

Evaluación de tres oxazolinas como inhibidores de la corrosión mediante técnicas electroquímicas

Saddys Rodríguez, Asela Abreu y Ana Cepero.*

Dpto. Corrosión, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Apartado Postal 6414, Cubanacán, Ciudad de La Habana, *Centro Nacional de Conservación, Restauración y Museología, Habana Vieja, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 20 de diciembre de 2000. Aceptado: 23 de mayo de 2002.

Palabras clave: corrosión, protección, inhibidor, oxazolina, técnicas electroquímicas.
Key words: corrosion, protection, inhibitor, oxazoline, electrochemical techniques.

RESUMEN. Se realizó un estudio del posible efecto inhibidor en condiciones atmosféricas de tres compuestos de la familia 2-oxazolina, las cuales fueron obtenidas por la vía de síntesis química no convencional en ausencia de disolventes (mediante el empleo de microondas), 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 a diferentes concentraciones (0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0 y 5,0 %), en aceite básico de viscosidad $20 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 70°C . Se trabajó con acero AISI-1020. Se realizaron diferentes ensayos electroquímicos (curvas de impedancia electroquímica, de polarización de resistencia de polarización y mediciones de potencial en función del tiempo). Los resultados demostraron que las 2-oxazolinas del tipo estudiado, tienen la posibilidad de adsorberse sobre la superficie metálica. Además, se encontró la concentración que estos compuestos presentaron una mayor efectividad. La 2-bencil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina disuelta en aceite al 0,2 % (p/p) no presenta propiedades que inhiban el proceso de corrosión. En el caso de la 2-heptadecenil-4,4-bis(estearoiloximetil)-2-oxazolina al 2 % (p/p), se observa un retardo de los procesos de corrosión atmosférica, mientras que con la 2-heptadecenil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina a concentraciones superiores, se observa una disminución de la velocidad de corrosión, siendo su mecanismo de acción el correspondiente a un pasivador.

ABSTRACT. A study about the possible inhibitor effect on atmospheric conditions of three compounds 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. AISI 1020 was used as electrodes. Different electrochemical techniques (EIS, polarization, polarization resistance and potential against time). The results show that two oxazoline compounds of the type are able to adsorb themselves on the metal surface. Furthermore, the higher effectivity concentration was determined. The 2-bencyl-4,4-dihydroxymethyl-2-oxazoline dissolved in basic oil at 0,2 % (w/w) does not present proprieties which inhibit the corrosion process. In the case of 2-heptadecenyl-4,4-bis(estearoiloximethyl)-2-oxazoline at 2 % (w/w) an delay of the atmospheric corrosion processes is observed, while for 2-heptadecenyl-4,4-dihydroxymethyl-2-oxazoline, in higher concentrations than 0.75 % (w/w) a diminishing corrosion rate is observed. In the last case the action mechanism corresponds to a passivator.

INTRODUCCION

El estudio de la agresividad corrosiva de la atmósfera es de gran importancia a nivel mundial. Se conoce que alrededor del 80 % de los materiales metálicos se encuentran expuestos a la atmósfera y que aproximadamente el 50 % de las pérdidas económicas por corrosión se deben a la corrosión atmosférica.¹

Para evitar o disminuir las pérdidas por corrosión, se hace necesario el desarrollo de métodos efectivos de protección anticorrosiva que permitan un mayor tiempo de duración de las instalaciones, maquinarias, equipos, etc. en todo el territorio nacional.

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

Según la National Association of Corrosion Engineers,² 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 esa definición, 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 al medio corrosi-

vo, sino a pinturas, grasas, preservos anticorrosivos, como parte de una formulación que protege los materiales metálicos de la corrosión en un sistema dado.

Por tanto, se pudiera decir, que los inhibidores son sustancias químicas que, adicionadas a un medio corrosivo o a un medio de protección contra la corrosión, disminuyen la velocidad de los procesos de corrosión del metal debido a su acción en la interfaz metal-disolución.

Cuba con un clima tropical-húmedo, se caracteriza por tener más de la mitad del año, temperaturas superiores a 25 °C y humedades relativas superiores al 80 %. Además, tiene la influencia de la salinidad que afecta prácticamente todo el territorio nacional, por lo que se favorece el desarrollo de los procesos de corrosión.⁶

Se conocen muchos compuestos de naturaleza inorgánica u orgánica, que actúan como inhibidores de la corrosión, entre los cuales se encuentran las oxazolinas, compuestos que tienen una amplia utilización práctica,⁷ cuyo empleo depende de los grupos funcionales y de los sustituyentes que tengan incorporados en el anillo.

Existen patentes acerca del empleo de las oxazolinas, como inhibidores de la corrosión⁸⁻¹⁵ algunas disueltas en aceites lubricantes, los que se utilizan como medios de protección contra la corrosión atmosférica.

En el laboratorio se obtuvo un grupo de compuestos oxazolinicos utilizando como fuente de energía las microondas (método no-conventional).¹⁶ Este método tiene una conjunto de ventajas con respecto al convencional tales como: la disminución del tiempo de reacción (minutos), la no utilización de disolventes en el curso de la reacción, la obtención de elevados rendimientos de reacción y de un producto final más libre de impurezas; las que demuestran la factibilidad química y económica de emplear las microondas para la obtención de los compuestos oxazolinicos.

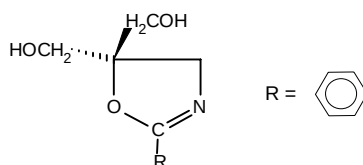
Este trabajo se realizó con el propósito de comprobar la efectividad como inhibidores de la corrosión atmosférica de tres compuestos oxazolinicos del tipo 2-oxazolinas solubles en aceite., obtenidos por el método no-conventional, mediante la utilización de técnicas electroquímicas modernas de evaluación de inhibidores, las cuales no han sido reportadas para este tipo de com-

puesto. Así como determinar la concentración a la que presentan mayor efectividad como inhibidores de la corrosión.

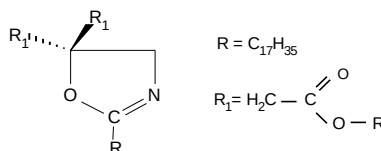
MATERIALES Y METODOS

Las oxazolinas estudiadas fueron:

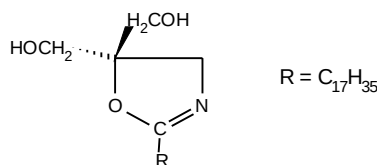
2-bencil-4,4-dihidroxi-2-oxazolina (oxazolina I).



2-heptadecenil-4,4-bis(estearoil-oximetil)-2-oxazolina (oxazolina II).



2-heptadecenil-4,4-dihidroxi-2-oxazolina (oxazolina III).



Los compuestos se disolvieron a diferentes concentraciones en peso (0,2; 0,25; 1,0 y 2,0 %) en aceite básico de viscosidad 20 s · cm⁻¹ a 70 °C.

Con la oxazolina I, se trabajó solo al 0,2 %, debido a que a concentraciones superiores ocurría, una sobresaturación de la mezcla.

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

Los recubrimientos se aplicaron por inmersión del electrodo durante 24 h en las oxazolinas disueltas a diferentes concentraciones en aceite mineral básico. Seguidamente, se

extrajeron del medio y se dejaron escurrir durante 1 h.

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, con un total de 100 puntos.
- Las curvas de polarización se realizaron a continuación de las de impedancia. Las mediciones se realizaron con un barrido de potencial desde -1 000 hasta 1 000 mV a una velocidad de 100 mV/min.
- Las mediciones de potencial en el tiempo, fueron hechas al potencial de corrosión. Este se midió hasta que su variación en el tiempo se mantuvo prácticamente constante.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para la oxazolina I disuelta al 0,2 % en aceite (Fig. 1) y para el aceite básico, la variación de impedancia obtenida en el intervalo de frecuencias analizadas presentó la forma de una curva semicircular. A esta curva, se le puede asociar el modelo físico¹⁷⁻²⁰ que muestra la figura 2.

Se observó un solo arco en ese diagrama, lo que pudo estar dado porque los tiempos de relajación son muy parecidos ($t_1 = C_p R_p$ y $t_2 = C_{DCE} R_p$), lo que da lugar a que los dos semicírculos se sobrelapen dando lugar a uno solo.^{20,21}

Los parámetros de resistencia y capacidad obtenidos ajustando el modelo físico a los resultados experimentales se calcularon utilizando el programa de computación del Boukamp (Tabla 1). Para ello, se asumió que los resultados del semicírculo simulado a elevadas frecuencias están directamente relacionados con el recubrimiento.

Se observó que la C_{DCE} disminuye en un orden de magnitud con la adición de la oxazolina, efecto característico de sustancias que se adsorben en la superficie metálica, comportamiento esperado para esta oxazolina, la cual tiene los heteroátomos oxígeno y nitrógeno formando parte de su grupo funcional.

La C_p también disminuye un orden de magnitud con la presencia de la oxazolina, esto puede estar relacionado con la presencia de electrolito en los defectos del recubrimiento, debido a que C_p depende de la cantidad de agua absorbida en él. Como el electrolito adsorbido en el

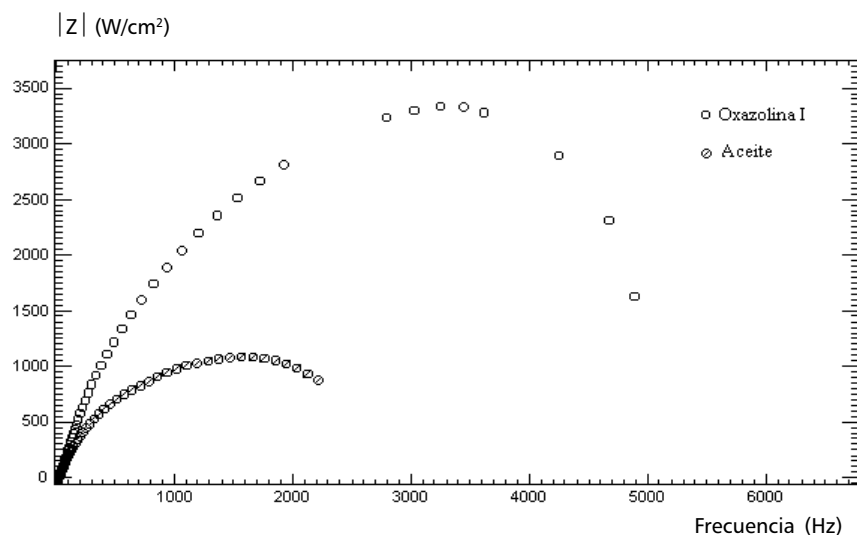


Fig. 1. Diagrama de Nyquist para la oxazolina I al 0,2 % disuelta en aceite y para el aceite.

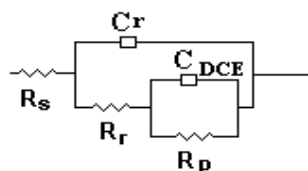


Fig. 2. Circuito equivalente propuesto para sistemas con recubrimientos. C_r Capacidad del recubrimiento (F). C_{DCE} Capacidad de la doble capa eléctrica (F). R_s Resistencia de la disolución (W). R_r Resistencia del recubrimiento (W). R_p Resistencia de polarización (W).

Tabla 1. valores de resistencia y capacidad para el aceite y la oxazolina I al 0,2 %

Parámetros	Aceite	Oxazolina I
Resistencia de la disolución (R_s) (Ω)	20,7	23,3
Resistencia del recubrimiento (R_r) (Ω)	173,7	169,1
Capacidad del recubrimiento (C_r) (F)	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Resistencia de polarización (R_p) (Ω)	$1,9 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$
Capacidad de la doble capa eléctrica (C_{DCE}) (F)	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$

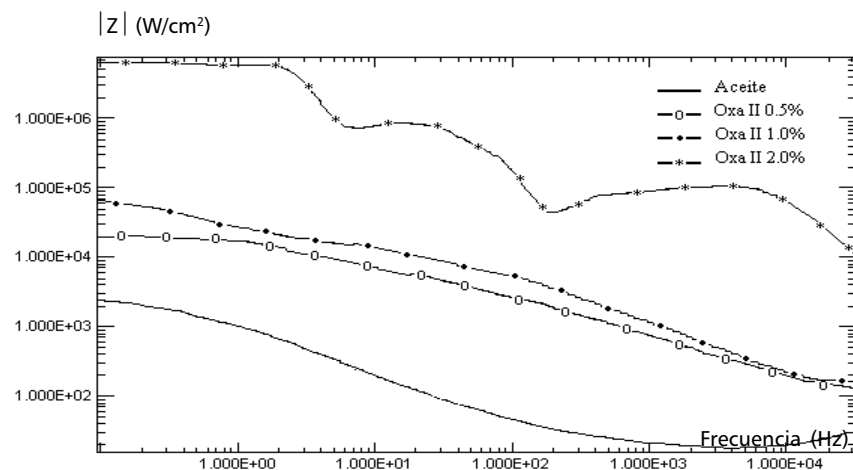


Fig. 3. Diagrama de Bode para la oxazolina II disuelta en aceite a diferentes concentraciones y para el aceite.

recubrimiento da una medida de la intensidad del proceso de corrosión, mientras mayor sea la cantidad de este con más facilidad se desarrollará la corrosión. Por tanto, el valor de C_r puede dar una idea de la capacidad protectora del recubrimiento, así mientras menor sea C_r , mayor es su efectividad.

Se pudo observar que para estas dos oxazolinas, en las concentraciones analizadas y en todo el intervalo de frecuencias, el valor modular de la impedancia es superior al del aceite (Figuras 3 y 4).

Para la oxazolina II a las concentraciones de 0,5 y 1,0 % la forma de la curva que se obtuvo para ambos casos no difirió mucho a la del aceite; sin embargo, al 2,0 % no solo se alcanzaron valores elevados del módulo de la impedancia, sino que además hubo un cambio en la forma de la curva. Esta variación implica un cambio en el mecanismo de acción del inhibidor a esta concentración.

Se debe señalar de forma general, que a medida que aumenta la concentración de la oxazolina en el aceite, el producto se hace más viscoso, lo que provoca que aquel con una concentración de oxazolina del 2,0 % tenga un espesor de capa mayor cuando se aplica y por tanto, se dificulta la penetración del medio corrosivo a la superficie metálica, por lo que se debe agregar este elemento al circuito equivalente ya presentado (Fig. 1).

Se observó (Fig. 4) que las curvas correspondientes a la oxazolina III a 1,0 y 2,0 % tenían la misma forma que las de la oxazolina II al 2,0 % y que se alcanzaban para la oxazolina III al 2,0 % los valores máximos de impedancia en todo el intervalo de frecuencias analizadas, por lo que se puede plantear que este producto presenta mayor resistencia en el medio analizado (Figuras 5 a 7 y Tablas 2 a 4).

Para la oxazolina I se observó que la curva anódica del aceite presenta un incremento rápido de la densidad de la corriente con el aumento del potencial y a potenciales cercanos y superiores a cero se produce un estacionamiento de la densidad de corriente anódica (Fig. 5).

Para la rama catódica no se observó un control único del paso de transferencia, sino que además, se notó una influencia de la difusión. A potenciales < -900 mV se produce un ascenso de la densidad de corriente debido a la reducción catódica del agua.

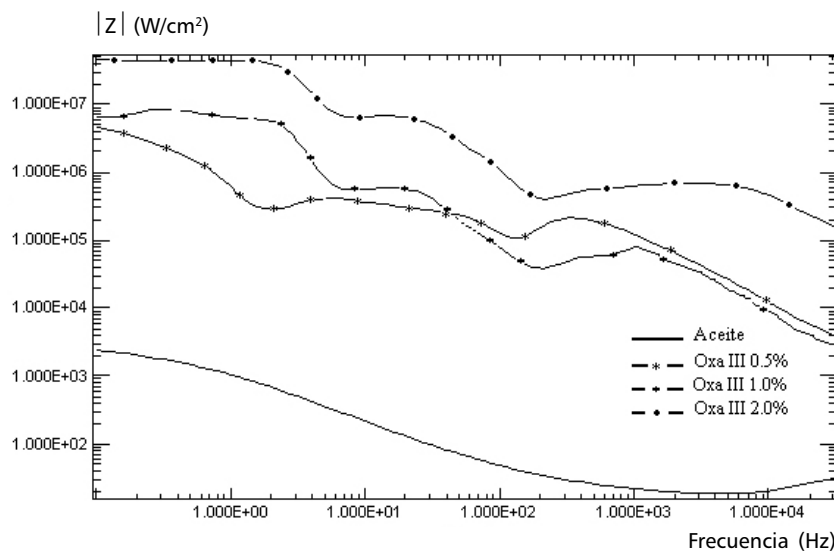


Fig. 4. Diagrama de Bode para la oxazolona III a diferentes concentraciones en aceite y para el aceite.

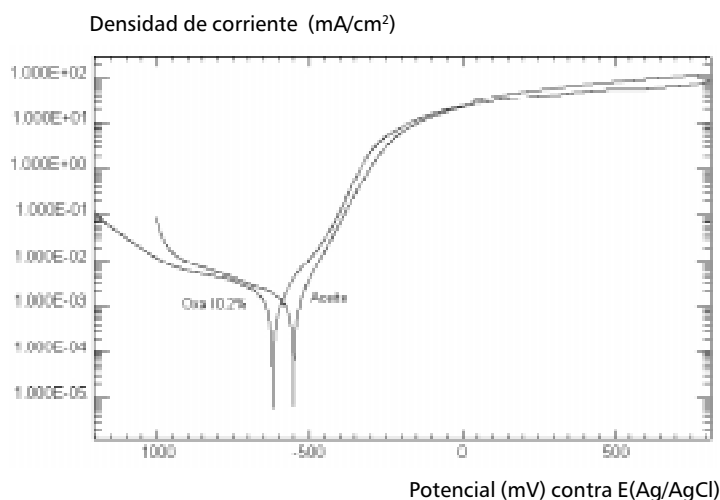


Fig. 5. Curvas de polarización de la oxazolona I disuelta en aceite y del aceite.

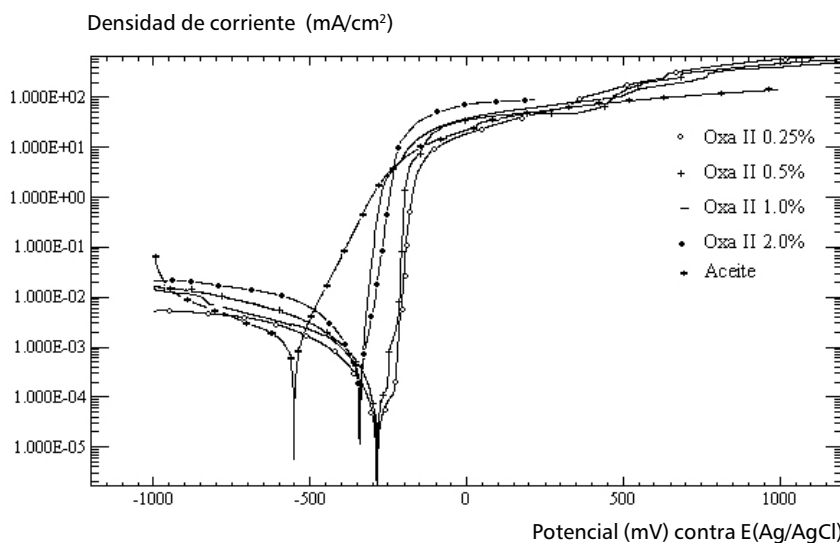


Fig. 6. Curvas de polarización para la oxazolona II a diferentes concentraciones en aceite y para el aceite.

La adición de la oxazolona al aceite no cambia sustancialmente las características de las curvas anódica y catódica, sólo que disminuye el intercepto de las rectas de Tafel al potencial de reposo, el cual cambia ligeramente

Se corroboró que no hay mucha diferencia entre los valores de i_{corr} y V_{corr} de los dos productos analizados (Tabla 2), por lo que no es de esperar que el producto con la oxazolona I disminuya apreciablemente la corrosión

Se observó un corrimiento de los potenciales de corrosión hacia valores más positivos, con respecto al del aceite, para todas las concentraciones de oxazolona (Fig. 6). Su adición no introduce diferencias en cuanto a la forma de las curvas, aunque se aprecia un incremento mayor de la densidad de corriente anódica con la variación del potencial.

Se observó el efecto favorable de la adición de la oxazolona II según aumenta su concentración hasta 0,5 % (Tabla 2). Después, tanto la densidad de corriente y la velocidad de corrosión vuelven aumentar hasta valores similares a los del aceite, lo que indica una disminución del poder inhibidor del producto. Al 2,0 % hay un decremento tanto de la corriente como de la velocidad de corrosión, lo que está asociado al aumento de la viscosidad del producto y a la dificultad de la difusión del medio agresivo hacia la superficie metálica.

Se observó una influencia notable de esta oxazolona al ser añadida al aceite y se pudieron apreciar corrimientos del potencial de corrosión hacia valores menos negativos a medida que aumenta la concentración de la oxazolona en aceite (Fig. 7). Este desplazamiento del potencial se produce hasta concentraciones < 1,0 %. A concentraciones mayores e iguales, el potencial de corrosión se estabiliza en valores cercanos a -150 mV.

En cuanto a la forma de la curva, la rama catódica no cambia, solo se produce un desplazamiento de la densidad de la corriente límite de difusión del oxígeno hacia órdenes más pequeños con el aumento de la concentración, la que puede llegar hasta 10^{-7} mA/cm² para la mayor concentración estudiada.

La rama anódica en presencia de la oxazolona, tiene un comportamiento diferente al del aceite, debido a que en todos los casos, se aprecia un aumento rápido de la densidad de corriente con el potencial en

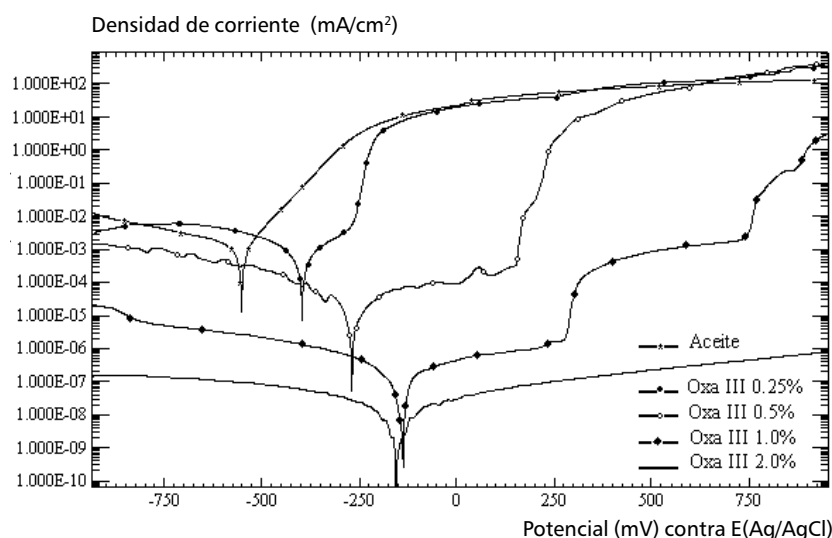


Fig. 7. Curvas de polarización para la oxazolina III a diferentes concentraciones disuelta en aceite y para el aceite.

Tabla 2. Valores de E_{corr} , i_{corr} y V_{corr} para la oxazolina I disuelta en aceite y para el aceite.

Oxazolina I	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Aceite	-487,5	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
Oxazolina 0,2 %	-560,9	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Tabla 3. Valores de E_{corr} , i_{corr} y V_{corr} para la oxazolina II disuelta en aceite a diferentes concentraciones y para el aceite.

Oxazolina II	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Aceite	-487,5	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
Oxazolina 0,25 %	-288,7	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
Oxazolina 0,5 %	-287,9	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Oxazolina 1,0 %	-340,9	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Oxazolina 2,0 %	-344,5	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4. Valores de E_{corr} , i_{corr} y V_{corr} para la oxazolina III disuelta en aceite a diferentes concentraciones y para el aceite.

Oxazolina III	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Aceite	-487,5	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
Oxazolina 0,25 %	-405,4	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Oxazolina 0,5 %	-276,3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Oxazolina 1,0 %	-143,2	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Oxazolina 2,0 %	-163,2	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$

las cercanías del potencial de reposo. Después ocurre su estabilización con el potencial.

El intervalo de potenciales donde la densidad de corriente se estabiliza, se incrementa a medida que aumenta la concentración. Esto puede deberse a la formación de una capa de óxido cada vez más es-

table. Seguidamente, se produce un incremento rápido de la densidad de corriente con el potencial, debido probablemente al rompimiento de la capa, hasta llegar a valores del orden de 10^2 mA/cm² aproximadamente. El potencial donde ocurre esto varía para las diferentes disoluciones estudiadas.

Para la oxazolina III al 1,0 % la densidad de corriente se estabiliza finalmente en valores del orden de 10^{-3} mA/cm². Con esta oxazolina al 2,0 %, la primera capa que se forma es lo suficientemente estable como para que a barridos anódicos de potencial de hasta 750 mV, la densidad de corriente se mantenga entre 10^{-7} y 10^{-8} mA/cm².

Otro aspecto de interés es la disminución del intercepto de las rectas de Tafel a medida que la concentración de la oxazolina se va haciendo cada vez mayor, hasta alcanzar valores muy bajos (del orden de 10^{-8} mA/cm²), para una concentración del 2,0 %. En este caso, no solo hay que tener en cuenta el efecto inhibitor del compuesto analizado, sino además, un posible efecto físico provocado por el espesor del recubrimiento que se aplica al electrodo.

Se pudo comprobar que un aumento en la concentración de la oxazolina III contribuye a una disminución apreciable de la densidad de la corriente de corrosión y por tanto de la velocidad de corrosión (Tabla 4).

Otro aspecto mencionado anteriormente es el desplazamiento del potencial hacia valores menos negativos con la concentración. Este comportamiento es propio de los inhibidores anódicos y dentro de ellos, los pasivadores, los cuales además, retardan la velocidad de la semireacción de oxidación, lo que se debe generalmente, a la formación de una capa, normalmente de óxido, que protege al material.^{2,20,21}

Se pudo apreciar que solo para la oxazolina III al 2,0 % los potenciales de reposo varían más lentamente en el tiempo (Figuras 8 y 9). Además, el potencial se estabiliza en valores menos negativos, que para el resto de los productos analizados.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Síntesis Química No-Convencional del Centro Nacional de Investigaciones Científicas por obtener y facilitar las oxazolinas que permitieron realizar este estudio.

CONCLUSIONES

Se realizó el estudio corrosivo-electroquímico de tres oxazolinas obtenidas por síntesis química no-convencional. En él se determinó, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, la capacidad

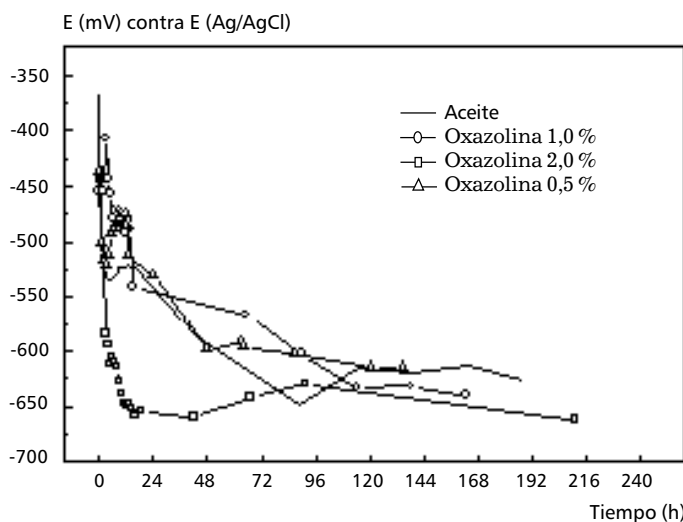


Fig. 8. Curvas de potencial contra tiempo para la oxazolina II disuelta en aceite a diferentes concentraciones y para el aceite.

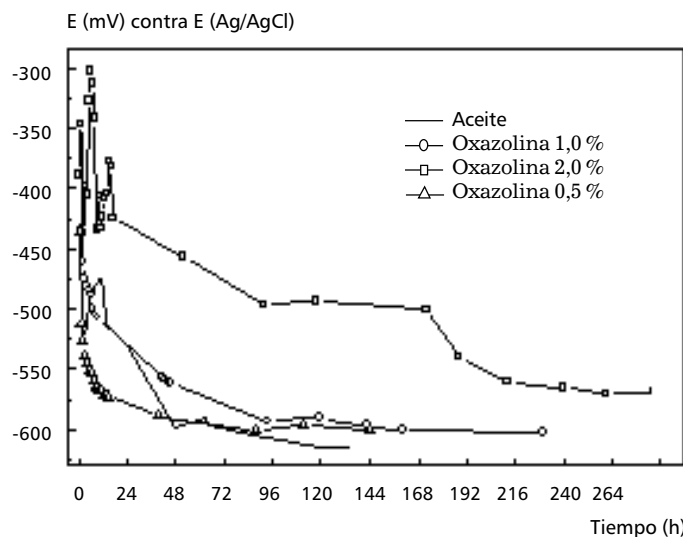
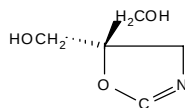


Fig. 9. Curvas de potencial contra tiempo para la oxazolina III a diferentes concentraciones disuelta en aceite y para el aceite.

de adsorción a la superficie metálica de los compuestos 2-oxazolina con estructura del tipo:



La 2-bencil-4,4-dihidroximetil-2-oxazolina (oxazolina I) disuelta en aceite al 0,2 % (p/p) no presenta propiedades que inhiban el proceso de corrosión.

La 2-heptadecenil-4,4-bis(estearoiloximetil)-2-oxazolina (oxazolina II), disuelta en aceite al 2.0% (p/p), retarda los procesos de corrosión atmosférica.

La 2-heptadecenil-4,4-dihidroxi-metil-2-oxazolina (oxazolina III), a concentraciones superiores a 0,75% (p/p), disminuye la velocidad de corrosión, siendo su mecanismo de acción el correspondiente a un pasivador.

BIBLIOGRAFIA

- Tomashov N., Theory of Corrosion and Protection of Metals, Ed. Revolucionaria, Instituto del Libro, Cuba, 367, 1966.
- NACE: Glossary of Corrosion Terms, *Mat. Prat.*, **4**, 79, 1965.
- Trabanelli G., Corrosion (NACE), 133/1, 1-133/18, 1965.
- Hackerman N., and Snavely E. Basic Corrosion Course, Chapter 9, Ed. NACE, Houston, Texas, 1970.

- Domínguez J.A. *et al.* Introducción a la Corrosión y Protección de Metales. Facultad de Procesos Químicos y Alimentarios. Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría". Empresa Nacional de Producción y Servicio de la Educación Superior, La Habana, 1987.
- Mendoza A.R. and Corvo F., Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel, *Corrosion Science*, **41**, 75, 1999.
- Frump J.A., *Chem. Reviews*, **71**, 409, 1971.
- Bishop J.W. U.S. Patent 2,527,296, 1950; Chem. Abstr., 45, 1005, 1951.
- Bishop J.W. U.S. Patent 2,442,581, 1948; Chem. Abstr., 42, 5408, 1948.
- Hughes W.B. U.S. Patent Office 2,911,419, 1959.
- Hughes W.B., U.S. Patent Office 2,924,571, 1960.
- Hughes W.B., U.S. Patent Office 2,865,856, 1958.
- Butter G.N. U.S. Patent 2,905,644, 1959.
- Shimada S., German Patent 1,299,481, 1969.
- McCarthy P.R. U.S. Patent 2,450,806, 1948.
- Marrero-Terrero A. and Loupy A., Synthesis of 2-oxazolines from carboxylic acids and α,α,α -tris(hydroxymethyl)methylamine under microwaves in solvents-free. Conditions, *SYNLETT*, No. 3, 245, 1996.
- McDonall J.R. Impedance Spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems, Ed. John Wiley and Sons, New York, 260-267, 1987.
- Gabrielli C., Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Technical report Number 004/83, France, 25-42, 1984.
- González J.A., Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas, Ed. CSIC, Madrid, 199-221, 1989.
- Diard J.P. *et al.*, Cinétique électrochimique, Ed. Scienceset des arts, Paris, 260-267, 1996.
- Feliu S. *et al.*, The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel, *Corrosion Science*, **30**, 989, 1990.
- Feliu S. *et al.*, An interpretation of electrical impedance diagrams for painted galvanized steel, *Progress in Organic Coating*, **17**, 143-153, 1989.
- Leidseiser H., A review of proposed mechanisms for corrosion inhibition and passivation by metallic cations, *Corrosion-NACE*, **36**, 339, 1980.
- Thompson N.G. and Payer J.H. DC Electrochemical. Test methods, Vol. 9, NACE Internacional, Houston, Texas, 78-80, 1998.