

Estudio comparativo de tres oxazolinas como inhibidores de la corrosión (II parte).

Saddys Rodríguez*, Asela Abreu*, Ana Cepero**.

* Dpto. de Corrosión, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ave. 25 y 158, Apartado Postal 6412, Cubanacán, Ciudad de La Habana, Cuba.

**Centro Nacional de Conservación Restauración y Museología. Habana Vieja, Cuba

Recibido: 20 de diciembre de 2000

Aceptado: 27 de enero 2003

Palabras clave: inhibidor, oxazolina, corrosión, protección.

Key words: inhibitor, oxazoline, corrosion, protection

RESUMEN: Se realizó un estudio comparativo del efecto inhibidor en condiciones atmosféricas de tres 2-oxazolinas, obtenidas por síntesis química no convencional, utilizando técnicas modernas de evaluación de inhibidores, las cuales no aparecían reportadas para este tipo de compuesto. La oxazolinas estudiadas fueron: 2-bencil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina, la 2-heptadecenil-4,4-bis(estearoiloximetil)-2-oxazolina y la 2-heptadecenil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina. Para evaluar su comportamiento, las 2-oxazolina fueron disueltas en aceite básico de viscosidad 20 seg x cm⁻¹ a 70°C. En un trabajo anterior se había determinado la concentración a la que cada oxazolina presentaba un mayor efecto inhibidor. Se realizaron diferentes ensayos: acelerados (cámara de niebla salina, atmósfera contaminada de SO₂ y cámara calor-humedad) y electroquímicos (curvas de impedancia electroquímica, de resistencia de polarización y mediciones de potencial contra tiempo), para lo cual se utilizó el acero AISI 1020. Los resultados confirmaron que la 2-heptadecenil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina al 1,0% disuelta en aceite presenta mejores propiedades como inhibidor de la corrosión del acero AISI-1020, en medio acuoso neutro y que el poder de adsorberse, sobre la superficie metálica, se debe a la presencia en la molécula del grupo oxazolinico y los 2 grupos hidroximetil, lo cual posibilita la formación de una capa pasiva. Además se encontró que este efecto se refuerza con la presencia de una cadena carbonada con acción hidrofóbica orientada hacia la fase acuosa. Estos dos factores aseguran una efectiva protección contra la corrosión.

steel was used as electrodes. Several test methods were used: accelerated (neutral salt spray chamber, SO₂ atmosphere, heat-humidity chamber) and electrochemical (polarization curves, electrochemical impedance curve and potential vs time). The results show that 2-heptadecenyl-4,4-dihydroxymethyl-2-oxazoline at 1.0% in weight, have better properties as corrosion inhibitor of AISI-1020 steel. These is due because the oxazoline group and two hydroxi-methyl groups are able to make a passive film by adsorption of the compounds on the metal surface, this effect is reinforced with the hydrocarbon chain oriented toward the aqueous phase. The covering and water-repellent characteristics of the film ensure protection against corrosion.

INTRODUCTION

La utilización de inhibidores es uno de los métodos más eficaces y económicos de protección contra la corrosión y constituye el tercero de los empleados después de las pinturas y de las aleaciones resistentes a la corrosión.¹

Según la NACE (National Association of Corrosion Engineers),²

ABSTRACT: A comparative study about the possible inhibitor effect on atmospheric conditions of three compound of the family of 2-oxazoline using modern electrochemical techniques was carried out. These compounds were obtained through non conventional chemical synthesis using microwaves. The compounds studied were 2-bencyl-4,4-dihydroxymethyl-2-oxazoline; 2-heptadecenyl-4,4-bis(estearoiloximethyl)-2-oxazoline, 2-heptadecenyl-4,4-dihydroxymethyl-2-oxazoline. Oxazolines were dissolved in basic oil at 70°C at different concentrations. These concentrations were taken keeping in mind the previous results. AISI 1020

los inhibidores son sustancias que retardan la corrosión cuando se añaden a un medio corrosivo en concentraciones pequeñas.

Algunos autores³⁻⁵ no están completamente de acuerdo con la definición de la NACE acerca de los inhibidores, debido a que no todas las sustancias que se adicionan al medio corrosivo disminuyen la velocidad de corrosión mediante los mecanismos según los cuales los inhibidores de corrosión ejercen su acción, a la vez que existen inhibidores de corrosión que no se adicionan directamente a un medio corrosivo, sino a pinturas, grasas, preservos anticorrosivos, como parte de una formulación que va a proteger los materiales metálicos de la corrosión en un sistema dado.

Se conocen muchos compuestos, de naturaleza inorgánica u orgánica, que actúan como inhibidores de la corrosión, entre los cuales se encuentran las oxazolininas, compuestos que tienen una amplia utilización práctica.⁶ Su uso depende de los grupos funcionales y de los sustituyentes que tenga incorporado en el anillo.

Existen algunas referencias en Patentes del uso de las oxazolininas, como inhibidores de la corrosión⁷⁻¹⁴ y de su utilización en la formulación de medios de protección temporal.

Se han obtenido un grupo de compuestos oxazolinínicos utilizando como fuente de energía las microondas (método no-conventional)¹⁵. Este método tiene un conjunto de ventajas con respecto al convencional siendo la fundamental su economía.

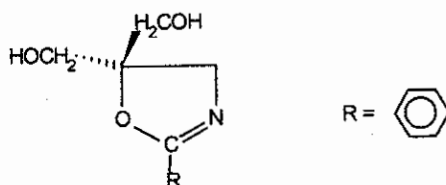
Con el propósito de obtener inhibidores de la corrosión atmosférica, para su empleo en medios de protección temporal, se realizó un estudio comparativo de 3 compuestos oxazolinínicos obtenidos por el método no-conventional; para ello se trabajó con las concentraciones a las cuales se reportaron una mayor efectividad en la acción inhibidora de cada uno de los compuestos¹.

Se realizaron evaluaciones electroquímicas y ensayos acelerados de corrosión lo que pudiera ayudar a esclarecer el mecanismo de acción de los inhibidores así como la influencia de su estructura molecular.

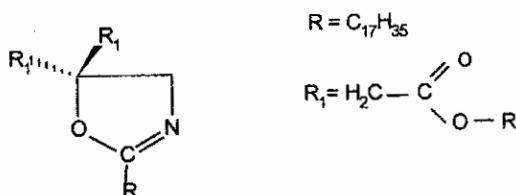
MATERIALES Y MÉTODOS

Las oxazolininas estudiadas fueron:

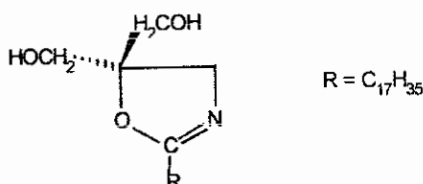
2-bencil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina (Oxazolina I).



2-heptadecenil-4,4-bis(estearoiloximetil)-2-oxazolina (Oxazolina II).



2-heptadecenil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina (Oxazolina III).



Las mismas se disolvieron a diferentes concentraciones en peso (Oxazolina I al 0,2 %; Oxazolina II 2,0 % y Oxazolina III 1,0 %) en aceite básico de viscosidad 20 seg x cm⁻¹ a 70°C.

Se realizaron dos tipos de ensayos: Acelerados y Electroquímicos.

Ensayos electroquímicos.

Las mediciones electroquímicas se realizaron en un equipo Inglés de la firma ACM modelo AutoFast DSP, conectado a una microcomputadora 486 DX4 100 MHz; para los cuales se utilizó un electrodo cilíndrico de acero AISI-1020 incluido en resina poliéster, dejando descubierta un área de 0,1 cm². El mismo se pulió con papel de esmeril hasta grado 600 y se dejó por 24 horas en desecadora antes de aplicar los recubrimientos. El electrodo de referencia fue Ag/AgCl y como electrodo auxiliar el platino platinado. Todos los ensayos se hicieron en solución de NaCl al 0,5 mol/L a temperatura ambiente.

La aplicación del producto se realizó por inmersión del electrodo en los productos a ensayar (oxazolininas disueltas a diferentes concentraciones en aceite mineral básico) durante 24 horas, seguidamente se dejaron escurrir 1 hora.

Los ensayos electroquímicos realizados fueron:

- Espectroscopia de impedancia electroquímica, para la cual se aplicó una señal de potencial sinusoidal de una amplitud de 34 mV al potencial de corrosión del sistema, con barrido de frecuencia desde 30 KHz a 0,1 Hz y se tomaron 100 puntos.
- Las curvas de polarización se realizaron seguidas a las de impedancia. Las mediciones se realizaron a una velocidad de 100 mV/min desde un potencial de -1000 mV hasta 1000 mV.
- Las mediciones de potencial vs tiempo, fueron tomadas al potencial de corrosión. El potencial se midió hasta que su variación en el tiempo se mantuvo prácticamente constante.

Ensayos acelerados

En los ensayos acelerados se utilizaron muestras de $5 \times 10 \text{ cm}^2$, las cuales se decaparon, desengrasaron y almacenaron en una desecadora durante 24 horas, antes de la aplicación de los recubrimientos.

Como referencia se utilizó el inhibidor Akor¹⁶, disuelto en aceite al 15% en peso.

Los recubrimientos se aplicaron por inmersión a temperatura ambiente y se dejaron escurrir durante 24 horas. Los ensayos se realizaron por triplicado y se reportan los valores medios.

La evaluación del ensayo en cámara de SO_2 se realizó en una atmósfera altamente corrosiva de SO_2 al 0,5 % la cual se logró haciendo gotear una disolución de Na_2SO_3 en H_2SO_4 diluido. La duración del ensayo fue 7 días. Los resultados se expresan en pérdida de peso por unidad de superficie (g/cm^2).

El ensayo en cámara de Niebla Salina se realizó según la norma ISO 9227¹⁷, por un período de tiempo de 36 horas. Los resultados se expresan en porcentaje de área corroída, la cual se determinó con una placa de acrílico transparente con cuadrículas de $2 \times 2 \text{ mm}$, despreciando las áreas que se encuentran a 0,5 cm de los bordes.

En el ensayo en cámara de Calor-Humedad las muestras fueron expuestas en una cámara climática Alemana, modelo Feutron, por un período de 15 días. Se estableció un régimen de dos ciclos: uno de 7 horas a temperatura de 40°C y humedad relativa del 95% (ciclo sin condensación) y otro de 17 horas a temperatura de 20°C y humedad relativa de 100% (ciclo con condensación)¹⁸. La colocación de las muestras fue en posición vertical, suspendidas con ayuda de alambres de cobre revestidos. Se realizaron evaluaciones periódicas. Los resultados se expresan en pérdida de peso por unidad de superficie (g/cm^2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los diagramas de Bode para las tres oxazolinas. En la Oxazolina I, a altas y bajas frecuencias, la curva muestra un comportamiento que se ajusta a una línea horizontal, enlazada con una

línea diagonal a frecuencias intermedias. Mientras que para la Oxazolina II y III la forma de la curva es más compleja, observándose tres líneas horizontales que están relacionadas con elementos resistivos, y tres líneas diagonales con pendiente negativa asociadas a la presencia de tres capacitores del sistema¹⁹⁻²². Las Oxazolinas II y III tienen valores similares del módulo de la impedancia, en el rango de frecuencias analizadas, por lo que se puede plantear que estos dos sistemas son igualmente resistivos en el medio estudiado, alcanzando el logaritmo del módulo de la impedancia valores mayores que 10^6 a bajas frecuencias, por lo que se pueden considerar de mediana capacidad protectora.

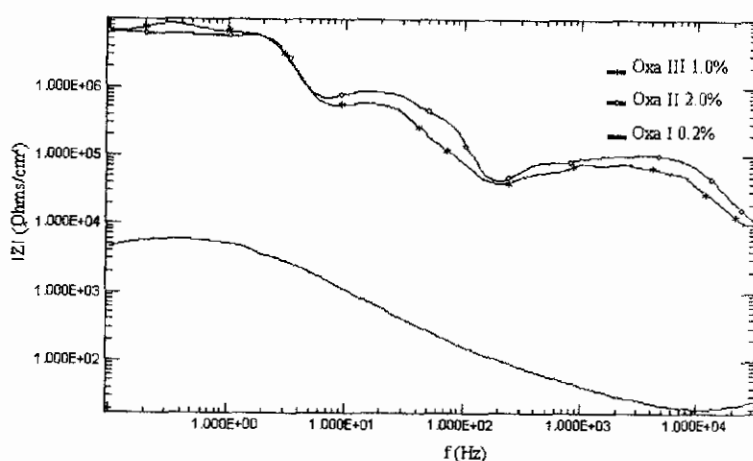


Figura 1. Diagramas de Bode para las oxazolinas disueltas en aceite a las concentraciones estudiadas

Los resultados del ensayo de las curvas de polarización para las tres Oxazolinas se muestran en la tabla I y la figura 2.

Tabla I. Valores de E_{corr} , i_{corr} y V_{corr} para las diferentes oxazolinas.

Oxazolina	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	V_{corr} (mm/año)
Oxazolina I	-560,9	$9,3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$
Oxazolina II	-344,5	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Oxazolina III	-143,2	$1,5 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-6}$

Como se observa en la tabla I los valores más positivos del potencial corresponden a la Oxazolina III y el valor más negativo a la Oxazolina I. Al analizar la i_{corr} y la V_{corr} se aprecia un comportamiento que se corresponde con lo observado en los potenciales.

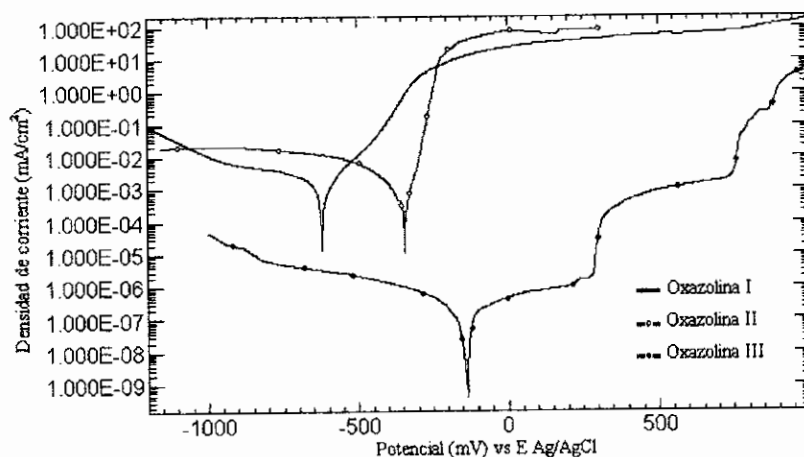


Figura 2. Curvas de polarización para las tres Oxazolinas.

En la figura 2 se observa que en los potenciales catódicos no se presentan diferencias, en cuanto a la forma de la curva, y que a la Oxazolina III le corresponde un menor valor de la densidad de la corriente límite de difusión del oxígeno.

Para la Oxazolina III se produce un aumento rápido de la corriente con el potencial en las cercanías del potencial de reposo, seguido de una meseta de corriente en un rango de potenciales que oscila entre -100 y 300 mV, lo que puede deberse a la formación de una capa protectora. El posterior incremento de la densidad de corriente con el potencial, es el resultado del rompimiento de dicha capa, hasta llegar a potenciales de alrededor de 500mV donde la corriente se estabiliza nuevamente.

Esta capa que se forma en presencia de la Oxazolina III, es el resultado de la adsorción superficial, a potenciales anódicos, de la parte polar de la molécula (del grupo oxazolinico y/o de los 2 grupos hidroximetil), lo cual reduce considerablemente la superficie activa, es decir, debido al carácter inhibitor del compuesto. Todo esto provoca un desplazamiento del potencial del metal hacia valores más positivos, con lo cual se hace termodinámicamente posible la quimiadsorción del oxígeno del agua, que constituye la etapa inicial del proceso de pasivación¹.

Otro factor que puede influir en la mayor acción inhibitora de esta molécula es la presencia de una cadena carbonada, proveniente del ácido esteárico, que actúa como agente hidrofobizante. Estos dos efectos pueden provocar la formación de una capa pasiva por adsorción, con una cadena hidrógeno carbonada orientada hacia la fase acuosa, asegurando una efectiva protección contra la corrosión²¹.

En la Oxazolina II esta presente la acción hidrofobizante de las 3 cadenas carbonadas provenientes del ácido esteárico, y la propiedad de adsorberse sobre la superficie metálica debe ser menor ya que sólo puede estar dada por el grupo funcional oxazolinico, el cual además puede verse limitado estéricamente.

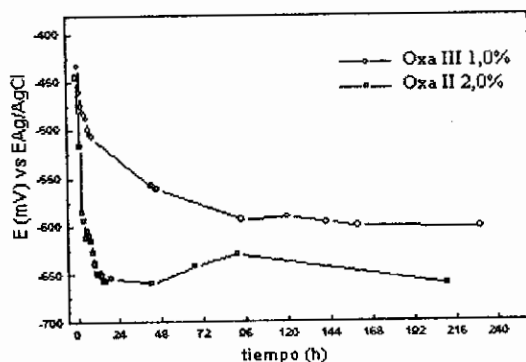


Figura 3. Variación del potencial vs tiempo para las Oxazolinas II y III.

En la Oxazolina I, al no tener cadenas carbonadas, sólo se manifiesta el efecto de adsorción, del grupo oxazolinico y/o de los 2 grupos hidroximetil¹². Este efecto relativamente débil, puede deberse a la baja concentración de la oxazolina en el aceite, debido a que es poco soluble.

Las curvas de la variación del potencial con el tiempo se presentan en la figura 3, para la Oxazolina II el potencial se estabiliza a valores más

negativos que la III, siendo la diferencia entre ellas de más de 70 mV. Por otra parte, esta estabilización para la Oxazolina II ocurre antes de las 24 horas, por lo que el electrodo de acero alcanza un potencial activo más rápido. Sin embargo, para la Oxazolina III el potencial disminuye en el tiempo hasta las 96 horas, y a partir de aquí se estabiliza en valores que oscilan entre -590 y -600 mV, ocurriendo esta disminución de forma más lenta, lo que habla a favor de este sistema.

En el ensayo de cámara de SO_2 , cuando se comparan las oxazolinas, se observa (figura 4) diferencias marcadas en los valores de pérdida de peso por unidad de superficie de la Oxazolina I con respecto a la II y la III. Estas diferencias son superiores a un orden de magnitud. Los valores obtenidos para las Oxazolinas II y III, a las concentraciones analizadas, son pequeños y oscilan alrededor de $0,002 \text{ g/cm}^2$, por lo que ambos productos, actúan retardando los procesos de deterioro en atmósferas de SO_2 , propia de ambientes industriales.

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo en cámara de Niebla Salina. En este caso los valores de % de área corroída para la Oxazolina II al 2,0% son menores que los obtenidos para Oxazolina III al 1,0%. La diferencia entre ellas es de aproximadamente un 35%, lo que puede estar determinado por el hecho de que la Oxazolina II al 2,0 % presenta un mayor espesor (0,016 cm) en la capa de producto aplicado que la Oxazolina III al 1,0% (0,003 cm), por lo que es necesario tener en cuenta el efecto de barrera física.

Los resultados del ensayo de cámara de Calor Humedad se muestran en la figura 6. Los valores de % de área corroída para las Oxazolinas II y III son prácticamente iguales y menores que los de los otros recubrimientos. El Akor-15% no presenta un % de área corroída elevado, al igual que el aceite.

La Oxazolina I no sólo está reportada con los mayores valores de % de área corroída, sino que además a las 72 horas de exposición, presentó los primeros puntos de corrosión. En los restantes productos se hicieron visibles después de los 7 días de exposición.

Realizando un análisis comparativo de los tres ensayos acelerados realizados, se puede plantear, que el aceite y la Oxazolina I al 0.2 % son los que menos retardan los procesos de deterioro de la superficie metálica, debido a que las muestras recubiertas con estos productos presentaron los mayores valores de pérdida de peso por unidad de superficie ó % de área corroída según el ensayo analizado.

Los resultados obtenidos para el Akor-15%, utilizado como referencia, y para las Oxazolinas II y III, demuestran, que el que mejor comportamiento presentó frente a las atmósferas agresivas a las que fue expuesta es de forma general la Oxazolina III. En este resultado hay que tener en cuenta, como se ha señalado anteriormente, que el espesor de la capa de producto aplicado de la Oxazolina II es mayor que para los otros dos productos y esto puede explicar la disminución del % de área corroída en el ensayo de cámara de niebla salina, donde la niebla salina tiende a eliminar en forma de arrastre los recubrimientos de protección temporal aplicados.

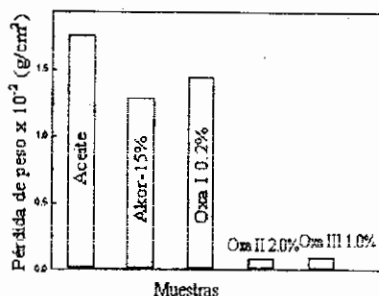


Figura 4. Ensayo acelerado. Cámara de SO_2 .

Comparación entre las tres oxazolinas

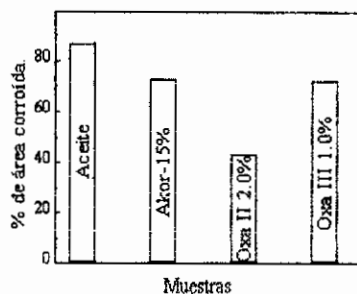


Figura 5. Ensayo acelerado. Cámara de Niebla Salina.
Comparación entre la Oxazolina II y la Oxazolina III.

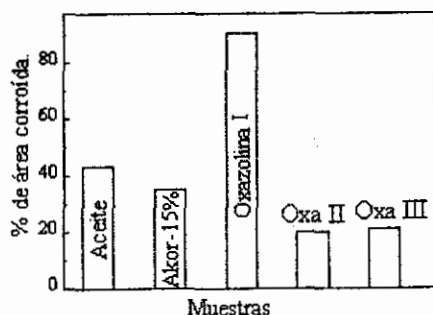


Figura 6. Ensayo acelerado. Cámara Calor-Humedad. Comparación entre las tres oxazolinás.

CONCLUSIONES

Las 2-heptadecenil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolona al 1% y 2-heptadecenil-4,4-bis(estearoiloximetil)-2-oxazolona al 2% en peso, disueltas en aceite, son inhibidores de la corrosión atmosférica.

Además se comprobó que la 2-heptadecenil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolona al 1,0% disuelta en aceite presentó mejores propiedades como inhibidor de la corrosión del acero AISI-1020, en medio acuoso neutro. Este comportamiento es debido a que el grupo oxazolinico y los 2 grupos hidroximetil, presentes en la molécula, posibilitan la formación de una capa pasiva por adsorción, este efecto se refuerza con la presencia además, de una cadena carbonada con acción hidrofóbica orientada hacia la fase acuosa, estos dos factores aseguran una efectiva protección contra la corrosión.

BIBLIOGRAFÍA

- Rodríguez S., Abreu A. y Cepero A. *Revista CNIC, Ciencias Químicas* (en prensa).
- NACE: Glossary of Corrosion Terms. *Mat Prat*, 4, 79, 1965.
- Trabanelli G. Corrosion. Ediciones NACE, Houston, Texas, 133, 1-18, 1987.
- Hackerman N. y Snavely E. Basic Corrosion Course. Ediciones NACE, Houston, Texas. 1970.
- Dominguez J.A., et al. Introducción a la Corrosión y Protección de Metales. La Habana: ISPJAE/Facultad de Procesos Químicos y Alimentarios, 1987.
- Frump J.A. *Chem Reviews*, 71, 409-505, 1971.
- Bishop J.W. *Chem Abstr*, 45, 1005, 1951.
- Bishop J.W. *Chem Abstr*, 42, 5408, 1948.
- Hughes W.B. US Patente 2911419, 1959.
- Hughes W.B. US Patente 2924571, 1960.
- Hughes W.B. US Patente 2865856, 1958.
- Butter G.N. US Patente 2905644, 1959.
- Shimada S. German Patente 1299481, 1969.
- McCarthy P.R. US Patente 2450806, 1948.
- Marrero-Terrero A. and Loupy A. Synthesis of 2-Oxazolines from Carboxylic Acids and α,α,α -Tris(hidroxymethyl)methylamin e under Microwaves in solvents-free Conditions. *Synlett*, 3, 245-46, 1996.
- Lebutun M., et al. USSR Patente, 162616, 1963.
- Norma ISO 9227:1990(F), Corrosion tests in artificial-Salt spray tests, 1990.
- Norma GOST: 9.054:75, Métodos de Ensayos Acelerados de los métodos de Protección.
- Macdonali J.R. Impedance Spectroscopy, emphasizing solid materials and systems. John Wiley and Sons, New York, 260-267, 1987.
- EGG Princeton Applied Research. Basic of electrochemical impedance Spectroscopy. Princeton, PAR, 1990.
- González J.A. Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. CSIC, Madrid, 199-221, 1989.
- Diard J.P., et al. Cinétique électrochimique. Scienceset des arts, Paris, 260-267, 1996.
- Galván J.C. Técnicas de impedancia electroquímica. IMRE, La Habana, 1998.
- Trabenelli G. Advances in Corrosion Science and Technology. Edited by Mars G. Fontana and Roger W. Staehle, New York-London, 186-201, 1970.