

RECYT

Año 20 / N° 30 / 2018 / 36–41

Tanino de Tara (*Caesalpinia spinosa*) como precursor de un inhibidor de corrosión para acero SAE 1010

Tara (*Caesalpinia spinosa*) tannin as a precursor of a corrosion inhibitor for SAE 1010 steel

Oriana D'Alessandro^{1,3,*}, Gonzalo J. Selmi³, Christian E. Byrne^{1,3}, Cecilia Deyá^{2,3}, Roberto Romagnoli³

1- Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. 2- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. 3- CIDEPINT-CICPBA-CONICET- Facultad de Ingeniería-UNLP, Av. 52 e/121 y 122, (B1900AYB) La Plata, Buenos Aires, Argentina

* E-mail: orianadalessandro@gmail.com

Resumen

Los taninos de Tara (*Caesalpinia spinosa*) se han estudiado como una alternativa eficaz para la protección anticorrosiva del acero. El objetivo de su empleo es reemplazar a los pigmentos tradicionales que contienen cromo hexavalente.

En este trabajo, se formularon y aplicaron imprimaciones temporarias para acero SAE 1010, que contienen tanino de Tara y "tanato" de lantano como pigmentos anticorrosivos. El comportamiento anticorrosivo de las imprimaciones fue evaluado incorporándolas a un esquema completo de pintado. La caracterización electroquímica del acero pintado se llevó a cabo por: medidas de conductividad, ensayos de polarización lineal y medidas del potencial de corrosión.

Los productos de corrosión que se formaron sobre los electrodos de trabajo utilizados en los ensayos electroquímicos se analizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Los resultados muestran que la incorporación de imprimaciones con tanino y "tanato" de lantano al esquema completo de pintado proporcionan propiedades anticorrosivas aceptables.

Palabras clave: Tanino de Tara; Imprimación; Corrosión; Acero SAE 1010; Electroquímica.

Abstract

Tara (*Caesalpinia spinosa*) tannin has been studied as an alternative for the effective anticorrosive protection of steel, in order to replace the traditional pigments containing hexavalent chromium.

In this work, temporary protective primers containing Tara tannin and lanthanum "tannate" as anticorrosive pigments were applied over SAE 1010 steel specimens.

The anticorrosion behavior of the wash-primers was assessed by incorporating them in a complete painting scheme. The electrochemical characterization of these schemes was carried out by: conductivity measurements, linear polarization tests and measurements of the corrosion potential.

Corrosion products grown on the working electrodes used in the electrochemical tests were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy.

Results showed that the incorporation of Tara tannin and lanthanum "tannate" primers to the complete painting scheme provides acceptable anticorrosive properties.

Keywords: Tara tannin; Wash-primer; Corrosion; SAE 1010 steel; Electrochemistry.

Introducción

La Tara (*Caesalpinia spinosa*) es un árbol de la familia de las leguminosas nativo de América del Sur, estando ampliamente distribuido en las zonas áridas de la costa y la región andina peruana. Perú concentra el 80% de la producción mundial de Tara, exportando aproximadamente 10000 toneladas al año [1]. Su alto contenido en gomas y taninos hace que posea un gran valor económico, teniendo

varias aplicaciones en la industria alimentaria, en el curado de cueros, en la elaboración de pinturas, en el desarrollo de adhesivos y en medicina [2-6].

Los taninos de Tara están presentes en sus frutos, los cuales son vainas explanadas e indehiscentes de color naranja. Cada árbol de Tara puede rendir un promedio de 20 a 40 kg de vainas al año, con una concentración de taninos que oscila entre 40% y 60% p/p [7]. El polvo de Tara se consigue mediante trituración de la vaina y consiste

en un aserrín fino de coloración amarilla clara con un 52-54% p/p de taninos. Posteriormente mediante un proceso de concentración se obtiene extracto el Tara o extracto tánico. Los taninos de Tara son del tipo hidrolizable y son, predominantemente, galotaninos [8, 9]. Los galotaninos consisten en unidades básicas de ácido gálico ligadas por uniones éster al ácido quínico [10-11]. Los taninos de Tara se han estudiado como inhibidores eficaces de la corrosión del acero y como convertidores de óxido [12, 13]. Su acción se basa en la formación de “tanato” férrico, un complejo azul oscuro que es muy insoluble y se adhiere fuertemente a la superficie del acero, evitando de esta manera el ulterior progreso de la corrosión [14, 15]. Estos compuestos, ofrecen una alternativa ecológica frente a los pigmentos anticorrosivos tradicionales basados en cromo hexavalente, altamente cuestionados por su toxicidad y potencial cancerígeno [16, 17].

En trabajos previos se comprobó que la precipitación de los taninos de Tara con una sal de La(III) permite obtener un pigmento anticorrosivo que se denominó “tanato” de lantano [18]. La acción protectora de este pigmento tendría dos contribuciones. Una de ellas es el efecto ya mencionado de los taninos. Por otro lado, el pigmento actuaría liberando lentamente pequeñas cantidades de La^{3+} sobre la superficie metálica con posterior formación del muy poco soluble $\text{La}(\text{OH})_3$, debido a la alcalinización de las áreas catódicas durante el proceso de corrosión metálica.

En el presente trabajo se utilizaron tanto taninos de Tara como “tanato” de lantano como pigmentos anticorrosivos en la formulación de imprimaciones temporarias (denominadas TAN y TANLA, respectivamente) con el fin de evaluar el desempeño anticorrosivo de los mismos. Esta evaluación se realizó mediante estudios electroquímicos (medidas de resistencia iónica, ensayos de polarización lineal y medidas de potencial de corrosión) sobre probetas de acero SAE 1010 imprimadas y posteriormente pintadas con un sistema de pintado completo de tipo alquídico. Se ensayaron 2 taninos y sus respectivos “tanatos”. Al finalizar los ensayos se caracterizaron los productos de corrosión generados por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Materiales y Métodos

Formulación, preparación y aplicación de las imprimaciones

Las imprimaciones fueron preparadas teniendo en cuenta la fórmula de la imprimación conteniendo tetroxicromato de zinc [19] y reemplazándolo, en volumen, por tanino de tara (T40 o T80) o por los respectivos “tanatos” de lantano. Para ello fue necesario determinar la densidad de los pigmentos mediante picnometría (ASTM D 2320), utilizando aguarrás como solvente.

Las imprimaciones se componen de partes A y B, que se

mezclan en el momento de su aplicación. La parte A incluye los pigmentos, una resina y los solventes. Los pigmentos que se incorporaron a la formulación fueron los siguientes: un anticorrosivo (taninos o “tanatos”), una carga (talco) y el opacante (negro de humo); la resina es el material formador de película, en este caso se utilizó polivinilbutiral Butvar®. Los solventes orgánicos (isopropanol y butanol) junto con el agua se emplearon para ajustar la viscosidad. La parte B contiene el ácido, en general ácido fosfórico, para atacar parcialmente al sustrato metálico, isopropanol y una pequeña cantidad crítica de agua. El ácido fosfórico reacciona con el La(III) formando fosfato de lantano, insoluble ($K_{ps(25^\circ\text{C})} = 7,08 \times 10^{-27}$) [20], por lo cual no puede usarse este ácido en la formulación de la imprimación. Para seleccionar el ácido adecuado se realizaron pruebas con diferentes ácidos, salicílico ($K_{a(25^\circ\text{C})} = 1,06 \times 10^{-3}$), benzoico ($K_{a(25^\circ\text{C})} = 6,30 \times 10^{-6}$) y cítrico ($K_{a(25^\circ\text{C})} = 8,40 \times 10^{-4}$) [21]. Este último resultó elegido porque no corroyó la superficie del acero SAE 1010 mientras que los otros dos la atacaron al momento de la aplicación de la imprimación y se observó, a ojo desnudo, la rápida formación de productos de corrosión.

Las dos partes se mezclaron en una proporción 4:1 en peso de A y B, inmediatamente antes de la aplicación. Una vez preparada, la vida útil de la imprimación es corta, debiéndose desechar luego de transcurridas 8 horas.

La preparación de la superficie se llevó a cabo mediante el arenado del sustrato metálico, hasta alcanzar una rugosidad total de $25 \pm 2 \mu\text{m}$, y posterior desengrasado con tolueno.

Aplicación del esquema completo de pintado

Tras la aplicación, las imprimaciones se dejaron curar 48 horas y finalmente se recubrieron los paneles imprimados con una pintura anticorrosiva y una de terminación.

Los componentes de la pintura anticorrosiva fueron: molibdofosfato de zinc (ZMP), talco, TiO_2 , resina alquídica Alkipol® 434/50 y aguarrás, mientras que la de terminación contenía TiO_2 , resina alquídica Alkipol® 434/50 y aguarrás. Ambas pinturas se prepararon en un molino de bolas. La experiencia adquirida por el grupo de trabajo condujo a seleccionar estas pinturas por su buen desempeño.

La aplicación de la imprimación y de ambas pinturas se realizó con pincel. El espesor total de película seca obtenido fue de $75 \pm 5 \mu\text{m}$, siendo el espesor de la imprimación de $6 \pm 1 \mu\text{m}$. La nomenclatura utilizada es la que se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Nomenclatura utilizada para las diferentes muestras.

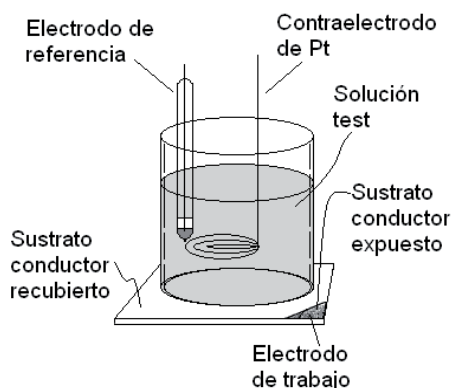
	BLANCO	TALCO	TT40	TT80	LT40	LT80	CROMO
Imprimación	No	Talco	tanino T40	tanino T80	"tanato" de La T40	"tanato" de La T80	TCZ*
Pintura anticorrosiva	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Pintura de terminación	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si

* TCZ: tetroxicromato de zinc

Caracterización electroquímica del recubrimiento

Los paneles pintados se caracterizaron electroquímicamente por medidas de conductividad a fin de obtener la resistencia iónica (R_i), por ensayos de polarización lineal para determinar la resistencia a la polarización (R_p) y por medidas de potencial de corrosión (E_{corr}).

Los ensayos electroquímicos se realizaron empleando celdas cuyo esquema se observa en la Figura 1. Las mismas fueron construidas delimitando sobre la superficie pintada un área circular de 3 cm² mediante un tubo de policloruro de vinilo (PVC). Cada tubo se adhiere con pegamento de tipo epoxídico y luego se sella exteriormente con cera de abeja. Finalmente se adiciona un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito soporte. La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue determinada a través de medidas con un conductímetro (ATI Orion Model 170) a 1000 Hz. Los ensayos de polarización lineal se realizaron con un potenciostato Gamry Interface 1000. El rango de barrido fue ± 30 mV con respecto al potencial a circuito abierto, empleando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), y con una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s. Para la medida de potencial de corrosión también se utilizó el ECS como referencia. Todas las medidas se realizaron por cuadruplicado [22].

**Figura 1:** Celda electroquímica.

Análisis de los productos de corrosión

Los ensayos electroquímicos se extendieron a lo largo de 111 días. Luego, las celdas se vaciaron, se enjuagaron con agua destilada 3 veces, los tubos de PVC fueron reti-

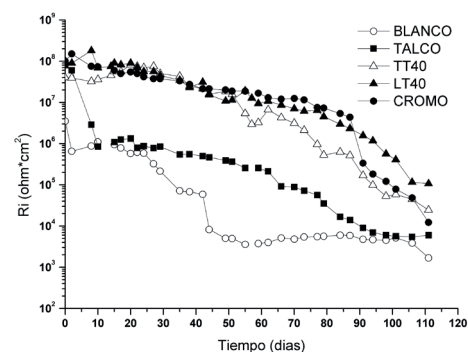
rados y la película de pintura fue removida por métodos mecánicos. Finalmente, se obtuvieron los productos de corrosión y se analizaron mediante FTIR.

Resultados y discusión

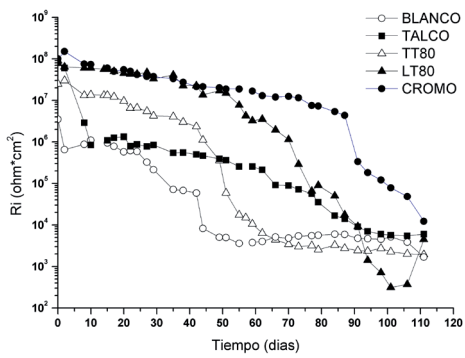
Caracterización electroquímica del recubrimiento

La resistencia iónica (R_i) del esquema completo de pintado está relacionada con la penetración del agua y del electrolito a través de la película en función del tiempo. Inicialmente se observó una elevada resistencia iónica, lo cual indica que la pintura actuó prácticamente como un dieléctrico hasta que, a un determinado tiempo, la película permitió el paso del electrolito a través de ella. Se considera una buena protección cuando la resistencia del recubrimiento supera los 10⁸ Ω.cm², mientras que una protección es deficiente cuando la resistencia del recubrimiento resulta inferior a 10⁶ Ω.cm² [23]. En la Figura 2 a) y b) se presentan las curvas de R_i en función del tiempo. Para los esquemas BLANCO y TALCO se observó una barrera deficiente a partir de los 2 y 10 días de ensayo respectivamente, mientras que para el panel identificado como CROMO la barrera se mantuvo efectiva durante 89 días. En el caso de las muestras con taninos y "tanatos", los tiempos de la estabilidad de la barrera física se prolongaron hasta alcanzar los 77 y 95 días para TT40 y LT40 respectivamente (Figura 2 a) mientras que para TT80 y LT80 (Figura 2 b) el efecto barrera perduró por 45 y 70 días respectivamente. En todos los casos el efecto barrera inicial disminuyó en el tiempo. Se observó que todas las imprimaciones aumentan el "efecto barrera" del sistema de pintado, siendo este efecto más notorio en el caso de las imprimaciones que contenían inhibidor. La presencia de una imprimación con inhibidor contribuyó a mantener la integridad del sistema alquídico.

Los valores de resistencia a la polarización fueron determinados cuando la protección de la barrera física comenzó a fallar.



a)

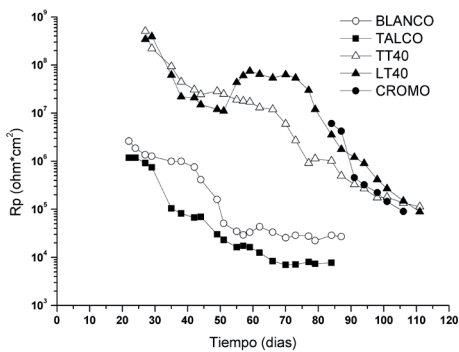


b)

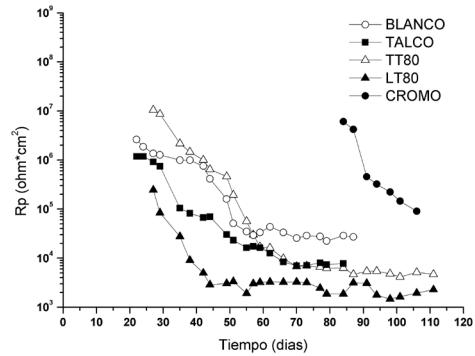
Figura 2: Ri en función del tiempo. a) BLANCO, TALCO, CROMO, TT40 y LT40, b) BLANCO, TALCO, CROMO, TT80 y LT80.

Las medidas de resistencia a la polarización (R_p) brindan información acerca de la velocidad de corrosión del sustrato pintado. En la Figura 3 a) y b) se presentan las curvas de R_p en función del tiempo. Para las muestras TALCO y BLANCO se observó protección anticorrosiva por 25 y 34 días respectivamente, mientras que para el esquema CROMO la protección se prolongó por 90 días. En el caso de las muestras con taninos y “tanatos”, la acción anticorrosiva se extendió hasta alcanzar 77 y 94 días para TT40 y LT40 respectivamente (Figura 3 a) mientras que para TT80 (Figura 3 b) el desempeño anticorrosivo se mantuvo por 42 días y aunque la muestra LT80 (Figura 3 b) ofreció un muy buen efecto barrera, no presentó acción anticorrosiva apreciable.

Si bien la resistencia a la polarización de la muestra CROMO fue mayor que el resto, el comportamiento de las imprimaciones a base de tanino T40 resultaron comparables y los sistemas que contenían imprimaciones con inhibidores extendieron la vida útil del sistema de pintado sensiblemente al compararlos con la muestra BLANCO. En cambio, el comportamiento como anticorrosivo de las imprimaciones a base de tanino T80 resultó bastante pobre.



a)



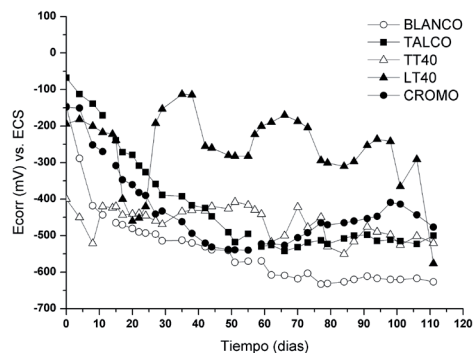
b)

Figura 3: R_p en función del tiempo. a) BLANCO, TALCO, CROMO, TT40 y LT40, b) BLANCO, TALCO, CROMO, TT80 y LT80.

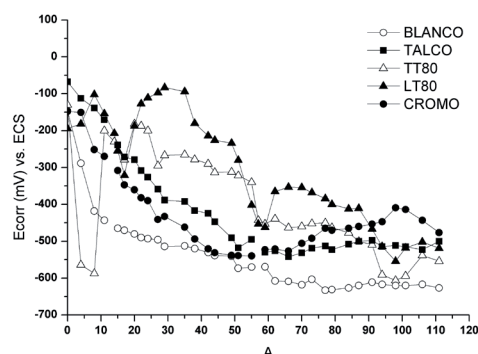
Las medidas de potencial de corrosión en función del tiempo, permitieron determinar el estado de la superficie metálica, esto es si el metal está pasivado o no. En la Figura 4 a) y b) se presentan las curvas de E_{corr} en función del tiempo de ensayo. Para la muestra BLANCO se observó que el potencial de corrosión cae monótonamente durante 60 días de ensayo, alcanzando finalmente el potencial de corrosión del acero desnudo (-630 mV). Este hecho indicó que el esquema de pintado actuó sólo como una barrera física entre el medio agresivo y el acero. La muestra TALCO presentó un comportamiento similar al descrito anteriormente desplazándose los potenciales hacia valores más positivos. La muestra CROMO presentó un comportamiento similar al TALCO durante los primeros 60 días, luego se observó cierto efecto protector de los productos de corrosión.

Para la muestra TT40 se observó cierta constancia en el potencial, el cual se mantuvo entre -400 y -550 mV mientras que en la muestra LT40 se observaron tres transiciones activo-pasivo hasta los 100 días de inmersión (Figura 4 a). Se destaca la capacidad del esquema LT40 de mantener pasiva la superficie del acero por un periodo de tiempo prolongado y mantener los potenciales más positivos que el resto de los esquemas ensayados.

En el caso de la muestra TT80 se observó una caída del potencial hasta -600 mV seguida de una recuperación de ~300 mV, la cual se pierde a los 60 días y para la muestra LT80 se observó una transición activo-pasiva, luego a los 60 días el potencial oscila nuevamente y alcanza -550 mV y el sistema no se recupera (Figura 4 b).



a)



b)

Figura 4: Ecorr vs. ECS en función del tiempo. a) BLANCO, TALCO, CROMO, TT40 y LT40, b) BLANCO, TALCO, CROMO, TT80 y LT80.

Análisis de los productos de corrosión

Los productos de corrosión que se generaron durante los 111 días de ensayo se identificaron por FTIR. En la Figura 5 se presentan los espectros para las diferentes muestras. Para todas ellas se determinó la presencia de lepidocrocita (γ -FeOOH) por sus bandas características a 1021, 752 y 745 cm^{-1} . Para la muestra CROMO se pueden distinguir bandas de muy baja intensidad a 798 y 667 cm^{-1} , las cuales se asocian a la presencia de goetita (α -FeOOH) [24]. Estas bandas se pudieron detectar también en las otras muestras pero su intensidad es cercana a la de la señal de ruido del equipo.

Se ha encontrado que, en medios con baja concentración de Cl^- , el primer producto de corrosión cristalino que se forma es la lepidocrocita la cual se va convirtiendo gradualmente en goethita, que es el oxihidróxido más estable [25].

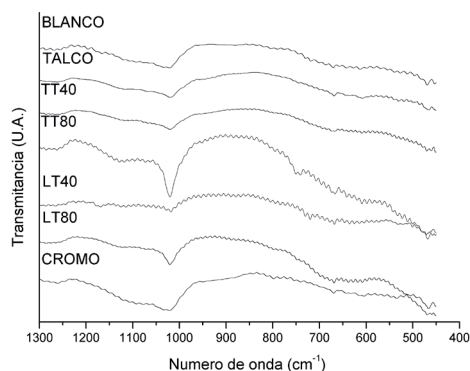


Figura 5: FTIR de los productos de corrosión.

Conclusiones

1. Es posible preparar imprimaciones anticorrosivas a base de taninos de Tara, sus derivados y ácido cítrico.
2. La presencia de las imprimaciones mejora el comportamiento general del esquema de pintado debido a un aumento en las propiedades de barrera del mismo.
3. Es posible reemplazar el tetroxicromato de cinc por "tanatos" de lantano en imprimaciones anticorrosivas.
4. En la interfase metal-pintura se determinó la presencia de lepidocrocita, un óxido protector.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de Buenos Aires (CICPBA), por el apoyo económico brindado para llevar a cabo esta investigación.

Bibliografía

1. Chambi, F.; Chirinos, R.; Pedreschi, R.; Betalleluz-Pallardel, I.; Debaste, F. and Campos, D. *Antioxidant potential of hydrolyzed polyphenolic extracts from tara (Caesalpinia spinosa) pods*, Industrial Crops and Products, 47:p. 168-175.2013.
2. Aguilar-Galvez, A.; Noratto, G.; Chambi, F.; Debaste, F. and Campos, D. *Potential of tara (Caesalpinia spinosa) gallotannins and hydrolysates as natural antibacterial compounds*, Food Chem., 1: p. 156-301. 2014.
3. Castañeda, D.M.; Pombo, L.M.; Urueña, C.P.; Hernandez, J.F. and Fiorentino S., *A gallotannin-rich fraction from Caesalpinia spinosa (Molina) Kuntze displays cytotoxic activity and raises sensitivity to doxorubicin in a leukemia cell line*, The official journal of the International Society for Complementary Medicine Research, 12: 38-48. 2012.
4. Martel, C.; Rojas, N.; Marín, M.; Avilés, R.; Neira, E. and Santia-

- go, J. *Caesalpinia spinosa* (Caesalpinaceae) leaves: anatomy, histochemistry, and secondary metabolites, *Brazilian Journal of Botany*, 37: 167-174. 2014.
5. [5] Bonilla, H.; López, A.; Carbajal, Y. y Siles, M. *Análisis de variables morfológicas de frutos de "tara" provenientes de Yauyos y Ayacucho para identificar caracteres agromorfológicos de interés*. *Scientia Agropecuaria*, 7: 157-164. 2016.
 6. [6] Claudia Urueña, C.; Mancipe, J.; Hernandez, J.; Castañeda, D.; Pombo, L.; Gomez, A.; Asea, A. and Fiorentino, S. *Gallotannin-rich Caesalpinia spinosa fraction decreases the primary tumor and factors associated with poor prognosis in a murine breast cancer model*. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 13: 1-13. 2013.
 7. [7] Bellotti, N; del Amo, B.; and Romagnoli, R. *Tara tannin a natural product with antifouling coating application*. *Progress in Organic Coatings*, 74: 411-417. 2012.
 8. [8] Garro Galvez, J.M.; Riedl, B. and Conner, H.A. *Analytical Studies on Tara Tannins*. *Holzforschung*, 51:235-243. 1997.
 9. [9] Dávalos, J.Z.; Romero, V.L.; Sánchez, J.I.; Chávez, J. and Valderrama-Negrón, A. *Caracterización, mediante espectrometría de masas de alta resolución MALDI/FT-ICR de taninos hidrolizables de la Tara (Caesalpinia spinosa)*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 83: 106-114.2017.
 10. [10] Deschamps, A.M. and Lebeault, J.M. *Production of gallic acid from tara tannin by bacterial strains*. *Biotechnology Letters* 6: 237.1984.
 11. [11] Giovando, S.; Pizzi, A.; Pasch, H. and Pretorius, N. *Structure and oligomers distribution of commercial Tara (Caesalpinia spinosa) hydrolysable tannin*, *Pro Ligno*, 9: 22-31. 2013.
 12. [12] Flores Merino, S.; Caprari, J.J.; Vasquez Torres, L.; Figueroa Ramos, L. and Hadzich Girola, A. *Inhibitive action of tara tannin in rust converter formulation*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64: 136-147.2017.
 13. [13] Hadzich, A.; Flores, S.; Caprari J. and Romagnoli, R. *Study of zinc tannates prepared with Tara powder (Caesalpinia spinosa) as anticorrosive pigments in alkyd paints and wash primer formulations*, *Progress in Organic Coatings*, 117: 35-46.2018.
 14. [14] Des Lauriers, P.J. *Rust conversion coatings*, *Materials Performance*, 26: 35-40. 1987.
 15. [15] Morcillo, M.; Feliu, S.; Simancas, J.; Bastidas, J. M.; Galvan, J. C.; Feliu Jr., S. and Almeida, E. M. *Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid*. *Corrosion*, 48: 1032-1039.1992.
 16. [16] OSHA, **Occupational Safety and Health Administration**. *Occupational Exposure to Hexavalent Chromium*. *Federal Register* 71: 10099-10385. 2006.
 17. [17] Frentzel-Beyme, R. *Lung cancer mortality of workers employed in chromate pigment factories*. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 105: 183-188. 1983.
 18. [18] D'Alessandro, O.; Selmi, G.J.; Deyá, C.; Di Sarli, A. and Romagnoli, R. *Lanthanum Derivative from "Tara" Tannin for Steel Temporary Protection*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57: 3215-3226. 2018.
 19. [19] Rascio, V. J. D. *Protección anticorrosiva y antiincrustante por medio de pinturas vinílicas para carena y línea de flotación*. *LEMIT Anales*. Ministerio de Obras Públicas, La Plata, 4:p.1-41. 1972.
 20. [20] Firsching, F. H. and Brune, S. N. *Solubility Products of the Trivalent Rare-Earth Phosphates*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36: 93-95. 1991.
 21. [21] Hodgman, C.D., *Handbook of chemistry and physics*, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, p 1366. 1946.
 22. [22] Murray, J.N. *Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: An update*. Part I Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 30: 225-233. 1997.
 23. [23] Leidheiser Jr., H. *Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface*. *Progress in Organic Coatings*, 7: 79-104. 1979.
 24. [24] Rahim, A.A.; Kassim, M.J.; Rocca, E. and Steinmetz, J. *Mangrove (Rhizophora apiculata) tannins: an eco-friendly rust converter*. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46: 425-431. 2011.
 25. [25] Alcántara, J.; Chico, B.; Díaz, I.; de la Fuente, D. and Morcillo, M. *Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel*. *Corrosion Science*, 97: 74-88. 2015.

Recibido: 14/05/2018.

Aprobado: 14/08/2018.