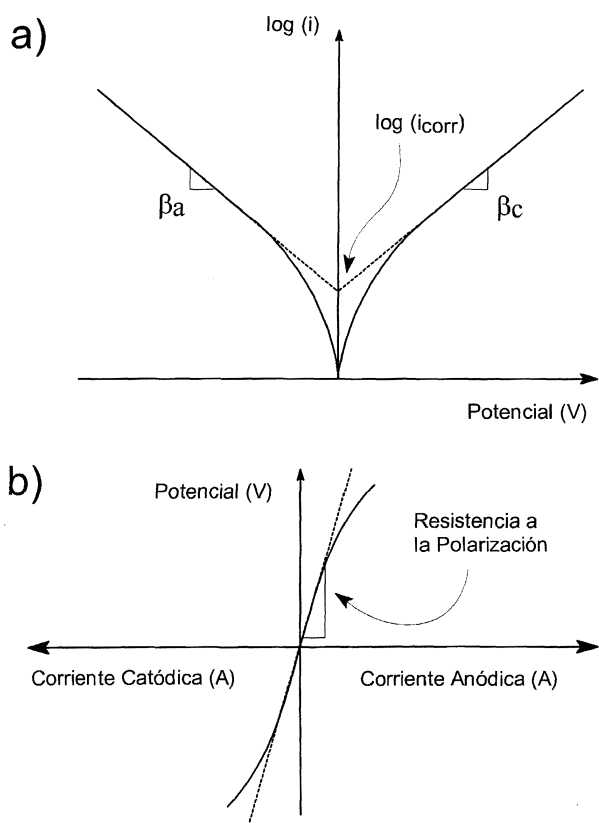
A diferencia de las pruebas de pérdida de masa, las pruebas electroquímicas permiten, en algunos casos, evaluar el tipo de mecanismo de inhibición de la corrosión a través del análisis de los parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia de carga que conforman el proceso de degradación corrosiva<sup>[107]</sup>.

Por lo general, las pruebas electroquímicas se llevan a cabo en medio acuoso y, por esta razón, el estudio electroquímico de procesos corrosivos de piezas metálicas en contacto con gases corrosivos se utiliza muy poco.

La medición electroquímica más simple consiste en la evaluación del potencial de corrosión, o potencial a circuito abierto, de una pieza metálica, respecto al potencial de un electrodo de referencia dado (este valor estacionario de potencial corresponde a una situación en la cual, aunque la corriente neta es igual a cero, existe un proceso de descomposición corrosiva del material)<sup>[112]</sup>. El desplazamiento de este potencial como consecuencia de la presencia de un inhibidor de corrosión, puede ayudar a determinar el mecanismo de acción del inhibidor de corrosión (ver sección sobre inhibidores anódicos, catódicos y mixtos). Como se discutió anteriormente, el desplazamiento hacia potenciales más negativos, del potencial de corrosión en presencia de un inhibidor, puede sugerir que, éste, se deposita selectivamente en los sitios donde se lleva a cabo la reacción catódica, lo que hace posible clasificar al inhibidor en cuestión, como de tipo catódico<sup>[106]</sup>. De modo similar, el desplazamiento hacia potenciales más positivos (desplazamiento anódico o ennoblecimiento del material) del potencial de una pieza metálica en equilibrio con una disolución como consecuencia de la presencia de un inhibidor de corrosión, sugiere un proceso de pasivación anódica<sup>[106, 113 y 114]</sup>.

Como se discutió anteriormente, una película pasivante tiende, en términos generales, a proteger la pieza metálica del proceso corrosivo. Sin embargo, los metales pasivados se caracterizan, también, por un proceso de ataque corrosivo “localizado” que se verifica a potenciales relativamente altos (conocido como potencial de ruptura), y que es consecuencia de la presencia de iones agresivos en la disolución electrolítica (particularmente haluros entre los que destacan los iones cloruro)<sup>[7]</sup>. El desplazamiento anódico del potencial de equilibrio, inducido por el inhibidor de corrosión pasivante, puede acercar el valor de este último al potencial de ataque localizado y hacer la pieza más vulnerable a este tipo de degradación corrosiva. Por esta razón, es importante especificar, para un inhibidor de corrosión pasivante, no sólo el valor del potencial de equilibrio sino la diferencia en voltios entre éste y el potencial que define el comienzo del ataque localizado.

De acuerdo a lo discutido, es común que las pruebas electroquímicas no se limiten, únicamente, a la medición del potencial de equilibrio y al cambio de este valor como consecuencia de la presencia de un inhibidor de corrosión dado. De hecho, la principal ventaja de las técnicas electroquímicas consiste, precisamente, en la capacidad de polarizar eléctricamente la pieza bajo estudio para, al alejarla de su potencial de equilibrio, provocar y someter a estudio las reacciones de oxidación y/o reducción que son responsables del proceso corrosivo, así como el efecto de la temperatura y la velocidad de flujo en el sistema<sup>[115]</sup>. Una de las técnicas electroquímicas más utilizadas consiste en someter la pieza metálica a barridos de potencial, tanto en dirección anódica como en dirección catódica, respecto al potencial de equilibrio. El registro de la corriente resultante que, a su vez, es reflejo de las reacciones catódicas o anódicas que constituyen el proceso de degradación corrosiva, permite construir una curva de corriente vs. potencial ( $i$  vs.  $E$ ) que se conoce como curva de polarización o curva potenciodinámica (Fig. 5)<sup>[2, 116 y 117]</sup>. Estas curvas se usan ampliamente en el campo de la investigación electroquímica de procesos corrosivos, debido a que es posible extraer información relevante de una manera relativamente simple y directa. Por un lado, la comparación de las curvas de polarización para piezas metálicas en presencia y en ausencia de inhibidores de corrosión, permite evaluar directamente, tanto el cambio en la magnitud de las corrientes asociadas a los procesos de corrosión como



**Figura 5.** (a) Curva teórica de Tafel; (b) Curva obtenida mediante el análisis de resistencia a la polarización.

*Figure 5.* (a) Theoretical Tafel curve and (b) polarization resistance curve.

el posible desplazamiento de los potenciales que, a su vez, definen la energía necesaria para promover las reacciones de oxido-reducción respectivas<sup>[118 y 119]</sup>.

Además de la comparación directa de las magnitudes de corrientes y potenciales de piezas metálicas en ausencia y presencia de inhibidores de corrosión, las curvas potenciodinámicas permiten extraer el valor de la corriente de corrosión del material, es decir, la velocidad de corrosión de la muestra en ausencia de efectos de polarización. Como puede apreciarse en la figura 5a, la gráfica de potencial contra logaritmo de la corriente, permite definir dos regiones lineales en las zonas de polarización catódica y anódica, respectivamente. La extrapolación de ambas rectas hasta el valor del potencial de corrosión, hace posible la determinación del logaritmo de la corriente de corrosión ( $\log i_{\text{corr}}$ ), es decir, la corriente asociada al proceso de oxidación de la pieza metálica en condiciones de polarización nula. El procedimiento de extrapolación de curvas semi-logarítmicas de estudios potenciodinámicos se conoce comúnmente con el nombre de “análisis de Tafel”. Es importante señar

que, aunque la corriente de corrosión tiene dimensiones de carga / unidad de tiempo, la utilización del factor  $nF$  (constante de Faraday por el número de electrones intercambiados por cada mol del material bajo estudio) y la densidad de la pieza metálica permiten expresar la corriente de corrosión en términos de un valor numérico, como penetración media por unidad de tiempo (comúnmente expresado en mm/a (Ec. (4))).

Conviene comentar también que, aunque las regiones de polarización anódica y catódica deberían converger en el mismo punto ( $i_{\text{corr}}$ ) en el potencial de equilibrio, en muchas ocasiones esto no sucede<sup>[106 y 107]</sup>. La adsorción de contaminantes en la superficie del electrodo, reacciones redox de especies múltiples e interferencias diversas, eliminan en ocasiones la linealidad de la curva semi-logarítmica en la región anódica, en la región catódica o en ambas. Para la mayor parte de las reacciones de corrosión simple, sin embargo, es la región catódica la empleada para hacer el análisis de Tafel.

Otro aspecto importante del análisis de curvas potenciodinámicas mediante la extrapolación de Tafel, consiste en el hecho de que cada muestra puede emplearse una sola vez para el estudio. La polarización eléctrica a la que se somete la muestra requiere alcanzar valores de varios cientos de mV (en dirección anódica o catódica) que, en la mayor parte de los casos, son suficientes para promover reacciones que cambian dramáticamente las propiedades fisicoquímicas de la superficie del metal. Estos cambios superficiales imposibilitan, en la mayoría de los casos, el uso de la pieza metálica en futuras mediciones de corrosión mediante éste o cualquier otro método, por lo que una limitación más es que, mediante esta técnica, se obtiene la velocidad de corrosión instantánea y no el comportamiento relacionado con el tiempo.

Para sistemas donde se verifica la pasivación y/o corrosión localizada, está técnica está limitada, ya que es necesario utilizar polarizaciones anódicas mayores para obtener información relevante.

Un método de estudio alternativo a la extrapolación de Tafel que, como se mencionó, requiere polarizar la muestra varios cientos de mVs, consiste en aplicar potenciales de, sólo, unos cuantos mV (anódicos y catódicos) respecto al potencial de equilibrio. Este método, que se conoce con el nombre de “resistencia a la polarización” ( $R_p$ ) o “método de polarización lineal”, implica el uso de la relación matemática desarrollada por Stern y Geary<sup>[120]</sup>, que impone al metal potenciales menores de 20 mVs alrededor del valor del

potencial de equilibrio y, a diferencia de la técnica de Tafel, el procedimiento no provoca el cambio de la estructura superficial de la pieza metálica<sup>[2]</sup>.

La técnica de resistencia a la polarización da lugar a un gráfico de corriente contra potencial aplicado, similar al que se presenta en la figura 5b. En la vecindad de corriente cero, la variación es prácticamente lineal y, por esta razón, es posible evaluar una pendiente que, al provenir de una relación de corriente-potencial, puede visualizarse como la resistencia de la pieza metálica a la polarización. La ecuación (5) describe la relación que guarda la resistencia a la polarización ( $\Delta E/\Delta i$ ) con la corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$  y con los valores de las pendientes de las regiones lineales de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ), descritas en la sección anterior (ver Fig. 5-a)<sup>[2]</sup>.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

Como puede deducirse, al inspeccionar la segunda parte de la ecuación (5), la dependencia de ( $\Delta E/\Delta i$ ) con los valores de ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) es muy importante y, consecuentemente, es necesario conocer los valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas para cada sistema en particular. Solo, de esta forma, es posible relacionar directamente, el valor de la resistencia a la polarización con la corriente de corrosión<sup>[121 y 122]</sup>.

En el desarrollo de la relación matemática de Stern y Geary se asumen las siguientes condiciones:

- Las reacciones de corrosión para el sistema bajo estudio son reversibles.
- Las reacciones de corrosión anódica y catódica se controlan por la energía de activación de la reacción de corrosión.
- No ocurren cambios en la superficie del electrodo durante la polarización.
- La respuesta a la polarización se debe a la corrosión.
- Las barreras de energía de activación, en las direcciones anódica y catódica, son simétricas.

Estas condiciones deben tenerse en cuenta cuando se utiliza la ecuación (5) para calcular la corriente de corrosión a partir de los datos de polarización lineal, debido a que algunas de estas condiciones no se cumplen en situaciones prácticas.

La técnica de resistencia a la polarización tiene la capacidad de detectar, de modo relativamente preciso, velocidades de corrosión bajas (en el orden de  $0,1 \mu\text{m/a}$ )<sup>[2]</sup>. Como la polarización es muy pequeña, se considera un método no destructivo que permite, no sólo la utilización de la muestra en mediciones múltiples sino que reduce, también, los tiempos experimentales de forma importante. Por esta razón, este método de estudio es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica, nuclear y de procesamiento de alimentos, donde pequeñas cantidades de impurezas, producto de procesos corrosivos lentos, pueden generar problemas importantes en la calidad de los productos.

La técnica de Rp se limita a sistemas donde el ataque es general y no se debe utilizar para determinar velocidades de corrosión cuando están presentes picaduras o resquicios.

Existen algunas otras técnicas electroquímicas que se utilizan para evaluar procesos corrosivos y para determinar el efecto que en estos tiene la presencia de distintos inhibidores de corrosión<sup>[123]</sup>. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, por ejemplo, se puede utilizar con éxito para la evaluación de inhibidores en soluciones ácidas<sup>[124]</sup>. Se basa en aplicar a la pieza metálica bajo estudio una señal de potencial variable (forma sinusoidal en un rango de frecuencias) de baja amplitud alrededor del potencial de equilibrio y detectar la respuesta de corriente alterna. La evaluación de la impedancia de la interfase de interés a distintas frecuencias permite construir diagramas susceptibles de ajustarse a circuitos eléctricos equivalentes, de donde es posible obtener información sobre los parámetros que describen, no sólo la estructura de la interfase metal-disolución sino la transferencia de carga de las reacciones redox relevantes<sup>[125]</sup>. Además, se puede obtener el valor de Rp a partir del análisis del espectro de impedancia complejo y, siguiendo la misma metodología que en el caso de anterior, es posible obtener la velocidad de corrosión<sup>[126]</sup>. No obstante, la interpretación de los resultados de experimentos de impedancia electroquímica requiere, por lo general, de especialistas por lo que esta técnica no es muy utilizada para estudios de rutina<sup>[106]</sup>. La disponibilidad comercial de equipos de impedancia y la cantidad y calidad de información que la técnica permite extraer, han motivado, sin embargo, que la tendencia actual sea incluir la espectroscopía de impedancia electroquímica en el repertorio de técnicas de evaluación de inhibidores de corrosión comúnmente utilizadas por los ingenieros de corrosión y los distintos grupos de investigación del mundo<sup>[127-130]</sup>.

Una técnica de análisis, que comparte con la espectroscopia de impedancia la necesidad de un cierto grado de especialización para su empleo en el estudio de fenómenos de degradación corrosiva, es el estudio del ruido electroquímico de piezas metálicas inmersas en distintos medios agresivos. Esta técnica se fundamenta en la idea de que, el ruido característico de las señales eléctricas provenientes de una interfase debe, necesariamente, guardar información relevante sobre los fenómenos de tipo electroquímico que se verifican en ella. De esta manera, distintos investigadores han correlacionado con éxito las señales de ruido con eventos de disolución corrosiva, pasivación y redisolución de recubrimientos pasivantes e incluso se ha estudiado la relación del ruido electroquímico con la morfología de recubrimientos formados electroquímicamente<sup>[131-134]</sup>.

Como se puede concluir a partir de esta breve discusión, las técnicas electroquímicas presentan ventajas importantes en el campo de la evaluación de inhibidores de corrosión. Destacar, sin embargo, que las velocidades de corrosión determinadas por estos métodos no pueden extrapolarse a tiempos muy alejados en el futuro, pues no existe garantía de que la dinámica de degradación corrosiva sea independiente del tiempo. Así, hay que tener en consideración que estas técnicas evalúan velocidades de corrosión "instantáneas", es decir, relativas únicamente al estado superficial del metal y la disolución en el momento de la medición. La corrosión gradual del material cambia necesariamente su estructura superficial con el tiempo y, por tanto, la cinética de degradación corrosiva es susceptible de modificarse, también.

### 5.3. Método volumétrico

El método volumétrico de estudio de inhibidores de corrosión es relativamente simple y se aplica, únicamente, cuando la corrosión se acompaña de desprendimiento de hidrógeno<sup>[135 y 136]</sup>. La reacción complementaria de reducción de protones en medio ácido (que genera gas hidrógeno) está directamente relacionada con la reacción de oxidación del metal. La medición de la cantidad de hidrógeno desprendido se correlaciona, entonces, con el daño del metal por oxidación y, cualquier cambio en la cantidad de H<sub>2</sub> medido, como consecuencia de la presencia de un inhibidor de corrosión, puede utilizarse para evaluar la eficacia de este último. Esta técnica se utiliza, por ejemplo, para estudiar inhibidores de corrosión de aleaciones férricas en medio ácido.

Para que esta técnica pueda utilizarse, la reducción de los protones debe ser la única reacción catódica que se verifica. Además, la evaluación volumétrica de velocidades de corrosión no considera la solubilidad del hidrógeno en la disolución y penetración de hidrógeno en el metal que, como se ha demostrado a lo largo de los años, no es sólo un fenómeno relativamente común sino muy importante en el espectro del daño que la corrosión causa en las piezas y estructuras metálicas<sup>[137]</sup>. Este método puede ser práctico a velocidades de corrosión altas en medios ácidos, pero no es comúnmente usado.

### 5.4. Estudio químico de la disolución electrolítica

Una forma común de determinar la extensión del ataque corrosivo que ha sufrido una pieza metálica, consiste en llevar a cabo un análisis químico de los productos de oxidación (y/o reducción) presentes en la disolución electrolítica a tiempos determinados<sup>[106 y 107]</sup>. La comparación de concentraciones de productos de oxidación en tiempos iguales para piezas metálicas expuestas a soluciones electrolíticas, con y sin inhibidores de corrosión, hace posible determinar la eficacia de inhibición de estos compuestos. Evidentemente, el método del estudio químico requiere que los productos de oxidación y/o reducción que se analizan sean solubles y estables, y que el ambiente agresivo que rodea a la pieza metálica bajo estudio se encuentre en un circuito cerrado.

### 5.5. Estudio superficial de la pieza metálica

El método de estudio anterior no puede utilizarse cuando los productos de corrosión forman compuestos insolubles que, por lo general, se depositan en la superficie de la pieza metálica. En estos casos, lo más conveniente, desde el punto de vista analítico, es evaluar la cantidad y naturaleza de los productos de reacción en la superficie misma del metal<sup>[138]</sup>. El estudio superficial de la pieza metálica a distintos tiempos de exposición y en diferentes ambientes corrosivos permite estudiar su mecanismo de acción<sup>[139]</sup>. Los métodos de estudio consisten en técnicas espectroscópicas de análisis superficial, entre las que destacan la difracción de rayos X, la espectroscopía IR, la elipsometría<sup>[140]</sup> y la microscopía electrónica de barrido que, en ocasiones, se encuentra acoplada a analizadores de dispersión electrónica que permiten hacer un análisis

semi-cuantitativo de la composición química de las superficies bajo estudio<sup>[141-144]</sup>.

Las técnicas espectroscópicas de análisis superficial son numerosas y, como puede apreciarse en la muestra representativa que se presenta en la tabla I<sup>[139]</sup>, la diferencia entre ellas consiste en la naturaleza de las señales de excitación y respuesta, la energía y características de irradiación de la muestra bajo estudio y la naturaleza del proceso de detección y cuantificación de la señal de respuesta. En función de estas características, la interacción entre el sustrato bajo estudio y la señal de excitación, definen señales de respuesta de las que es posible extraer información relevante que, como se observa en la tabla I, no es exhaustiva sino complementaria a la información que puede obtenerse

mediante las técnicas de análisis electroquímico.

Las técnicas espectroscópicas de análisis superficial pueden agruparse, también, de acuerdo a las condiciones en que deben ser aplicadas y, este hecho, limita o abre la posibilidad de estudiar distintos fenómenos de interés en el área de inhibidores de corrosión. Así, técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectroscopía Auger (AES), la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) o la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), deben de llevarse a cabo en condiciones *ex-situ*, de alto vacío<sup>[139, 145 y 146]</sup>, lo que supone un cambio en la superficie que, evidentemente, podría limitar el estudio del proceso de degradación corrosiva de algunos sustratos. Otro grupo de técnicas, permiten, por otro lado, el

**Tabla I.** Clasificación de algunas de las técnicas espectroscópicas de análisis superficial como función de las señales de excitación y respuesta.

*Table I. Some spectroscopic techniques of surface analysis classified in terms of the excitation and response signals.*

Nombre de la técnica	Señal de excitación	Señal de respuesta	Información obtenida	Profundidad de la capa analizada desde la superficie
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	electrones	electrones	Morfología de la superficie	10 nm ~ 1 µm
Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	electrones	fotones	Composición elemental	~ 1 µm
Espectroscopía Electrónica Auger (AES)	electrones	electrones	Composición elemental	1 - 2 nm
Difracción Electrónica de Baja Energía (LEED)	electrones	electrones	Estructura atómica de la superficie	1 nm
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	fotones	electrones	Composición elemental e información sobre enlaces químicos	1 - 2 nm
Espectroscopía Fotoelectrónica de Ultravioleta (UPS)	fotones	electrones	Estructura de la banda de valencia	1 - 3 nm
Elipsometría	fotones	fotones	Espesor de la capa superficial	1 - 100 nm
Reflectancia de Infra-rojo (RIR)	fotones	fotones	Vibraciones moleculares	1 - 100 nm
Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)	iones	iones secundarios	Composición elemental	Una o dos monocapas
Espectroscopía de Dispersión de Iones de Baja Energía (ISS)	iones	iones	Composición elemental	Una monocapa
Desorción Inducida por Electrones (EID)	electrones	iones y/o especies neutras	Monocapas adsorbidas	Una monocapa
Espectroscopía Raman (RS)	fotones	fotones	Composición	~ 5 nm
Espectroscopía Raman Aumentada en Superficie (SERS)	fotones	fotones	Composición	Una monocapa

análisis de la superficie in-situ, es decir, en condiciones en las que el sustrato se encuentra directamente en contacto con el medio de reacción. Esta característica hace posible el estudio de la evolución del fenómeno de degradación superficial en tiempo real; lo cual, además, permite estudiar la corrosión de piezas sometidas a diferentes condiciones de polarización eléctrica. En este grupo se encuentran técnicas como la elipsometría<sup>[147]</sup>, la espectroscopía de IR<sup>[148]</sup> y las espectroscopías Raman y SERS<sup>[149-151]</sup>.

Por todo ello, hay que señalar que no existe una técnica absoluta de análisis superficial que permita conocer de forma completa las características físicas y químicas de un producto de corrosión y/o el mecanismo de acción de un inhibidor dado<sup>[138 y 139]</sup>. Algunas técnicas espectroscópicas de análisis superficial permiten conocer la morfología de la superficie del sustrato, otras, los mecanismos de adsorción de algunos inhibidores de corrosión, unas más, elucidan la naturaleza de películas aislantes formadas en la superficie de los metales a proteger y otras, permiten conocer el espesor de las mismas.

## 6. CRITERIOS PARA LA ELECCIÓN Y USO DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Se necesita saber, primeramente, que no existe una regla común para elegir un inhibidor de corrosión. Cada problema es un caso particular que requiere estudiarse de forma especial, pues pueden intervenir numerosos factores en la inhibición. Los principales factores que deben tomarse en cuenta son los siguientes:

- La naturaleza del metal.
- La naturaleza y composición del medio.
- El ambiente global en el que se encuentra el metal, principalmente los materiales que formarán el circuito eléctrico de corrosión y aún los que no están en contacto con el metal.
- El diseño de la instalación y sus condiciones de uso.
- La temperatura y su variación en función del tiempo.
- La acción del inhibidor sobre todos los materiales que constituyen la instalación.
- El costo de protección comparado con el costo de la corrosión.

El uso de los inhibidores de corrosión debe hacerse respetando varios principios. Algunos de ellos

pueden comprenderse fácilmente examinando la lista anterior de factores. No debe olvidarse que un inhibidor se consume por razones químicas o físicas, tales como las variaciones de temperatura o la fricción. En particular, para los inhibidores anódicos, una baja concentración, que no permite un recubrimiento suficiente de los ánodos, conduce a una corrosión localizada, particularmente grave.

Tomando en cuenta que la teoría electroquímica de la corrosión permite comprender la naturaleza y algunos de los factores importantes que intervienen en el fenómeno de degradación que se lleva a cabo, es posible agregar los siguientes criterios a la lista antes señalada con objeto de elegir la mejor solución para un problema de inhibición dado.

- Características de la agresividad del ambiente: pH, O<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>; condiciones de empleo, por ejemplo, la temperatura.
- Tiempo de vida previsto.
- Condiciones de puesta en operación y de mantenimiento.
- Costo de la solución elegida.

## 7. CONCLUSIONES

- Los inhibidores de corrosión no constituyen una solución absoluta en la lucha contra la corrosión de los materiales metálicos.
- Los métodos experimentales disponibles permiten hacer una selección de compuestos susceptibles de emplearse de manera eficaz contra la corrosión, además de complementar y/o competir con otros métodos de protección.
- La elección de estos compuestos involucra, aún, mucho empirismo, lo que conduce tanto a un elevado número de fracasos (con el consecuente riesgo y desperdicio de recursos), como a la incapacidad de diseñar inhibidores química y estructuralmente óptimos para medios, materiales y aplicaciones específicas.
- La forma de acción de los inhibidores, principalmente de los inhibidores orgánicos, requiere de un proceso serio de investigación que debe ser realizado por los distintos beneficiarios potenciales del desarrollo de estas tecnologías.

En vista de las enormes repercusiones científicas, tecnológicas y económicas que se vislumbra con el desarrollo de estos materiales, es de esperar que su estudio sistemático siga apoyándose con firmeza y que, en el futuro cercano, contemos con inhibidores de corrosión que puedan utilizarse



ampliamente para proteger los materiales y las estructuras que dan forma y vida a nuestra civilización.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en México (CONACYT-28757-U, J-34905-E) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] G. BÉRANGER, *Corrosion et protection des métaux*, Ecole d'Ete, Les Houches (26 septembre-4 octobre 1981), Editions du CNRS, Toulouse, 1982, pp. 1-12.
- [2] M.G. FONTANA, *Corrosion engineering*, Mc-Graw-Hill, New-York, 1986.
- [3] C.G. MUNGER, *Corrosion prevention by protective coatings*, NACE, Houston, 1984.
- [4] D. TUOMI, *Corrosion chemistry*, ACS Symposium Series 89, ACS, G.R. Brubaker y P.B. Phipps (Eds.), Washington, D.C., 1979.
- [5] A.V. LEVY, *Solid particle erosion and erosion-corrosion of materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
- [6] <http://64.224.111.143/cost/CorrosionCostUS.htm>, *Cost of corrosion in the United States*
- [7] D.L. PIRON, *The Electrochemistry of Corrosion*, NACE, Houston, 1994.
- [8] J. AVILA y Ll.J. GENESCA, *Más allá de la herrumbre*, Colección: La Ciencia desde México, No. 9, FCE, México, 1986.
- [9] V. ASHWORTH, *Corrosion: Industrial problems, treatment and control techniques*, KFAS Proceedings Series Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- [10] H. LEIDHEISER, *Corrosion control by organic coatings*, NACE, Houston, 1981.
- [11] J. AVILA y Ll.J. GENESCA, *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*, Colección: La Ciencia desde México, No. 79, FCE, México, 1989.
- [12] J.C. SCULLY, *The fundamentals of corrosion*, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [13] O.L. RIGGS y C.E. LOCKE, *Anodic protection: Theory and practice in the prevention of corrosion*, Plenum Press, New York, 1981.
- [14] J.E. SINGLEY, D.W. DEBERRY, B.A. BEAUDET, J.R. KIDWELL, P.H. MARKEY y D.A. MALISH, *Pollut. Technol. Rev.* 122 (1985).
- [15] C.C. NATHAN, *Corrosion inhibitors*, NACE, Houston, 1973.
- [16] R.C. MAY, G.E. GEIGER y D.A. BAUER, *Mat. Performance* 29 (1981) 34.
- [17] A. AKIYAMA y T. SAJI, *J. Electrochem. Soc. Jap.* 39 (1971) 210.
- [18] H.H. ULHIG, D.N. TRIADIS y M. STERN, *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 59.
- [19] B. RAISTRICK, *Chem. Ind.* (1952) 408.
- [20] I.L. ROZENFELD, *Corrosion inhibitors*, Mc Graw Hill, New York, 1981.
- [21] J.B. LUMSDEN y Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, *Corrosion* 34 (1978) 169.
- [22] D.M. BRASHER, J.G. BEYON, K.S. RAJAGOPALAN y J.C. THOMAS, *Brit. Corrosion J.*, 5 (1970) 264.
- [23] D.M. BRASHER, A.H. KINGSBURY y A.D. MERCER, *Nature* 180 (1951) 27.
- [24] J.E.O. MAYNE y M.J. PRYOR, *J. Chem. Soc.* (1949) 1.831.
- [25] A.A. EL-HOSARY y M.M. GAWISH, *Egypt. J. Chem.* 23 (1981) 67.
- [26] T.E. KELLY, M.A. KISE y F.B. STEKETEE, *Mat. Prot. Perf.* 12 (1973) 28.
- [27] H.L. KAHLER, *U.S. Patent*, 2,711,391, 1955.
- [28] A.D. MERCER y F. WORMWELL, *J. Appl. Chem.* 9 (1959) 577.
- [29] A.D. MERCER y F. WORMWELL, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 133.
- [30] J. DULAT, *Br. Corros. J.* 3 (1968) 190.
- [31] B.J.G. WEIBULL, *Br. Corros. J.* 1 (1966) 255.
- [32] J.C. CESSNA, *Corrosion* 15 (1959) 607t.
- [33] L.C. ROWE, *Corrosion* 13 (1957) 750t.
- [34] J.B. COTTON e I.R. SCHOLES, *Br. Corros. J.* 2 (1967) 1.
- [35] F. ZUCCHI, G. BRUNORO y M. ZUCCHINI, *Mater. Chem.* 3 (1978) 91.
- [36] T. NOTOYA, *Corros. Eng. Jpn.* 27 (1978) 661.
- [37] P.G. FOX, G. LEWIS y P.J. BODEN, *Corros. Sci.* 19 (1979) 457.
- [38] R. WALKER, *Corrosion* 31 (1975) 97.
- [39] F. MANSFELD y T. SMITH, *Corrosion* 29 (1973) 105.
- [40] F. MANSFELD, T. SMITH y E.P. PARRY, *Corrosion* 27 (1971) 289.
- [41] *Automotive Engine Coolant, Antifreeze Concentrate Ethylene Glycol Type*, General Motors Engineering Standard GM-6038-M, May, 1972.
- [42] J. TALBOT, *Corrosion et protection des métaux*, Ecole d'Ete, Les Houches, 26 sept.-4 oct. 1981, G. Béranger y F. Dabosi (Eds), Editions du CNRS, Toulouse, 1982, pp. 266-275.
- [43] E. KÁLMÁN, I. FELHÖSI, F.H. KÁRMÁN, I. LUKOVITS, J. TELEGI y G. PÁLINKÁS, *Materials science and technology. A comprehensive treatment*, Vol. I, Schültze, M. Editor, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. 472.
- [44] I. SUZUKI, *Corrosion-resistant coatings technology*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [45] N. HACKERMAN y E.S. SNAVELY, *NACE Basic Corrosion Course*, NACE, Houston, 1970.
- [46] P.B. BOFFARDI, *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*, A. Raman y P. Labine (eds.), NACE, Houston, 1993.
- [47] V.S. AGARWALA y K.C. TRIPATHI, *Mater. Prot.* 5 (1966) 26.

- [48] H.L. BENNISTER, *Research* 5 (1952) 432.
- [49] L. CHISHOLM y H.N. RUDD, *Corrosion* 13 (1957) 473t.
- [50] A. WACHTER, T. SKEI y N. STILLMAN, *Corrosion* 7 (1951) 284.
- [51] E. STROUD y W. VERNON, *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 178.
- [52] G. TRABANELLI y F. ZUCCHI, *Proc. Corrosion Week* 74, L. Prockl (ed.), OMKDK-Technoinform, Budapest, 1974, p. 289.
- [53] R.J. LANDRAM, *Fundamentals of designing for corrosion control. A corrosion aid for the designer*, NACE, Florida, 1992.
- [54] J.A. GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984, p. 559.
- [55] D.A. JONES, *Principles and prevention of corrosion*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice Hall, New Jersey, 1992.
- [56] H. FISHER, *Werkst. Korros.* 23 (1972) 445.
- [57] W.J. LORENZ y F. MANSFELD, *Electrochim. Acta* 31(1986) 467.
- [58] M.S. ABDELAAL, A.A. EL MILIGY, G. REINERS y W.J. LORENZ, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 507.
- [59] M. ERBIL y W.J. LORENZ, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 505.
- [60] F.C. RADUCANU y W.J. LORENZ, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 995-1.143.
- [61] H. FISHER, *Werkst. Korros.* 24 (1973) 525-575.
- [62] 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.
- [63] G. TRABANELLI, *Corrosion mechanisms*, F. Mansfeld (Ed.), Chemical Industries vol. 28, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- [64] L.I. ANTROPOV, *Prot. Met.* 2 (1966) 235.
- [65] L.I. ANTROPOV, *CORROS. SCI.* 7 (1967) 607.
- [66] L.I. ANTROPOV, I.S. POGREBOVA y G.I. DREMOVA, *Prot. Met.* 7 (1971) 1.
- [67] L.I. ANTROPOV, I.S. POGREBOVA y G.I. DREMOVA, *Prot. Met.* 8 (1972) 105.
- [68] T.P. HOAR y R.P. KHERA, *Proc. 1<sup>st</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 3, 73, 1961.
- [69] N. HACKERMAN, D.D. JUSTICE y E. MCCAFFERTY, *Corrosion* 31 (1975) 240.
- [70] L.A. GODÍNEZ, R. CASTRO y A.E. KAIFER, *Langmuir* 12 (1996) 5.087.
- [71] N. HACKERMAN y R.M. HURD, *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 1962, p. 166.
- [72] P.F. COX, R.L. EVERY y O.L. RIGGS, *Corrosion* 20 (1964) 299t.
- [73] A. AKIYAMA y K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 999.
- [74] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA y M. KAMINSKY, *Proc. of the 5<sup>th</sup> Int. Congress on Metallic Corrosion*, NACE, Houston, 1974, p. 555.
- [75] V. CARASSITI, F. ZUCCHI y G. TRABANELLI, *Proc. 3<sup>rd</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 5, 525, 1971.
- [76] I.L. ROSENFELD, Y.I. KUZNETSOV, I.Y. KERBELEVA, V.M. BRUSNIKINA, B.V. BOCHOROV y A.A. LYASHENKO, *Prot. Met.* 14 (1978) 495.
- [77] B.M. LARKIN e I.L. ROSENFELD, *Prot. Met.* 12 (1976) 235.
- [78] A.I. ALTSYBEEVA, S.Z. LEVIN y A.P. DOROKHOV, *Proc. 3<sup>rd</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 5, 501, 1971.
- [79] R.C. AYERS y N. HACKERMAN, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 507.
- [80] G. TRABANELLI y F. ZUCCHI, *Rev. Coat. Corros.* 1 (1972) 97.
- [81] F. ZUCCHI, G.L. ZUCCHINI, G. TRABANELLI y V. CARASSITI, *Br. Corros. J.* 4 (1969) 267.
- [82] W.J. LORENZ y H. FISCHER, *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Congr. Met. Corros.*, 2, 1969, p. 99.
- [83] G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, G.L. ZUCCHINI y V. CARASSITI, *Electrochim. Met.* 2 (1967) 463.
- [84] A. FRIGNANI, G. TRABANELLI, F. ZUCCHI y M. ZUCCHINI, *Proc. 4<sup>th</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 6, 652, 1975.
- [85] (a) E.J. DUWELL, J.W. TODD y H.S. BUTZKE, *Corros. Sci.* 4 (1964) 435.
- [86] I.I. PODOBAEV, A.G. VOSKRESENKII y G.F. SEMIKOLENKOV, *Prot. Met.* 3 (1967) 88.
- [87] I.N. PUTILOVA, N.V. RUDENKO y A.N. TERENCEV, *Rus. J. Phys. Chem.* 38 (1964) 263.
- [88] F. ZUCCHI, G.L. ZUCCHINI y G. TRABANELLI, *Proc. 3<sup>rd</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 5, 415, 1970.
- [89] G.W. POLING, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1.209.
- [90] W.J. LORENZ, G. E. EICHKORN, G. ALBERT y H. FISCHER, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 183.
- [91] F.M. DONAHUE; A. AKIYAMA y K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1.006.
- [92] F.M. DONAHUE y K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1.012.
- [93] F.M. DONAHUE y K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886.
- [94] R.R. ANNAND, M.R. HURD y N. HACKERMAN, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 138.
- [95] I.N. PUTILOVA, *Proc. 2<sup>nd</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 4, 139, 1966.
- [96] N. HACKERMAN, M.R. HURD y R.R. ANNAND, *Corrosion* 18 (1962) 37t.
- [97] G. DAVOLIO y E. SORAGNI, *Proc. 3<sup>rd</sup> Eur. Symp. Corros Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 5, 219, 1971.
- [98] P. LORBEER y W.J. LORENZ, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 375.
- [99] M.A. MORSI, Y.A. ELEWADI, P. LORBEER y W.J. LORENZ, *Werkst. Korros.* 31 (1980) 108.

- [100] 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.
- [101] *ASM Handbook. Corrosion*, Vol. 13, ASM International, The Material Information Society, 1987, pp. 494-497.
- [102] J.G. THOMAS, *Corrosion*, Vol. 2, L.L. Shreir (Ed.), Newsnes-Butterworths, London, 1976.
- [103] *Book of ASTM Standards, Simulated Service Corrosion Testing of Engine Antifreezes (D-2570)*, 1972, part 22.
- [104] R.H. HAUSLER y R.C. KUNZELMAN, *Mater. Prot.* 11 (1972) 27.
- [105] I.M. PARKER, *Corrosion Inhibitors*, C.C. Nathan (Ed.), NACE, Houston, 1973, p. 91.
- [106] A.D. MERCER, *Br. Corros. J.* 20 (1985) 61.
- [107] Y. MEAS-VONG, W. LÓPEZ-GONZÁLEZ, P. RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. AVILA-MENDOZA y J. GENESCA-LLONGUERAS, *Ing. Hidraul. Méx.* 21 (1991).
- [108] E.L. CHAPPELL, *Ind. Eng. Chem.* 22 (1930) 1.204.
- [109] E.D. BURGER, *Mater. Perform.* July (1992).
- [110] W. FRENIER, *Mater. Perform.* February (1997).
- [111] J.J. PERDOMO, *Mater. Perform.* August (1999).
- [112] J.M. COSTA, *Fundamentos de electródica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones*, Edit. Alhambra, Madrid, 1981.
- [113] D. BJEGOVIC, *Mater. Perform.* Suplemento, January (2001).
- [114] B. MIKSIC, *Proc. 8º Simposium Europeo de Inhibidores de Corrosión*, Universidad de Ferrara, Italia, septiembre 1995.
- [115] E. ŠTUPNIŠEK-LISAC, *Corrosion* November (2000).
- [116] M. STERN y A.L. GEARY, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 638.
- [117] S. EVANS y E.L. KOEHLER, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 509.
- [118] A. FRIGNANI, G. TRABANELLI, F. ZUCCHI y M. ZUCCHINI, *Proc. 5<sup>th</sup> Eur. Symp. Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. 7, 652, 1980.
- [119] F. ZUCCHI, A. FRIGNANI, M. ZUCCHINI y G. TRABANELLI, *Corros. Sci.* 20 (1980) 791.
- [120] M. STERN y A.L. GEARY, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [121] M. STERN y E.D. WEISERT, *Proc. ASTM.* 59 (1959) 1.280.
- [122] R.A. LEGAULT y M.S. WALKER, *Corrosion* 19 (1963) 222t.
- [123] F. MANSFELD y U. BERTOCCI, *Electrochemical corrosion testing*, ASTM, Philadelphia, 1981.
- [124] F.B. GROWCOCK, *J. Electrochem. Soc.* 8 (1989).
- [125] K. HLADKY, L.M. CALLOW y J.L. DAWSON, *Br. Corros. J.* 20 (1980) 791.
- [126] D.C. SILVERMAN, *Corrosion prediction from circuit models application to evaluation of corrosion inhibitors. Electrochemical impedance: Analysis and interpretation*, ASTM STP 1188, American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1993.
- [127] F. MANSFELD, C. CHEN, C.B. BRESLIN y D. DULL, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2.792.
- [128] F. MANSFELD, Y. WANG y H. SHIH, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2.277.
- [129] R. ZVUAYA y J.L. DAWSON, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 943.
- [130] A. AMIRUDIN y D. THIERRY, *Br. Corros. J.* 26 (1991) 195.
- [131] G. BLANC y C. GABRIELLI, *J. Electroanal. Chem.* 75 (1977) 97.
- [132] K. NACHSTRDT y K.E. HEVSLER, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 311.
- [133] T. OKADA, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1.261.
- [134] M. MIRANDA y Y. MEAS-VONG, *Memorias del 7º Congreso Nacional de la SME*, México D.F., 1992, p. 120.
- [135] A.W. COULTER y C.M. SMITHEY, *Mater. Prot.* 8 (1969) 37.
- [136] W.E. BILLINGS, J.A. KNOX y D. MORRIS, *Mater. Prot.* 2 (1963) 58.
- [137] J.J. DE LUCCIA y D.A. BERMAN, *Electrochemical corrosion testing*, F. Mansfeld y U. Bertocci (Eds.), ASTM, Philadelphia, 1981, p. 256.
- [138] M. ANDRADE y S. FELIÚ, *Corrosión y protección metálicas*, Vol. II, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1991, p. 193.
- [139] V.S. SASTRI, *Corrosion inhibitors. Principles and applications*, John Wiley and Sons, West Sussex, 1998.
- [140] S. BOHM, *Corrosion inhibition layers monitoring on metallic surfaces using in-situ ellipsometry*, Eurocorr, London 10-14 sep., 2000.
- [141] A. ULMAN, *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, 1991.
- [142] R. GREEF, *Thin Solid Films.* 233 (1993) 32.
- [143] A.T. HUBBARD, *Chem. Rev.* 88 (1988) 633.
- [144] K. RAJESHWAR, R.O. LEZNA y N.R. TACCONI, *Anal. Chem.* 64 (1992) 429A.
- [145] D.M. HERCULES, *J. Chem.* 61 (1984) 483.
- [146] N. ARMSTRONG, *Anal. Chem.* 61 (1989) 469A.
- [147] B.D. CAHAN, *Passivity of metals and semiconductors*, M. Froment (Ed.), Elsevier, p. 187.
- [148] B. BEDEN y BEWICK, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 1.695.
- [149] J. DESILVESTRO, D.A. CORRIGAN y M.J. WEAVER, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 885.
- [150] I.L. ROSENFELD, V.P. PERSIANTSEVA y P.B. TARENTIEF, *Corrosion* 20 (1964) 222t.
- [151] H.R. BAKER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2.592.