

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA PROTECCIÓN DE INFRAESTRUCTURA Y TRANSPORTE
VEHICULAR EXPUESTAS A SALES ANTICONGELANTES

TESIS

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

Presenta:

Juan Ricardo Salinas Martínez

Director:

Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, B. C. junio 2019

Dedicatoria

A mi hijo, la persona que le da sentido a mi vida.

A mis padres, en respuesta a su amor, cariño y esfuerzo.

Agradecimientos

Al Dr. Michael Schorr, por compartirme su conocimiento y por su interés en mis estudios.

M. I. Ramiro Vázquez, por su apoyo en la realización de mi proyecto, a DICOMSA por brindar sus instalaciones y material para las muestras y pruebas realizadas.

Al Dr. Benjamín Valdez, por aceptarme en el programa, por su gran apoyo en la realización de mi tesis, por el interés en mi proyecto, por el conocimiento, equipo y área de trabajo brindado, por su interés en mi crecimiento profesional y personal.

Muchas gracias

Contenido

| | |
|--|-----|
| Dedicatoria | i |
| Agradecimientos | ii |
| Contenido | iii |
| Lista de figuras | vi |
| Lista de tablas | ix |
| Capítulo 1. Introducción | 1 |
| Objetivo | 3 |
| Justificación | 3 |
| Hipótesis | 4 |
| Capítulo 2. Corrosión | 5 |
| 2.1 Clasificación | 6 |
| 2.1.1 Corrosión según el tipo de mecanismo | 7 |
| 2.1.2 Corrosión según el tipo de deterioro | 9 |
| 2.2 Métodos para el control de la corrosión | 10 |
| 2.2.1 Selección de materiales | 10 |
| 2.2.2 Protección catódica y anódica | 11 |
| 2.2.3 Recubrimientos | 12 |
| 2.2.4 Inhibidores de corrosión | 13 |
| 2.3 Termodinámica de la corrosión | 14 |
| 2.3.1 Energía libre de Gibbs | 14 |
| 2.4 Cinética de la corrosión | 16 |
| 2.5 Evaluación de la corrosión | 21 |
| 2.5.1 Clasificación de los ensayos de corrosión | 21 |
| 2.5.1.1 Pruebas de laboratorio | 21 |
| 2.5.1.2 Ensayos de larga duración en medios naturales. | 22 |

| | |
|--|----|
| 2.5.1.3 Ensayos en condiciones de operación en ambientes específicos | 22 |
| 2.5.2 Propósito de los ensayos de corrosión | 22 |
| Capítulo 3. Inhibidores de corrosión | 23 |
| 3.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión | 25 |
| 3.2 Adsorción en la inhibición de la corrosión | 28 |
| 3.3 Mecanismos en la inhibición de la corrosión | 29 |
| 3.3.1 En medios ácidos | 29 |
| 3.3.2 En medios neutros | 31 |
| 3.4 Métodos para la evaluación de inhibidores | 31 |
| 3.4.1 Pérdida de masa | 31 |
| 3.4.2 Técnicas electroquímicas | 33 |
| 3.4.2.1 Curvas de polarización potenciodinámicas | 33 |
| 3.4.2.2 Espectroscopia de impedancias electroquímicas o EIS | 36 |
| 3.4.3 Evaluación de inhibidores de corrosión en fase vapor | 42 |
| 3.5 Uso de inhibidores de corrosión en la industria | 44 |
| 3.5.1 Decapado de metales | 44 |
| 3.5.2 Protección de líneas de agua y equipo de transferencia de calor | 45 |
| 3.5.3 Uso de inhibidores contra la corrosión atmosférica | 46 |
| 3.6 Inhibidores de corrosión verdes | 47 |
| 3.7 Árbol de neem y extracto de hoja de neem | 53 |
| Capítulo 4. Descongelantes y anticongelantes viales | 56 |
| 4.1 Sales anticongelantes en carreteras y sus beneficios | 56 |
| 4.2 Efectos de sales en la corrosión de vehículos e infraestructura | 59 |
| 4.3 Impacto ambiental por el uso de sales anticongelantes y descongelantes | 61 |
| 4.3 Uso de inhibidores en sales anticongelantes y descongelantes | 62 |
| Capítulo 5. Metodología | 64 |

| | |
|--|-----|
| 5.1 Materiales | 65 |
| 5.1.1 Pruebas gravimétricas | 65 |
| 5.1.2 Pruebas electroquímicas | 65 |
| 5.1.3 Pruebas de corrosión de acero embebido en mortero | 65 |
| 5.2 Preparación del extracto de neem | 67 |
| 5.3 Pruebas gravimétricas | 69 |
| 5.4 Pruebas electroquímicas | 70 |
| 5.4.1 Curvas de polarización y técnica de Tafel | 71 |
| 5.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) | 72 |
| 5.4.3 Evaluación en solución de simulación de poro de concreto | 72 |
| 5.5 Pruebas de corrosión de acero embebido en concreto | 75 |
| Capítulo 6. Resultados y discusión | 83 |
| 6.1 Estudios gravimétricos | 84 |
| 6.2 Pruebas electroquímicas | 85 |
| 6.2.1 Curvas de polarización y análisis de Tafel | 85 |
| 6.2.2 Espectroscopia de impedancias electroquímicas | 87 |
| 6.2.3 Evaluación en soluciones de simulación de poro en concreto | 91 |
| 6.2.4 Pruebas de corrosión de acero embebido en mortero | 94 |
| 6.2.4.1 Resultados de las pruebas del mortero | 94 |
| 6.2.4.2 Resistencia a la polarización lineal | 95 |
| Capítulo 7. Conclusiones | 97 |
| Referencias | 100 |
| Anexos | 109 |

Lista de figuras

Figura 1. Clasificación de la corrosión según su mecanismo y su tipo de destrucción

Figura 2. Sistema en equilibrio dinámico.

Figura 3 Representación gráfica de η vs $\log i$

Figura 4. Diagrama de Evans

Figura 5. Diagrama de un sistema polarizado

Figura 6. Diagrama corriente-potencial mostrando el efecto de un inhibidor anódico sobre el proceso de corrosión.

Figura 7. Diagrama corriente-potencial mostrando el efecto de un inhibidor catódico sobre el proceso de corrosión.

Figura 8. Diagrama corriente-potencial mostrando el efecto de un inhibidor mixto sobre el proceso de corrosión.

Figura 9. Esquema de la doble capa eléctrica

Figura 10. Curvas de polarización potenciodinámicas

Figura 11. Diagramas de Evans

Figura 12. Circuito equivalente para metal recubierto con capa porosa y no conductiva.

Figura 13. Grafica de Bode para un sistema electroquímico simple.

Figura 14. Grafica de Nyquist para una celda electroquímica simple.

Figura 15. Cámara para pruebas de VIA.

Figura 16. Juego de cámaras para pruebas de habilidad de inhibición de VCI.

Figura 17. Mecanismo de los inhibidores de corrosión en fase vapor

Figura 18. Número de accidentes antes y después de la aplicación de sales anticongelantes.

Figura 19. Muestras de mortero con refuerzo de acero

Figura 20. Hoja de neem

Figura 21. Cedazo para filtrar las hojas

Figura 22. Filtrado con papel filtro VWR 415

Figura 23. Extracto acuoso de hoja de neem

Figura 24. Celda para pruebas de corrosión de tres electrodos.

Figura 25. Filtrado de precipitado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figura 26. Carbonatación de solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figura 27. Celda para pruebas electroquímicas en solución para simulación de poro en concreto

Figura 28. Electrodos para refuerzo de concreto.

Figura 29. Tamiz para arena No. 8

Figura 30. Mortero para preparación de muestras para pruebas de corrosión y pruebas mecánicas.

Figura 31. Prueba de revenimiento

Figura 32. Prueba de contenido de aire

Figura 33. Molde para colar el cemento con el acero de refuerzo

Figura 34. Condiciones de curado para muestras de mortero

Figura 35. Muestras de mortero reforzado después de 7 días de curado

Figura 36. Muestras de mortero reforzado sumergidas en soluciones de prueba

Figura 37. Juego de pruebas de 0,2,5 y 8% de extracto de hoja de neem

Figura 38. Configuración de celda para pruebas electroquímicas en muestras de mortero reforzado

Figura 39. Pérdida de masa vs tiempo

Figura 40. Velocidad de corrosión de acero en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

Figura 41. Curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución 0.5 M NaCl en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

Figura 42. Diagramas de bode de EIS de acero al carbono en solución salina a diferentes concentraciones de extracto de hoja de neem.

Figura 43. Circuito equivalente para EIS del blanco

Figura 44. Circuito equivalente para EIS de las pruebas con 2, 5 y 8% de extracto de hoja de neem.

Figura 45. curvas de polarización en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminada con cloruros

Figura 46. curvas de polarización en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada y contaminada con cloruros

Figura 47. Resistencia a la polarización lineal de mortero reforzado con acero en solución salina con diferentes concentraciones de extracto de neem a 0 C.

Lista de tablas

Tabla 1. Componentes de circuito equivalente

Tabla 2. Lista de métodos de prueba para VCI.

Tabla 3. Investigaciones sobre compuestos naturales como inhibidores de corrosión.

Tabla 4. Aspectos etnobotánicos de *Azadirachta indica*

Tabla 5. Especificaciones del cemento NMX-C-414 tipo CPC40

Tabla 6. Velocidades de corrosión de acero en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

Tabla 7. Análisis de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución 0.5 M NaCl en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

Tabla 8. Valores obtenidos del análisis por EIS

Tabla 9. Análisis de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminada con cloruros

Tabla 10. Análisis de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada y contaminada con cloruros

Tabla 11. Pruebas realizadas a mortero fresco

Tabla 12. Resistencia a la compresión de mortero endurecido a 3, 7 y 28 días.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1 Introducción

La corrosión es uno de los problemas más importantes que se puede observar en diferentes industrias; como la automotriz, médica, alimenticia, de la construcción, etc. Su reparación y mantenimiento genera un importante gasto, por lo cual en la actualidad se ha optado por mejorar el diseño de los sistemas para la protección de la corrosión haciéndolos más eficaces, mitigando así los futuros problemas.

El problema de corrosión resulta de la interacción del material de trabajo con el medio donde se desenvuelve y de la naturaleza del material, estos son los factores para considerar en un sistema de protección, además de su costo para decidir si es viable o no.

El acero es una de las aleaciones metálicas más utilizadas en las diferentes industrias, y uno de los principales métodos para su protección son los recubrimientos por conversión química. El fosfatizado es el proceso de recubrimiento por conversión química más utilizado, debido a su rapidez, costo, fácil operación y disponibilidad. Sin embargo, en aplicaciones donde es imposible aplicar un tratamiento al metal o aleación se utilizan inhibidores de corrosión los cuales interactúan directamente con el ambiente de operación.

El uso de compuestos químicos para el control de nieve y la formación de hielo en las carreteras de zonas con nevadas frecuentes es aceptado. Se llaman anticongelantes e incluyen sales como el cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl_2), algunos carbonatos y acetatos. El uso de estas sustancias ha ayudado a disminuir los accidentes automovilísticos. Sin embargo, las condiciones de temperatura, pH y concentración provocan un aumento en la velocidad de corrosión en estructuras de puentes de acero y concreto, pavimentos de concreto reforzado, automóviles, y otras estructuras cercanas a los caminos produciendo daños por corrosión.

Objetivo

Desarrollar y caracterizar un inhibidor eficiente y amigable con el ambiente a base de extracto de plantas naturales.

Objetivos específicos

- Obtener un extracto de hoja de neem
- Caracterizar mediante evaluación electroquímica de los materiales a estudiar en soluciones que simulan la exposición del metal en nieve, con y sin inhibidor.
- Evaluar la eficiencia de inhibición de la corrosión en medios que simulan el contacto de las estructuras de concreto reforzado expuestos a nieve o hielo con sales anticongelantes.

Justificación

La industria de los inhibidores al ser de gran demanda a nivel mundial suele utilizar compuestos que pueden llegar a ser no amigables con el ambiente, es por ello por lo que se evaluará la eficiencia de inhibición del extracto de hoja de neem para su uso como inhibidor de corrosión amigable con el ambiente.

Hipótesis

El uso eficiente de inhibidores de corrosión se relaciona con el tipo de inhibidor utilizado en determinado ambiente de trabajo y material, así como con las concentraciones adecuadas. Para el caso del extracto de hoja de neem, que contiene compuestos orgánicos los cuales han sido comprobados por la literatura que funcionan como inhibidores de corrosión, se espera observar un efecto inhibitor, el cual será evaluado y medido.

CAPÍTULO 2
CORROSIÓN

CAPÍTULO 2 Corrosión

La corrosión es un proceso que ocurre por la interacción de un material metálico y su ambiente natural o de servicio, este puede ser agua, químicos, la atmosfera, suelos, etc., dando como resultado los productos de corrosión sobre la superficie del metal o aleación, llamados herrumbre en el caso de aleaciones ferrosas. Por otro lado, se utiliza el término degradación para referirse a materiales como compuestos, vidrios, cerámicos, etc.¹

Es un proceso resultado de la interacción fisicoquímica con el ambiente que lo rodea, y que produce cambios en las propiedades del metal. Debido a la inestabilidad termodinámica del metal, este tiende a reaccionar con el ambiente formando productos de corrosión tales como óxidos, hidróxidos, cloruros, sulfuros, carbonato y otros, siendo estos más estables y la forma en que encontramos algunos metales en la naturaleza. Además de los ambientes naturales, la actividad humana e industrial incrementan los contaminantes de los ambientes, estos contaminantes afectan los materiales cuando son expuestos.²

2.1 Clasificación de la corrosión

Los procesos de corrosión se pueden clasificar tomando diferentes aspectos, como el mecanismo en el que ocurre, o el tipo de destrucción en el metal, a continuación, se muestra la Figura 1 con la clasificación mencionada:

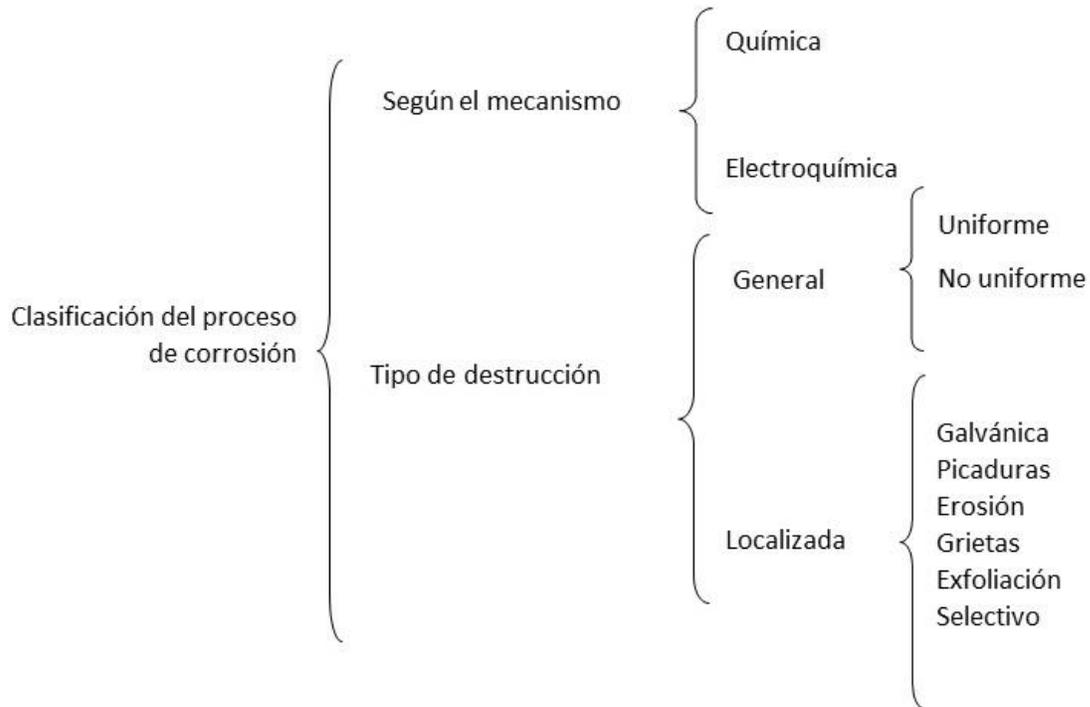


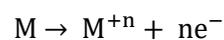
Figura 1. Clasificación de la corrosión según su mecanismo y su tipo de destrucción

2.1.1 Corrosión según el tipo de mecanismo

La mayoría de las reacciones de corrosión ocurren en medios acuosos, este tipo de corrosión es electroquímica, donde a su vez suceden dos subreacciones, anódica y catódica, que se presentan en la interfaz del metal y el ambiente de trabajo o ambiente natural.

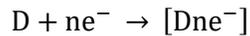
El proceso anódico o de oxidación del metal es aquel donde el metal aumenta su valencia, dicho de otra manera, donde el metal pierde electrones y libera cationes.

Se representa de la siguiente manera:



Donde M es el metal, M^{+n} el catión y ne^{-} el número de electrones perdidos.

El proceso catódico o de reducción de algunos componentes de la solución electrolítica, es donde hay disminución de la valencia o el consumo de los electrones por parte de los despolarizadores. Se puede representar de la siguiente manera:



Donde D es el despolarizador, ne^{-} el número de electrones libres y Dne^{-} el despolarizador reducido.

Estas dos reacciones se dan al mismo tiempo, y la velocidad con que se dan va a depender del potencial electroquímico del metal. Al ser de naturaleza localizada, pues ocurre en diferentes áreas de la superficie del metal (ánodos y cátodos), el tipo de corrosión que ocurre no es uniforme.

La corrosión química a diferencia de la corrosión electroquímica se da en un medio no electrolítico y es el resultado de la interacción directa con este. Por lo tanto, la oxidación del metal y la reducción del agente oxidante ocurren de manera paralela.

La capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal también puede ayudar a retardar el proceso de corrosión, pues impide el paso de oxígeno hacia el metal. En la naturaleza algunos metales se pueden encontrar como óxidos y si son expuestos de manera pura al medio ambiente forman de manera espontánea estas capas, tal es el caso del Aluminio, que forma una capa de Al_2O_3 en su superficie, la cual lo vuelve un material pasivo.

El crecimiento de estas capas está dado por el mecanismo de difusión del oxígeno y de los iones metálicos, este movimiento se puede dar entre los centros de la red cristalina de los óxidos, siempre y cuando el radio del ion sea menor que las dimensiones de la red cristalina; también puede ser a través de las vacancias encontradas en la red cristalina, dependiendo de qué ion es el que participa en la formación de esta capa, si el del metal o el del oxígeno, se pueden clasificar como semiconductores-p o semiconductores-n respectivamente.

2.1.2 Corrosión según el tipo de deterioro

En esta clasificación podemos encontrar la corrosión general, que es aquella donde el material se corroe a la misma velocidad sobre toda su superficie, y la de tipo localizada, que como su nombre lo indica, es aquella que afecta solo áreas pequeñas del material.³

Corrosión galvánica. Es aquella donde dos metales de diferente tipo se encuentran en contacto o están conectados por medio de un conductor eléctrico, y ambos se encuentran sumergidos en una solución electrolítica. La dirección de la corrosión estará dada por los potenciales eléctricos de los metales, cuando más grande es la diferencia de potenciales, las posibilidades de presentarse este tipo de corrosión son mayores.

Corrosión por picaduras. Considerada como uno de los tipos de corrosión más peligroso, se puede identificar visualmente por la aparición de orificios sobre la superficie, aunque en algunos casos su identificación no puede ser oportuna, siendo detectada hasta la falla del material. Este tipo de corrosión aparece debido a la existencia de diferentes potenciales electroquímicos en un mismo material.

Corrosión erosión. Es encontrada en aquellos equipos que se encuentran en revolución o tuberías, que llevan fluidos a altas velocidades, donde la superficie del material es atacada por el efecto de abrasión o fricción del fluido, que algunas veces contiene sólidos en suspensión.

Corrosión por grietas. Se presenta en aquellas superficies que se encuentran agrietadas, resultados de esfuerzos mecánicos, que en un principio se presentaban limpias y que se contaminaron con el tiempo causando corrosión en las grietas.

Corrosión por exfoliación. Este tipo de corrosión se presenta debajo de la superficie del material, difiere de la corrosión por picadura en que esta tiene una apariencia laminar. Se identifica por tener una apariencia escamosa y de ampollas en la superficie.

Corrosión por ataque selectivo. Se encuentra en aleaciones, donde uno de los elementos es eliminado, presentando una apariencia porosa, que afecta sus propiedades mecánicas.

2.2 Métodos para el control de la corrosión

Existen diversos métodos para el control de la corrosión, algunos donde se considera las características del material a utilizar y su comportamiento frente al ambiente donde se desenvolverá, otra técnica es el cambio de la composición del ambiente o el uso de inhibidores. Existen tratamientos de los materiales para hacer un cambio en su superficie y que la acción del medio corrosivo sea disminuida, o el uso de metales para la protección de otro como en la protección catódica o anódica.³

Todos estos sistemas de protección deben ser analizados antes del diseño del sistema considerando su costo-beneficio.

2.2.1 Selección de materiales

El uso de aleaciones resistentes a la corrosión es la primera opción para el diseño de un proyecto, sin embargo, el precio de estos es muy elevado en comparación con los materiales comunes. En aplicaciones donde el material necesita de constantes mantenimientos y reparaciones, el uso de aleaciones resistentes a la corrosión podría ser más económico.

Un ejemplo de estos materiales son los aceros inoxidable, que están compuestos principalmente por hierro, con un contenido mínimo de cromo de 10 a 11%. Gracias a las

características obtenidas de estas aleaciones, la formación de una capa protectora es posible, ayudando así a disminuir la oxidación.

Estas capas tienen la característica de ser pasivas y de regenerarse al ser removidas, sin embargo, esto sucede en ambientes compuestos por oxidantes; en caso de ambientes más agresivos esta capa puede ser destruida, lo cual produce la localización de microceldas de concentración produciendo corrosión por picaduras o corrosión intergranular.^{1,5}

2.2.2 Protección catódica y anódica

La protección catódica es uno de los sistemas más utilizados en el control de la corrosión, utilizado principalmente en barcos, tuberías y tanques enterrados. En este método se conecta un metal que es más fácil de corroer (ánodo de sacrificio) al metal a proteger, convirtiéndolo en cátodo, donde el flujo de electrones beneficia al material a proteger, y contrarresta la corriente de corrosión. Este tipo de control se puede encontrar en dos métodos; protección catódica con ánodo de sacrificio, donde se utiliza un ánodo de sacrificio diseñado según las necesidades de la instalación a proteger, que posee características específicas y un tiempo de vida, y la protección catódica de corriente impresa, donde se utiliza un ánodo inerte conectado al metal a proteger (cátodo), y la corriente se genera mediante un potencial que es aplicado por una fuente externa.⁶

La selección del método estará dada por los requerimientos del sistema a proteger, además en el diseño de deberán considerar características como la resistividad del suelo, la corriente necesaria, y el número de ánodos.

La galvanización, un tipo de recubrimiento para la protección de la corrosión es también un tipo de protección catódica, donde el zinc es utilizado como ánodo de sacrificio y el acero es el cátodo.

La protección anódica es menos utilizada debido a su complejidad, consiste principalmente en aumentar el potencial del metal a un potencial más positivo que el del equilibrio metal/disolución, aunque se podría pensar que esto conduciría a un aumento en la velocidad de corrosión, en ciertos metales la velocidad se vuelve cero. Esto se explica por la formación de capas de óxido sobre la superficie del metal (capa pasiva), que es impermeable al medio de trabajo.

La decisión de seleccionar este tipo de protección se puede basar en el estudio de la curva de polarización del metal, si presenta una región pasiva evidente.

2.2.3 Recubrimientos

La finalidad de los recubrimientos es el aislamiento del sustrato del medio corrosivo. Los recubrimientos se pueden dividir en dos tipos: metálicos y no metálicos. Además de proteger al metal de la corrosión, los recubrimientos pueden dar una apariencia estética, obtener características como dureza, aislamiento o conducción eléctrica, entre otras.¹

Recubrimientos metálicos. Son obtenidos por métodos como la inmersión en metal fundido, por ejemplo, recubrimientos de zinc, estaño, aluminio en aceros, metalización auto catalítica, para recubrimientos de zinc, cromo, aluminio, silicio, electrodeposición y deposición química, para recubrimientos de zinc, cadmio, estaño, cobre, níquel y plata.

Estos recubrimientos además de proteger al material contra corrosión proporcionan propiedades mecánicas como dureza, conductividad, resistencia a la fricción, o para mejorar su apariencia estética.

Los recubrimientos metálicos pueden ser catódicos o anódicos, dependiendo del potencial electroquímico del recubrimiento con respecto al sustrato. Para el caso de recubrimientos catódicos, el potencial electroquímico es más positivo que el del metal (por ejemplo,

recubrimientos de cobre, níquel, cromo, plata u oro en sustratos de acero al carbono), mientras que el potencial electroquímico en recubrimientos anódicos es más negativo que el del metal a proteger, por lo tanto, el metal a proteger se vuelve un cátodo, y el recubrimiento se sacrifica.

Recubrimientos no metálicos. Se dividen en dos tipos, orgánicos e inorgánicos.

Los recubrimientos orgánicos o pinturas son de los sistemas más utilizados para el control de la corrosión de metales y aleaciones, aunque estos sistemas son complejos, su costo y la fácil aplicación los hacen la primera elección en muchos casos.

2.2.4 Inhibidores de corrosión

Este tipo de control de la corrosión es utilizado en casos cuando el medio ambiente agresivo es de volumen controlado y que no se está renovando. Cuando el medio es un ambiente electrolítico el método consiste en la disminución del contenido del despolarizador o el uso de inhibidores de corrosión. También se puede modificar la agresividad del medio disminuyendo la temperatura y la velocidad de movimiento. En el capítulo 3 de esta tesis veremos más a fondo el tema de inhibidores de corrosión.

Inhibidor, del latín *inhibire*, que quiere decir retener o contener. Al contrario de un catalizador que acelera una reacción, un inhibidor desacelera o frena una reacción. Una definición aceptada por la NACE (National Association of Corrosion Engineers) International es *“una sustancia química que, cuando es agregada en pequeñas concentraciones a un ambiente, disminuye efectivamente la velocidad de corrosión”*.⁷

2.3 Termodinámica de la corrosión

Comúnmente podemos recurrir a parámetros termodinámicos como es la fuerza electromotriz (fem) de materiales comunes enlistados en tablas de potenciales de celda fem y series galvánicas para tener una aproximación de la susceptibilidad a la corrosión de estos. Las series de fem y series galvánicas incluyen la lista de potenciales de reducción de electrodo y son clasificados según su tendencia a la corrosión cuando son unidos a otros metales, en este caso los potenciales solo muestran información de esos casos específicos y no muestran información sobre el proceso entero, en el caso de las series galvánicas muestran la reactividad de un gran número de metales y aleaciones comerciales en agua marina sin mostrar potenciales, que para la práctica pueden ser de mayor ayuda.

2.3.1 Energía libre de Gibbs (ΔG)

Para determinar la espontaneidad de una reacción de una manera directa se utiliza una función termodinámica denominada energía libre de Gibbs (G), y la fórmula de la fuerza electromotriz es comúnmente usada:

$$\Delta G = -nFE$$

Donde n es el número de moles de electrones que fluyen entre la celda de corrosión, F (constante de Faraday) es la carga de 1 mole de electrones e igual a 96.494 Coulomb, y E es la fuerza electromotriz de la celda de corrosión, la cual puede ser calculada utilizando la ecuación de Nerst⁵:

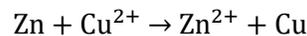
$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{actividades de productos}}{\text{actividades de reactantes}} \right)$$

Donde R es la constante de los gases ($8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$), T es la temperatura en K, E° es la fem en condiciones estándar, mientras las actividades están en concentraciones efectivas de reactantes y productos y es calculada utilizando la siguiente formula:

$$a = \gamma \cdot c$$

Donde a es la actividad c es la concentración real y γ es el coeficiente de actividad. El coeficiente de actividad de sólidos, electrones y de especies las cuales su concentración no cambia es igual a 1. Para gases, los valores de presión parcial son usadas en lugar de los coeficientes de actividad, y $\frac{RT}{nF}$ es convertido a $0.0592 \frac{L \cdot atm}{mol \cdot k}$ en condiciones estándar.

En el caso de la corrosión galvánica y teniendo como reacción la siguiente ecuación⁵:

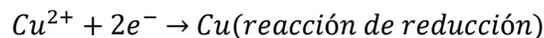


La actividad del reactante zinc solido (a_{Zn}) y del producto cobre solido (a_{Cu}) son igual a 1. Los potenciales de media celda son calculados utilizando la ecuación de Nerst:



E° de la reacción de oxidación de zinc es 0.763V y el número de electrones de intercambio es 2.

$$E_{(Zn)} = 0.763 - \frac{0.0592}{2} \log a_{Zn^{2+}}$$



E° de la reacción de reducción de cobre es 0.363V y el número de electrones de intercambio es 2.

$$E_{Cu^{2+}} = 0.363 - \frac{0.0592}{2} \log(1/a_{Cu^{2+}})$$

Entonces, el potencial de celda combinado es el siguiente:

$$E_{(Cu/Zn)} = 0.769 + 0.363 - \frac{0.0592}{2} \log(a_{Zn^{2+}}/a_{Cu^{2+}})$$

2.4 Cinética de la corrosión

La termodinámica nos puede indicar la posibilidad de una reacción, pero no da información de la velocidad de esta. Esto se obtiene por factores ajenos a la termodinámica, pero propios de la cinética.⁸

Lo que se busca de la cinética es la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, cuando el sistema se desplaza del equilibrio.

Una manera de comprender la cinética de la corrosión es imaginar un metal que no se corroe cuando es sumergido en una solución que contiene iones del mismo metal y no contiene otro reactivo que modifique la siguiente reacción,



y donde el potencial estándar es $E_{M/M^{2+}}^{\circ}$, por lo tanto, no hay transformación química neta. Sin embargo, aun cuando el sistema está en equilibrio, no es estático. Existen reacciones de oxidación por las cuales se disuelve el metal y reacciones de reducción en donde se deposita el metal en solución como metal. Estas reacciones son continuas y simultáneas, con la misma magnitud de la carga transferida, pero en sentido contrario. Se encuentra en equilibrio dinámico E° , la velocidad con que se disuelve es igual a la velocidad con que se deposita, por lo tanto, no hay transformación química neta.⁹ Figura 2

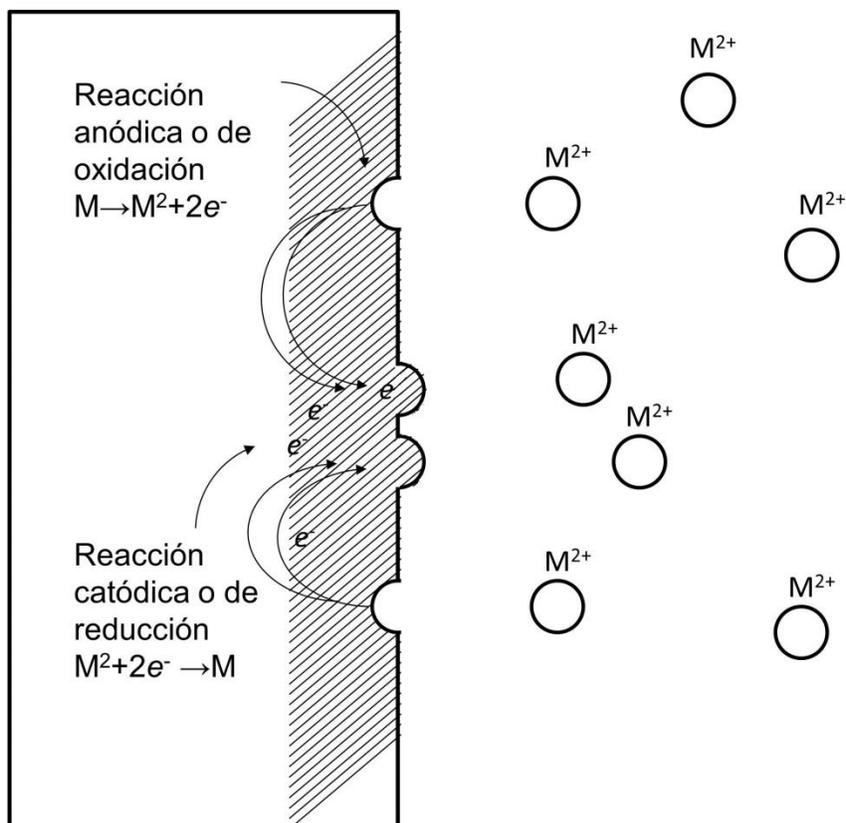


Figura 2. Sistema en equilibrio dinámico.

Al flujo de electrones generados en la reacción de oxidación, el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio i_0 , la cual es una característica de un metal en equilibrio. Esta característica refleja la facilidad de una interface metal/solución para soltar y aceptar electrones.

Como las velocidades de oxidación y reducción poseen la misma magnitud, pero de signo opuesto, no hay un flujo de electrones neto, por lo que es imposible medir la i_0 con algún instrumento. La corriente de oxidación es representada por \vec{i} y la corriente catódica por \vec{i} , en el equilibrio:

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

Cualquier cambio en la condición de equilibrio, desplazara el potencial del electrodo y las velocidades anódicas y catódicas serán modificadas, produciendo entonces un flujo de electrones. En el caso del material anterior M, que se encuentra en equilibrio con sus propios iones, es conectado a una pieza de metal o aleación (M2) sumergida en el mismo electrolito por medio de una fuente de poder. Al utilizar la fuente para establecer una diferencia de potencial entre ambos metales que haga fluir electrones entre ambos, entonces se modificaran las condiciones de equilibrio reinantes en cada una de las interfaces de cada metal. Considerando que la diferencia de potencial provoque que el metal M se disuelva (ánodo), pasando a la solución como iones M^{2+} . Habrá un flujo de electrones que ira hacia M2 (cátodo) a través de la conexión eléctrica, entonces el potencial de cada una de las fases se desviará de su valor inicial. Esto es lo que significa polarización.

Las reacciones de reducción en la interfaz M/solución seguirán existiendo, pero más pequeñas que las de oxidación. El sistema ahora se encuentra en el no equilibrio. En la pieza M, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excederá a la de reducción. Esto nos dará una indicación de la corriente neta del proceso. La velocidad neta del proceso estará dada por:

$$i_a(\text{neta}) = \bar{i} - \vec{i}$$

Tafel encontró de forma experimental que el flujo neto de corriente variaba linealmente con la desviación que tiene el potencial de equilibrio, η , según la relación:

$$\eta = a + b \log i_{(\text{neta})}$$

donde η es el sobrepotencial y se define como:

$$\eta = E_{(\text{aplicado})} - E_{(\text{equilibrio})}$$

por lo tanto, η , es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema a partir de su valor de equilibrio, $i_{(\text{neta})}$ la densidad de corriente neta anódica o catódica y a y b son constantes. A esto se le conoce como relación de Tafel, y es importante para el análisis cinético de un proceso de corrosión.⁸

En la figura 3 podemos ver la representación gráfica de la relación de η vs $\log i$ para la reacción de disolución de una pieza metálica cuando el potencial de equilibrio se desplaza hacia valores más positivos (+ η). También se representa la reacción catódica del sistema (- η). Lo cual se logra invirtiendo la polaridad de la fuente de poder.

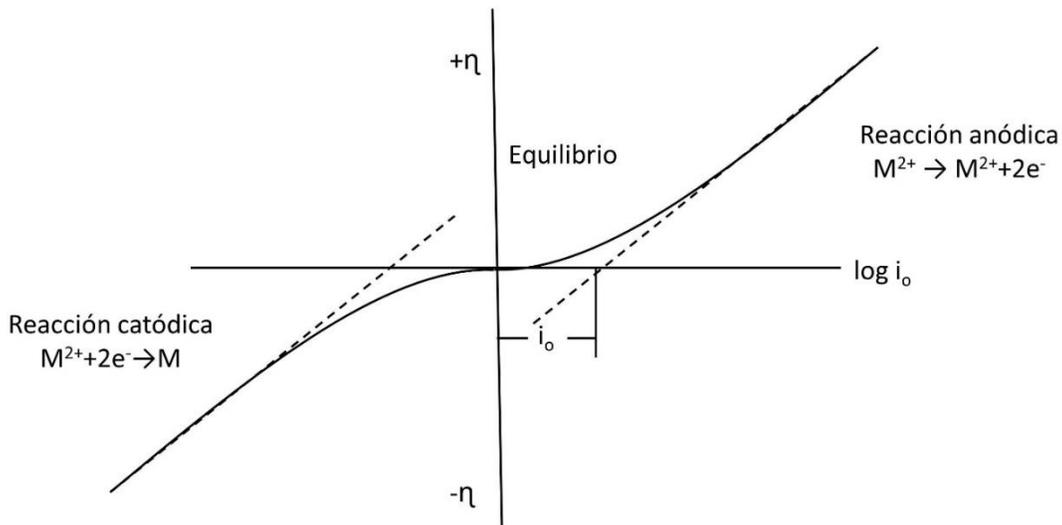


Figura 3 Representación gráfica de η vs $\log i$

Los diagramas de Evans también son representaciones gráficas de la misma relación, pero se obtiene al doblar el lado izquierdo sobre el derecho. Se puede observar en la figura 4

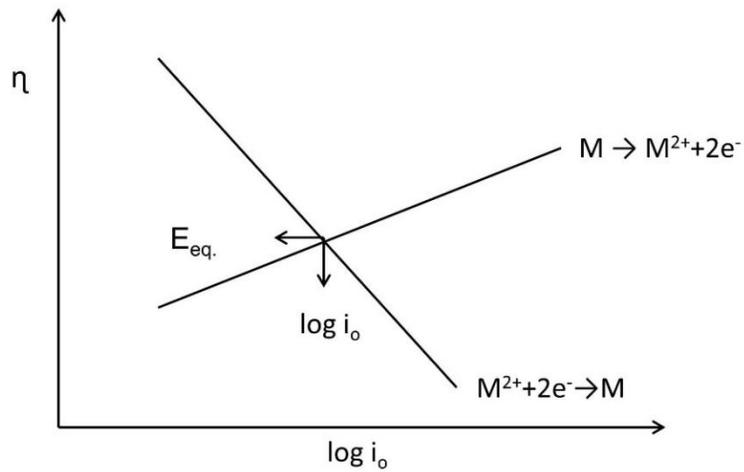


Figura 4. Diagrama de Evans

Al haber corrosión en un sistema, hay un flujo de corriente, no se encuentran en equilibrio. Ambos sistemas se desvían de sus potenciales de equilibrio, se polarizan, y alcanzan un potencial común de electrodo. Figura 5

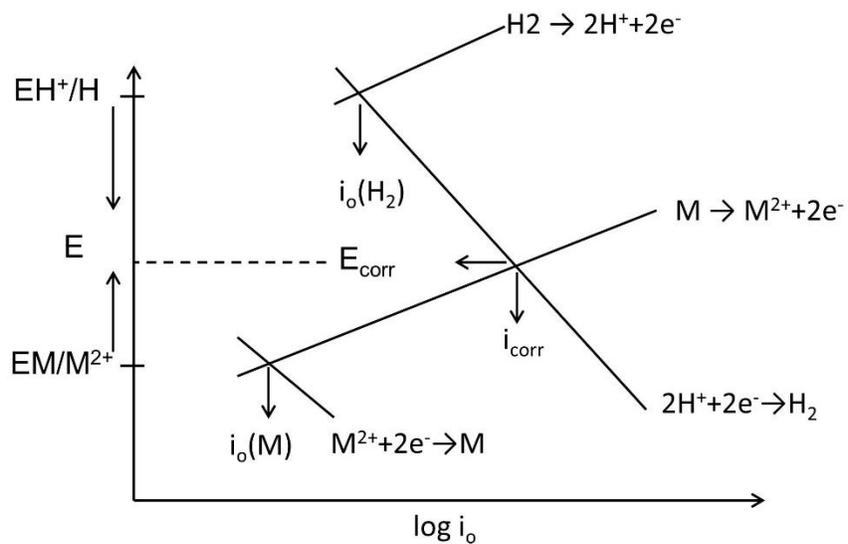


Figura 5. Diagrama de un sistema polarizado

El potencial de la superficie metálica es el potencial de corrosión (E_{corr}). Utilizando las leyes de Faraday y conociendo la i_{corr} , esa puede ser convertida en pérdida de peso y poder calcular la velocidad de corrosión.

2.5 Evaluación de la corrosión

El método para evaluación de la corrosión debe ser seleccionado según el objetivo perseguido, ya sea para selección de un material, el diseño de un sistema de protección catódica, estudiar el mecanismo de corrosión de un sistema, etc.

2.5.1 Clasificación de los ensayos de corrosión

Se pueden clasificar de manera muy general en dos categorías: a) aquellos ensayos acelerados que son realizados en laboratorio y b) ensayos de larga duración realizados en medios naturales, algunos autores agregan un tercera categoría¹, c) aquellos realizados en condiciones de operación en ambientes específicos.³

2.5.1.1 Pruebas de laboratorio

Este tipo de pruebas se caracteriza por el uso de pequeños especímenes pequeños volúmenes de solución, y las condiciones de trabajo son simuladas lo más conveniente posible. Este tipo de pruebas puede ser mejorado utilizando las soluciones o ambientes utilizados en las plantas. Además, sirven como base para la construcción de plantas industriales.¹

2.5.1.2 Ensayos de larga duración en medios naturales

Estos ensayos son realizados en condiciones naturales y se caracterizan por ser de larga duración, pueden ser años según el medio de exposición. Ejemplos de estas pruebas es la exposición de un gran número de especímenes a atmosferas en uno o más ubicaciones geográficas, pueden ser en suelos o agua de mar.¹

2.5.1.3 Ensayos en condiciones de operación en ambientes específicos

También conocidos como planta piloto, son los que dan mejores resultados y son los más deseables. Las pruebas son realizadas en una planta a pequeña escala que intenta duplicar la operación a gran escala. Las materias primas, concentraciones, temperaturas, velocidades, así como el volumen de la solución utilizado por área de material expuesto son considerados. Las plantas piloto usualmente son corridas por periodos de larga duración para mostrar buenos resultados.¹

2.5.2 Propósito de los ensayos de corrosión

Algunos de los principales propósitos de los ensayos de corrosión son los siguientes.³

1. Evaluación y selección de materiales. Los materiales son evaluados en un ambiente específico para ser utilizados en una aplicación definida.
2. Evaluación de nuevos o viejos metales o aleaciones para determinar en qué ambientes pueden ser utilizados.
3. Control de la resistencia a la corrosión de un material o la corrosividad de un ambiente.
4. Estudio del mecanismo de corrosión, otros estudios, o con fines de desarrollo.

CAPÍTULO 3

INHIBIDORES DE CORROSIÓN

CAPITULO 3 Inhibidores de corrosión

Inhibidor, del latín *inhibire*, que quiere decir retener o contener.⁷ Al contrario de un catalizador que acelera una reacción, un inhibidor desacelera o frena una reacción. Una definición aceptada por la NACE International es: *“una sustancia química que, cuando es agregada en pequeñas concentraciones a un ambiente, disminuye efectivamente la velocidad de corrosión”*.⁷

Los inhibidores de corrosión son muy utilizados la protección de sistemas de enfriamiento o calentamiento, en procesos de decapado de materiales, la industria de fertilizantes, la industria automotriz, también son agregados a las sales descongelantes y anticongelantes que son utilizadas en autopistas. Los inhibidores actúan disminuyendo la velocidad de una o varias reacciones, además es utilizado en pequeñas cantidades del orden de ppm (mg/L). Su costo está dado por su estabilidad química y su eficiencia como agente anticorrosión.

En la actualidad, se investiga la implementación de tecnologías “verdes” en este tipo de control, que al ser desechados no perjudiquen el medio ambiente, por ejemplo, el uso de extractos de hierbas en los procesos de decapado y en sistemas de transporte de agua.¹⁰ En Baja California se encuentra la planta “La Gobernadora”, que ha sido estudiada como inhibidor de corrosión en procesos de decapado de acero al carbono.¹¹

Los inhibidores de corrosión son clasificados de diversas maneras: por el tipo de químico en inorgánicos u orgánicos; según el modo de acción electroquímica en anódicos, catódicos o mixtos, según la naturaleza química del ambiente en inhibidores neutros, inhibidores alcalinos e inhibidores de corrosión en fase vapor; en el caso de inhibidores utilizados en concretos existe los inhibidores mezclados (son agregados y mezclados en concreto fresco) y los inhibidores de migración (aplicados en la superficie del concreto endurecido).^{12,13}

3.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión

Según su modo de acción electroquímica los inhibidores se pueden clasificar en tres tipos: anódicos, catódicos o mixtos.

Los inhibidores anódicos son principalmente aquellos donde existe un agente oxidante, por ejemplo, sustancias con la habilidad de aceptar electrones en reacciones químicas redox. Un ejemplo de estos inhibidores es al utilizarse en acero, el inhibidor oxida el ion ferroso en ion férrico, permitiendo la formación de una capa pasiva densa sobre la superficie del acero, y así suprimiendo la parte anódica de la reacción de corrosión.⁷ El comportamiento electroquímico se puede observar en la Figura 6, la presencia de un inhibidor anódico provoca un desplazamiento en el potencial de corrosión (de E_{corr} a E'_{corr}) y en la corriente de corrosión (de i_{corr} a i'_{corr}), por lo tanto, la velocidad de corrosión es reducida y el potencial de corrosión se mueve a la zona más positiva.¹³

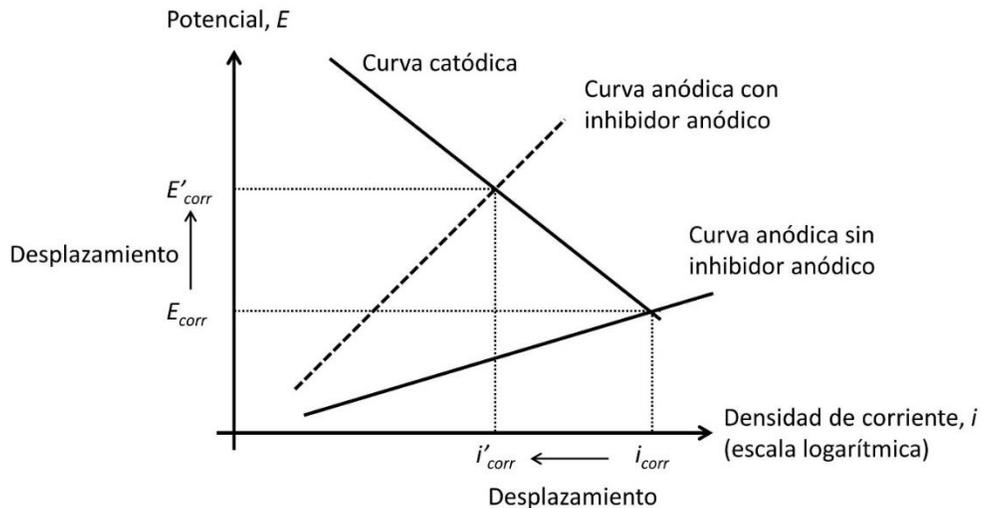


Figura 6. Diagrama corriente-potencial mostrando el efecto de un inhibidor anódico sobre el proceso de corrosión.

E_{corr} = potencial de corrosión, mV vs electrodo de referencia.

i_{corr} = densidad de corriente, A/cm²

Los inhibidores catódicos por otra parte disminuyen la reacción de reducción del proceso redox, por ejemplo, en el caso del acero expuesto a un medio acuoso, estos inhibidores actúan al precipitar una sal poco insoluble sobre la superficie del acero, esta barrera reduce el transporte del oxígeno a las zonas catódicas.

Esto se puede explicar observando el comportamiento electroquímico en la Figura 7, la presencia de un inhibidor catódico provoca un desplazamiento del potencial de corrosión y de la corriente de corrosión que va de E_{corr} a E'_{corr} y de i_{corr} a i'_{corr} respectivamente. La velocidad de corrosión es reducida y el potencial de corrosión es desplazado hacia valores más negativos.¹³

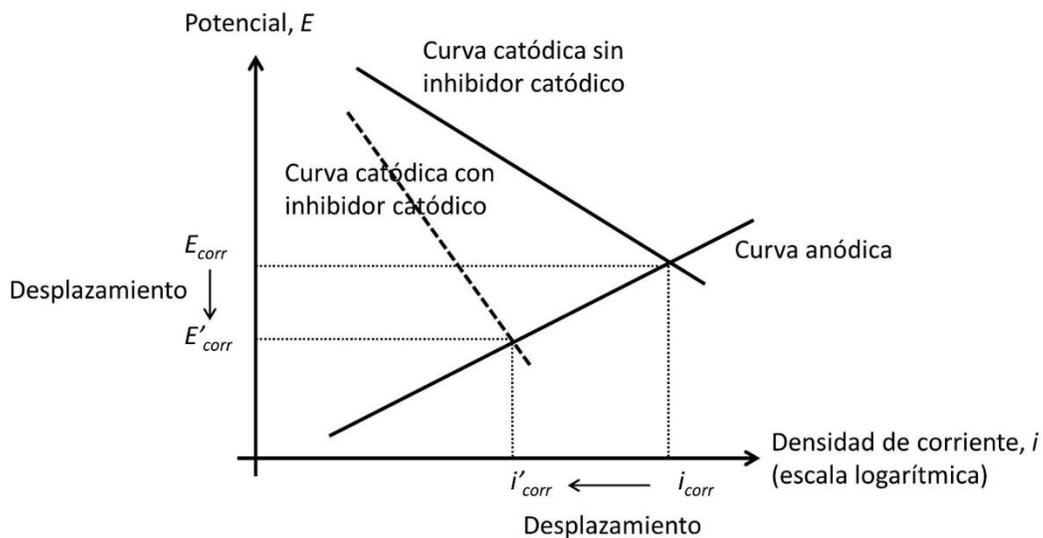


Figura 7. Diagrama corriente-potencial mostrando el efecto de un inhibidor catódico sobre el proceso de corrosión.

E_{corr} = potencial de corrosión, mV vs electrodo de referencia.

i_{corr} = densidad de corriente, A/cm²

Los inhibidores mixtos son entonces aquellos que reducen la reacción anódica y catódica, por lo general estos inhibidores actúan por adsorción sobre la superficie metálica, formando una delgada capa protectora¹⁴, al igual que en los otros tipos de inhibidores, la velocidad de corrosión disminuye, pero el cambio en el potencial de corrosión es mínimo, y puede ser hacia el lado anódico o catódico, dependiendo de que reacción es más afectada, el efecto total es casi despreciable. Figura 8.

Las sustancias orgánicas con grupos polares que contienen nitrógeno, sulfuro o hidroxilo han sido encontradas como buenos inhibidores de corrosión mixtos, aminas y alcalonaminas son usadas comúnmente.¹⁵

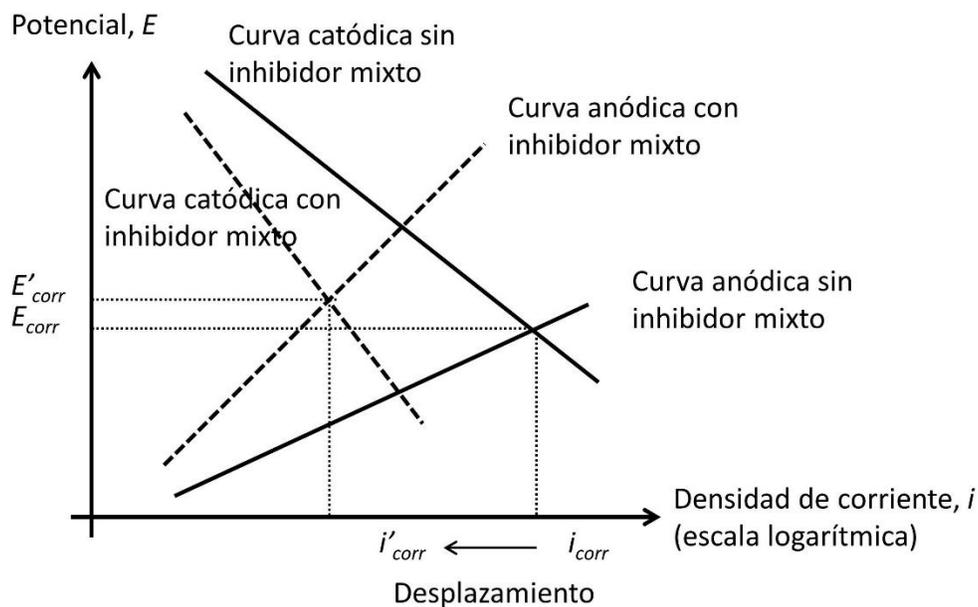


Figura 8. Diagrama corriente-potencial mostrando el efecto de un inhibidor mixto sobre el proceso de corrosión.

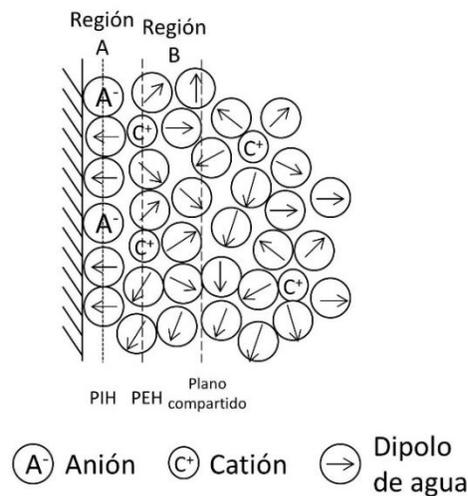
E_{corr} = potencial de corrosión, mV vs electrodo de referencia.

i_{corr} = densidad de corriente, A/cm²

3.2 Adsorción en la inhibición de la corrosión

Una de las maneras de acción de los inhibidores de corrosión es por medio de la adsorción de una molécula sobre una superficie metálica, originada en la interfaz electrolito-metal. Al existir una distribución de cargas eléctricas no uniformes el potencial entre el electrodo y la solución es desplazado.¹⁶

La superficie metal-electrolito es caracterizada por una doble capa eléctrica, algunas veces triple capa. Esta capa puede ser observada en la Figura 9. La primera capa se forma en la superficie metálica por un exceso o deficiencia de electrones. La segunda capa (Región A) se forma en el lado de la solución de la interfaz especialmente por iones adsorbidos. El centro de las cargas forma el plano interno de Helmholtz de la doble capa. Esos aniones pierden las moléculas coordinadas de agua, desplazan las moléculas de agua adsorbidas en la superficie metálica y son adsorbidas en las zonas descubiertas de la superficie. Estos iones son los que determinan el potencial, y las cargas son balanceadas por iones hidratados de carga opuesta en el plano externo de Helmholtz en la región B.⁹



PIH = Plano interno de Helmholtz
PEH = Plano externo de Herlmholtz

Figura 9. Esquema de la doble capa eléctrica

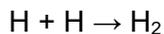
La distribución de los iones que forman la doble capa no solo está dada por su movimiento cinético o el campo eléctrico de la superficie metálica, se involucran interacciones específicas entre los iones y la interfaz. Esas interacciones dependen de la distancia, el alcance de hidrógeno, enlaces covalentes y enlaces π o interacciones que no ocurren en la región externa.⁹

3.3 Mecanismos en la inhibición de la corrosión

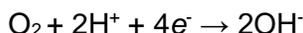
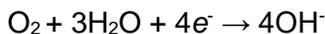
El mecanismo de inhibición de corrosión en un medio ácido difiere ampliamente del mecanismo en un medio casi neutro. En medios ácidos la inhibición de corrosión puede ser mejorada con el uso de haluros, monóxido de carbono, o compuestos orgánicos que contiene grupos funcionales de heteroátomos como nitrógeno, fósforo, arsénico, compuestos orgánicos con múltiples enlaces.

3.3.1 En medios ácidos

En soluciones ácidas, las reacciones anódica y catódica son la oxidación del metal y la evolución de Hidrogeno respectivamente:



En soluciones saturadas con aire, la reducción de oxígeno ocurre sobre un pH de 3.0



Al agregar un inhibidor de corrosión la velocidad de la reacción anódica, catódica o ambas puede ser modificada. La modificación del potencial de corrosión al agregar un inhibidor puede indicar que el proceso es inhibido. Si el cambio de potencial es hacia una zona más positiva, la reacción que está siendo inhibida es la anódica, en el caso contrario donde el potencial es desplazado hacia una zona más negativa, la reacción catódica es inhibida. Si el potencial no sufre un cambio significativo, se interpreta que el inhibidor actúa sobre ambas reacciones.⁹

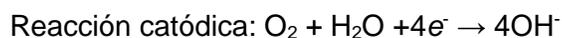
La adsorción de los inhibidores de corrosión puede ser estudiada electroquímicamente utilizando curvas de polarización del material corroído. Si existe un desplazamiento de la curva de polarización sin cambios en las pendientes de Tafel, esto puede indicar que el inhibidor adsorbido está bloqueando sitios activos e inhibiendo la reacción sin afectar el mecanismo del proceso de corrosión. Si las pendientes de Tafel se ven modificadas, el proceso de corrosión si es modificado. Es importante recordar que para obtener las pendientes de Tafel, las condiciones del sistema son llevados más allá de sus condiciones normales, por lo tanto, los diagramas obtenidos no muestran la información suficiente para poder determinar el mecanismo de corrosión.

La adición de inhibidores en medios ácidos puede afectar el mecanismo de corrosión de la siguiente manera:

- Es adsorbido sobre la superficie metálica formando una barrera, retardando la reacción de corrosión.
- Previene la participación de átomos del metal en la reacción anódica y catódica sin afectar el mecanismo básico de la reacción de corrosión.
- Las reacciones de corrosión involucran las especies intermedias adsorbidas con los átomos de la superficie metálica, como son los átomos de hidrogeno adsorbidos en el proceso de evolución de hidrógeno y las especies de FeOH adsorbido en la disolución anódica del hierro metálico.

3.3.2 En medios neutros

La corrosión de metales en medios neutros involucra los óxidos, hidróxidos y la reducción de oxígeno disuelto, como se muestra a continuación:



En estos casos, el metal puede ser cubierto por una película de óxidos, hidróxidos u otras sales insolubles, aquí los inhibidores pueden mejorar la estabilidad de la capa protectora. Los inhibidores también pueden formar películas de sales insolubles por la precipitación o reacción de especies presentes en el medio, esas sales insolubles previenen la difusión de oxígeno disuelto hacia la superficie del metal y actúan como inhibidores catódicos.⁹

3.4 Métodos para la evaluación de inhibidores

3.4.1 Pérdida de masa

Este método consiste en la exposición de pequeñas muestras in el medio de interés durante un tiempo determinado y después ser retiradas, seguidas de limpieza y la medida de su peso. El estándar ASTM G-4 puede ser utilizado para este tipo de prueba.¹⁷

Las muestras pueden ser diseñadas según los objetivos de la prueba, la duración de la prueba debe ser lo suficientemente larga para que la corrosión sea aparente. Según el estándar ASTM G-31 para el caso de corrosión general, la duración de la prueba puede ser obtenida de la siguiente manera¹⁸:

$$\text{duracion de la prueba} = \frac{\sim 50}{\text{velocidad de corrosion} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right)}$$

Este tipo de prueba tiene algunas limitaciones¹⁹:

- La masa pérdida calculada de las muestras es el promedio con respecto al tiempo de exposición.
- No se pueden detectar cambios rápidos en el proceso de corrosión.
- La corrosión localizada no está garantizada de iniciar antes de que las muestras sean retiradas.
- Las muestras no pueden ser reinsertadas después de evaluadas.
- Cortos periodos de tiempo proporcionan un promedio no representativo de metal perdido.
- La velocidad de corrosión calculada con este método puede no ser representativa de la velocidad de corrosión presente en la planta, debido a factores que no son replicados como múltiples flujos, turbulencias, etc.
- El procedimiento para el análisis de la masa perdida de las muestras es una labor intensiva.
- La simulación de corrosión-erosión y los efectos de la transferencia de calor requiere una buena planeación de la colocación de las muestras.
- Los datos obtenidos de las muestras pueden no ser válidas cuando la velocidad de corrosión varia marcadamente con el tiempo, debido a factores imprevistos del proceso.

Después de ser expuestos a la prueba, las muestras son removidas, limpiadas, y pesadas según el estándar seleccionado. La examinación de las muestras puede revelar el tipo de corrosión que aparece, además con el uso de microscopia, se pueden lograr detectar los efectos del daño por corrosión.

La velocidad de corrosión es estimada utilizando la siguiente relación¹⁸:

$$R(\text{corrosion rate}) = \frac{K(W_1 - W_2)}{A(t_1 - t_2)\rho}$$

Donde

R es la velocidad de corrosión

W_1 y W_2 son la masa inicial y masa final en gramos

ρ es la densidad

t_1 y t_2 son el tiempo de inicial y final respectivamente

K es una constante

3.4.2 Técnicas electroquímicas

Entre las ventajas del uso de los métodos electrolíticos se puede mencionar los cortos periodos de tiempo en las pruebas, son altamente confiables y poder analizar el proceso de corrosión, sin embargo, una de las desventajas es el uso de una fuente externa para perturbar el sistema aplicando un cambio de potencial, el cual puede generar cambios en el sistema.

3.4.2.1 Curvas de polarización potenciodinámicas

Son aquellos diagramas que representan las reacciones anódicas y catódicas de un sistema en el proceso de corrosión en un intervalo de señal de amplitud determinado, mediante este método se puede determinar cuándo un metal es susceptible a algún tipo de corrosión.

La aplicación de este método consiste en la aplicación controlada de un potencial o corriente, haciendo un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en el renglo

previamente seleccionado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo (material a evaluar) y el electrodo auxiliar (hecho de un material inerte), este método es representado gráficamente mediante el potencial con respecto al electrodo de referencia (por ejemplo el electrodo de calomel saturado) contra la densidad de corriente.²⁰

En la práctica, el potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto al electrodo de referencia, si el valor obtenido es positivo, significa que el sistema metal-electrolito actúa como cátodo en la celda electroquímica, si por el contrario el valor es negativo, el electrodo actúa como ánodo. A continuación, se muestran las curvas de polarización anódica (oxidación metálica) y catódica (reducción de oxígeno). Figura 10

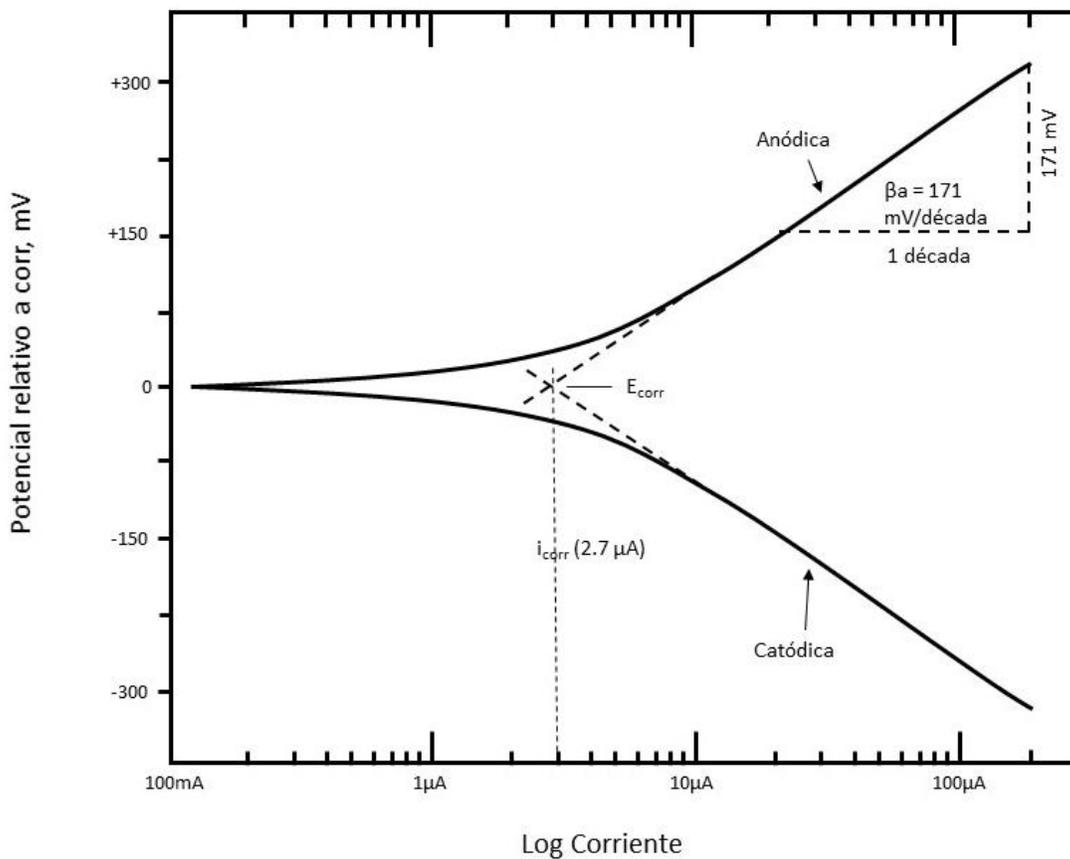


Figura 10. Curvas de polarización potenciodinámicas

Es importante recordar el concepto de polarización que se vio en la sección 2.6, que se refiere al desplazamiento del potencial de equilibrio, resultado del balance entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. La polarización de un material puede ser representado a través de los diagramas de Evans (Figura 11).

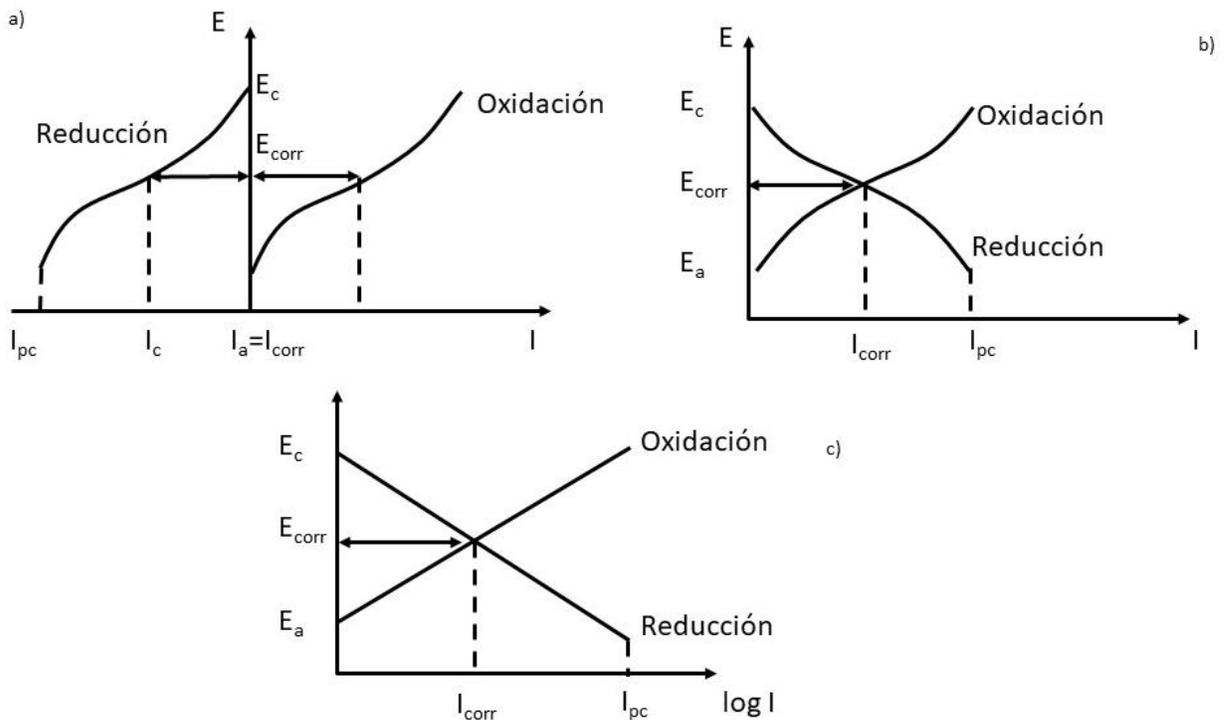


Figura 11. Diagramas de Evans

Los diagramas de Evans vistos en la sección 2.6 relacionan la densidad de corriente con el potencial aplicado, obteniendo así una curva para cada proceso, de oxidación o reducción. Ambos procesos son representados en la misma gráfica y en un mismo cuadrante para la obtención de este diagrama, si se utiliza el logaritmo de la corriente se puede obtener el diagrama de Evans-Tafel (Figura 11(C)).²¹

3.4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica o EIS

La EIS por sus siglas en inglés, es un método relativamente moderno. Se logra el desarrollo de esta técnica gracias a la aparición de equipos electrónicos rápidos con la capacidad de generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable.

El uso de la EIS en el área de recubrimientos puede dar datos cuantitativos de calidad cuando son aplicados a un metal, caracterizando dos fenómenos: el deterioro del recubrimiento por acción del medio y el incremento en la tasa de corrosión en el sustrato ya sea por el deterioro del recubrimiento o la acción del medio corrosivo.²²

Existen tres principales ventajas de esta técnica frente a las técnicas de corriente directa (DC), la primera es el uso perturbaciones de amplitud pequeñas, gracias a esto las perturbaciones al sistema electroquímico son mínimas y la posibilidad de error en la medición es mínima, los voltajes aplicados van del rango de los 5 a 10 mV pico a pico. Otra de las ventajas es la obtención de datos sobre el mecanismo al obtener datos de la capacitancia de electrodo y de la cinética de la transferencia de cargas. También tiene una mayor precisión de medición, ya que no involucra un barrido de potencial y se pueden realizar mediciones en soluciones de baja conductividad donde las técnicas de DC pueden tener errores.

La ventaja principal del EIS es la utilización de un circuito electrónico para representar una celda electroquímica, debido a que una interfaz de un electrodo sometida a una reacción electroquímica es análoga a un circuito electrónico formado por una combinación de resistores y capacitores, así estableciendo un circuito de AC para caracterizar el sistema electroquímico.²³

Para conocer mejor esta técnica, es necesario conocer teoría de circuitos de corriente alterna (AC) y su comportamiento frente a la corriente o voltaje en función de la frecuencia.

En la teoría de DC la resistencia se define con la ley de ohm:

$$E = IR$$

Donde el potencial (E) es medido en Volts, la corriente (I) en Amperes y la Resistencia (R) en Ohms, y siendo el resistor el único componente que limita el flujo de corriente en los circuitos de DC. Para la teoría de AC, para valores de frecuencia diferentes de cero, la ecuación es la siguiente:²⁴

$$E = IZ$$

Donde Z representa la impedancia del sistema, y es el equivalente a la resistencia, también es medido en Ohms(Ω), además aquí los capacitores e inductores también limitan el flujo de corriente.

Dentro de una celda electroquímica, la cinética lenta del electrodo, las reacciones químicas precedentes lentas y la difusión pueden limitar el flujo de electrones, por lo que pueden ser considerados análogos de resistores, capacitores e inductores en un circuito electrónico de AC. equivalente.

Los datos del EIS deben ser analizados ajustando el modelo de circuito equivalente, el contiene resistencias, capacitores e inductores.²⁵

| Componente | I vs. E | Impedancia |
|------------|---------------------|---------------|
| R | $E=IR$ | R |
| C | $I=C \text{ dE/dt}$ | $1/j\omega C$ |
| L | $E=L \text{ dl/dt}$ | $j\omega L$ |

Tabla 1. Componentes de circuito equivalente

En la Tabla 1 se puede observar que la impedancia no tiene una parte imaginaria, el desfaseamiento es de 0 grados, la corriente está en fase con el voltaje. La corriente y la

impedancia son independientes de la frecuencia. Por otra parte, la impedancia capacitiva no tiene parte real, su componente imaginaria depende de su capacitancia y la frecuencia, la corriente que fluye a través del capacitor siempre está desfasado del voltaje 90° hacia adelante. Debido a que la impedancia del capacitor varía inversamente con la frecuencia, a altas frecuencias el capacitor puede actuar como un corto circuito, la impedancia tiende a cero, a bajas frecuencias puede actuar como un circuito abierto, la impedancia tiende a infinito.

En el caso del inductor, la corriente que fluye a través de él se encuentra atrasado 90° del voltaje, la frecuencia es directamente proporcional a la impedancia, por lo que a mayor frecuencia la impedancia será mayor, y a menor frecuencia la impedancia será menor comportándose como un corto circuito.

Un circuito propuesto para metales recubiertos es el mostrado en la Figura 12, con porosidad y filmina no conductiva, donde R_Ω es la resistencia óhmica o sin compensación de la solución entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, R_P es la resistencia de polarización o resistencia a la transferencia de carga, C_{DL} es la capacitancia de doble capa de esta interfaz. R_C es la resistencia de poro y C_C es la capacitancia de la capa.²⁵

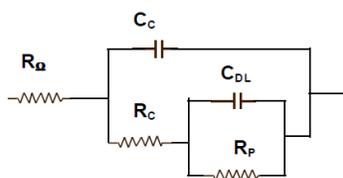


Figura 12. Circuito equivalente para metal recubierto con capa porosa y no conductiva.

Cuando los experimentos son terminados, los datos en bruto obtenidos de cada frecuencia están compuestos por los siguientes componentes:

- La componente real del voltaje (E')
- La componente imaginaria del voltaje (E'')

- La componente real de la corriente (I')
- La componente imaginaria de la corriente (I'')

De esta información podemos obtener el ángulo de desfase (θ) y la impedancia total para cada valor de frecuencia.

Existen algunos formatos para graficar estos datos, cada uno con ventajas específicas y conocer el comportamiento del sistema solo con mirar estas gráficas. Entre estas se encuentran la gráfica de Bode y la gráfica de Nyquist.

Gráfica de Bode. Esta gráfica permite calcular la impedancia absoluta del sistema, $|Z|$, que es calculada de la ecuación siguiente:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Donde Z' y Z'' son la suma vectorial de los componentes real e imaginario de las impedancias respectivamente.

También permite la obtención del ángulo de desfase, θ , obtenido de la siguiente ecuación:

$$\tan\theta = Z''/Z'$$

Una de las ventajas de esta gráfica es que la frecuencia aparece como uno de los ejes, utilizando el logaritmo de esta se puede tener un rango amplio de valores de frecuencia. También muestra los valores de $|Z|$ en un eje logarítmico, mostrando un amplio rango de impedancias. Dando ventaja cuando la impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como es el caso de la capacitancia.

La curva de $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ puede dar valores como la R_P y R_Ω , en la mayor frecuencia, la resistencia óhmica domina la impedancia y el $\log R_\Omega$ puede ser obtenida a partir de la frecuencia más alta, como se muestra en la Figura 13. La resistencia a la polarización puede ser encontrada

a bajas frecuencias, y el $\log (R_P + R_\Omega)$ puede ser obtenido en la frecuencia más baja. En frecuencias intermedias, la curva puede mostrar una línea recta con pendiente -1, extrapolando esta línea hacia el eje del $\log |Z|$ en $\omega=1$ ($\log \omega=0$), permite obtener el valor de CDL partiendo de la siguiente expresión:

$$|Z| = 1/C_{DL}$$

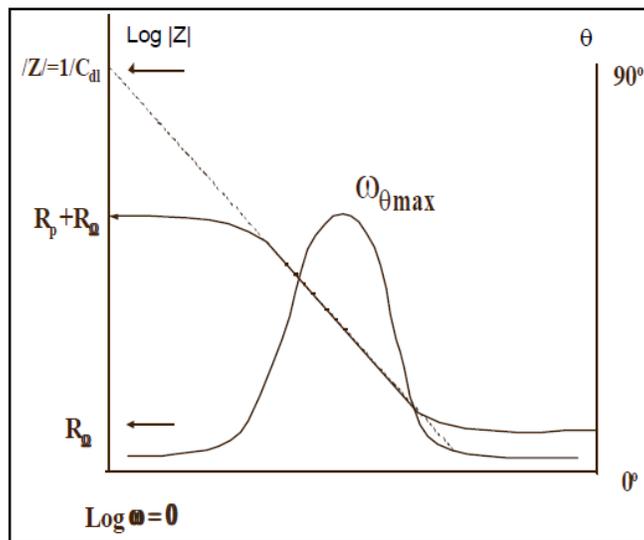


Figura 13. Gráfica de Bode para un sistema electroquímico simple.

El ángulo de fase, θ , también es mostrado por esta gráfica, en los límites altos y bajos de la frecuencia, cuando el comportamiento de la celda es solo resistivo, el ángulo de fase es 0, en valores intermedios este ángulo aumenta, debido a la parte imaginaria de los componentes.

La grafica θ vs. $\log \omega$ da un pico en $\omega_{(\theta=\max)}$, la frecuencia, en radianes, donde el desfaseamiento en máximo. La capacitancia de doble capa, CDL, puede ser calculada de la siguiente expresión:

$$\omega_{(\theta=\max)} = \sqrt{(1/C_{DL}R_P) + (1 + R_P/R_\Omega)}$$

Gráfica de Nyquist. Es uno de los formatos más populares para la evaluación de los datos obtenidos de impedancia electroquímica. Esta gráfica representa la componente imaginaria de la impedancia (Z'') contra la componente real de la impedancia (Z'), en cada frecuencia. En la Figura 14 se muestra una gráfica de Nyquist para una celda electroquímica simple.

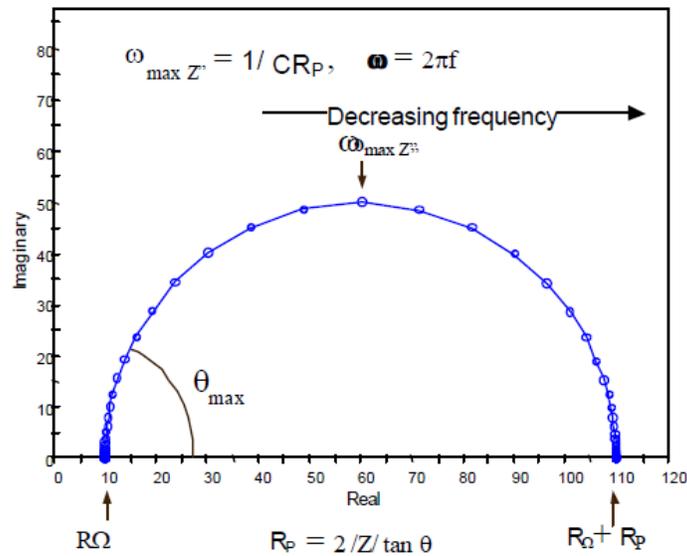


Figura 14. Gráfica de Nyquist para una celda electroquímica simple.

Se puede observar que a frecuencias altas la impedancia del sistema está dada por la resistencia óhmica, R_{Ω} . La frecuencia alcanza su límite superior de lado izquierdo del semicírculo donde toca el eje de abscisas. En el límite inferior de la frecuencia, la celda se puede aproximar como una resistencia. La frecuencia alcanza su límite inferior del lado derecho del semicírculo.

Entre las ventajas de esta gráfica se encuentra la facilidad de identificar la influencia de la resistencia óhmica y la resistencia a la polarización, sin embargo, entre sus desventajas se encuentra que los valores de la frecuencia no se encuentran mostrados, por lo tanto, la capacitancia del electrodo no puede ser calculada hasta conocer el valor de la frecuencia. En la figura 14 se puede observar el valor de $\omega_{(\theta=\max)}$, que conociendo el valor de R_P se puede calcular la capacitancia.

3.4.3 Evaluación de inhibidores de corrosión en fase vapor

La evaluación del desempeño de inhibidores de corrosión en fase vapor (VCI's) se realiza siguiendo métodos de prueba como los mencionados en la Tabla 2. Se utilizan recipientes de vidrio para crear cámaras donde se mantiene un ambiente con un alto nivel de humedad relativa.

Figura 15. Las muestras de prueba son hechas principalmente con acero, pero se pueden adaptar otros materiales, a evaluación de la superficie de las muestras de prueba se realiza de manera visual, según las necesidades del evaluador, llegando a ser necesario un microscopio óptico.^{26, 27, 28, 29}

| Método | Material de prueba | Limpieza | Cámaras de prueba | Cámara de control | Solución de prueba agua/glicerina | Periodo de saturación, horas | Tiempo de calentamiento, horas | Tiempo de condensación, horas | Ciclos | Evaluación |
|--------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|-------------------|---|---|---|---|--------|------------------|
| FED-STD-101 Test Method 4031 | Acero al carbono QQ-S-698 condición 5 | Descrito | 3 | 1 | Solución de glicerina al 26% | 20 h (22 ± 3 C) | | 3 (T ambiente) | 1 | Visual |
| NACE TM0208-2013 | Acero al carbono UNS G10100 (o UNS G10180) o cobre ASTM B15210 | FED-STD-101 Test Method 4031 | 3 | 1 | Solución de glicerina al 26% | 20 h (a 22 ± 3 C) | 5 to 20 s en agua caliente a 50 ± 2 C | 3 (a temperatura ambiente), después se agrega agua fría a 0-2 C, se almacena por 3 horas. | 1 | Visual |
| German Test Method TL 8135-002 | Acero al carbono DIN EN 10025 | Acero al carbono DIN EN 10025 | 3 | 1 | Solución de glicerina al 26%, DIN 50008-1 | 20 ± 0.5 h (a 23 ± 2 C) sin solución de prueba. La solución de prueba se agrega al final y es | Las cámaras son colocadas por 2 h 10 m en una cámara caliente a 40 ± 1 C. | No aplica | 1 | NACE TM0208-2013 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|--|--|---|---|---|---|------------------------|----------------------------------|---|---|
| | | | | | | almacenado por 2 h 10 m antes de su evaluación. | | | | |
| BSI* IEC 68-2-30:1980 | | | - | - | - | - | 40 o 55 C por 12 horas | 25 ± 3 C por 12 horas a 95 % RH. | 2, 6, 12, 21, 56 por 40 C. 1, 2, 6 por 55 C | - |

BSI: British Standards Institute, DIN: Deutsches Institut für Normung/German Institute for Standardization, --- Indica no disponible

Tabla 2. Lista de métodos de prueba para VCI.

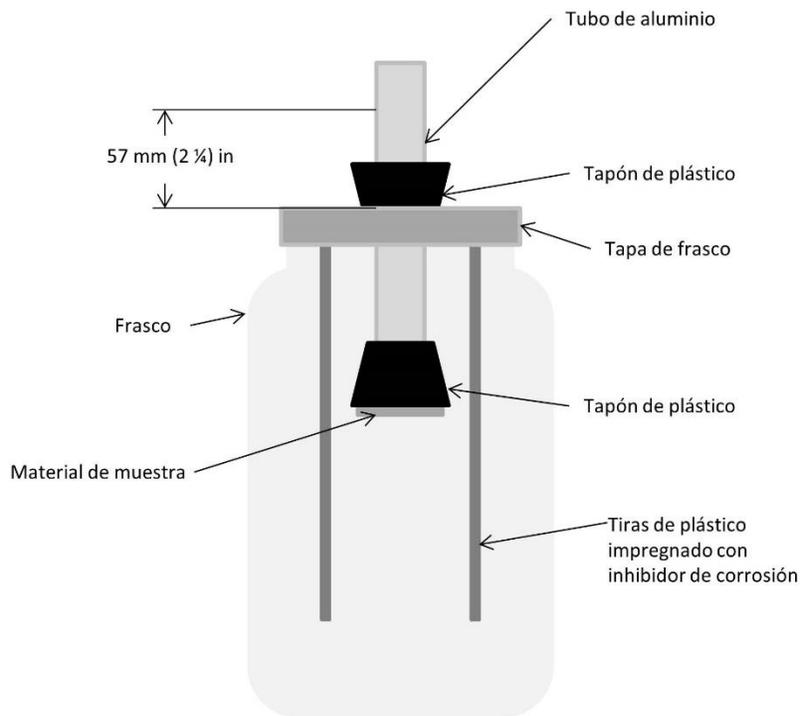


Figura 15. Cámara para pruebas de VIA.

Este tipo de métodos pueden ser utilizados cuando el inhibidor se encuentra en forma de polvo, envuelto en bolsas transpirables, o impregnados en películas para envolver o para formar bolsas. Se utiliza un juego de 3 cámaras para evaluar el inhibidor, y un juego más es utilizado como blanco. Figura 16.



Figura 16. Juego de cámaras para pruebas de habilidad de inhibición de VCI.

3.5 Uso de inhibidores de corrosión en la industria

3.5.1 Decapado de metales

El decapado de metales es una práctica común en la industria, es utilizado para remover óxidos, incrustaciones de la superficie del metal, los principales ácidos utilizados son el HCl y H₂SO₄, sin embargo, el uso inadecuado de estos puede llevar no solo a la remoción de los óxidos, también a la pérdida de masa del metal. Por esto, se busca crear condiciones en las cuales los ácidos no disuelvan metal después de limpiar la superficie utilizando inhibidores de corrosión.³⁰

3.5.2 Protección de líneas de agua y equipo de transferencia de calor

En los sistemas de enfriamiento de los equipos de transferencia de calor se observa una corrosión muy intensa, debido principalmente a las propiedades agresivas del agua. Esta agresividad depende de la dureza del agua, cuando tiene altos niveles de carbonatos suele no ser agresiva, pero facilita la deposición de incrustaciones. El agua blanda no aumenta el depósito de incrustaciones y es usada para alimentar los generadores de vapor en la generación de energía, en sistemas de enfriamiento de equipo de transferencia de calor, en la industria alimenticia, pero el agua blanda es altamente corrosiva.³¹

La corrosividad del agua es determinada por su contenido de cloruros y sulfatos, así como su dureza. El efecto corrosivo del agua en metales puede ser reducido o eliminado por varias vías:

1. Por deposición de capas protectoras sobre la superficie metálica con la ayuda de inhibidores contenidos en el agua natural.
2. Por remoción de los agentes corrosivos del agua.
3. Por tratamiento del agua con inhibidores

En los casos donde la cantidad de agua necesitada no es grande, es recomendado el uso de inhibidores de corrosión.

La adición de inhibidores al agua no necesariamente requiere un sistema complejo de dosificación y monitoreo, volviéndolo más económico. Es importante distinguir entre sistemas de agua para beber y sistemas de agua industrial, para los sistemas de agua para beber las opciones de inhibidores son pocas, pues se deben considerar los estándares sanitarios, en comparación con la amplia variedad de inhibidores que pueden ser utilizados en agua industrial.

Tres casos pueden ser distinguidos en el empleo de inhibidores:

1. Tratamiento para reducir la acción corrosiva del agua en conductores y equipo.
2. Tratamiento para reducir la formación de incrustaciones, óxidos u otros depósitos.
3. Tratamiento no solo para reducir las propiedades agresivas del agua, si no para asegurar que las grandes cantidades de carbonatos no son depositados sobre las tuberías de agua y que las incrustaciones no se formen en los equipos de transferencia de calor.

3.5.3 Uso de inhibidores contra la corrosión atmosférica

Muchos productos metálicos son almacenados, transportados u operan bajo condiciones atmosféricas. Existen diferentes métodos para la protección de ellos, como el uso de aceites y grasas, desecantes, el uso de atmosferas inertes y el uso de inhibidores de corrosión.

Se pueden identificar dos tipos, aquellos que son aplicados sobre la superficie del objeto antes de su operación, almacenamiento, transporte, y los inhibidores de corrosión en fase vapor o VCI's (Volatil corrosion inhibitor).

Los VCI's contienen compuestos químicos orgánicos e inorgánicos capaces de evaporarse y condensarse en la presencia de humedad para formar capas sobre la superficie metálica. En la figura 17 podemos ver la manera en que actúan estos inhibidores:

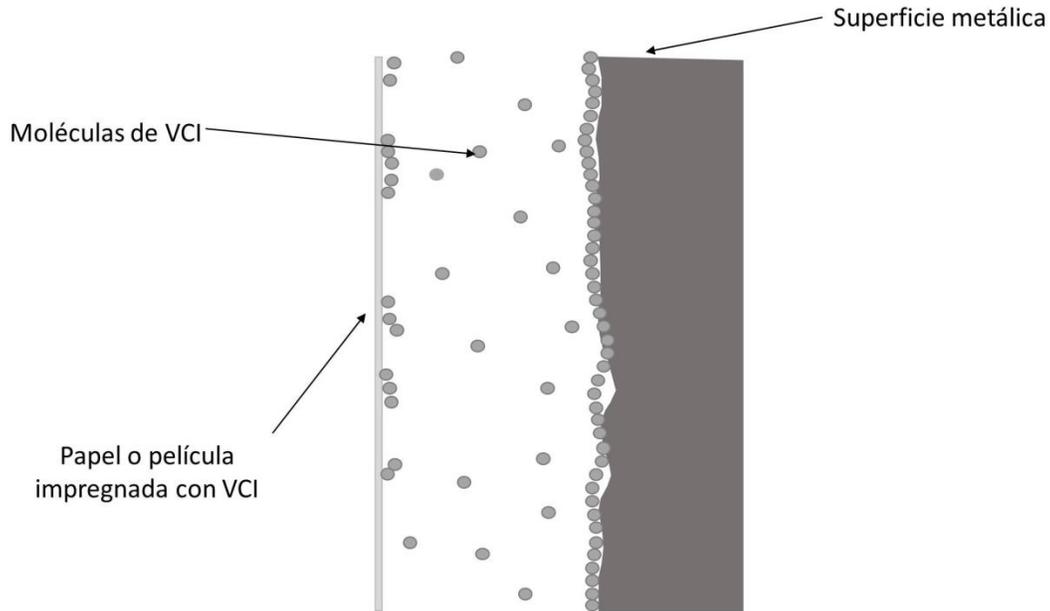


Figura 17. Mecanismo de los inhibidores de corrosión en fase vapor

Algunas veces estos inhibidores pueden ser impregnados en bolsas de plástico, las películas para embalaje, papel kraft, y actualmente se realizan esfuerzos para producir materiales biodegradables y que sean compatibles con estos inhibidores de corrosión³², agregados en balsas transpirables o simplemente utilizados en forma de polvo o pellets. Entre los factores a considerar en la selección de un compuesto químico para ser utilizado como VCI se encuentra su capacidad de evaporación.³³

3.6 Inhibidores de corrosión verdes

Actualmente existe un incremento en la preocupación por la toxicidad, biodegradabilidad y bioacumulación de inhibidores de corrosión que son descargados al ambiente. Un ejemplo son los químicos usados como inhibidores de corrosión en la industria del petróleo, los cuales son descargados hacia el ambiente marino provenientes de las plataformas de producción. Los inhibidores de corrosión son descargados hacia el océano y se convierten en material peligroso

para la vida marina.⁹ Estos problemas son los que han ocasionado la necesidad de crear regulaciones o guías sobre el uso y descarga de inhibidores de corrosión, y que en la actualidad se han implementado en sociedades industrializadas, con la consecuente inversión de dinero y esfuerzo.³⁴ Se ha promovido la búsqueda de inhibidores de corrosión amigables con el ambiente como alternativa sobre los inhibidores inorgánicos y orgánicos que pueden ser tóxicos y peligrosos para los humanos y el ambiente.³⁵

La química verde se puede definir como la práctica de la química y manufactura en una manera sustentable, segura, libre de contaminantes y que además consume la mínima cantidad de materiales y energía, produciendo el mínimo o nada de residuos.³⁴ Los inhibidores de corrosión amigables con el ambiente o también llamados “inhibidores de corrosión verdes” logran ser no tóxicos, benignos, baratos, renovables y fácilmente disponibles, estos inhibidores han sido encontrados en diferentes partes de extractos de plantas.³⁶

Los extractos de plantas son fuentes ricas de un amplio rango de compuestos químicos sintetizados naturalmente (aminoácidos, ácidos orgánicos, glucosinolatos, alcaloides, polifenoles, taninos) y es conocido que tienen acción inhibidora al afectar la velocidad de corrosión mediante la adsorción de especies efectivas sobre la superficie metálica.³⁷

Se ha realizado una tabla sobre las investigaciones enfocadas en el uso de productos naturales que han sido usados como inhibidores de corrosión verdes en varios medios agresivos para la protección de la corrosión de diferentes aleaciones y metales.³⁷ Tabla 3

| Fuente de productos naturales | Metal/aleación estudiada | Medio estudiado | Eficiencia (%) |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Harina y levadura | Acero | Medio ácido | 65-82 |

| | | | |
|--|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| frutas-cascara de granada | Aluminio | Medio acido | 83 |
| <i>Extracto de Hibiscus sabdariffa extract</i> | Al y Zn | HCl | 85 |
| hojas de tabaco | Acero de bajo carbono y aluminio | Medios neutros y luego ácidos | 87.5 (Acero), 77.5 (Al) |
| Semillas de ricina | | | 71.0 (Acero), 45.9 (Al) |
| Pimienta negra | | | 87.5 (Acero), 65.8 (Al) |
| Frijol de soja | | | 65.5 (Acero), 27.1 (Al) |
| Goma (acacia) | | | NA (Acero), 21.8 (Al) |
| Catecu | | | 50.0 (Acero), 6.3 (Al) |
| Opio (0.1%) | | | NA (Acero), 42.7 (Al) |
| Extracto de Opuntia | | | Acero, aluminio, Zinc y Cobre |
| <i>Hojas de Aloe eru</i> | 80 (steel), 64 (Al), 43 (Zn), 43 (Cu) | | |
| Cascaras de naranja | 80 (steel), 59 (Al), 59 (Zn), NA (Cu) | | |
| Cascaras de Mango | 82 (steel), 82 (Al), 80 (Zn), 30 (Cu) | | |
| Cascara de grabada | 65 (steel), 81 (Al), 71 (Zn), 73 (Cu) | | |
| <i>Papaia</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 94 |
| <i>Poinciana pulcherrima</i> | carbono | | 96 |

| | | | |
|--|-----------------------|-------------|-------|
| <i>Cassia occidentalis</i> | | | 94 |
| Semillas de <i>Datura stramonium</i> | | | 93 |
| <i>Calotropis procera</i> | | | 98 |
| <i>Azadirachta indica</i> | | | 84 |
| Savia de <i>Auforpio turkiale</i> | | | 69 |
| <i>Swertia angustifolia</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 75-96 |
| <i>A. indica</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 88-96 |
| <i>A. indica</i> | Acero de bajo carbono | NaCl | 86.1 |
| <i>Punica granatum</i> | | | 79.2 |
| <i>Momordica charantia</i> | | | 82.4 |
| <i>Pongamia glabra,</i> <i>Annona squamosa</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 89-95 |
| <i>Acacia arabica</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 93-97 |
| Miel natural | Acero al carbono | NaCl | 82-91 |
| <i>Rosmarinus officinalis</i> | Aleaciones de Al-Mg | NaCl | 75 |
| Tanino mimosa | Acero al carbono | Medio ácido | 66-87 |
| Vanilina | Acero al carbono | Medio ácido | 93-98 |
| Dodecanohydrazide, cis-9- octadecanohydrazide and 10- | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 85 |

| | | | |
|--|--------------------------|-------------------|-----------|
| undecanohydrazide derivados de ácidos grasos | | | |
| Hierbas (tomillo, cilantro, hibisco, anis, comino negro y berro) | Acero | Medio ácido | 37-92 |
| Reduccion de sacaridos fructosa y manosa | Aluminio y Zinc | Medio alcalino | 92 |
| Extracto de Opuntia | Aluminio | Medio ácido | 76-96 |
| <i>Vernonia amygdalina</i> | Aleaciones de Al | Medio ácido | 49.5-72.5 |
| <i>Allium cepa, Allium sativum, M. charantia</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 86-94 |
| Goma de guar | Acero al carbono | Medio ácido | 75-93.88 |
| <i>Zanthoxylum alatum</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 76-95 |
| <i>Nypa fructicans</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 75.11 |
| Cafeina–Mn ²⁺ | Acero al carbono | iones cloruro | 50 |
| Eugenol de clavos de olor | Acero | Medio ácido | 80 |
| <i>acetyleugeno</i> | | | 91 |
| Hojas de <i>Ricinus communis</i> | Acero de bajo carbono | NaCl | 43-84 |
| Berberina extraida de <i>Coptis chinensis</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 79.7 |
| Halfabar | Acero | Medio ácido | 90.5 |

| | | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|-----------|
| Manzanilla | | | 92.97 |
| Comino negro | | | 88.43 |
| <i>Kidney bean</i> | | | 88.43 |
| <i>Sansevieria trifasciata</i> | Aluminio | Medio ácido | 94.3(HCl) |
| | | y alcalino + halogenuros | 95.3(KOH) |
| Goma de exudado de <i>Dacryodes edulis</i> | Aluminio | Medio ácido | 42 |
| Goma arabica | | | 80 |
| Goma de exudado de <i>Raphia hookeri</i> | Aluminio | Medio ácido + halogenuro | 56.3 |
| Goma de exudado de <i>Pachylobus edulis</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 56 |
| <i>Bambusa arundinacea</i> | Varilla corrugada | Cloruro y nitrito | 85 |
| Partes del arbol de cola (hojas, nueces y corteza) y tabaco | Varilla corrugada | NaCl | 70-91 |
| <i>Artemisia pallens</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 93-98 |
| <i>V. amygdalina</i> | Varilla corrugada | NaCl | 90.8 |
| <i>Chamaerops humilis</i> L. | Varilla corrugada | Medio alcalino | 42.2 |
| Tanino de manglar | Cobre | Medio ácido | 82.4 |
| Quitosano | | | 93 |
| <i>Myrtus communis</i> | | | >85 |
| <i>Tagetes erecta</i> | | | 98.07 |

| | | | |
|------------------------------------|-----------------------|-------------|-------|
| <i>Morinda lucida</i> | Varilla corrugada | NaCl | 92.8 |
| <i>Opuntia ficus indica</i> | Acero al carbono | Medio ácido | 70-91 |
| Extracto de <i>Alhagi maurorum</i> | Cobre | Medio ácido | 33-83 |
| Extracto de regaliz egipcio | Cobre | Medio ácido | 89.55 |
| <i>Tridax procumbens</i> | Acero inoxidable | Ambiente | 82.03 |
| <i>Chromolaena odorata</i> | | petrolero | 95.6 |
| <i>Chamaerops humilis L.</i> | Acero de bajo carbono | Medio ácido | 93 |

Tabla 3. Investigaciones sobre compuestos naturales como inhibidores de corrosión.

3.7 Árbol de Neem y extracto de hoja de Neem

El árbol de Neem, con nombre científico *Azadirachta indica*, también conocido como nim, es originario de la India y Birmania, llega a tener una altura desde 15 a 20 m de altura, solamente pierde sus hojas en condiciones muy extremas, florece de abril a mayo y fructifica desde mayo hasta agosto. En su lugar de origen es encontrada en el bosque tropical caducifolio y bosque tropical subcaducifolio, es también encontrado en zonas áridas. En México es una especie cultivada y se ha introducido en Baja California Sur y Oaxaca. Esta especie puede ser cultivada a una altitud mínima de 50 msnm y una máxima de 1500 msnm, en México se ha adaptado a 660 msnm. El árbol de Neem no es muy exigente con el tipo de suelo, su sistema radical es capaz de extraer nutrientes y humedad en suelos muy lavados, es tolerante a la salinidad. Puede soportar déficit hídrico de hasta 8 meses y en etapas juveniles es susceptible a heladas.³⁹ En la tabla 4 podemos encontrar un resumen de sus aspectos etnobotánicos.³⁹

| Aspecto | Detalles |
|-----------------------------|--|
| Nombre científico | Azadirachta indica A. Juss |
| Nombre común | Neem, Margosa, Nim |
| Clase | Magnoliopsida |
| Familia | Meliaceae |
| Origen | Sur y sureste de Asia |
| Distribución | Zonas tropicales y subtropicales de África, América y Australia |
| Características del hábitat | Sabana, destacándose el componente herbáceo y algunos pocos arboles predominante de A. indica |
| Usos | Medicinales, abono verde, forraje, forestal, insecticida botánico y para el manejo de plagas y control de parásitos de ganado. |

Tabla 4. Aspectos etnobotánicos de Azadirachta indica

Tiene diversos usos, su madera puede ser usada para la construcción y leña, el neem contiene azadirachtina, es un químico repelente de plagas, las plantas la absorben para volverse inapetecibles para ciertos insectos, puede ser utilizado en cultivos, y logra alterar el metabolismo de insectos. Es utilizado también para el mejoramiento de suelos. A nivel comercial el aceite es el más importante y suele ser utilizado para la fabricación de jabones, ceras, ungüentos, cosméticos y lubricantes. La corteza contiene de 12 a 14 % de taninos y es usada para la fabricación de dentífricos.³⁸ En el campo de la medicina, es empleado para prevenir o corregir algunas enfermedades y dolencias, como son el acné, hemorroides, hepatitis, entre muchas más.⁴⁰

Algunos de los compuestos de la hoja de neem son la azadiractina, nimbin, nimbandiol, nimbolide, nimonol, nimbolin, salannin, margolone, melianol, y algunos flavonoides. Muchos de

esos compuestos tienen pesos moleculares altos y un número significativo de átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno. Esos compuestos pueden ser adsorbidos en la superficie del metal vía el par de electrones libres que se encuentran en los átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno.⁴¹ Funcionando, así como inhibidor de corrosión, extractos de hoja de neem, semilla de neem y sus raíces⁴² han sido estudiados como inhibidores de corrosión en diferentes aplicaciones como el decapado de metales⁴³, buscando obtener inhibidores de corrosión que sean amigables con el ambiente y la vida.

Los resultados de eficiencia de inhibición de los diferentes extractos evaluados por diferentes autores han demostrado que funcionan como inhibidores de corrosión, principalmente en medios ácidos que han sido los más estudiados,^{42, 44, 45} además materiales como aluminio, zinc y latón también pueden ser protegidos por estos extractos.^{46, 47, 48}

CAPÍTULO 4

DESCONGELANTES Y ANTICONGELANTES VIALES

CAPÍTULO 4. Descongelantes y anticongelantes viales

4.1 Sales anticongelantes en carreteras y sus beneficios

La lucha contra la nieve y hielo en caminos es larga, en los años 30's comienza el uso de sales en los caminos para descongelarlos y para el año 2005 se utilizan 20,000 toneladas de sal en la parte norte de Estados Unidos.⁴⁹ Los beneficios para la seguridad humana son amplios.⁵⁰

- Accidentes (Choques), 88%
- Lesiones, 85%
- Costos por accidentes, 85%

La figura 18 muestra los resultados de dos estudios realizados en 2 países, Estados Unidos y Alemania, donde se muestra la reducción de accidentes posterior a la aplicación de las sales anticongelantes en carreteras.

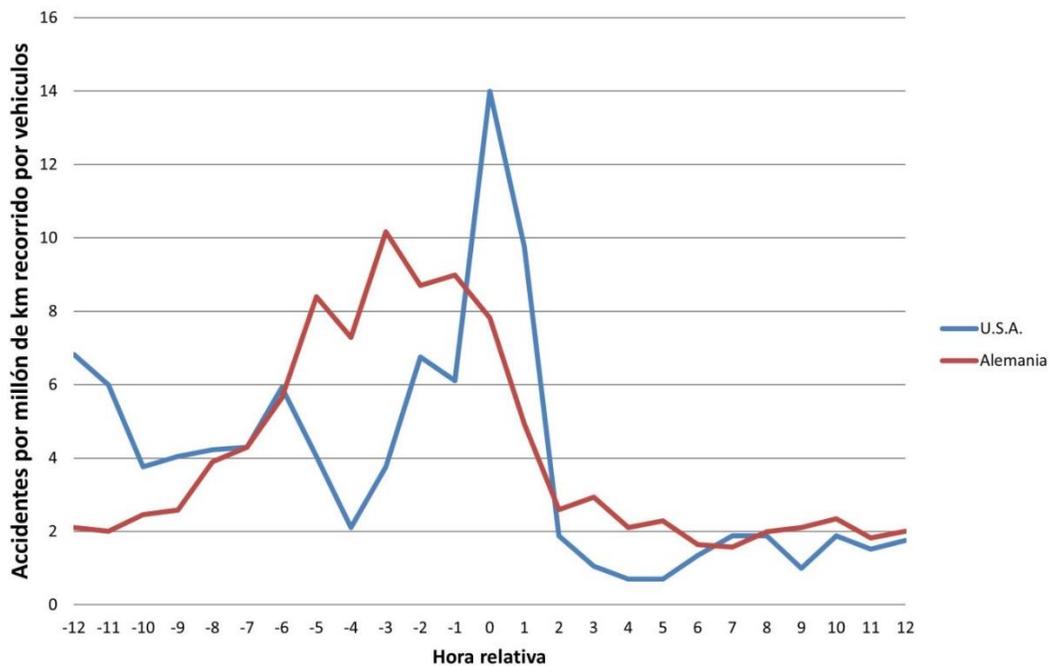


Figura 18. Número de accidentes antes y después de la aplicación de sales anticongelantes.

Fuente: www.corrosion-doctors.org

Un estudio revela que las pérdidas en el sector comercial por caminos intransitables pueden llegar hasta 700 millones de dólares por día en gastos directos e indirectos, además de horas de trabajo perdidas.⁵¹

El uso de sales anticongelantes y un buen programa de remoción son el sistema más eficaz para el control de nieve y hielo en carreteras, sin embargo, el problema de corrosión en la infraestructura y transporte es significativa. Estudios muestran que los costos por corrosión ocasionada por las sales anticongelantes es de 2.8 a 5.6 billones de dólares.⁵²

Una de las maneras para mitigar este problema es el uso de diferentes sales, o combinaciones de estas, aunque se ha demostrado que el uso de combinaciones de sales aumenta la corrosión, aunque también influye el tipo de metal utilizado en la fabricación de la infraestructura y los vehículos.⁵³

También se han investigado el uso de algunos recubrimientos como el inhibidor silano organofuncional, los cuales han resultado económicamente viables, sin embargo, la facilidad de uso de los inhibidores de corrosión agregados a las sales anticongelantes los vuelve más aceptados por los encargados del mantenimiento a las carreteras.

Se han buscado alternativas a las sales más utilizadas (NaCl , MgCl_2 , y CaCl_2); se han investigado algunos acetatos como KAc , NaAc y acetato de calcio y magnesio (CMA),^{54,55} sin embargo solo en algunas aplicaciones es rentable, por ejemplo, el precio de CMA es de 300-600 usd por tonelada, comparado con los 20-70 usd por tonelada de la roca de sal. El CMA es utilizado en áreas donde la corrosión causa problemas críticos, como en aeropuertos.⁴⁹ También se han realizado estudios sobre el uso de compuestos obtenidos en la producción de productos agrícolas, comparándolos con los tradicionales, buscando que sean más efectivos y económicos,

por ejemplo, el uso de glicerol mezclado con NaCl, que ha mostrado servir como un anticongelante.^{56,57}

Diferentes estudios se han realizado para reducir la corrosión, evaluando las diferentes sales para conocer su comportamiento y como actúa sobre diferentes metales. El Departamento de Transporte de Colorado (CTOD por sus siglas en inglés) se ha encargado de hacer investigaciones en el tema, para mejorar las especificaciones de los químicos usados en los anticongelantes. En 2002 se realizó una comparación entre el NaCl y MgCl₂ y los efectos que producen en los componentes de los automóviles manufacturados con aleaciones de aluminio, cobre, acero inoxidable y acero al carbono. Entre sus resultados encontraron que los estándares utilizados pueden tener diferencias entre ellos, debido a las propiedades de las dos sales en ambientes con alta humedad. Encontraron que el MgCl₂ es más corrosivo que el NaCl en ambientes húmedos, y el NaCl es más corrosivo en pruebas de inmersión y en ambientes áridos. Concluyen que los inhibidores de corrosión deben ser específicos para cada metal y para cada sal.⁵⁸

También, el CTOD ha investigado anticongelantes alternativos a los anticongelantes basados en NaCl y MgCl₂, investigando acetatos como el KAc, NaAc, formiato de sodio y potasio. La finalidad es conocer su efectividad, seguridad, facilidad de aplicación, costo, efectos en la salud humana y en el medio ambiente, así como su efecto en las estructuras. El estudio concluye que las ventajas del uso de acetatos/formiatos no son mayores que las desventajas, por lo tanto, el CTOD decide no utilizar estos compuestos.⁵⁹

4.2 Efectos de las sales en la corrosión de vehículos e infraestructura

Al ser muy efectivos y relativamente baratas, sales como el NaCl u otras basadas en cloruros son muy utilizadas, sin embargo, contribuyen a la corrosión en los metales utilizados en

vehículos. Los químicos utilizados con anticongelantes y descongelantes son la causa más importante de corrosión, debido a los iones de cloro presentes cuando se disuelve en agua, incluyendo la nieve cuando es derretida.

Según la Federal Highway Administration de los Estados Unidos (FHWA), los costos por corrosión en vehículos considerando todas las fuentes son de 23.4 billones anualmente en todo el país⁶⁰, considerando la depreciación por corrosión, reparaciones, mantenimiento, costos por ingeniería y materiales. Considerando que las sales son la causa más importante, se han realizado estudios para tratar de cuantificar las diferencias en corrosividad según la cantidad de químicos y se ha evaluado el impacto en el uso de inhibidores de corrosión y otras estrategias para minimizar la corrosión.

Las condiciones ambientales son importantes para determinar la velocidad de corrosión de los químicos descongelantes y anticongelantes, por ejemplo, el cloruro de magnesio y el cloruro de calcio que son higroscópicos. En ambientes húmedos, se adhieren mejor al metal que el cloruro de sodio, permitiendo un mayor tiempo para causar corrosión.

Para el control de la corrosión algunas agencias como el departamento de transporte del estado de Washington o WSDOT por sus siglas en inglés, hacen algunas recomendaciones:

1. Cuando sea posible, las agencias deben considerar el uso de productos con inhibidores de corrosión o métodos no químicos para el control de la nieve y hielo.
2. Las agencias deben considerar la selección de materiales resistentes a la corrosión y el diseño utilizando estos.
3. Cuando sea posible, las agencias deben considerar un almacenamiento con deshumidificador para su equipo y vehículos.
4. Las agencias deben implementar un programa de mantenimiento preventivo extensivo para preservar el valor y el desempeño de sus equipos y vehículos.

5. Las agencias deben implementar prácticas de mantenimiento reactivo para minimizar el impacto negativo de la corrosión por anticongelantes o descongelantes en sus equipos y vehículos.
6. Las agencias deben analizar los costos de la corrosión por anticongelantes o descongelantes en sus equipos y los beneficios directos de las contramedidas, para poder obtener un análisis cuantitativo del costo-beneficio.

4.3 Impacto ambiental por el uso de sales anticongelantes y descongelantes

Además de influir en la corrosión de vehículos e infraestructura, estas sales pueden dañar la vegetación por medio del desprendimiento de cloruros y dañar los suelos por la acumulación de sodio. Además, la presencia de estos materiales sobre los caminos tiene implicaciones sobre el agua potable, la calidad del aire, la vida acuática y la terrestre.⁶¹ Debido a esto, se han realizado investigaciones sobre los efectos de las sales de cloruros sobre el ambiente desde los años 60's^{62,63}. Estas investigaciones son importantes para las agencias de transporte, pues ayudan a tomar una mejor decisión acerca de los costos y beneficios de las prácticas para descongelar en condiciones dadas. Aquí es donde nace el uso de anticongelantes o descongelantes amigables con el ambiente.^{61, 63, 64}

Las principales áreas afectadas por las sales de cloruros son la vegetación, seguido por sus efectos sobre la calidad del agua y la vida acuática. Las sales pueden afectar de manera negativa al estar en contacto con el follaje y al desionizarse en cloruro y otros iones que entran a la planta a través del suelo.

Los cloruros pueden ser además tóxicos para la vida acuática, según la literatura algunas concentraciones de cloruros que pueden dañar a los peces son raras, y otros estudios sugieren que no existen efectos sobre la microfauna e invertebrados. Pero más allá de los efectos

negativos, otros compuestos de las sales como el sodio, calcio, magnesio y potasio son nutrientes esenciales para los animales y plantas.

En el caso de suelos, no existe evidencia sobre el daño sobre este o en un grado significativo. Los cloruros no afectan su estructura, el sodio no afecta a la estabilidad de los suelos de caminos; y el calcio y magnesio son benéficos para la estructura del suelo, tampoco existe un daño significativo sobre los microbios de los suelos de los caminos.

4.4 Uso de inhibidores en sales anticongelantes y descongelantes

Existe gran número de inhibidores de corrosión en el mercado, así como productos anticongelantes que los incluyen. Muchos de estos inhibidores son derivados de productos agrícolas⁶⁵, y muchos tienen formulaciones propiedad de las empresas, por lo tanto, no existe información publicada y disponible sobre su composición, por lo que no se puede lograr una clasificación.

En el capítulo 3 se presentó la clasificación de los inhibidores, algunos ejemplos de inhibidores anódicos son los fosfatos, carbonatos y silicatos; son considerados muy eficientes en la prevención de la corrosión, pero pueden ser peligrosos al encontrarse en bajas concentraciones pues pueden provocar corrosión localizada. Dentro de los inhibidores catódicos se encuentra el bicarbonato de calcio, zinc, polifosfatos y fosfonatos. Muchos inhibidores orgánicos forman barreras protectoras sobre la superficie metálica, estos encajan en la clasificación de inhibidores mixtos.

Sin embargo, la mayoría de los inhibidores comerciales no pueden ser clasificados, al desconocer su composición y su mecanismo de inhibición.

Al utilizar sales secas, la práctica común es humectarlas con un inhibidor de corrosión líquido antes de esparcirlas en las carreteras. El uso de salmueras es la manera más común de aplicar las sales anticongelantes en las carreteras, aunque no siempre se aplican inhibidores de corrosión.

CAPÍTULO 5
METODOLOGÍA

CAPÍTULO 5. Metodología

En este capítulo se describen los procedimientos para la preparación de muestras, extracto de hoja de neem y muestras de cemento reforzado, además se describen los métodos utilizados para evaluar la eficiencia de corrosión del extracto de neem en medios salinos a baja temperatura.

5.1 Materiales

5.1.1 Pruebas gravimétricas

Se utilizaron placas de 25 x 50 x 0.1 mm de acero al carbono ASIS 1018.

5.1.2 Pruebas electroquímicas

Se utilizó un electrodo cilíndrico de 3/8 in x 1/2 in de acero al carbono AISI 1018 de la marca Gamry Instruments, Inc. Modelo 82000005.

5.1.3 Pruebas de corrosión de acero embebido en mortero

Para el acero de refuerzo se utilizó solera de 1/8-1/2.

El mortero utilizado se obtuvo con un cemento NMX-C-414 tipo CPC40 (Cemento portland compuesto) con las siguientes características: ⁶⁶

Especificaciones del cemento

| Puntos de medición | | | | | | | | | Frecuencia | Responsable liberación |
|--------------------|--|---------|--------|--------------------|--------|---|-------------|---------|---|------------------------|
| Clase resistente | Resistencia a la compresión (N/mm ²) | | | Tiempo de fraguado | | Estabilidad de volumen en autoclave (%) | | | | |
| | 3 días | 28 días | Máximo | Inicial | Final | Expansión | Contracción | | | |
| | Max | Min | | Mínima | Máxima | | | | | |
| 40 | - | 40 | - | 45 | 600 | 0.8 | 0.2 | Mensual | Responsable de operación o responsable de calidad | |

Tabla 5. Especificaciones del cemento NMX-C-414 tipo CPC40

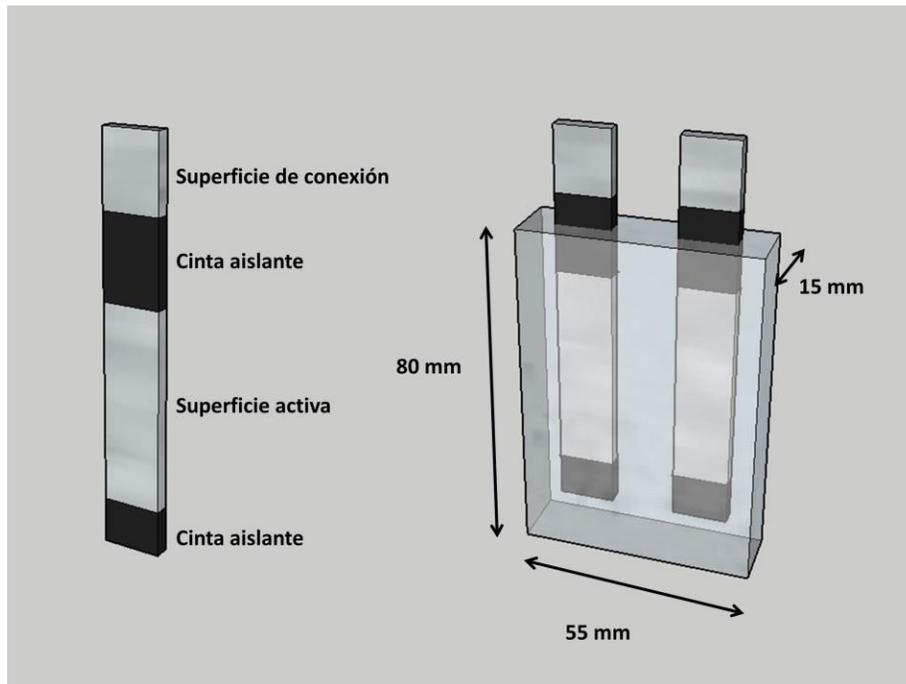


Figura 19. Muestras de mortero con refuerzo de acero

5.2 Preparación de extracto de Neem

El método utilizado para la obtención del extracto de hoja de Neem fue maceración, el cual consiste en sumergir las hojas del árbol en un disolvente durante un lapso más o menos largo. La maceración es un proceso de extracción sólido-líquido, donde el producto sólido (la hoja) posee una serie de compuestos que son solubles en el solvente seleccionado, en este caso agua.

La maceración se realizó en frío, se utilizaron 150 g de hoja limpia y 750 ml de agua destilada.

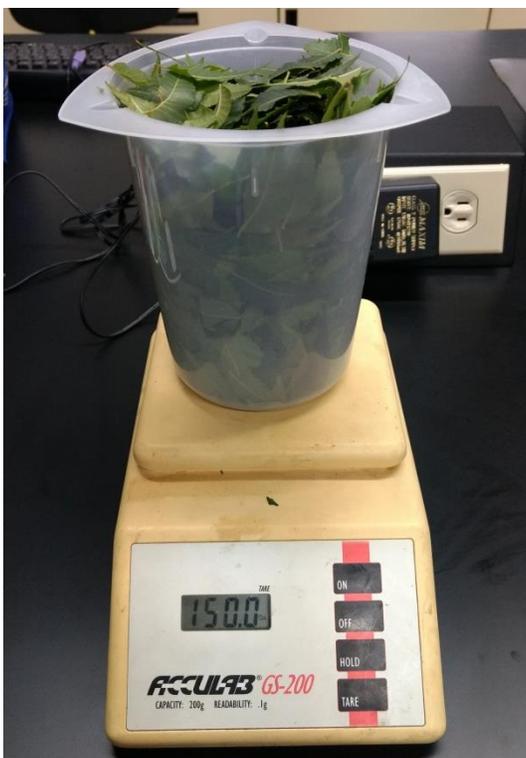


Figura 20. Hoja de neem

Las hojas fueron trituradas utilizando un mortero, y se pusieron a reposar durante 24 horas en el agua.

Se utilizó un cedazo para filtrar las hojas del extracto (Figura 21), y después se utilizó papel filtro modelo 415 de la marca VWR para separar los residuos de hoja del extracto. Figura 22



Figura 21. Cedazo para filtrar las hojas

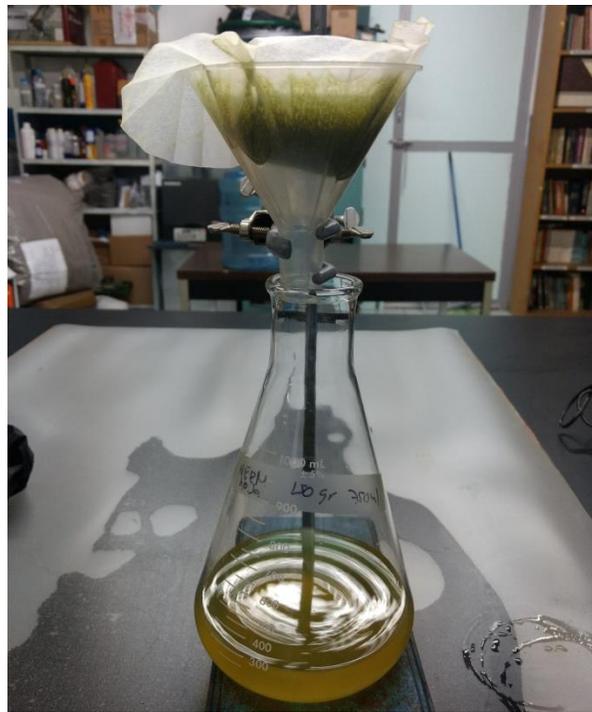


Figura 22. Filtrado con papel filtro VWR 415

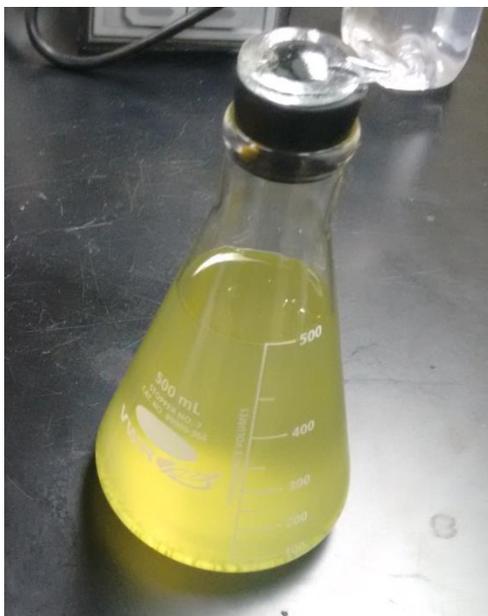


Figura 23. Extracto acuoso de hoja de neem

El extracto final es de apariencia turbia con un color similar al té verde, este extracto se utilizó en todas las pruebas realizadas. Figura 23

5.3 Pruebas gravimétricas

Se utilizaron muestras de acero al carbono que fueron preparadas de la siguiente manera:

1. Las muestras se lijaron utilizando lija 120, 220, 320, 400 y 600 consecutivamente utilizando la metodología del estándar ASTM G31 como referencia.¹⁸
2. Se enjuagaron con agua, acetona, agua y alcohol.
3. Se almacenaron en un desecador hasta su uso.

Las pruebas se llevaron a cabo en una solución base 0.5 M NaCl, se prepararon soluciones con 2, 5 y 8% del extracto de neem. Los tiempos de exposición fueron 24, 48, 72, 96 y 120 horas a una temperatura de 25 C. Se usaron 3 muestras de acero para cada concentración y cada tiempo establecido.

Las pruebas fueron realizadas de la siguiente manera:

1. Se pesaron las muestras.
2. Se introdujeron a las soluciones de prueba.
3. Se sacaron a los tiempos determinados.
4. Las muestras fueron enjuagadas con agua al salir de la solución de prueba.
5. Fueron secadas con alcohol isopropilico.
6. La muestra fue pesada en balanza analítica y se registró la medición obtenida.

La velocidad de corrosión de las muestras de acero al carbono se determinó según la pérdida de peso en función del tiempo de exposición usando la ecuación del capítulo 3.4.1.

$$R(\text{corrosion rate}) = \frac{K(W_1 - W_2)}{A(t_1 - t_2)\rho}$$

Además, se calculó la eficiencia de inhibición de cada concentración de extracto con la siguiente ecuación:

$$EI = \left(\frac{R_{corr}^o - R_{corr}}{R_{corr}^o} \right) \times 100$$

Donde R_{corr}^o es la velocidad de corrosión de la muestra sin inhibidor y R_{corr} es la velocidad de corrosión de la muestra con inhibidor.

5.4 Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando la configuración de celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó un cilindro de acero al carbono ANSI 1018, como electrodo de referencia fue usado un electrodo saturado de calomelanos (SCE) y un electrodo

de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), y un electrodo de grafito de alta pureza como contra electrodo. Figura 24

Las mediciones se realizaron con un potenciostato de la marca CH Instrumentos modelo 660C y como software de análisis fue utilizado su software Electrochemical Workstation.

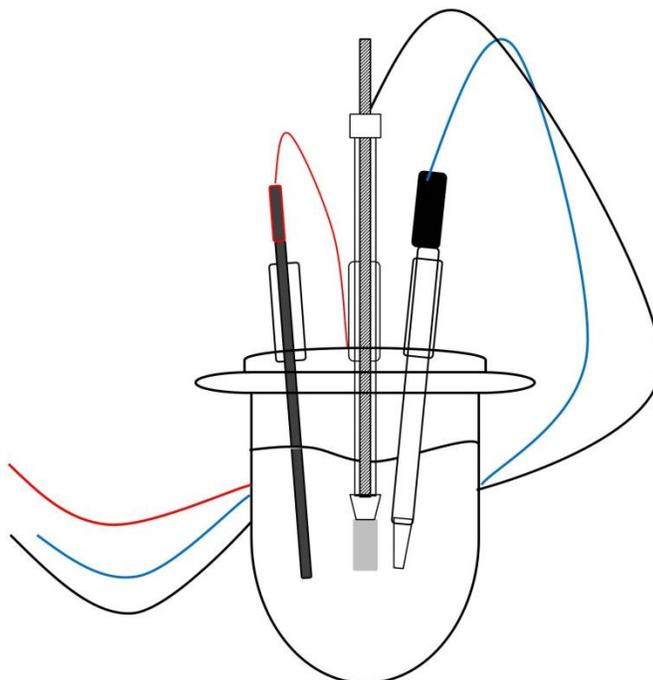


Figura 24. Celda para pruebas de corrosión de tres electrodos.

5.4.1 Curvas de polarización y técnica de Tafel

Las curvas de polarización fueron medidas después de 15 minutos después de sumergir el electrodo de trabajo en la solución de prueba, a una temperatura de 25 C, una ventana de barrido de 700 mV y una velocidad de barrido de 0.1 mV/s.

La velocidad de corrosión, pendientes de corrosión y corriente de corrosión fueron analizados utilizando el software de CH Instruments.

La eficiencia de inhibición se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$EI = \left(\frac{I_{corr}^o - I_{corr}}{I_{corr}^o} \right) \times 100$$

Donde I_{corr}^o es la corriente de corrosión de la muestra sin inhibidor y I_{corr} es la corriente de corrosión de la muestra con inhibidor.

5.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones fueron realizadas en el rango de frecuencia de 100 kHz a 1mHz con una amplitud de ± 10 mV del voltaje de circuito abierto, a una temperatura de 25C. Los espectros obtenidos se analizaron con el software de CH Instruments y con Zview de Scribner Associates Inc.

El potencióstato usado fue el de la marca CH Instrumentos modelo 660C. Además de los software de análisis, se utilizaron los programas Microsoft Office Excel 2017 y Origin Pro de OriginLab Corp.

5.4.3 Evaluación en solución de simulación de poro de concreto

Se realizaron pruebas electroquímicas para evaluar la eficiencia de inhibición del extracto de hoja de neem en una solución saturada de Ca(OH)_2 con un pH de 12-13. Esta solución es utilizada para simular las condiciones presentes en los poros del concreto.

La solución debe ser preparada utilizando Ca(OH)_2 hasta la saturación y el pH debe ser controlado entre 12 y 13. El precipitado formado de CaCO_3 debe ser filtrado. Para nuestro estudio se agregó además el 3.5% de NaCl simulando además la penetración de cloruros en el

concreto.⁶⁷ La solución se utilizó inmediatamente después de su preparación para evitar su contaminación.



Figura 25. Filtrado de precipitado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Una segunda solución fue preparada con las mismas características que la primera, además se utilizó dióxido de carbono en estado sólido para obtener CO_2 gaseoso y carbonatar la solución, esta solución de prueba simula las características de un concreto que ha sufrido de carbonatación y contaminación con cloruros, la solución se controló hasta obtener un pH de 7.2. Al igual que la solución anterior, se filtró para retirar los sólidos y fue utilizada inmediatamente después de la preparación para evitar su contaminación.⁶⁸



Figura 26. Carbonatación de solución saturada de Ca(OH)_2

Las curvas de polarización se realizaron utilizando la configuración de celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó un cilindro de acero al carbono ANSI 1018, como electrodo de referencia fue usado un electrodo saturado de calomelanos (SCE) y un electrodo de malla de platino como contra electrodo. La ventana de barrido fue de ± 400 mV del potencial de equilibrio a una velocidad de 1 mV/s.

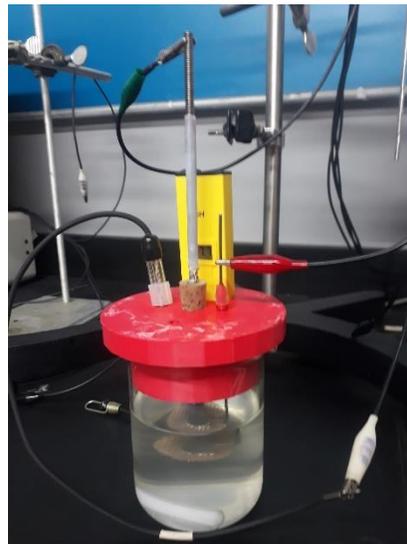


Figura 27. Celda para pruebas electroquímicas en solución para simulación de poro en concreto

5.5 Pruebas de corrosión de acero embebido en mortero

Estas pruebas fueron realizadas utilizando muestras de mortero con acero embebido expuestos a un medio salino con diferentes concentraciones de extracto de hoja de neem, a 0 C en una cámara que mantiene constante esta temperatura, simulando las condiciones a las que estarían expuestas las estructuras de concreto reforzado en zonas donde la presencia de nieve o hielo sobre las carreteras debe ser controlada a través del uso de sales.

Se preparó un mortero utilizando electrodos de refuerzo de concreto obtenidos de solera de 1/8-1/2 pulgadas. Estos fueron preparados con un baño ácido de HCl al 15% con Corromin E4 como inhibidor por 15 min a 30 C. Seguido de un enjuague con agua de grifo, enjuague con jabón, otro enjuague con agua y secado con alcohol isopropílico y aire seco. Se protegió con cinta aislante como se muestra en la figura 28.



Figura 28. Electroodos para refuerzo de concreto.

El mortero se preparó utilizando arena, cemento, agua y un aditivo de la marca SIKA, con una relación agua/cemento de 1.37. La arena fue tamizada utilizando un Tamiz no. 8 de la marca ELVEC. Figura 29



Figura 29. Tamiz para arena No. 8



Figura 30. Mortero para preparación de muestras para pruebas de corrosión y pruebas mecánicas.

La calidad del mortero fue evaluada realizando pruebas de revenimiento, contenido de aire, masa unitaria además se dejaron curando por 3, 7 y 28 días para realizar las pruebas de resistencia mecánica a algunas muestras estandarizadas⁶⁹, a continuación, se enlistan las pruebas realizadas:

- a) Determinar la temperatura del concreto fresco: Norma ASTM C1064/C 1064M-08 y Norma NMX-C-435-ONNCCE-2010. ^{70, 71}
- b) Determinación del revenimiento en el concreto fresco: Norma ASTM C143/C 143M-08 y Norma NMX-C-156-ONNCCE-2010. ^{72, 73}
- c) Determinación de la masa unitaria: Norma ASTM C138/C 138M-08 y Norma NMX-C-162-ONNCCE-2010. ^{74, 75}
- d) Contenido de aire del concreto recién mezclado: Norma ASTM C231-08 y Norma NMX-C-157-ONNCCE-2006. ^{76, 77}
- e) Curado de Especímenes: Norma ASTM C31/C 31M-09 y Norma NMX-C-159-ONNCCE-2004 y la Norma NMX-C-160-ONNCCE-2004. ^{78, 79, 80}



Figura 31. Prueba de revenimiento



Figura 32. Prueba de contenido de aire

Para las muestras que fueron usadas en las pruebas electroquímicas, se utilizó un molde de madera donde fueron colocados los electrodos de acero y donde fue colado el mortero. Figura 33.



Figura 33. Molde para colar el cemento con el acero de refuerzo

Las muestras para pruebas mecánicas y pruebas electroquímicas fueron cubiertas con plástico para su curado por 7 días. Figura 34



Figura 34. Condiciones de curado para muestras de mortero

Después de 7 días de curado, las muestras de mortero para las pruebas electroquímicas fueron sumergidas en tres soluciones de prueba (Figura 35 y 36):

1. Soluciones salinas al 3.5%
2. Soluciones salinas al 3.5% con el 2% v/v de extracto de hoja de Neem.
3. Soluciones salinas al 3.5% con el 5% v/v de extracto de hoja de Neem.
4. Soluciones salinas al 3.5% con el 8% v/v de extracto de hoja de Neem.



Figura 35. Muestras de mortero reforzado después de 7 días de curado



Figura 36. Muestras de mortero reforzado sumergidas en soluciones de prueba

Los juegos de pruebas fueron almacenados en un congelador configurado a una temperatura de 0 C para simular el ambiente frío y húmedo de las carreteras en zonas de nevadas. Figura 37



Figura 37. Juego de pruebas de 0,2,5 y 8% de extracto de hoja de Neem

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando una configuración de celda de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo fue el acero embebido, el contra electrodo fue una rondana de acero inoxidable y el electrodo de trabajo un electrodo SCE. Para la conducción de la corriente se aprovechó la porosidad del mortero, saturado con la solución de prueba, entre el

contra electrodo y la superficie de la muestra de mortero se colocó una esponja húmeda para permitir la conducción.⁷³ Figura 38

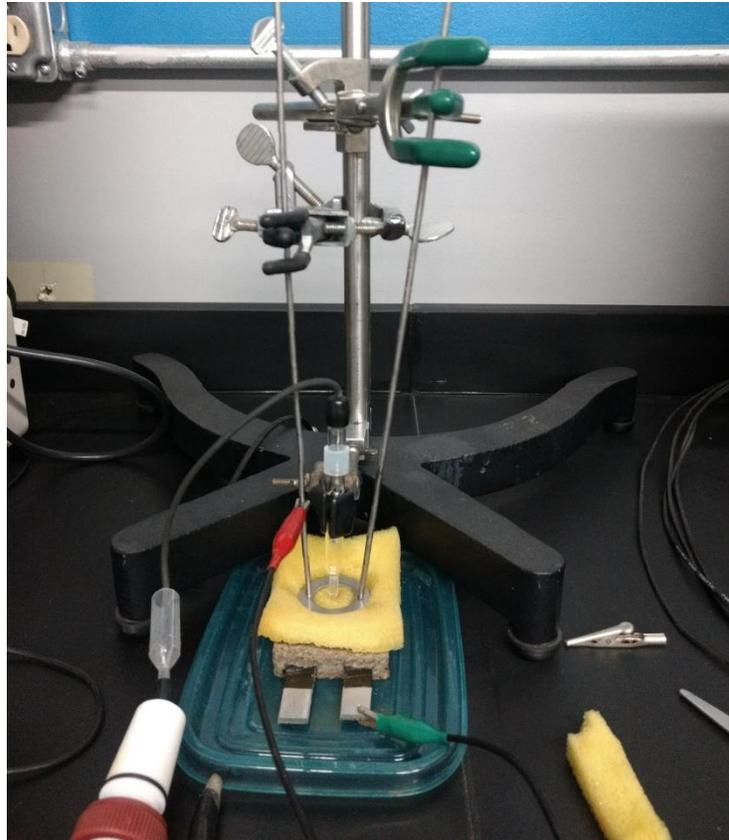


Figura 38. Configuración de celda para pruebas electroquímicas en muestras de mortero reforzado

Potencial de circuito abierto: Se realizó un barrido de potencial de circuito abierto por 20 min hasta que la reacción se mantuvo estable.

Resistencia a la polarización lineal (RPL): La medición de RPL se realizó según las indicaciones del estándar ASTM G 59-XX y utilizando el potenciostato CH Instruments modelo 660C junto con su software de análisis. Se siguieron los siguientes pasos:

Se registró el potencial de corrosión después de 5 minutos.

Se aplicó un potencial de ± 30 mV del potencial de circuito abierto

Se graficó el espectro utilizando el software del potenciostato

Se determinó la resistencia a la polarización (R_p) utilizando el software de análisis de CH Instruments.

CAPÍTULO 6
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO 6. Resultados y discusión

6.1 Estudios gravimétricos

Los estudios gravimétricos fueron realizados con diferentes concentraciones de extracto de hoja de neem, diferentes tiempos de exposición y a la misma temperatura y constante.

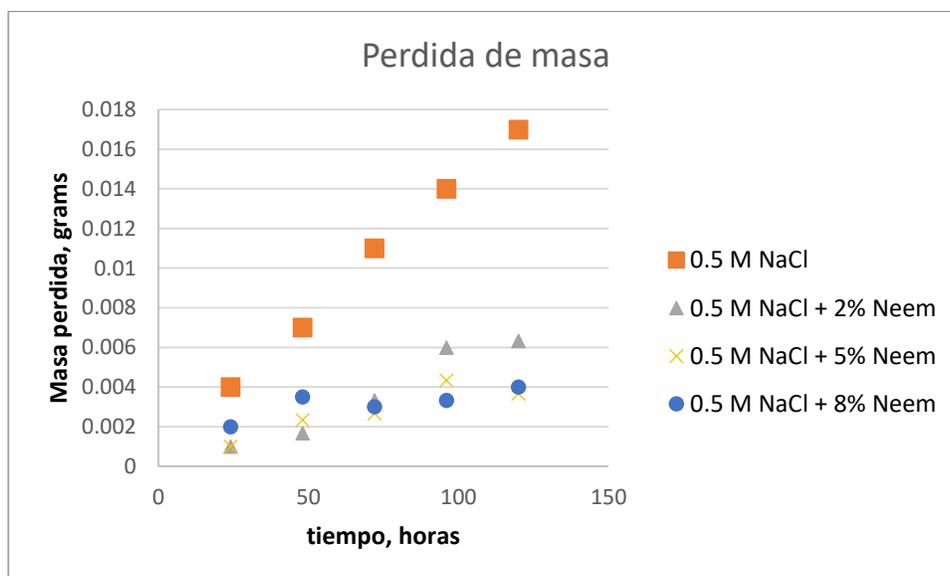


Figura 39. Pérdida de masa vs tiempo

Se puede observar que en ausencia de extracto la pérdida de masa llega a los 18 mg después de 5 días de exposición al medio, y que al ir agregando el extracto la pérdida disminuye, la concentración de 5% presenta mejor desempeño en comparación con el 2% y el 8%.

| Concentración de extracto | Velocidad de corrosión mm/año | | | | |
|---------------------------|-------------------------------|------|------|------|-------|
| | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 120 h |
| Blanco | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.07 | 0.07 |
| 2% | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| 5% | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 8% | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |

Tabla 6. Velocidades de corrosión de acero en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

La velocidad de corrosión fue calculada utilizando la pérdida de masa, aquí se muestra de nuevo que la concentración de 5% es la que muestra mejor desempeño.

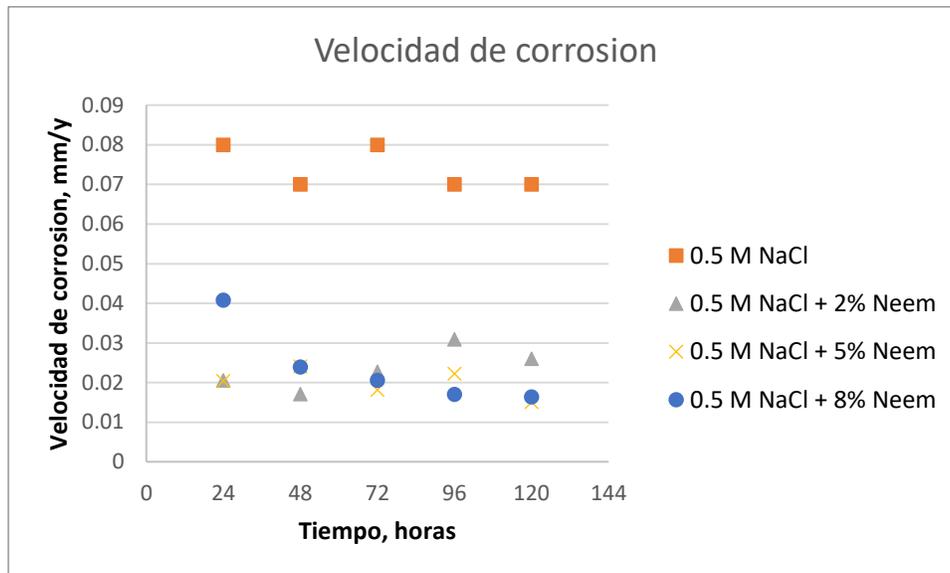


Figura 40. Velocidad de corrosión de acero en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

La disminución de la pérdida de peso se puede atribuir a que algunos compuestos del extracto de hoja de neem fueron adsorbidos en la superficie metálica, además al estar en un medio salino, que contiene iones Cl^- puede existir no solo la adsorción de moléculas del extracto sobre la zona aniónica de la superficie, también se puede esperar que sobre algunos iones de Cl^- se coloquen por atracción más moléculas polares formando así una sinergia. El extracto al contener compuestos con pesos moleculares altos y con un gran número de átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno, se pueden adsorber en la superficie metálica vía el par de electrones libres que se encuentran en los átomos antes mencionados.⁸²

6.2 Pruebas electroquímicas

6.2.1 Curvas de polarización y análisis de Tafel

En la figura 41 se muestra el efecto de la presencia de extracto de hoja de Neem a diferentes concentraciones en 0.5 M NaCl sobre acero ANSI 1018 a 25 C. En la tabla 7 se muestran los resultados del análisis de Tafel para las curvas de polarización obtenidas, entre los parámetros electroquímicos se encuentran la corriente de corrosión (i_{corr}), las pendientes de Tafel anódica y catódica (β_a y β_c respectivamente) y la eficiencia de inhibición calculada utilizando la corriente de corrosión.

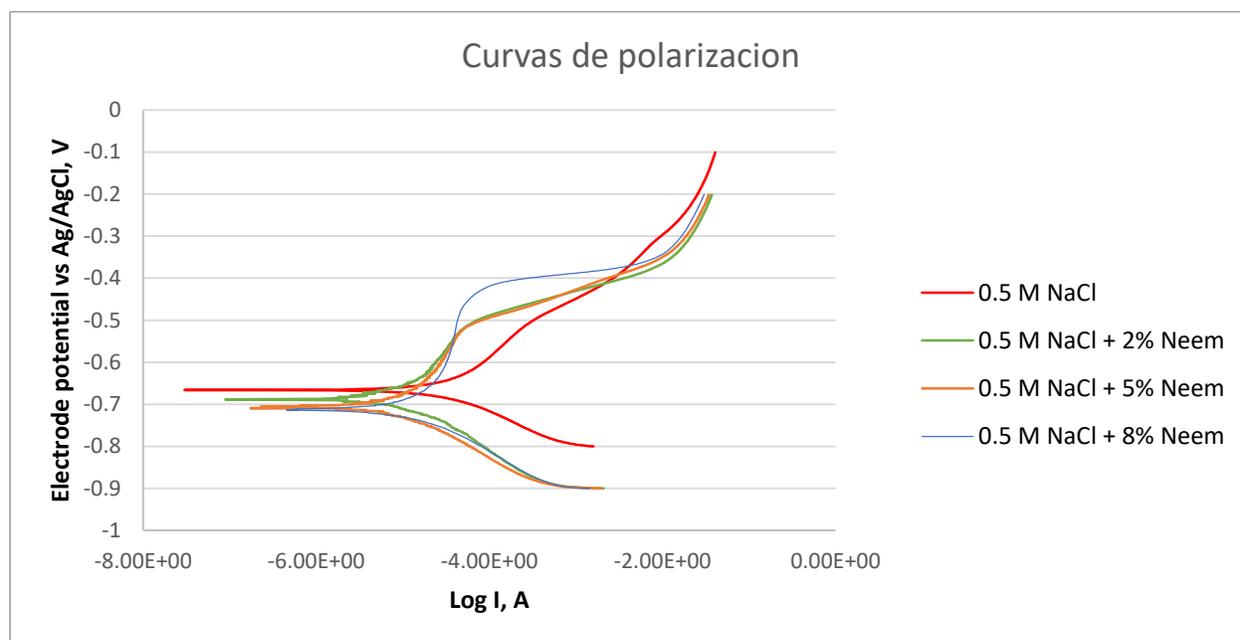


Figura 41. Curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución 0.5 M NaCl en presencia y ausencia de extracto de hoja de neem

| Concentración de extracto | E_{corr} , mV vs electrodo de Ag/AgCl | β_a , mV/dec | β_c , mV/dec | i_{corr} , μA | Velocidad de corrosión, mil/año | EI % |
|---------------------------|---|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------|------|
| Blanco | -666 | 5.481 | 10.715 | 40.87 | 26.66 | |

| | | | | | | |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2% | -689 | 3.973 | 7.782 | 16.12 | 10.36 | 60.55 |
| 5% | -709 | 4.166 | 8.565 | 14.87 | 9.56 | 63.61 |
| 8% | -714 | 3.003 | 8.414 | 19.23 | 12.38 | 52.94 |

Tabla 7. Análisis de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución 0.5 M NaCl en presencia y ausencia de extracto de hoja de Neem

Como se puede observar en las curvas de polarización, no hubo desplazamiento de potencial al agregar el extracto, por lo tanto, el extracto de hoja de Neem funciona como un inhibidor mixto de corrosión. Además, se puede observar un cambio en la pendiente anódica, indicando un bloqueo de esta reacción por la barrera formada sobre la superficie del metal gracias a las moléculas encontradas en el extracto, las cuales impiden que los átomos del metal participen en la reacción mencionada.

Al igual que en las pruebas gravimétricas, la concentración de 5% es la que presento mejores resultados, por lo tanto, es la concentración recomendada como inhibidor de corrosión en medios salinos.

6.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

El estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica fue utilizado para determinar el mecanismo de inhibición del extracto de hoja de neem, el medio utilizado al igual que en las curvas de polarización fue una solución 0.5% de NaCl con 0.2, 0.5 y 0.8 % de extracto de neem.

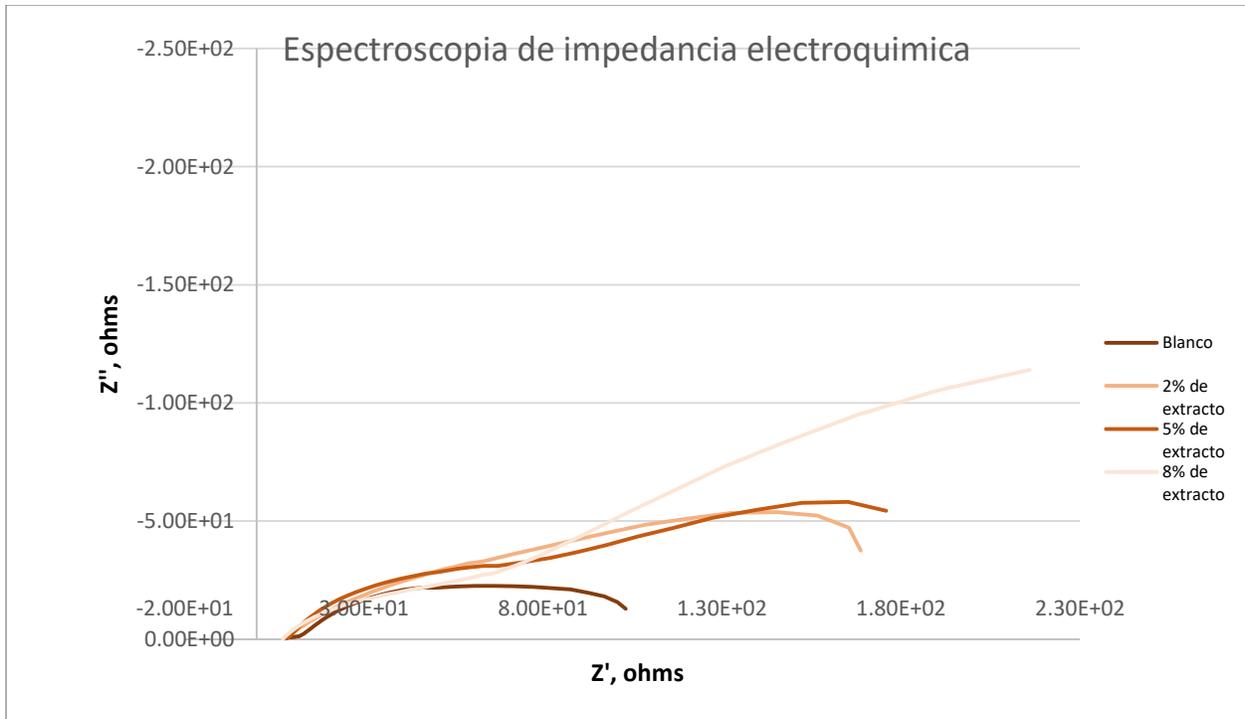


Figura 42. Diagramas de bode de EIS de acero al carbono en solución salina a diferentes concentraciones de extracto de hoja de neem.

Se observa que en el espectro obtenido de la prueba realizada sobre el acero en solución salina de 0.5 M NaCl se forma un semicírculo, este semicírculo puede ser representado utilizando un circuito equivalente tipo Randles donde la R1 representa la resistencia del electrolito o la resistencia de los productos de corrosión, CPE1 que corresponde al capacitor que representa al proceso de carga de la doble capa y R2 que es la resistencia a la polarización.⁸³ Figura 43.

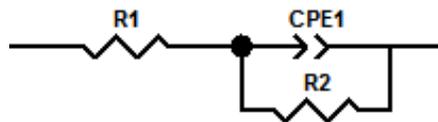


Figura 43. Circuito equivalente para EIS del blanco

En los 3 diagramas de bode que representan las mediciones obtenidas de las pruebas con extracto de neem se puede notar la presencia de dos semicírculos capacitivos, lo que sugiere que las reacciones están regidas por dos constantes de tiempo, el semicírculo a altas frecuencias se puede interpretar como el resultado de la transferencia de carga, y el semicírculo a bajas frecuencias se puede relacionar con la adsorción de diferentes especies sobre la superficie metálicas. En los diferentes espectros se puede observar que el semicírculo a bajas frecuencias es de mayor diámetro, indicando que los procesos de corrosión están controlados por la segunda constante de tiempo. Para estos diagramas se utilizó el circuito equivalente de la figura 44.^{24, 83}

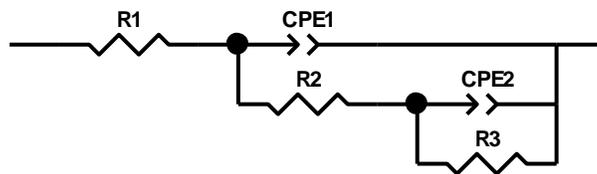


Figura 44. Circuito equivalente para EIS de las pruebas con 2, 5 y 8% de extracto de hoja de neem.

Al extrapolar el semicírculo obtenido hasta cortar el eje real (Z') se puede obtener el valor de R_{ct} , que fue utilizada para estimar la corriente de corrosión utilizando la ecuación de Stern and Geary:⁸⁴

$$i_{corr} = \frac{\beta_c \beta_a}{2.3(\beta_c + \beta_a)} \frac{1}{R_{ct}}$$

Donde

β_c y β_a son las pendientes catódica y anódica obtenidas del análisis de Tafel

R_{ct} es la resistencia obtenida de la extrapolación de la curva hasta el corte en Z' a bajas frecuencias.

Para el cálculo de la capacidad de la doble capa electroquímica (Cdl) se debe tomar en consideración el uso de elemento de fase constante (CPE), el cual es utilizado para poder ajustar los espectros de sistemas reales con depresión como los obtenidos en la figura 42, en este caso el CPE tiene el comportamiento de un capacitor no ideal, al presentar valores de n mayores a 0.5 obtenidos de los ajustes. La capacidad de la doble capa se calcula de la siguiente ecuación:⁸⁴

$$C_{dl} = Y_o(\omega_{max})^{n-1}$$

Donde

ω_{max} es la frecuencia angular donde la semicircunferencia alcanza su máximo en el eje imaginario, se obtiene de $2\pi f_{max}$

Y_o es una constante independiente de la frecuencia con dimensiones $F/(cm^2s^{1-\alpha})$.

Y_o se obtiene de:

$$Y_o = \frac{1}{R_{ct}\omega_{max}}$$

Los valores de corriente de corrosión, resistencia de transferencia de carga y eficiencia de inhibición calculados con EIS se muestran en la tabla 8.

| Concentración | Rct | CPE | | Cdl, mF | EI% |
|---------------|---------|----------|-------|----------|----------|
| | | Yo | n | | |
| Blanco | 119.089 | 5.32445 | 0.522 | 4.282533 | - |
| 2 | 249.301 | 0.366899 | 0.7 | 0.179031 | 52.23084 |
| 5 | 480.928 | 0.107098 | 0.6 | 0.032698 | 75.23767 |
| 8 | 294.218 | 0.265168 | 0.65 | 0.108589 | 59.52355 |

Tabla 8. Valores obtenidos del análisis por EIS

La eficiencia de inhibición fue calculada de la siguiente manera utilizando $R_{ct}(inh)$ y R_{ct} que representan la resistencia a la transferencia de carga inhibida y no inhibida respectivamente:⁸⁴

$$EI\% = \frac{R_{ct}(inh) - R_{ct}}{R_{ct}(inh)} \times 100$$

Como se puede observar, los valores de R_{ct} son mayores en presencia del extracto siendo el 5% el que presentó mayor resistencia, se debe señalar que los valores de n también son mayores en presencia de extracto, esto se relaciona en el caso del blanco con la presencia de productos de corrosión que se pudieron haber colocado sobre la superficie metálica. En el caso de las pruebas con extracto, el valor de n aumenta indicando la presencia de una barrera con mejores características la cual se puede relacionar con una capa adsorbida de moléculas presentes en el extracto.

Todo esto se puede relacionar con las pruebas anteriores, además se comprueba de nuevo que la concentración que presenta mejor eficiencia de inhibición es la de 5%. También cabe destacar la disminución de C_{dl} , al agregar el extracto se reduce la capacitancia al aumentar el espesor de la doble capa, como lo indica el modelo de Helmholtz.⁸⁵

6.2.3 Evaluación en solución de simulación de poro de concreto

Las curvas obtenidas de las pruebas con la solución que simula las condiciones de poros en concreto se muestran en la figura 45. Se puede observar un comportamiento similar al visto en las pruebas en solución salina, no existe un desplazamiento significativo en el potencial, sin embargo, las pendientes se ven modificadas con el aumento en la concentración del extracto hasta llegar a una concentración adecuada, posterior a esa concentración se pudo observar que la velocidad de corrosión aumento.

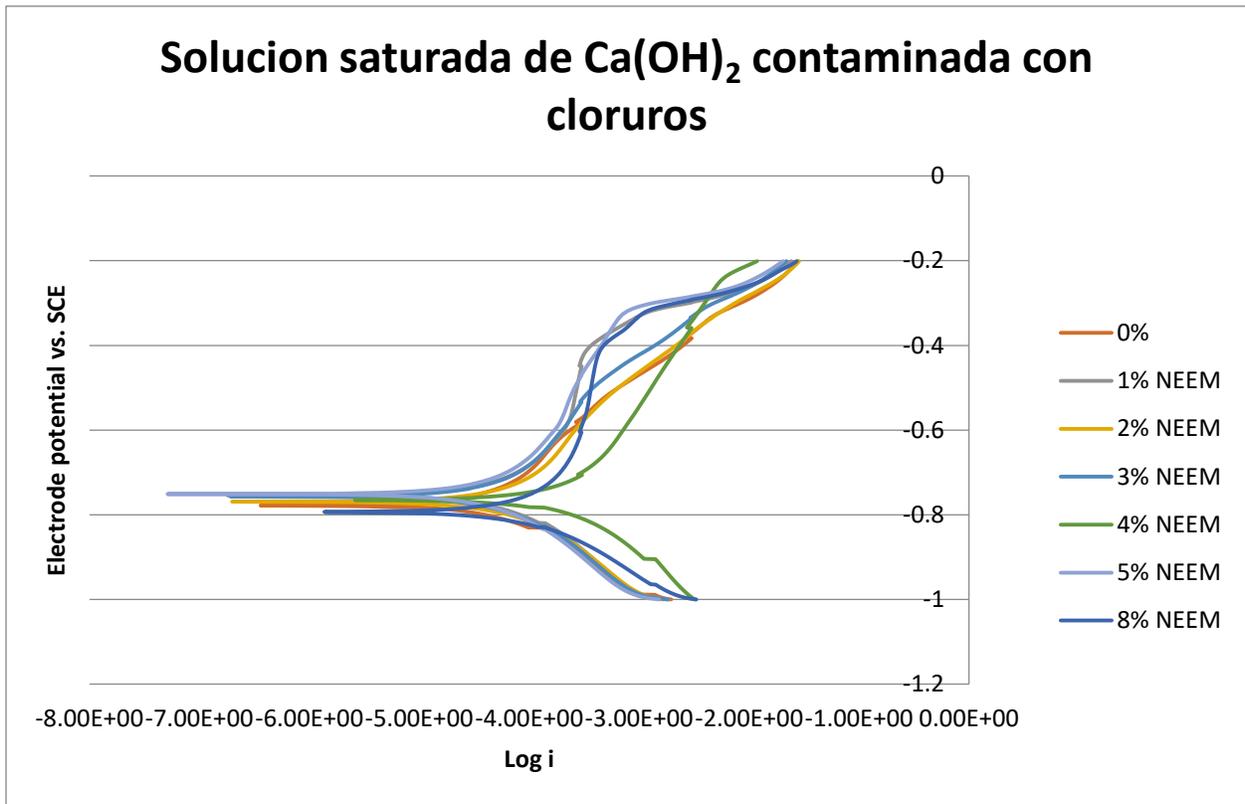


Figura 45. curvas de polarización en solución saturada de Ca(OH)_2 contaminada con cloruros

| % inhibidor | E_c , mV | β_a | β_c | I_c , μA | Velocidad de corrosión mil/año |
|----------------|------------|-----------|-----------|-----------------------|---|
| 0 | -778 | 4.25 | 5.392 | 78.8 | 46.15 |
| 1 | -754 | 4.414 | 6.157 | 68.6 | 40.14 |
| 2 | -769 | 4.16 | 6.182 | 82.6 | 48.34 |
| 3 | -757 | 4.243 | 6.419 | 64.7 | 37.88 |
| 4 | -765 | 4.616 | 5.654 | 244 | 142.9 |
| 5 | -751 | 4.374 | 6.415 | 54 | 31.62 |
| 8 | -793 | 3.524 | 7.005 | 122 | 71.42 |

Tabla 9. Análisis de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución saturada de Ca(OH)_2 contaminada con cloruros

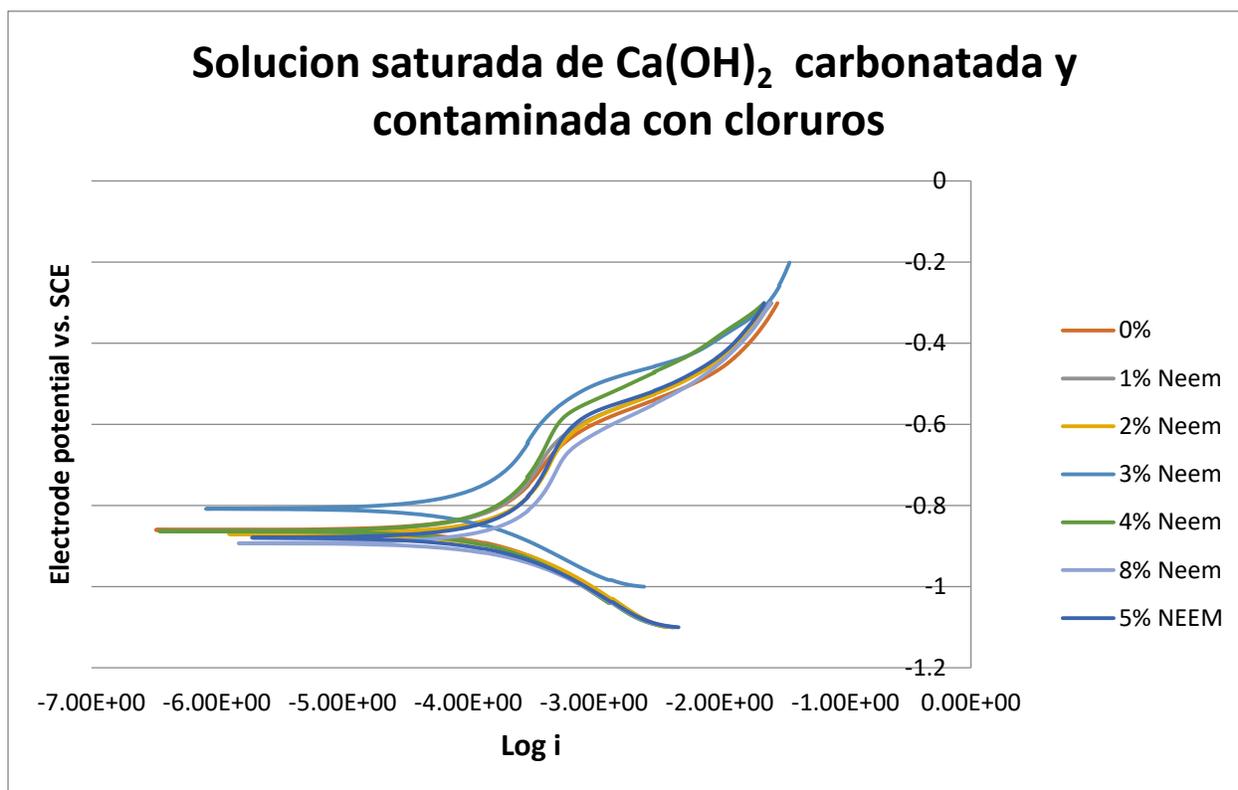


Figura 46. curvas de polarización en solución saturada de Ca(OH)_2 carbonatada y contaminada con cloruros

| % inhibidor | E_c , mV | β_a | β_c | i_c , mA | Velocidad de corrosión mil/año |
|----------------|------------|-----------|-----------|------------|---|
| 0 | -860 | 3.897 | 6.77 | 0.15 | 42.35 |
| 1 | -863 | 3.901 | 6.737 | 0.147 | 85.73 |
| 2 | -870 | 3.391 | 6.596 | 0.198 | 115.8 |
| 3 | -808 | 4.05 | 6.897 | 0.107 | 62.83 |
| 4 | -863 | 3.897 | 6.641 | 0.141 | 82.62 |
| 5 | -897 | 3.456 | 6.727 | 0.184 | 107.9 |
| 8 | -893 | 3.433 | 6.649 | 0.218 | 127.4 |

Tabla 10. Análisis de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero en solución saturada de Ca(OH)_2 carbonatada y contaminada con cloruros

La concentración adecuada para estos medios es 3% de extracto, aunque es una concentración diferente a la obtenida en otros medios, se encuentra muy relacionada, además se puede volver a demostrar que el extracto funciona como inhibidor de corrosión, se observó en la curva anódica la presencia de una zona que tiende a la pasivación, que se relaciona con la adsorción de las especies del extracto sobre la superficie metálica, esta zona se observa con más claridad según aumenta la concentración del extracto.

6.2.4 Pruebas de corrosión de acero embebido en mortero

6.2.4.1 Resultados de las pruebas del mortero

En las tablas 11 y 12 se encuentran los resultados de las pruebas realizadas al mortero fresco y mortero endurecido como parte de la evaluación de calidad que realizan en planta, las pruebas realizadas fueron las ya mencionadas en la sección 5.5.

| Pruebas en mortero fresco | | | | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|--------------------------------|
| Relación A/C | Temperatura ambiente (C) | Temperatura mortero (C) | Revenimiento (cm) | Masa unitaria (Kg/cm³) | Contenido de aire % |
| 1.37 | 19 | 20 | 8 | 1978.2 | 6 |

Tabla 11. Pruebas realizadas a mortero fresco

Se puede observar en la tabla 11 que la relación agua/cemento con la que se elaboro fue alta, esto con la finalidad de obtener un material más poroso y que permitiera acelerar los procesos

de corrosión e inhibición en las pruebas realizadas, en un mortero CPC-40 se espera un contenido de aire del 3% en relación agua/cemento menores a 0.82, en este caso podemos observar que el contenido fue de 6 % debido a la relación agua/cemento real de 1.37 indicando entonces que se obtuvo un material con mayor porosidad.

En la tabla 12 se muestran los resultados de las pruebas de compresión realizadas a las muestras de 3, 7 y 28 días, las resistencias fueron menores comparadas con la esperada por diseño, a los 28 días de curado la resistencia llega al 95% del diseño, esto va directamente relacionado con la relación agua/cemento alta utilizada, se esperaba una disminución en su resistencia mecánica al obtener un material más poroso.

| Pruebas en mortero endurecido | | |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Rc a 3 días, % | Rc a 7 días, % | Rc a 28 días, % |
| 59% | 81% | 95 |

Tabla 12. Resistencia a la compresión de mortero endurecido a 3, 7 y 28 días.

6.2.4.2 Resistencia a la polarización lineal

Se realizaron mediciones de resistencia utilizando la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) para comparar aquellas piezas que fueron expuestas a diferentes concentraciones del extracto de neem en solución salina a una temperatura de 0 C, los resultados mostrados en la figura 47 muestran que la tendencia corresponde al comportamiento visto en las pruebas anteriores, donde podemos observar que en presencia de extracto la resistencia aumenta, y el blanco presenta la menor resistencia de las pruebas, también se debe señalar que la resistencia del 5% aunque es muy aproximado a las otras tiene una mayor eficiencia de inhibición.

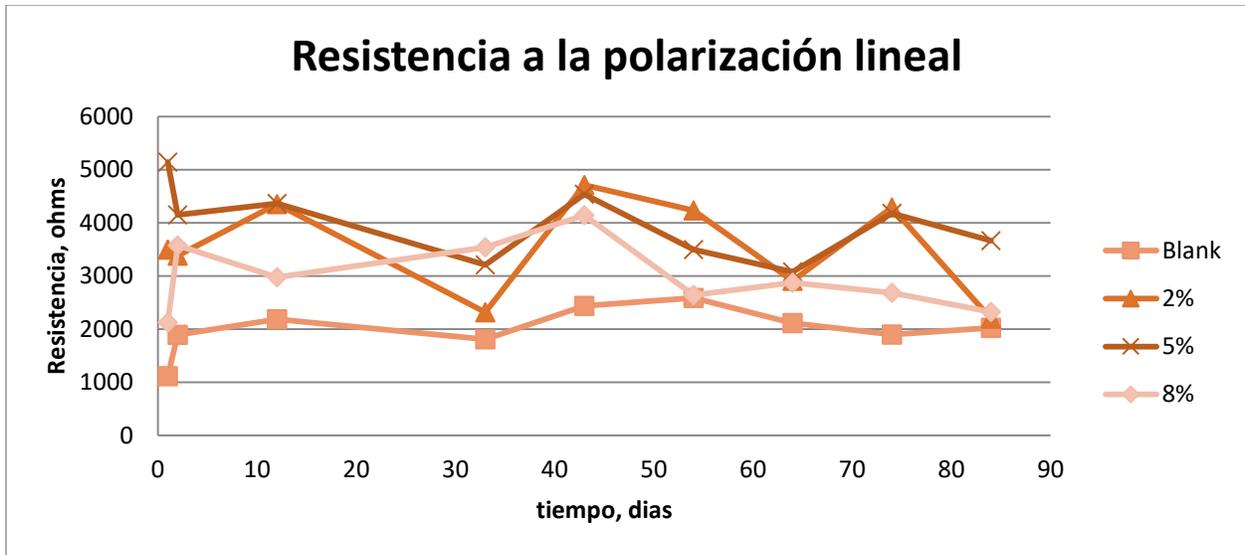


Figura 47. Resistencia a la polarización lineal de mortero reforzado con acero en solución salina con diferentes concentraciones de extracto de neem a 0 C.

Al mostrar el mismo comportamiento que las pruebas anteriores se puede asumir que el mecanismo de inhibición del extracto es el mismo, se puede observar en la figura 47 que desde el día 1 la resistencia aumento en presencia de extracto, esto se debe al diseño de mortero seleccionado el cual tiene una mayor porosidad que otros diseños, con la finalidad de permitir la difusión de las moléculas hasta la superficie del acero y los iones cloruro para poder acelerar el proceso de inhibición y corrosión, además de tener las condiciones presentes en el concreto reforzado.

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES

Capítulo 7 Conclusiones

De acuerdo con la hipótesis establecida al inicio de esta tesis se concluye de manera general que el extracto de hoja de neem a la concentración adecuada en medio salino puede funcionar como inhibidor de corrosión para acero, además utilizando diferentes técnicas se midió su eficiencia de inhibición, que son similares a las encontradas en la literatura en medios ácidos.

Según la información obtenida en las curvas de polarización, el extracto actúa como inhibidor mixto.

Al ser un inhibidor mixto y por la naturaleza del extracto se determina que el inhibidor es adsorbido sobre la superficie metálica, al no interactuar directamente con las reacciones anódicas y catódicas, coincidiendo con lo encontrado en la literatura en otros medios.

Existe una concentración óptima del inhibidor, siendo para un extracto de 150 gr de hoja en 750 ml de agua utilizado en solución de 3.5% de NaCl de 5%. Menores o mayores mostrarán una eficiencia de inhibición de corrosión menor.

Según lo obtenido en impedancia electroquímica el proceso de corrosión es controlado por difusión, se observa el semicírculo a bajas frecuencias con un mayor diámetro. Esto coincide con las otras pruebas realizadas.

El inhibidor de corrosión obtenido de extracto de hoja de neem puede ser utilizado en carreteras donde se agregan sales anticongelantes, y ha sido validado con los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en soluciones que simulan el poro del concreto. Además, el mecanismo es el mismo que en las pruebas anteriores.

También muestra eficiencia al ser expuesto a bajas temperaturas en estructuras de concreto reforzadas con acero, obtenido del comparativo entre estructuras expuestas al inhibidor y estructuras expuestas a solución salina sin inhibidor.

Referencias

1. Raichev, R., Veleva, L., Valdez, B. (2009). Corrosión de metales y degradación de materiales. Baja California: Departamento de Editorial Universitaria UABC.
2. Lopez, G., Valdez, B., Schorr, M., Tiznado, H., Soto, G. (2010). Influence of climate factor son copper corrosion in electronic equipments and devices. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 54(6), 354-359.
3. Fontana, M. G. (2005). *Corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill Education.
4. Belmonte, M., Perez, T., Valdez, B., Madrid, M., Acosta, A., Calderon, P., Schorr, M. (2013). Characterization of steel surface under cathodic protection in seawater. *Anticorrosion Methods and Materials*, 60(3), 160-167.
5. Cicek, V. (2014). *Corrosion engineering*. New Jersey: John Wiley & Sons.
6. Paulo, L. G. (2003). *Sistema de Proteção Catódica*. São Paulo:Instalações e Engenharia de Corrosão, IEC.
7. Nathan, C. C. (1973). *Corrosion inhibitors*. C. C. Nathan, Editor, Texas: NACE, 260.
8. Avila, J., & Genescá, J. (2013). *Más allá de la herrumbre 1*. Mexico: Fondo de Cultura Económica.
9. Sastri, V. S. (2012). *Green corrosion inhibitors: theory and practice* (Vol. 10). Ney Jersey: John Wiley & Sons.
10. Garcia, R., Valdez, B., Schorr, M., Eliezer, A. (2013). Green Corrosion Inhibitor for Water Systems. *Materials Performance* 52(6): 48-51.
11. Garcia, R., Valdez, B., Schorr, M., Carrillo, M., Zlatev, R., Stoycheva, M., Ramos, R., Vargas, L., Terrazas, J. (2013). Aqueous Extract of Creosote Bush (*Larrea tridentata*) Leaves as Green Inhibitor for Carbón Steel in HCl solution. *In. J. Electrochem. Sci.* 8. 6433-6448.

12. Lee, H., Saraswathy, V., Kwon, S., Karthick, S. (2017). Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete. En A Review, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, Mahmood Aliofkhazraei, IntechOpen.
13. Myrdal, R. (2010). Corrosion Inhibitors-State of the art: FA 3.2 Service life: SP 3.2. 5 *Preventive measures*.
14. Söylev, T. A., & Richardson, M. G. (2008). Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Construction and Building Materials*, 22(4), 609-622.
15. Jamil, H. E., Shrii, A., Boulif, R., Montemor, M. F., & Ferreira, M. G. S. (2005). Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, 27(6), 671-678.
16. García, R. (2014). Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales. (Tesis de doctorado). Universidad Autónoma de Baja California, México.
17. ASTM G4-01. (2001). Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications. *ASTM International*, 100, 19428-2959.
18. ASTM G31-72(2004), Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
19. Alfuraij, A. M. (2000). Laboratory corrosion testing for non-toxic corrosion inhibitors. *Corrosion & Prevention-2000*.
20. ASTM G3-14, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, *ASTM International*, West Conshohocken, PA
21. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). New York: wiley.
22. O'donoghe, M., Garrett, R., Datta, V., Roberts, P., Aben, T. (2003). Electrochemical impedance spectroscopy: Testing coatings for rapid immersion service. *Materials performance*, 42(9), 36-41.

23. Randviir, E. P., & Banks, C. E. (2013). Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*, 5(5), 1098-1115.
24. Gabrielli, C. (1980). *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. UK: Solartron Instrumentation Group.
25. Mansfeld, F. B., & Marcus, P. (2005). *Analytical methods in corrosion science and engineering*. Florida: CRC press.
26. NACE International, TM208-2013 Laboratory test to evaluate the vapor-inhibiting ability of volatile corrosion inhibitor materials for temporary protection of ferrous metal surface, 2013.
27. British Standards Institution Procedures. IEC-68-2-30:1980 Basic environmental testing, 1999.
28. Department of Defense, FED-STD-101 Test Method No. 4031 Vapor inhibiting ability of VCI materials, 2002.
29. German Federal Armed Forces, TL 8135-002 Testing of anti-corrosive effect of vci auxiliary packaging materials, 1980.
30. Rausch, W., (1990), *The phosphating of metals*, UK: Finishing Publications.
31. Garcia, R., Valdez, B., Schorr, M., & Eliezer, A. (2013). Green corrosion inhibitors for water systems. *Materials Performance*, 52, 48-51.
32. VAPPRO VCI SERIES A class of environmentally friendly corrosion inhibitors for a cleaner, greener, better tomorrow. <https://www.vapprovci.com/index.html> Recuperado en abril de 2019.
33. Valdez, B., Schorr, M., Cheng, N., Beltran, E., & Salinas, R. (2018). Technological applications of volatile corrosion inhibitors. *Corrosion Reviews*, 36(3), 227-238.
34. Manahan, S. E. (2006). *Green chemistry and the ten commandments of sustainability*. ChemChar Research.
35. Halambek, J., Berković, K., & Vorkapić-Furač, J. (2010). The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy. *Corrosion Science*, 52(12), 3978-3983.

36. Okafor, P. C., Ikpi, M. E., Uwah, I. E., Ebenso, E. E., Ekpe, U. J., & Umoren, S. A. (2008). Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, *50*(8), 2310-2317.
37. Shehata, O. S., Korshed, L. A., & Attia, A. (2018). Green corrosion inhibitors, past, present, and future. En *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications* (121). Croacia: InTechOpen.
38. Azadirachta indica (Juss).
<http://www.conafor.gob.mx:8080/documentos/docs/13/889Azadirachta%20indica.pdf>
Recuperado en abril de 2019.
39. Vega-Jarquín, C. (2016). Identificación de metabolitos bioactivos de Neem (*Azadirachta indica* Adr. Juss.). *La Calera*, *14*(23), 60-66.
40. Cruz Fernández, M., & del Ángel Sánchez, R. (2004). El árbol de nim. establecimiento y aprovechamiento en la huasteca potosina. *Folleto Técnico*, *3*.
41. Eddy, N. O., & Mamza, P. A. P. (2009). Inhibitive and adsorption properties of ethanol extract of seeds and leaves of *Azadirachta indica* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄. *Portugaliae Electrochimica Acta*, *27*(4), 443-456.
42. Okafor, P. C., Ebenso, E. E., & Ekpe, U. J. (2010). *Azadirachta indica* extracts as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Int. J. Electrochem. Sci*, *5*(7), 978-993
43. Oguzie, E. E. (2006). Adsorption and corrosion inhibitive properties of *Azadirachta indica* in acid solutions. *Pigment & Resin Technology*, *35*(6), 334-340.
44. Sharma, S. K., Mudhoo, A., Jain, G., & Sharma, J. (2010). Corrosion inhibition and adsorption properties of *Azadirachta indica* mature leaves extract as green inhibitor for mild steel in HNO₃. *Green Chemistry Letters and Reviews*, *3*(1), 7-15.
45. Eddy, N. O., & Mamza, P. A. P. (2009). Inhibitive and adsorption properties of ethanol extract of seeds and leaves of *Azadirachta indica* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄. *Portugaliae Electrochimica Acta*, *27*(4), 443-456.

46. Sharma, S. K., Mudhoo, A., Jain, G., & Khamis, E. (2009). Corrosion inhibition of Neem (*Azadirachta indica*) leaves extract as a green corrosion inhibitor for Zinc in H₂SO₄. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2(1), 47-51.
47. Arab, S. T., Al-Turkustani, A. M., & Al-Dhahiri, R. H. (2008). Synergistic effect of *Azadirachta Indica* extract and iodide ions on the corrosion inhibition of aluminium in acid media. *Journal of the Korean Chemical Society*, 52(3), 281-294.
48. Sharma, S. K., Peter, A., & Obot, I. B. (2015). Potential of *Azadirachta indica* as a green corrosion inhibitor against mild steel, aluminum, and tin: a review. *Journal of Analytical Science and Technology*, 6(1).
49. <http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Atmospheric/Deicing-salts-corrosion.htm>, recuperada en mayo de 2018
50. <http://www.saltinstitute.org/road/overview/> recuperada en mayo de 2018
51. <http://www.saltinstitute.org/road/overview/>, The IHS Global Insight study, commissioned by the American Highway Users Alliance, examined the economic impact of snowstorms in Illinois, Indiana, Iowa, Kentucky, Maryland, Massachusetts, Michigan, Minnesota, Missouri, New Jersey, New York, Ohio, Utah, Virginia, Wisconsin, Ontario and Quebec. Recuperada en mayo de 2018.
52. Shi, X., Fortune, K., Fay, L., Smithlin, R., Cross, D., Yang, Z., & Wu, J. (2012). Longevity of corrosion inhibitors and performance of anti-icing products after pavement application: A case study. *Cold Regions Science and Technology*, 83, 89-97
53. Xi, Y., & Olsgard, J.,. (2000). Effects of De-Icing Agents (Magnesium Chloride and Sodium Chloride) on Corrosion of Truck Components (No. CDOT-DTD-R-2000-10,). Colorado Department of Transportation, DTD Applied Research and Innovation Branch.
54. Fay, L., Gallaway, C., Volkening, K., Peterson, M. M., Pan, T., Creighton, A., Nguyen, T. A. (2009). *Evaluation of Alternative Anti-icing and Deicing Compounds Using Sodium Chloride and Magnesium Chloride as Baseline Deicers, Phase I* (No. CDOT-2009-1). Colorado Department of Transportation, DTD Applied Research and Innovation Branch.

55. Xi, Y., & Xie, Z. (2002). *Corrosion effects of magnesium chloride and sodium chloride on automobile components* (No. CDOT-DTD-R-2002-4,). Colorado Department of Transportation, Research [Branch].
56. Fay, L., Volkening, K., Gallaway, C., & Shi, X. (2008, January). Performance and impacts of current deicing and anti-icing products: User perspective versus experimental data. In *Proc., 87th Annual Meeting of Transportation Research Board* (pp. 08-1382). Washington, DC: Transportation Research Board.
57. "Pacific Northwest Snowfighters Snow and Ice Control Chemical Products Specifications and Test Protocols for the PNS Association of British Columbia, Idaho, Montana, Oregon and Washington," Revision 4-06, 2006, Test Method B.
58. Nixon, W. R., & Xiong, J. (2009). *Investigation of Materials for the Reduction and Prevention of Corrosion on Highway Maintenance Equipment* (No. IHRB Project TR-472). IIHR Hydroscience and Engineering, University of Iowa.
59. Kharshan, M., Gillette, K., Furman, A., Kean, R., & Austin, L. (2012). Novel Corrosion Inhibitors Derived From Agricultural By-Products: Potential Applications In Water Treatment. *CORROSION 2012*.
60. Koch, G. H., Brongers, M. P., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., & Payer, J. H. (2002). *Corrosion cost and preventive strategies in the United States* (No. FHWA-RD-01-156,).
61. Levelton Consultants, & Levelton Consultants Limited. (2007). *Guidelines for the selection of snow and ice control materials to mitigate environmental impacts* (Vol. 577). Transportation Research Board.
62. Fay, L., & Shi, X. (2012). Environmental impacts of chemicals for snow and ice control: state of the knowledge. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(5), 2751-2770.
63. Casey, P. C., Alwan, C. W., Kline, C. F., Landgraf, G. K., & Linsenmayer, K. R. (2014). *Impacts of using salt and salt brine for roadway deicing* (No. FHWA-ID-14-231). Idaho. Transportation Dept..

64. Shi, X., Fay, L., Yang, Z., Nguyen, T. A., & Liu, Y. (2009). Corrosion of deicers to metals in transportation infrastructure: Introduction and recent developments. *Corrosion reviews*, 27(1-2), 23-52.
65. Shen, M., Kean, R., Furman, A., Kharshan, M., & Gillette, K. (2012, January). Novel Vapor Corrosion Inhibitors Derived From Agri-Products. In *CORROSION 2012*. NACE International.
66. NMX-C-414-ONNCCE-2014 (2015), Industria de la construcción-cementantes hidráulicos-Especificaciones y métodos de ensayo, SEGOB, Mexico.
67. Fajardo, S., Bastidas, D. M., Criado, M., & Bastidas, J. M. (2014). Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides. *Electrochimica Acta*, 129, 160-170.
68. Monticelli, C., Criado, M., Fajardo, S., Bastidas, J. M., Abbottoni, M., & Balbo, A. (2014). Corrosion behaviour of a Low Ni austenitic stainless steel in carbonated chloride-polluted alkali-activated fly ash mortar. *Cement and concrete research*, 55, 49-58.
69. Vazquez, R., (2016). Evaluación de la corrosión en el concreto reforzado en ambiente urbano en la industria de la construcción de Mexicali. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Baja California, México.
70. NMX-C-435. (2010). Industria de la construcción, concreto hidráulico, determinación de la temperatura del concreto fresco. *ONNCCE*. México.
71. ASTM-C1064/C1064M-08. (2011). Método de ensaye estandar para la medición de temperatura del concreto de cemento hidráulico recién mezclado. En *Certificacion del ACI-Grado 1* (9-16).
72. NMX-C-156. (2010). Industria de la construcción, concreto hidráulico, determinación del revenimiento en el concreto fresco. *ONNCCE*. México.

73. ASTM-C143/C143M-08. (2011). Método de ensaye estándar para a determinación del revenimiento en el concreto a base de cemento hidráulico. En *Certificación del ACI-Grado 1* (25-34).
74. NMX-C-162. (2014). Industria de la construcción, concreto hidráulico, determinación de la masa unitaria, cálculo del rendimiento y contenido de aire del concreto fresco por método gravimétrico. En ONNCCE. México.
75. ASTM-C-138/C138M-08. (2011). Método de ensaye estándar para determinar por medio del método gravimétrico peso unitario, volumen producido y contenido de aire del concreto. En *Certificación del ACI-Grado 1* (36-45).
76. NMX-C-157. (2006). Industria de la construcción, concreto hidráulico, determinación del contenido de aire del concreto fresco por el método de presión. ONNCCE. México.
77. ASTM-C-231-08b. (2011). Método de ensaye estándar, para determinar por método de presión, el contenido de aire del concreto recién mezclado. En *Certificación del ACI-Grado 1* (págs. 48-64).
78. NMX-C-160. (2004). Industria de la construcción, concreto, elaboración y curado en obra de especímenes de concreto. ONNCCE. México.
79. NMX-C-159. (2004). Industria de la construcción, concreto hidráulico, elaboración y curado de especímenes den laboratorio. ONNCCE. México.
80. STM-C31/C31M-09. (2011). Práctica Normalizada para Preparación y Curado de Especímenes de Ensayo de Concreto en la Obra. En *Certificación del ACI-Grado 1* (págs. 83-96).
81. Bastidas, D. M., Criado, M., Fajardo, S., La Iglesia, A., & Bastidas, J. M. (2015). Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides. *Cement and Concrete Composites*, 61, 1-6.

82. Rani, P. D., & Selvaraj, S. (2011). Azadirachta indica Leaves as Green Inhibitor for Brass in Natural Sea Water Environment. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 4(9), 1469-1473.
83. Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2011). *Electrochemical impedance spectroscopy* (Vol. 48). New York: John Wiley & Sons.
84. Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., & Gandomi, A. (2008). Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 50(8), 2172-2181.
85. Oguzie, E. E., Li, Y., & Wang, F. H. (2007). Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid. *Electrochimica acta*, 53(2), 909-914.

ANEXOS

Producción académica

Publicaciones, congresos, capítulos de libros

Publicaciones de extensos en memorias

1. R. Salinas, A. So, B. Valdez, M. Schorr, J. M. Bastidas, M. Carrillo, L. Alvarez, Natural gas industry: Materials and corrosion, XXIV International Materials Research Congress- IMRC, Symposium 6J, NACE: Corrosion and metallurgy, Cancún, México, 2015. ISBN 978-607-8272-19-8
2. M. Schorr, B. Valdez, E. Valdez, N. Lothan, M. Carrillo, R. Salinas, A. Eliezer, Comparative study: Ethanol in human body vs gasoline in a vehicle motor: Oxidation and combustion, XXIV International Materials Research Congress- IMRC, Symposium 6J, NACE: Corrosion and metallurgy, Cancún, México, 2015. ISBN 978-607-8272-19-8
3. M. Schorr, B. Valdez, R. Salinas, R. Ramos, N. Nedev, M. Curiel, Corrosion control in military assets, XXIV International Materials Research Congress- IMRC, Symposium 6J, NACE: Corrosion and metallurgy, Cancún, México, 2015. ISBN 978-607-8272-19-8

Artículos

1. N. Cheng, J. Cheng, B. Valdez, M. Schorr, R. Salinas, J. M. Bastidas, Corrosion inhibitors for prolonged protection of military equipment and vehicles, *Materials performance*, Vol. 55 (1), 2016.
2. M. Schorr, B. Valdez, E. Valdez, N. Lothan, A. Oliveros, M. Carrillo, R. Salinas, A. Eliezer, A comparative study: ethanol metabolism in the human body vs gasoline combustion in a vehicle motor, *Journal of materials education* 38(1-2), 2016.
3. B. Valdez, M. Schorr, R. Ramos, R. Salinas, N. Nedev, M. Curiel, Improved phosphate conversion coating of steel for corrosion protection, *Innovations in Corrosion and Materials Science* 6(1), pp. 49-54, 2016.
4. B. Valdez, J. Ramirez, A. Eliezer, M. Schorr, R. Ramos, R. Salinas, Corrosion assessment of infrastructure assets in coastal seas, *Journal of Marine Engineering & Technology* 15(3), pp. 124-134, 2016.
5. R. Salinas, A. So, B. Valdez, M. Schorr, J. M. Bastidas, M. Carrillo, L. Alvarez, Natural Gas Industry: Materials and Corrosion, *Mater. Res. Symp. Proc.* Vol. 1815 © 2016 Materials Research Society.
6. M. Schorr, B. Valdez, R. Salinas, R. Ramos, N. Nedved and M. Curiel, Corrosion Control in Military Assets, *Mater. Res. Symp. Proc.* Vol. 1815 © 2016 Materials Research Society.
7. M. Schorr, B. Valdez, E. Valdez, N. Lothan, M. Carrillo, R. Salinas and A. Eliezer, Comparative Study: Ethanol In Human Body Vs Gasoline In A Vehicle Motor: Oxidation And Combustion, *Mater. Res. Symp. Proc.* Vol. 1815 © 2016 Materials Research Society.

8. M. Schorr, B. Valdez, J. D. Ocampo, A. Eliezer, R. Salinas, Phosphate rock conversion into phosphoric acid: chemistry, chemical engineering and corrosion control, *The Israel Chemist and Engineer* 2, 2016.
9. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran, R. Salinas, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corrosion Reviews* 36(3), pp. 227-238, 2017.
10. M. Schorr, B. Valdez, A. Eliezer, R. Salinas, C. Lora, Managing corrosion indosalination plants, *Corrosion Reviews* 38(1), pp. 1-12, 2018.
11. B. Valdez, M. schorr, R. Salinas, A. Eliezer. Food industry: Equipment, materials, and corrosion, *Materials Performance* 57(5), pp. 40-43, 2018.
12. A. L. Reyes, R. Zlatev, M. Stoytcheva, C. Villa, R. Villa, B. Valdez, G. Montero, L. A. Sanchez, R. Salinas, L. Hernandez, Conductometric method for rapid lipase activity quantification, *International Journal of Electrochemical Science* 14, pp. 1-14, 2019.

Congresos

1. M. Schorr, B. Valdez, R. Salinas, R. Ramos, A. Eliezer, Protection of Military Equipment Against Corrosion by Phosphatization, DoD-Allied Nations Corrosion Conference 2015. Pitsburg.
2. R. Salinas, A. González, M. Schorr, B. Valdez, Car protection against corrosion by phosphatization, International Materials Research Congress IMRC 2014, Symposium 6B: Corrosion and Metallurgy, NACE, Cancún, México.
3. R. Salinas, A. So, B. Valdez, M. Schorr, J. M. Bastidas, M. Carrillo, L. Alvarez, Natural gas industry: Materials and corrosion, XXIV International Materials Research Congress- IMRC, Symposium 6J, NACE: Corrosion and metallurgy, Cancún, México, 2015.
4. M. Schorr, B. Valdez, E. Valdez, N. Lothan, M. Carillo, R. Salinas, A. Eliezer, Comparative study: Ethanol in human body vs gasoline in a vehicle motor: Oxidation and combustion, XXIV International Materials Research Congress- IMRC, Symposium 6J, NACE: Corrosion and metallurgy, Cancún, México, 2015.
5. M. Schorr, B. Valdez, R. Salinas, R. Ramos, N. Nedev, M. Curiel, Corrosion control in military assets, XXIV International Materials Research Congress- IMRC, Symposium 6J, NACE: Corrosion and metallurgy Cancún, México, 2015. ISBN
6. R. Salinas, B. Valdez, J. Cheng, M. Schorr, N. Cheng, Corrosion inhibition technology for deicing salts in concrete roads, *LatinCorr* 2016, Ciudad de México, México, 2016.
7. M. Schorr, B. Valdez, A. Eliezer, R. Salinas, Corrosion Control in The Fertilizer Industry, *Corrosion Forum Israel*, November 2016.

Capítulos de libros

1. B. Valdez, M. Schorr, J. M. Bastidas, R. Salinas, G. Lopez, Use of Steel in food packaging, in G. W. Smithers (Ed.), *Reference module in food science*, Elsevier, 2016, pp. 1-6. ISBN 9780081005965

2. B. Valdez, M. Schorr, R. Salinas, Phosphoric acid industry: Problems and solutions, in M. Schorr, B. Valdez, (Eds.), Phosphoric acid industry: Problems and solutions, InTech, 2017, pp. 83-99. ISBN 978-953-51-3354-4 Print ISBN 978-953-51-3353-7
3. N. Cheng, B. Valdez, M. Schorr, R. Salinas, Vapor inhibitors for corrosion protection in humid and saline, natural, and industrial environments, in M. Aliofkhazraei (Ed.), Corrosion inhibitors, Principles and recent applications, InTech, 2018, pp. 165-180. ISBN 978-953-51-3918-8

Reseñas

R. Salinas, M. Schorr, Latin America Area, Report Latincorr, Mexico, October 2016, Materials Performance, February 2017, pp. 176-177.

Publicaciones de extensos en memorias



The Materials Research Society (MRS)
**XXIII INTERNATIONAL MATERIALS
RESEARCH CONGRESS 2014**
NACE International Congress-Mexican Section

R. Salinas

Laboratorio de Materiales, Minerales
y Corrosión, Instituto de Ingeniería,
Universidad Autónoma de Baja
California, C.P. 21280, Mexicali, México
E-mail: ricardo.salinas@uabc.edu.mx

M. Stoytcheva

Laboratorio de Electroquímica, Instituto
de Ingeniería, Universidad Autónoma
de Baja California, C.P. 21280, Mexicali,
México

A. Gozalez

Laboratorio de Materiales, Minerales
y Corrosión, Instituto de Ingeniería,
Universidad Autónoma de Baja
California, C.P. 21280, Mexicali, México

R. Zlatev

Laboratorio de Electroquímica, Instituto
de Ingeniería, Universidad Autónoma
de Baja California, C.P. 21280, Mexicali,
México

M. Schorr

Laboratorio de Materiales, Minerales
y Corrosión, Instituto de Ingeniería,
Universidad Autónoma de Baja
California, C.P. 21280, Mexicali, México

**“MOTOR VEHICLES PROTECTION AGAINST
CORROSION BY PHOSPHATIZATION”**

Sociedad Mexicana de Materiales Cancún, México

The Materials Research Society (MRS)
XXIV INTERNATIONAL MATERIALS
RESEARCH CONGRESS 2015

NACE International Congress-Mexican Section

R. Salinas

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México
E-mail: ricardo.salinas@uabc.edu.mx

A. So

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

B. Valdez

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

M. Schorr

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

J. M. Bastidas

National Center for Metallurgical Research, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28040 Madrid, Spain.

M. Carrillo

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

L. Alvarez

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

“NATURAL GAS INDUSTRY: MATERIALS AND CORROSION”

Sociedad Mexicana de Materiales Cancún, México

The Materials Research Society (MRS)
XXIV INTERNATIONAL MATERIALS
RESEARCH CONGRESS 2015

NACE International Congress-Mexican Section

M. Schorr

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México
E-mail: mschorr2000@yahoo.com

B. Valdez

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

E. Valdez

Centro de Investigación Médica "Ixchel", Mexicali, México.

N. Lothan

Department of Biomedical Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.

M. Carillo

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

R. Salinas

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

A. Eliezer

Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Ber Sheva, Israel.

"COMPARATIVE STUDY: ETHANOL IN HUMAN BODY VS GASOLINE IN A VEHICLE MOTOR: OXIDATION AND COMBUSTION"

Sociedad Mexicana de Materiales Cancún, México

The Materials Research Society (MRS)
XXIV INTERNATIONAL MATERIALS
RESEARCH CONGRESS 2015

NACE International Congress-Mexican Section

M. Schorr

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México
E-mail: mschorr2000@yahoo.com

B. Valdez

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

R. Salinas

Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

R. Ramos

Laboratorio de Materiales Avanzados, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

N. Nedev

Laboratorio de Semiconductores, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

M. Curiel

Laboratorio de Semiconductores, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

"CORROSION CONTROL IN MILITARY ASSETS"

Sociedad Mexicana de Materiales Cancún, México

CHEMICAL TREATMENT

Corrosion Inhibitors for Prolonged Protection of Military Equipment and Vehicles

N. CHENG, Magna International Pte., Ltd., Singapore
J. CHENG, Magna Chemical Canada, Inc., Matheson, Ontario, Canada
B. VALDEZ, M. SCHORR, AND R. SALINAS, University of Baja California, Mexicali, Baja California, Mexico
J.M. BASTIDAS, National Center for Metallurgical Research, Spanish National Research Council, Madrid, Spain

Military assets require the implementation of corrosion control and monitoring techniques, in particular during long periods of storage. Plastic sheets and/or textile canvas, impregnated with vapor phase inhibitors, are used to cover weapons and vehicles. An electronic corrosion control monitoring system for covered vehicles and weapons is described.

The combat fields of modern wars, including the struggle against global terrorism, are localized in diverse, harsh regions: tropical, desert, arctic, marine, and urban, with varied weather conditions that adversely affect the corrosion resistance of the equipment, weapons, and vehicles involved.

Corrosion and degradation of military hardware occur by an interaction between the surface of a material and its environment, damaging the equipment, weapons, vehicles, and machinery.^{1,2} Localized corrosion can occur on parts of this equipment that are prone to corrosion. Many corrosion types are known: intergranular, in microcrystalline grain boundaries; galvanic, between different metals electrically interconnected; crevice, at interfaces between parts; pitting, forming perforations; dealloying, by leaching of a less noble metal from an alloy; fatigue, with cracks

generated by mechanical stress; fretting, caused by two metallic surfaces rubbing against each other; erosion-corrosion, by the combined action of mechanical wear; and electrochemical corrosion.¹ To prevent and mitigate these forms of corrosion, military assets require the implementation of corrosion control methods and techniques, including corrosion inhibitors, particularly the new "green" corrosion inhibitors, according to the characteristics of the corrosive environment.³

A significant development for corrosion control in the military services is the establishment of a central institution to serve the U.S. armed forces. The U.S. Department of Defense (DoD) Office of Corrosion Policy and Oversight (CPO) maintains a Web site, CorrDefense.org, that features content on corrosion and corrosion control of military facilities, equipment, and weapons. In addition, an alliance was created between the U.S. DoD CPO and defense departments in the United Kingdom, Canada, France, Germany, New Zealand, and Australia that ensures the expansion of corrosion control efforts worldwide.

Corrosion Inhibitors

The use of corrosion inhibitors is rapidly expanding worldwide for numerous technological and industrial applications: in cooling water systems;⁴ protected storage of military and electronic equipment;⁵ acid pickling and cleaning⁶ the oil and gas

A COMPARATIVE STUDY: ETHANOL METABOLISM IN THE HUMAN BODY VS. GASOLINE COMBUSTION IN A VEHICLE MOTOR

Michael Schorr ^a, Benjamín Valdez ^a, Ernesto Valdez ^b, Noah Lothan ^c, Amparo Oliveros ^d, Mónica Carillo ^a, Ricardo Salinas ^a, and Amir Eliezer ^e

^aLaboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México. *mschorr2000@yahoo.com*

^bCentro de Investigación Médica "Ixchel", Mexicali, México.

^cDepartment of Biomedical Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.

^dUniversidad Politécnica de Baja California, Mexicali, México.

^eCorrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Beer Sheva, Israel.

ABSTRACT

Comparative studies facilitate interaction between students and teachers, to explain and understand the similarities and differences that exist in the fundamentals, processes and events of nature, based on oxidation-reduction reactions such as animal and plant respiration¹, combustion of fuels, corrosion of metals^{2,8}. The present article compares the metabolism of ethanol in the human body with the combustion of gasoline in a vehicle motor. It considers the natural, soft functional materials of the body and the man-made, hard structural materials of a motor as the respective reactor vessels. The characteristics of the reactant fluids involved: ethanol, a beverage and gasoline, a fuel and their chemical reactions are described. The damage to the human organs and tissues and to the motor mechanical components by these interactions between reacting fuel and reactor structures is evaluated. The preventive and curative protection methods are assessed. At the end, a section on the pedagogical aspects of comparative studies is provided, including teaching of Science Technology and Society (STS) to postgraduate students of engineering^{9, 10}.

Keywords: *Materials, STS, human body, vehicle motor, ethanol, gasoline.*

1. INTRODUCTION

Comparative studies on STS arouse a deep motivation for teachers and students in the pursuit of knowledge. They promote cognitive, professional and spiritual development of people thereby strengthening their comprehensive training, allowing them to achieve future events

and approaches to solving their particular problems⁶. The application of scientific and technological knowledge in a humanistic framework, allow addressing the problems of society and economy. Figure 1 presents a graphic display of the relationship between STS for the benefit of mankind^{10, 11}.



Improved Phosphate Conversion Coating of Steel for Corrosion Protection

Benjamín Valdez Salas*, Michael Schorr, Rogelio Ramos, Ricardo Salinas, Nicola Nedev and Mario Curiel



Laboratory of Materials, Minerals and Corrosion, Institute of Engineering, University of Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal, s/n, c.p. 21280, Mexicali, Baja California, México



Benjamín Valdez Salas

Abstract: Background: Corrosion is a crucial worldwide problem that strongly affects natural and industrial environments, in particular affecting land, sea and air transportation vehicles: Cars, trucks, buses, merchant ships, and aircraft. This study describes a corrosion protection technology, based on chemical conversion coatings (CCC), to prevent, avoid or minimize corrosion event. Phosphating, a particular CCC was applied.

Methods: Carbon steel pieces were phosphate by immersion in a solution containing phosphoric acid (PA, H_3PO_4), zinc sulphate, hydrogen peroxide as an oxidant and a Zr salt, a sealing agent. The characteristics of the phosphate layer was determined by Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Raman Spectroscopy. The phosphate steel was painted with an industrial epoxy paint. Its corrosion resistance was determined by potentiodynamic polarization and by exposure in a saline chamber following the practice recommended in American Society for Testing and Materials (ASTM).

Results: The steel specimens were weighed before and after immersion in the phosphating solution, after different immersion times. The weight increases resulting from the formation of the phosphate layer were recorded and are expressed in mg/cm^2 . The corrosion rates were calculated using the Tafel slopes based on the Stern-Geary equation. The current density i in $\mu A/cm^2$ units were converted into corrosion rate in mm/y units, applying the Faraday equation.

Conclusion: Phosphating is a useful pretreatment, based on a phosphoric acid solution containing additional components to improve the protective capabilities of coating systems that are applied to steel in order to improve its corrosion resistance.

Keywords: Carbon steel, chemical conversion coatings, corrosion, phosphating, zirconium salts.

INTRODUCTION

Corrosion is a crucial worldwide problem that strongly affects natural and industrial environments, in particular affecting land, sea and air transportation vehicles: Cars, trucks, buses, merchant ships, and aircraft. Nowadays it is generally accepted that corrosion and pollution often are interrelated noxious processes, as many pollutants generated during production processes, accelerate corrosion and corrosion products such as rust, oxides and salts pollute water bodies. These degrade the quality of the environment and the integrity and durability of the infrastructure assets. Therefore, it is necessary to apply corrosion protection and control and technologies to prevent, avoid and/or minimize damage by correct selection of engineering materials, coatings and linings and the application of cathodic protection [1, 2].

The most commonly used method for protection against corrosion involves the application or the formation of a coating on the steel that will impede the attack of the corrosive factors present in the environment. Effective

protection is provided by CCC, which are formed on the steel surface by chemical reaction with the components of a suitable treatment solution. The CCC is an integral part of the steel substrate that augments its corrosion resistance and its adhesive capability for a subsequent paint application [3]. Typical CCCs include chromate coatings, which are produced with chromic acids, salts or oxides; galvanizing, by application of molten zinc; electrochemical anodizing, and phosphating used in conjunction with organic coatings, because of its adherent nature and the ease and rapidity of the coating process [4].

Phosphate conversion coating is the most widely technique employed to afford good corrosion protection to sheet steel, in particular in the automotive industry. PA is an important industrial acid utilized in many industries. In metallurgical applications, it is used for pickling and supplementary treatment of steel sheeting used for steel car bodies and steel machinery [5].

The phosphate layer consists of numerous crystals of different sizes, which implies the presence of voids between these crystals. Porosity is usually quite low: *i.e.* 0.5 to 1.5% of phosphate coating; and it can enhance the adhesion of subsequent paint coatings, and its corrosion protection performance. In general, paints are composed of three main components: resins, pigments and solvents, they are applied

*Address correspondence to this author at the Laboratory of Materials, Minerals and Corrosion, Institute of Engineering, University of Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal, s/n, c.p. 21280, Mexicali, Baja California, México; Tel/Fax: +526865664150; E-mail: benval@uabc.edu.mx



Corrosion assessment of infrastructure assets in coastal seas

Benjamín Valdez, Jorge Ramirez, Amir Eliezer, Michael Schorr, Rogelio Ramos & Ricardo Salinas

To cite this article: Benjamín Valdez, Jorge Ramirez, Amir Eliezer, Michael Schorr, Rogelio Ramos & Ricardo Salinas (2016): Corrosion assessment of infrastructure assets in coastal seas, Journal of Marine Engineering & Technology, DOI: [10.1080/20464177.2016.1247635](https://doi.org/10.1080/20464177.2016.1247635)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/20464177.2016.1247635>



Published online: 28 Oct 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tmar20>

Natural Gas Industry: Materials and Corrosion

R. Salinas¹, A. So¹, B. Valdez¹, M. Schorr¹, J. M. Bastidas², M. Carrillo¹, L. Alvarez¹

¹Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Norma s/n, Col. Insurgentes Este, C.P. 21280

²National Center for Metallurgical Research, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28040 Madrid, Spain.

ABSTRACT

Corrosion is a worldwide, crucial problem that strongly affects natural and industrial environments, in particular the oil and gas industry. Natural gas (NG) is a source of energy in industrial, residential, commercial and electric applications. The abundance of NG in many countries augurs a profitable situation for the vast energy industry. NG is considered friendlier to the environment and with lesser greenhouse gas emissions as compared with other fossil fuels. In the last years, shale gas is increasingly exploited in U.S. and Europe, applying a hydraulic fracturing technique, for releasing gas from the bed rock by injection of saline water, acidic chemicals and sand to the wells. Various critical sectors of the NG industry infrastructure suffer from several types of corrosion: steel casings of production wells and their drilling equipment; gas conveying pipelines including pumps and valves; plants for regasification of liquefied natural gas (LNG) and municipal networks of NG distribution to the consumers. Practical technologies that minimize or prevent corrosion include selection of corrosion resistant engineering materials, cathodic protection, corrosion inhibitors, and application of external and internal paints, coatings and linings. Mexico is undergoing an intense reform process of the energy sector, that involves its oil, NG and electricity industries. Typical cases of corrosion management in the NG industry are presented based on the authors experience and knowledge.

INTRODUCTION

Environmental quality, clean energy, and worldwide water scarcity have been established today as central disciplines in modern science, engineering, and technology. They are already linked to the crucial problems of climate change and global warming^{1,2}. At power generation plants which burn fossil fuels: coal, oil, and NG, the last is generally preferred due to transportation and production efficiency, less combustion pollutants, and a favorable quantitative carbonhydrogen ratio.

The Japanese earthquake and tsunami at Fukushima damaged the electricity generation nuclear plants, creating problems of national security, industrial safety, and hazardous radiation, leading to a fundamental examination of the future of the nuclear industry by many countries³. Recently, workers at the wrecked Fukushima plant were exposed to radiation after contaminated water was leaking from several pipes. The government in Germany panicked into ordering the closure of several nuclear plants. Renewable energies such as solar and wind are intermittent, surging with the weather. Following these changes, the European aerial electricity grid with steel

Corrosion Control in Military Assets

M. Schorr¹, B. Valdez¹, R. Salinas¹, R. Ramos², N. Nedey³ and M. Curiel³

¹Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México.

²Laboratorio de Materiales Avanzados, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México.

³Laboratorio de Semiconductores, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México.

ABSTRACT

The combat fields of modern wars, including the struggle against global terrorism, are localized in diverse, harsh regions: tropical, desert, arctic, marine, with varied weather conditions, which adversely affect the corrosion performance of the equipment and facilities involved.

For the sake of brevity, three groups of military mobile and fixed equipment and structures are dealt with: armored ground wheeled vehicles; naval aluminum vessels, and buildings and facilities for providing dwellings, weapons storage and services to the armed forces. They are usually made from carbon steel, aluminum alloys and reinforced concrete, because of their useful properties: high strength, easy availability and low cost. However, due to their limited corrosion resistance they should be protected by coatings (including military coatings), but primarily paint; cathodic protection and corrosion inhibitors.

All these systems suffer from several types of localized corrosion and degradation: galvanic, pitting, intergranular, dealloying, cavitation, erosion, stress cracking, UV effects in plastics and organic coatings. The military assets require the implementation of corrosion control methods and techniques through all their stages: design, construction, installation and operation. Typical cases of corrosion will be presented based on the authors experience and knowledge.

INTRODUCTION

The armed forces of a nation operate and maintain many military systems, categorized into several functional areas:

- Infrastructure: Airports, seaports, shipyard, telecommunication utilities, land and marine bases, bridges and roads, energy generation and distribution, fuel farms.
- Facilities: Buildings, hospitals, training installations, weapons, ammunition, materials storage; water and sewer utilities, troops, dwellings, security control.
- Vehicles, for land, sea, air transportation of personnel, of equipment, weapons supplies, and fuels. They also comprise combat tanks, ships, aircraft, drones, submarines, aircraft carriers.

All these military assets are protected against corrosion to extend their useful service life, to assure their reliability and readiness.

Comparative Study: Ethanol In Human Body Vs Gasoline In A Vehicle Motor: Oxidation And Combustion

M. Schorr¹, B. Valdez¹, E. Valdez², N. Lothan³, M. Carrillo¹, R. Salinas¹ and A. Eliezer⁴

¹ Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México.

² Centro de Investigación Médica "Ixchel", Mexicali, México.

³ Department of Biomedical Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.

⁴ Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Ber Sheva, Israel.

ABSTRACT

Two machines: The human body and the vehicle motor are made of structural and functional, natural and man-produced materials. They generate energy by chemical oxidation of two fluids: ethanol and gasoline. The characteristics of these fluids: a nutritive beverage and a fuel, providing motion to the vehicle, are described. The damage due to diseases in the body by excessive ethanol consumption and deterioration of the motor by corrosion are treated by means of preventive and curative methods: body rehabilitation and car repair, maintaining both machines in permanent, healthy, working operation. The chemical reactions of ethanol oxidation and gasoline combustion and their effects on the machines and their materials are presented, illustrated and discussed.

INTRODUCTION

Comparative studies on science, technology and society arouse a deep motivation for teachers and students in the pursuit of knowledge. They promote cognitive, professional and spiritual development of people thereby strengthening their comprehensive training, allowing them to achieve future events and approaches to solving their particular problems. The application of scientific and technological knowledge in a humanistic framework, allow addressing the problems of climate change, the new means of transport and communication, the industry sectors interlinks, online social networks, human interactions, with positive impacts on economic development, sustainability and welfare of the social environment. Figure 1 presents a graphic display of the relationship between science, technology and society for the benefit of mankind.

Phosphate rock conversion into phosphoric acid: chemistry, chemical engineering and corrosion control.

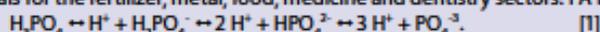
Michael Schorr^{*1}, Benjamín Valdez¹, Juan de Dios Ocampo², Amir Eliezer³, Ricardo Salinas¹

¹Institute of Engineering, Department of Materials, Minerals and Corrosion, University Autónoma de Baja California, CP. 21900, Mexicali, Baja California, Mexico. mschorr2000@yahoo.com, benval@uabc.edu.mx, ricardo.salinas@uabc.edu.mx

²Faculty of Engineering, University Autónoma de Baja California, CP. 21900, Tel (686)5664270 ext. 1329, Mexicali, Baja California, México. juan.ocampo@uabc.edu.mx

³The Authority for Research and Development, Sami Shamoon College of Engineering, Ber-Sheva, Israel. amir@sce.ac.il

Abstract: Phosphate rock (PR) and phosphoric acid (PA) are the central subjects of a worldwide economic sector supplying chemicals for the fertilizer, metal, food, medicine and dentistry sectors. PA is a triprotic acid that ionizes in three steps:



It is produced by chemical reactions of PR with mineral acids: sulfuric (H_2SO_4) or hydrochloric (HCl) and posterior separation by filtration and evaporation or solvent extraction. The corrosivity of the reaction system depends on two main chemical factors: the chloride and fluoride content of the PR and the chemical interaction between the HF formed during the acid leaching and the SiO_2 , Al_2O_3 and MgO present in the PR. Therefore, it is a common industrial practice to add SiO_2 and Al_2O_3 containing clays, or acid-soluble silicates to reduce the corrosion effects. The PR and PA industry is spread out in countries of four continents: Asia, Africa, America and Europe, which operate PR mines, PA production plants and produce phosphatic fertilizers. The chemical reactions, the corrosion problems and the solutions implemented are illustrated and discussed, based on the authors experience and knowledge

Introduction

PA is an important industrial chemical, used as an intermediate in the fertilizer industry^[1,2], for metal surface treatment in the metallurgical industry^[3,4], water purification and as an additive in the food industry^[5]. Cola-type beverages and fruit juices contain food-grade PA to impart acid taste and to avoid sedimentation of iron hydroxides. Corrosion protection

of steel infrastructure assets and industrial equipment is achieved applying a phosphatization process, based on PA^[6]. A singular application is the manufacture of artificial apatite for coating stainless steel orthopedic implants in the human body.

Table 1 presents the chemical composition of different PRs from several countries, showing the great diversity and, consequently, their chemical behavior during conversion into PA.

M. SCHORR is a professor (Dr. Honoris Causa) at the Institute of Engineering, Universidad Autónoma de Baja California. He has a B.Sc. in chemistry and, a M. Sc. in materials engineering from the Technion-Israel Institute of Technology, with 50 years of experience in industrial corrosion control in particular in the phosphoric acid industry in eight countries. From 1986 to 2004, he was editor of Corrosion Reviews. He has published 377 scientific and technical articles on materials and corrosion in English, Spanish, and Hebrew. He has worked as a corrosion consultant and professor in Israel, the United States, Latin America, Spain, South Africa and France. During the IMRS Congress in August 2010, Mexico, he received a "Distinguished Service Award" from NACE International and the NACE Central Mexico Section. He is a member of the National System of Researchers in Mexico. He has been a NACE International member for 25 years. mschorr2000@yahoo.com



B. VALDEZ was the director of the Institute of Engineering during 2006-2013, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, México. He has a B. Sc. in chemical engineering, a M. Sc. and PhD in chemistry, and is a member of the Mexican Academy of Science and the National System of Researchers in Mexico. He was the guest editor of Corrosion Reviews, in which he produced two special issues on corrosion control in geothermal plants and the electronic industry. He is a full professor at the University of Baja California. His activities include corrosion research, consultancy, and control in industrial plants and environments. During the IMRS Congress, in August 2013, Mexico, he received a "Distinguished Service Award" from NACE International and the NACE Central Mexico Section. He has been a NACE International member for 26 years. benval@uabc.edu.mx



Review

Benjamin Valdez*, Michael Schorr, Nelson Cheng, Ernesto Beltran and Ricardo Salinas

Technological applications of volatile corrosion inhibitors

<https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102>

Received September 1, 2017; accepted November 20, 2017

Abstract: The objective of this review is to create a body of knowledge on the theoretical and practical aspects of corrosion inhibition to prevent and/or to eliminate corrosion in natural environments such as water, air, and acids and in industrial facilities such as oil, natural gas, concrete, paints and coatings, electronics, and military equipment. Corrosion inhibitors (CIs) and volatile corrosion inhibitors (VCIs) are applied in diverse forms such as powders, pellets, aqueous, or solvent solutions and in impregnated papers; closed in pouches and sachets; and added to coatings. Natural CIs are extracted by water or organic solvents from suitable plants. They represent the advanced trends of corrosion management based on green chemistry.

Keywords: corrosion; corrosion inhibitors; environments; industries.

1 Introduction

Inhibition, in general, is a process aimed to restrain an activity in natural and industrial areas. In medicine, inhibitors arrest the action of an organ or a tissue in the human body, e.g. they bind to enzymes to decrease activity. Recommendations for the application of norms of inhibition are recorded in psychology manuals to improve human behavior. In water, scale inhibitors maintain salts in solution to avert deposits of mineral scale. In this work,

inhibitors used to prevent, avoid, or mitigate corrosion processes and events are reviewed.

Corrosion and pollution are pernicious problems that affect environment quality, industrial efficiency, and infrastructure assets (Raichev et al., 2009; Hummel, 2014). Many pervasive pollutants produced by power stations burning fossil fuels accelerate corrosion, and corrosion products such as rust, oxides, and salts pollute bodies of water (Raichev et al., 2009; Valdez et al. 2012).

The aim of this review is to build a body of knowledge on the theoretical and practical aspects of corrosion inhibition, useful for the selection of VCIs to prevent and to eliminate corrosion in natural environments and industrial facilities.

The economic and social relevance of the corrosion management and control industry is evident in the activities of diverse international and national professional associations and R&D institutions dealing with all aspects of corrosion science, engineering, and technology such as the World Corrosion Organization (WCO), NACE International the Worldwide Corrosion Authority, with its central office at the USA; the European Federation of Corrosion (EFC), CEBELCOR, Centre Belge d'Etude de la Corrosion; and many national organizations operating in industrial and developing countries. In the annual NACE conferences, the subject of CI is widely treated. For instance, in the 2016 Conference, technical symposium research on corrosion inhibition by volatile corrosion inhibitors (VCIs), on corrosion control in oil and gas production with inhibitors, on coatings containing inhibitors, and on inhibitors for water reuse systems was presented. Furthermore, the importance of the dissemination of corrosion information is demonstrated by the numerous journals published in several languages. It is worthwhile to note that one journal is jointly dedicated to corrosion and scale inhibition. In this collection of *Corrosion* journals, it is appropriate to include the NACE International Corrosion Press, a newsletter that presents information on corrosion events and their curative treatment and offers solutions to current corrosion problems. Every 5 years, European Symposium on Corrosion Inhibitors is held at Ferrara, Italy, organized by the European Federation of Corrosion.

*Corresponding author: Benjamin Valdez, Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, Mexico, e-mail: benval@uabc.edu.mx

Michael Schorr, Ernesto Beltran and Ricardo Salinas: Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, Mexico

Nelson Cheng: Magna International Pte., Ltd., Singapore, Singapore

Review

Michael Schorr*, Benjamín Valdez, Amr Ellezer, Ricardo Salinas and Carlos Lora

Managing corrosion in desalination plants

<https://doi.org/10.1515/correv-2018-0038>

Received May 10, 2018; accepted October 20, 2018

Abstract: Environment quality, clean energy and worldwide water scarcity have been established today as central disciplines in modern science, engineering and technology. The innovative desalination technology of saline water (SW) contributes to alleviate these problems by producing fresh water from SW, mainly seawater and brackish water. Desalination plants (DPs) have a high level of corrosion risk as they handle and process aggressive SW under severe operating conditions, which include filtration, heat exchange, distillation, evaporation, agitation and circulation and high flow velocities, often turbulent. These SW, that is, sea, brackish and brines, cause localized corrosion such as pitting, crevice, galvanic and stress corrosion. In addition, biological fouling and mineral scaling are frequent nuisances that alter the equipment surface performance and induce corrosion. Two main technologies are used to obtain potable water and a brine for disposal: thermal evaporation and membrane separation, called reverse osmosis. The main way to minimize corrosion is the correct selection of corrosion-resistant materials for the fabrication of DP equipment, structures, installations and machinery. To protect the DP materials, industrial paints, polymeric coatings and rubber linings compatible with the DP fluids are applied. Cathodic protection with sacrificial anodic metals and/or impressed direct electrical current and corrosion inhibitors are supplied.

Keywords: corrosion; desalination; equipment; materials; saline water.

1 Introduction

Nowadays, humankind is afflicted by three crucial problems: the worldwide water scarcity, the generation of clean energy without greenhouse emissions and the production of food for a population of about eight billion people.

Corrosion and pollution are pernicious processes that impair the quality of the environment and the durability of structure engineering materials. They are intertwined phenomena as many pollutants accelerate corrosion and corrosion products: rust, oxides, and salts contaminate water bodies, e.g. lakes, rivers, and aquifers, that supply water for human consumption. The viable solution for this grievous situation is the desalination of saline water (SW) to obtain fresh water (Schorr, 2011).

Fresh water is used in three vital sectors of human life and economy: domestic for body and home sanitation; agricultural for irrigation of crops to grow grains and fruits; and industrial production of food for human and animal nutrition. Figure 1 shows the global water distribution.

A desalination plant (DP) is a complex, huge organized structure managing physicochemical processes. DP involve operations comprising filtration, distillation evaporation, agitation, circulation, and heat exchange employing diverse equipment such as pumps, pipelines valves, turbines, and compressors and using corrosion-resistant materials, metallic and non-metallic, to manufacture this equipment. This whole structure exhibits a high level of corrosion, handling corrosive SW, under continuous turbulent and regular motion of fluids, sometimes at elevated temperatures. Corrosion control methods and techniques are implemented to prevent, mitigate and avoid corrosion.

Numerous national and international professional associations of chemists, engineers and economists; research and development centers, institutes and universities and global industrial enterprises dealing with the diverse aspects of the desalination industry (DI) demonstrate the economic and social importance and relevance of this worldwide industry. The European Desalination Society organizes congress, conferences and courses on all the scientific, technical and economic aspects, dealing with the central subject of application of engineering

*Corresponding author: Michael Schorr, Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, Mexico, e-mail: mschorr2000@yahoo.com

Benjamín Valdez, Ricardo Salinas and Carlos Lora: Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, Mexico

Amr Ellezer: Sami Shamoon College of Engineering, Corrosion Research Center, Beer Sheva, Israel

Food Industry: Equipment, Materials, and Corrosion

B. VALDEZ, M. SCHORR, AND R. SALINAS,
Universidad Autonoma de Baja California, Mexicali, Baja California, Mexico

A. ELIEZER, *Sami Shamoon College of Engineering, Beer-Sheva, Israel*

The food industry's production plants, equipment, and materials are affected by corrosion due to their damp environments. Corrosion control is achieved by the selection of corrosion-resistant materials and application of sanitizing procedures.

The three largest markets worldwide, according to the extent of their production, number of consumers, and economic and social significance, are the food, energy, and water industries. The food market is the most important and the largest, which includes all the inhabitants of this planet—about eight billion—because everyone eats.^{1,2}

Techniques for preserving food from biodeterioration following harvest or slaughter, including drying, salting, fermenting, and pickling, have been known since prehistoric times. Modern techniques include canning, freezing, dehydrating, cooking under vacuum, and adding chemical preservatives.

Today, many cleaning and sanitizing agents are employed to remove bacteria, scale, fouling, and biological and mineral deposits. This great variety of corrosive environments and aggressive chemical agents requires the use of corrosion-resistant alloys. They are widely applied in the numerous sectors of this industry to avoid and/or minimize corrosion.^{3,4}

Food Processing Corrosion

The physicochemical characteristics of the raw materials and processed foods have different corrosivity levels that depend on

their chemical composition, texture, and interaction with the processing, packaging, and transportation equipment (e.g., trucks constructed of white painted steel, Al-Mg Grade 5652 alloy [UNS A95652], etc.).

Foods are classified into three groups according to their corrosivity:

- Noncorrosive: cereals, oils, fats, meats, fish, and milk
- Mild corrosivity (foods with a pH of 6 to 7 and <1% of sodium chloride [NaCl]): unfermented dairy products, fruit syrups, wines, beers, soups, canned meats, and sweet carbonated drinks
- High corrosivity (foods with a pH of 3 to 5): citric fruit juices, ham, acidic canned fruits, hot gravies, sauces and dressings, and vegetables and fish pickled in brines containing 1 to 3% salt or diluted vinegar (acetic acid [CH₃COOH])

Table 1 shows the pH ranges for different foodstuffs pertaining to important sectors of the food industry. Many liquid foods are consumed as aqueous solutions and they contain chloride salts that could be concentrated by evaporation during processing, which would induce pitting corrosion on localized areas of metal surfaces.

Food Taste and Corrosion

Food consists mainly of proteins, carbohydrates, and fats. Processed foods contain many additives to improve their appearance, quality, and preservation. They have a wide pH range (Table 1) as well as varying water, salt, and acid (principally vinegar) content that affects their corrosivity. Foods have many tastes that are based on combi-

Conductometric Method for Rapid Lipase Activity Quantification

Ana Luisa Reyes¹, Roumen Zlatev^{1,*}, Margarita Stoytcheva¹, Carlos Villa¹, Rafael Villa¹, Benjamín Valdez¹, Gisela Montero¹, Lydia Toscano², Lorenzo Alejandro Sánchez¹, Ricardo Salinas¹, Leslie Hernández¹

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali B.C., México

² Instituto Tecnológico de Mexicali, Tecnológico Nacional de México, Mexicali B. C., México

*E-mail: roumen@uabc.edu.mx

Received: 1 xxx 2019 / Accepted: 1 xxx 2019 / Published: 1 xxx 2019

A new approach for lipase activity quantification was proposed and applied in a simple, rapid and cost effective conductometric method based on conductance change registration along the time during the enzymatic degradation of a thin nanocomposite substrate layer (SiO₂ nanoparticles loaded olive oil) deposited onto conductometric electrodes. The sensitive layer thickness diminution along the time causes its conductance augmentation proportional to the lipase activity. The proposed method was characterized in terms of lipase activity linear quantification range and LOD, quantification time, precision and reproducibility at optimized pH 8. The relative error was found to be from 3.6% to 1.2% at the linear quantification range from 1.1×10^{-2} to 1.17 U mL^{-1} respectively with a LOD of $0.8 \times 10^{-3} \text{ U mL}^{-1}$. Finally, the method was validated with spiked samples applying spectrophotometric method as reference.

Keywords: Conductometry, Lipase activity quantification, nanocomposite

1. INTRODUCTION

The conductometry is a very simple but powerful tool for solutions properties characterization widely applied in a great variety of scientific and industrial areas. Conductometric methods for organic and inorganic solutions properties studies, measurement of dissolved organic and inorganic substances concentration, complexes formation and properties studies, etc. were reported till now [1-7].

The lipases (EC 3.1.1.3 triacylglycerol acylhydrolase) are enzymes naturally produced in animal pancreas degrading the fats and oils in fatty acids and glycerol [8-10] in the digestion processes. These unique specific properties make the lipases unreplaceable catalysts for some



DIPLOMA

*Juan Ricardo Salinas Martínez, Benjamin Valdez Salas, Michael Schorr
Wiener, Jose María Bastidas*

To:

For presenting the paper:

NATURAL GAS INDUSTRY: MATERIALS AND CORROSION

Within the 6J NACE Symposium. Corrosion and Metallurgy, in the XXIV International
Materials Research Congress 2015
August 17-21 de 2015, Cancún, Quintana Roo, México.


Dr. Jorge Cantó Ibañez
Chairman, Symposium 6J
President, NACE Mexico


Dr. Jose G. Chacón-Nava
Trustee
NACE México



DIPLOMA

Michael Schorr Wiener, Benjamin Valdez Salas, Ernesto Valdez Salas, Noah Lotan, Mónica Carrillo Beltrán, Juan Ricardo Salinas Martínez, Amir Eliezer

To:

For presenting the paper:

**COMPARATIVE STUDY: ETHANOL IN HUMAN BODY VS GASOLINE IN A VEHICLE MOTOR:
OXIDATION AND COMBUSTION**

Within the 6J NACE Symposium. Corrosion and Metallurgy, in the XXIV International
Materials Research Congress 2015
August 17-21 de 2015, Cancun, Quintana Roo, México.

Dr. Jorge Cantó Ibáñez
Chairman, Symposium 6J
President, NACE Mexico

Dr. Jose G. Chacón-Nava
Trustee
NACE México



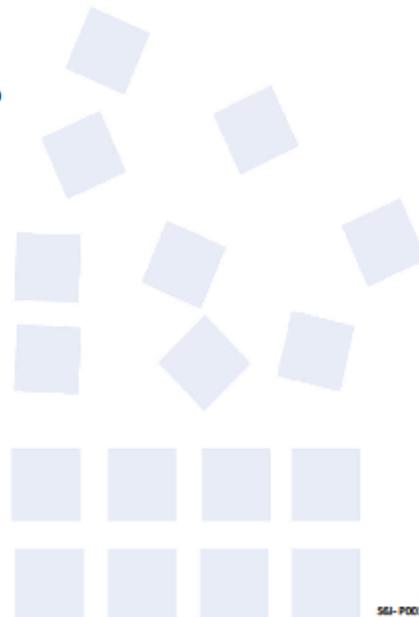
August 2015

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Michael Schorr Wiener, Benjamin Valdez Salas, Juan Ricardo Salinas Martinez, Rogelio Ramos Irigoyen, Nicola Nedev, Mario Alberto Curiel Álvarez* presented the contribution: **CORROSION CONTROL IN MILITARY ASSETS**, in the **NACE: Corrosion And Metallurgy Symposium** at the **XXIV International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 16th to 20th, 2015.

Sincerely,

José Gerardo Cabañas Moreno
President



SM-001



Awards this certificate to

R. Salinas, B. Valdez, J. Cheng, M. Schorr, N. Cheng

For co-authoring

Corrosion inhibition technology for deicing salts in concrete roads

Latin America Corrosion Congress 2016

October 25 - 28, 2016

World Trade Center, Mexico City.

Dr. Jorge J. Cantó Ibañez
Director NACE LAA



133-994-01-0000-00-110-1111-00-00



Use of Steel in Food Packaging

Benjamin Valdez Salas and Michael Schorr Wiener, Minerale y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, México

José M Bastidas, National Center for Metallurgical Research (CENIM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, Spain

Juan Ricardo Salinas Martínez, Minerale y Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, México

Gustavo Lopez Badilla, Universidad Politécnica de Baja California, Mexicali, México

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

| | |
|----------------------------------|---|
| Introduction | 1 |
| Modern Food Packaging | 1 |
| Manufacture of Steel Cans | 1 |
| Tinplate Steel Cans | 2 |
| Acidic Corrosion in Food Cans | 3 |
| Filiform Corrosion in Steel Cans | 4 |
| Steel-Can Recycling | 5 |
| Steel-Can Research | 5 |
| Conclusions | 6 |
| References | 6 |

Introduction

Human beings from ancient times had the wisdom, the knowledge, and the expertise to collect, prepare, and supply the food necessary to maintain the health, comfort, and well-being of their tribe, and later of their nation (Blunden and Wallace, 2003).

Humankind developed and improved life-saving innovations and assists in the combat against world famine and food shortages that threaten human essentials such as water and energy supply.

The global food industry has the largest number of demanding consumers since the human population has reached near eight billion inhabitants.

Nowadays, people follow the international normative for environmental protection; the food industry takes care to use environmentally friendly methods in all its processes. The production and use of tinplate steel cans is one of these useful technologies (Abramowicz et al., 2013).

Modern Food Packaging

Metal packaging, including steel has a long history providing safe containers for shelf-stable food and a great variety of beverages. This is an industry emphasizing innovation, efficiency, and profit for food, steel, and can producers (Morris, 2011; Robertson, 2012).

Manufacturing technologies are constantly improving. Traditional tinplate steel was selected due to its high strength, malleability, formability, and the ability to improve the can design, particularly using soldering. Blow-forming method was used to shape many useful forms of tinplate steel cans (Kraus and Tanulis, 1997; Coles et al., 2003).

The internal coatings, tin or soft plastics, assure the avoidance of corrosion and maintenance of healthy food for long periods of time, frequently for several years (Arenas et al., 2002).

This technique is called passive packaging. Sometimes, the plastic protective coating on steel is impregnated with antioxidants. Lists of useful antioxidants are displayed by Lee et al. (2008).

The Institute of Food Technologists has published a Scientific Status Summary on innovative food packaging solutions (Brody et al., 2008). Additional American institutions are promoting the can industry and supporting can recycling (Can Manufacturers Institute, 2015).

Manufacture of Steel Cans

In the USA, the production of cans is regulated by the Can Manufacturers Institute, a trade association of manufacturers and suppliers of metal cans. It was created in 1938; its members include producers, sellers, distributors of cans made from tinplate, black steel plate, aluminum, or similar metals.

Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions

Benjamín Valdez Salas, Michael Schorr Wiener and
Juan Ricardo Salinas Martinez

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.70031>

Abstract

Phosphoric acid (PA) is an important industrial chemical used as an intermediate in the fertilizer industry, for metal surface treatment in the metallurgical industry and as an additive in the food industry. The PA industry is spread out worldwide in Europe, Asia and America, including countries that operate phosphate rock (PR) mines and produce PA, phosphatic fertilizers and phosphate-based products.

Keywords: corrosion, phosphoric acid, phosphate rock, erosion-corrosion, WPA

1. Introduction

Phosphoric acid (PA) is an important industrial chemical used as an intermediate in the fertilizer industry, for metal surface treatment in the metallurgical industry and as an additive in the food industry. The PA industry is spread out worldwide in Europe, Asia and America, including countries that operate phosphate rock (PR) mines and produce PA, phosphatic fertilizers and phosphate-based products. The PR reserves; worldwide are shown in **Figure 1**.

Acids, such as phosphoric (H_3PO_4), sulfuric (H_2SO_4), nitric (HNO_3), hydrochloric (HCl) and acetic (CH_3COOH) acids, are broadly applied in many industries: chemical, fertilizers, mineral leaching, water purification, petroleum refining, food and metal production [1–3].

Vapor Inhibitors for Corrosion Protection in Humid and Saline, Natural, and Industrial Environments

Nelson Cheng, Benjamin Valdez Salas,
Michael Schorr Wiener and
Juan Ricardo Salinas Martinez

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72815>

Abstract

Corrosion is a pernicious phenomenon that appears in engineering materials, infrastructure assets, and industrial equipment exposed to the atmosphere, water, and soil. The aim of this chapter is to produce a body of knowledge on the theory and practice of corrosion inhibition so it can be used in the selection of corrosion inhibitors, to prevent and/or minimize corrosion in natural environments and industrial facilities. Corrosion inhibitors are employed in different forms such as emitters, pellets, powders, films, paints, aerosols, and aqueous and solvent solutions, depending on their chemical composition: organic or inorganic. They are impregnated on papers or plastics; closed in pouches and sachets; or added to coatings and paints to form a barrier against the attack of corrosive agents. They are employed in many industries: automotive, offshore/onshore, water, military, marine, manufacture, oil and gas, electronics, and concrete structures. A special group of corrosion inhibitors are extracted from vegetables or derived from industrial vegetable wastes, which are related to the advanced field of "Green Chemistry." The use of vapor corrosion inhibitors (VCI) has expanded rapidly in the last decades, and is frequently mentioned in the relevant literature, in particular in professional congresses and conferences, organized by international and national corrosion associations.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitors, natural environments, industrial facilities, impregnated papers

1. Introduction

The global potable water scarcity, clean efficient energy, and environmental quality are recognized as central disciplines in modern science, engineering, and technology. Today, they are

NACE Area & Section News

Latin America Area

Latincorr 2016

The largest event for corrosion professionals in Latin America was held in splendid Mexico City from October 26 to 28, 2016, with the participation of over 300 professionals. The event once again demonstrated its ability to attract and bring together companies and professionals in order to exchange experiences and technologies in the area of corrosion prevention and control. The event took place in the prestigious World Trade Center Mexico City where participants from 21 countries also had the opportunity to appreciate the local culture at the opening events and the gala dinner.

This congress was organized by NACE International and the corrosion services enterprise, Corrosion y Protección Ingeniería, Mexico. The principal organizer was Jorge Cantó Ibañez, who is the chair of both the NACE Central Mexico Section and director of the NACE Latin America Area. This congress was supported by Lorenzo Martínez Gomez, chair of Corrosion y Protección Ingeniería, Mexico, the central

company dealing with corrosion management in Latin America. The event included a program of more than 100 technical presentations in 2 1/2 days. The trade show attracted more than 30 companies that presented their technologies and products to combat the effects of corrosion.

Several plenary lectures were presented by leading corrosion scientists, managers of corrosion control enterprises, and industry experts, as follows:

- "Pipeline Engineers: Developing the Next Generation," Michelle Ungert, head of the Group Business Line Education System and Services for the ROSEN Group, UK.
- "Learning from Failures," Phil Hopkins, technical director at Penpen, Ltd., UK.
- "Risk Assessment: The Centerpiece of Successful Pipeline Inspection and Integrity Management Program,"



NACE International President Sarah Williamson (second from left) and Latin America Area Chair Jorge Cantó Ibañez cut the ribbon at the Latincorr inauguration ceremony.

W. Kent Mulhouser, an internationally recognized authority on pipeline risk management.

- "Omnitronic Growth and its Contribution to the Massive Application of the CP Technique Applied to the Corrosion Mitigation of Well Casing in the Oil and Gas Production Fields in Argentina," Norberto Aldo Pesco, Omnitronic SA.

Your Association in Action

- "The Department of Transportation and Storage of the National Center for Control of Natural Gas (CENEGAS) of the Government of Mexico," Juan Enrique Gonzalez Azuara.
- "In-Situ Corrosivity Assessment for Deep Oil Well," Enrique Vera, Pedagogical and Technological University of Colombia.
- "Active Coatings for Smart Corrosion Protection," Mario Ferreira, University of Aveiro, Portugal.
- "A Model to Manage the Integrity of Compressor and Pump Installations," Augusto Garcia Hernandez, group leader R&D, Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, USA.
- "Comprehensive Development of External Corrosion Direct Assessment Methodology to Enhance Reliability and Integrity of Pipelines," Homero Castañeda Lopez, associate professor of Materials Science and Engineering, Texas A&M University (TAMU), College Station, Texas, USA.

In this active symposium, the principles and practice of corrosion science and engineering were discussed, with the emphasis on the interaction of chemical, physical, metallurgical, and mechanical properties of the materials and their relationship with the corrosive, natural, and manmade environments involved.

Topics covered included protective atmospheric coating and linings; epoxy coatings for external protection of flanged pipework; sol-gel based coating using ZrO_2 ; comparison of corrosion growth modeling methods to estimate pipeline remaining life; corrosion in the refining industry; alcin asa corrosion inhibitor for low carbon steel immersed in 3% sodium chloride (NaCl) saturated with carbon dioxide (CO_2); reinforced concrete; corrosion inhibitor technology for deicing salts in concrete roads; controlling corrosion of coastal concrete structures with cathodic protection; marine corrosion; corrosion in nuclear systems; microbiologically influenced corrosion; water; transport; treat-

ment systems; and environmentally assisted cracking.

A closing colorful encounter was held at the Polyforum Siqueiros Mural facility, a part of the World Trade Center. A brilliant, cultural, musical, and pictorial spectacle was displayed, with parts of the mural moving on the ceiling and the walls. At this occasion several prizes were awarded to members of the corrosion community for their contributions to the advance of science, technology, and practice of corrosion.

This conference provided an important tool for developing national and international collaboration between corrosion scientists and practitioners. This leading scientific event in Latin America focuses exclusively on materials science, technology, and engineering. More information on the congress and its program, including the addresses of the exhibitors, can be found at latincorr2016.net, or email: latincorr2016@corrosionyproteccion.com, tel. +52 777 100 0909, ext. 126. (—R. Salinas and A. Soberr)

ASP

