

Estudio de vigilancia científica del desarrollo de alternativas tecnológicas anticorrosivas sobre  
acero al carbono de uso en la industria petroquímica

Wilmer Fernando Serrano Carrillo y Luis Hernando Díaz Sierra

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico

Director

Fernando Viejo Abrante

PhD. Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

Laura Marcela Rueda Reyes

MsEng. Ingeniera de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

## **Agradecimientos**

Agradecemos primeramente a Dios por ser nuestro guía supremo a lo largo de nuestras vidas y darnos el don del espíritu santo en aquellos momentos de dificultad.

Agradecemos a nuestros padres por ser ese impulso que nos motiva día a día a cumplir nuestros sueños, por tener fe y confianza en nuestros propósitos, por habernos formado con paciencia, rectitud y firmeza, inculcándonos innumerables principios y valores invaluable.

Agradecemos a nuestros docentes de la escuela de ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander, por haber compartido su formación académica con dedicación y esfuerzo en pro de nuestra educación y de manera muy especial, agradecemos a nuestro director y docente Fernando Viejo Abrante quien nos ha guiado con firmeza, constancia y paciencia lo largo de nuestra carrera profesional y nos ha brindado concejos invaluable para nuestro desarrollo personal.

**Tabla de Contenido**

Introducción .....	9
1. Objetivos.....	11
1.1 Objetivo general.....	11
1.2 Objetivos específicos .....	11
2. Metodología .....	12
2.1 Protocolo prisma .....	13
2.2 Análisis bibliométrico.....	14
2.3 Análisis bibliográfico.....	14
2.4 Identificación de desafíos .....	14
3. Resultados .....	15
3.1 Ecuaciones de búsqueda .....	15
3.2 Criterios de exclusión .....	17
3.3 Análisis bibliométrico.....	18
3.4 Análisis bibliográfico.....	22
3.4.1 <i>Evolución histórica</i> .....	22
3.4.2 <i>Avances científicos en el desarrollo de recubrimientos</i> .....	28
3.4.2.1 Recubrimientos metálicos.....	29
3.4.2.2 Recubrimientos inorgánicos.....	30
3.4.2.3 Recubrimientos orgánicos.....	31
3.4.2.4 Recubrimientos híbridos. ....	32
3.4.3 <i>Funcionalizaciones de los recubrimientos: recubrimientos compuestos</i> .....	33

3.4.3.1	Dopaje directo.....	33
3.4.3.2	Micro / nanopartículas.....	35
3.4.3.3	Micro / nanocontenedores.....	38
3.4.4	<i>Recubrimientos compuestos multicapa</i> .....	39
3.4.5	<i>Impacto ambiental de los recubrimientos</i> .....	40
4.	Desafíos y perspectivas a futuro.....	46
5.	Conclusiones.....	56
	Referencias bibliográficas.....	58

**Lista de Tablas**

Tabla 1 Resultados preliminares de las ecuaciones de búsqueda empleando Scopus fragmento 2011 - 2021 .....	15
Tabla 2 Resultados de las ecuaciones de búsqueda en cada fuente bibliográfica .....	16
Tabla 3 Resultados obtenidos luego de la eliminación de duplicados .....	17
Tabla 4 Resultados después de aplicar los criterios de exclusión y de realizar la lectura.....	18
Tabla 5 Top 10 Autores con mayor número de publicaciones.....	21

### **Lista de Figuras**

Figura 1. Esquema de metodología implementada.....	12
Figura 2 Distribución de artículos publicados por año desde 2011 hasta 2021 .....	19
Figura 3 Distribución de publicaciones por país en la ventana de tiempo 2011 - 2021 .....	20

## Resumen

**Título:** Estudio de vigilancia científica del desarrollo de alternativas tecnológicas anticorrosivas sobre acero al carbono de uso en la industria petroquímica \*

**Autores:** Wilmer Fernando Serrano Carrillo, Luis Hernando Díaz Sierra \*\*

**Palabras clave:** Corrosión, Protección, Recubrimientos, Acero al carbono, Acero dulce, Petroquímica, Tuberías

### Descripción:

La industria petroquímica es de los sectores importantes de la economía colombiana, especializada en la producción y comercialización de compuestos que derivan del petróleo y del gas natural. El acero al carbono es el metal más utilizado en esta industria por sus destacadas propiedades mecánicas y su bajo costo, características ideales para procesos a gran escala. No obstante, es un metal susceptible al fenómeno natural de la corrosión y agravado por los medios agresivos que involucran los procesos de esa industria, principalmente los medios con CO<sub>2</sub>, medios ácidos y medios clorados. En tal sentido, se requieren considerables inversiones en mantenimiento, reparación y/o reemplazo de las estructuras deterioradas y al mismo tiempo se desarrollan estrategias tecnológicas que mitiguen la corrosión. De ahí que el objetivo del presente estudio de vigilancia científica es realizar un análisis detallado bajo los parámetros de la metodología PRISMA sobre las distintas alternativas tecnológicas y el estado del arte de la protección de la corrosión sobre acero al carbono utilizado en la industria petroquímica. Inicialmente, se indagó en aspectos como la evolución histórica clasificando las distintas tecnologías de protección acorde a la naturaleza de sus materiales, seguidamente se catalogan las estrategias de funcionalización usadas en los recubrimientos; posteriormente, se determinó la pertinencia industrial y ecológica de las estrategias de protección analizando el impacto ambiental y las propuestas de protección más favorables con la naturaleza. Por último, se recopilieron los desafíos de las alternativas anticorrosivas precisando las perspectivas a futuro para la protección del acero al carbono en la industria petroquímica. Entre otros aspectos, se concluye que los esfuerzos científicos los lideran países industrializados como China, India y EUA, enfocados en el desarrollo de recubrimientos multifuncionales, resistentes y ecológicos, no obstante, las perspectivas a futuro son las películas multicapa, resaltando el método sol-gel como alternativa de deposición ecológica.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Ingeniería química. Director: Fernando Viejo Abrante - PhD. Ciencia y tecnología de materiales. Codirector: Laura Marcela Rueda Reyes - MsEng. Ingeniera de materiales.

## Abstract

**Title:** Scientific surveillance study of the development of anticorrosive technological alternatives on carbon steel for use in the petrochemical industry \*

**Authors:** Wilmer Fernando Serrano Carrillo, Luis Hernando Díaz Sierra \*\*

**Key words:** Corrosion, Protection, Coatings, Carbon steel, Mild steel, Petrochemical, Pipeline

### Description:

The petrochemical industry is one of the important sectors of the Colombian economy, specialized in the production and commercialization of compounds derived from oil and natural gas. Carbon steel is the most widely used metal in this industry for its outstanding mechanical properties and low cost, ideal characteristics of large-scale processes. However, it is a metal susceptible to the natural phenomenon of corrosion and aggravated by the aggressive media involved in the processes of that industry, mainly CO<sub>2</sub> media, acidic media and chlorinated media. In this sense, considerable investments are required in maintenance, repair and/or replacement of deteriorated structures and at the same time technological strategies are developed to mitigate corrosion. Hence, the objective of this scientific surveillance study is to carry out a detailed analysis under the parameters of the PRISMA methodology of the different technological alternatives and the state-of-the-art of corrosion protection on carbon steel used in the petrochemical industry. Initially, aspects such as historical evolution were investigated by classifying the different protection technologies, according to the nature of their materials, then the functionalization strategies used in the coatings are cataloged; subsequently, the industrial and ecological relevance of the protection strategies was determined by analyzing the environmental impact and the most favorable protection proposals with nature. Finally, the challenges of anticorrosive alternatives were compiled, specifying the future prospects for the protection of carbon steel in the petrochemical industry. Among other aspects, it is concluded that the scientific efforts are led by industrialized countries such as China, India, and the USA, focused on the development of multifunctional, resistant and eco-friendly coatings, however, the future perspectives are multilayer films, highlighting the sol-gel method as an alternative to ecological deposition.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Physicochemical engineering faculty. Chemical engineering school. Chemical engineering. Director: Fernando Viejo Abrante - PhD. Materials Science and Technology. Co-director: Laura Marcela Rueda Reyes - MsEng. Materials Engineer

## Introducción

La industria petroquímica es uno de los sectores más importantes de la economía colombiana, especializada en la producción y comercialización de compuestos provenientes del gas natural y del petróleo, tales como combustible, lubricantes, plástico y un sinnúmero de productos que forman parte del consumo diario de la población. Acapara cerca del 90% de la demanda total de insumos de la producción diaria en las industrias químicas, representando el 35% de la producción anual de la industria manufacturera colombiana, 31% del valor agregado y 35% de las exportaciones (Verma et al., 2017, 2018; Wente & Wondris, 2019).

Uno de los aspectos más críticos presentados dentro del panorama de esta industria es la adecuada elección de materiales resistentes a las condiciones termodinámicas y fisicoquímicas cada vez más exigentes que las distintas etapas del proceso requieren. Dentro de los materiales empleados de forma masiva se encuentra el acero al carbono, popular por su bajo costo de fabricación, su facilidad de moldeado y procesado, la abundancia de sus materias primas (mineral de hierro y chatarra), así como sus incomparables propiedades mecánicas, que pueden ser manipulables por diferentes tratamientos térmicos empleados. Todo ello brinda una amplia gama de opciones acordes a la alta demanda dentro del mercado de la industria petroquímica, lo cual hace que este material represente el 90% de la producción global de acero (Figueira et al., 2016).

Aun así, el acero al carbono es naturalmente inestable, es decir, al estar en contacto con medios circundantes tales como ácidos o incluso agua, típicamente relacionados con el proceso de acidificación de los pozos petroleros, sufren fenómenos de corrosión que a menudo conducen a un

deterioro de las propiedades mecánicas de dicho material, ocasionando daños irreparables de las estructuras destinadas al transporte de crudo y derivados (Dehghani et al., 2020; ISO, 2015).

En este sentido, continuamente se están evaluando distintas alternativas para la protección de este tipo de estructuras. Lastimosamente, diversas tecnologías descubiertas y aplicadas en la actualidad para la mitigación de este fenómeno han mostrado una gran cantidad de problemáticas de diversa índole, en las que destacan los inconvenientes generados en materia de salud pública y medioambiental. Algunos ejemplos de esto son la contaminación de fuentes hídricas o la intoxicación por manipulación directa de los sustratos utilizados en dichas tecnologías anticorrosivas. (Figueira et al., 2016)

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, es de gran interés realizar un estudio detallado sobre las distintas alternativas y el estado del arte de la protección de la corrosión sobre acero al carbono utilizado en la industria petroquímica, destacando los avances científicos más actuales. A su vez, es primordial tener en cuenta la pertinencia industrial y ecológica de estas alternativas, tanto en el panorama nacional como internacional, para una potencial implementación a futuro.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Desarrollar un estudio de vigilancia científica relacionado con el desarrollo de tecnologías anticorrosivas o de protección sobre aceros al carbono de uso en la industria petroquímica.

### **1.2 Objetivos específicos**

Desarrollar un análisis bibliométrico de las publicaciones científicas relacionadas con las diversas tecnologías anticorrosivas o de protección aplicadas sobre acero al carbono de uso en la industria petroquímica.

Identificar los avances científicos más relevantes en el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos sobre acero al carbono para la industria petroquímica, mediante el análisis comparativo de artículos publicados en revistas científicas indexadas.

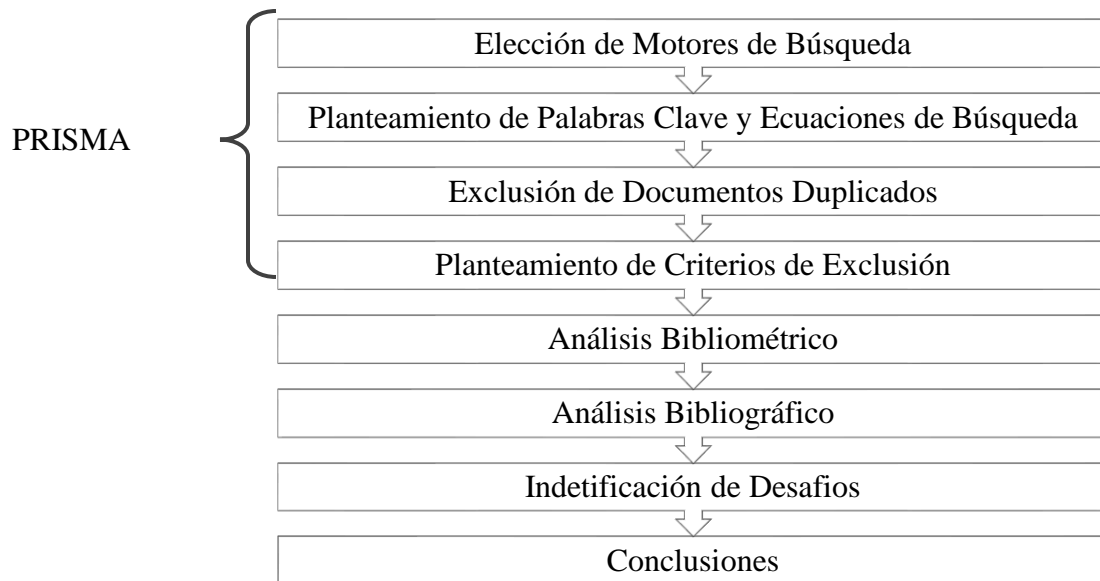
Identificar los desafíos actuales en el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos sobre el acero al carbono para la industria petroquímica, que pueda proporcionar nuevos temas para la elaboración de futuras propuestas de investigación.

## 2. Metodología

En el presente trabajo se llevó a cabo una revisión sistemática de la literatura científica publicada en materia de alternativas de protección a la corrosión de acero al carbono en la industria petroquímica cuya metodología se esquematiza en la figura 1. Para su elaboración se siguieron las directrices de la declaración PRISMA (Preferred Reporting Items for Systematic reviews and Meta-Analyses) (Page et al., 2021).

### Figura 1.

*Esquema de metodología implementada*



## 2.1 Protocolo PRISMA

El protocolo PRISMA inicia con una fase de identificación, en donde se indaga en las diversas fuentes bibliográficas a disposición para darles uso como herramientas de búsqueda. Se seleccionaron cinco fuentes principales: Web of Science, Science Direct, Scopus, Taylor & Francis y ACS. Inicialmente, se realizó una búsqueda preliminar de palabras claves y sus combinaciones en la plataforma Scopus. Estas palabras claves fueron: “Coating”, “Paint”, “Sol-gel”, “Carbon”, “Mild”, “Steel”, “Pipeline”, “Petrochemical” y “Petroleum”, en conjunto con los operadores lógicos o booleanos “AND” y “OR”. Dichas combinaciones arrojaron varios resultados de ecuaciones entre las cuales finalmente se seleccionó aquella que se consideró la más adecuada. Tomando esta ecuación se realizó una segunda búsqueda en cada una de las fuentes bibliográficas seleccionadas en el periodo de tiempo desde el 1 Enero del 2011 al 31 Diciembre 2021.

Posteriormente, se realizó un proceso de depuración de documentos duplicados que se obtuvieron en los motores de búsqueda seleccionados. Para dicho proceso se emplearon las herramientas bibliográficas Mendeley y Rayyan. A continuación, se establecieron criterios de exclusión también en Rayyan y se dividieron en aspectos técnicos y bibliográficos. De acuerdo con la metodología PRISMA, se recomienda el apoyo de un par evaluador, en este caso, el director de tesis, en la evaluación y construcción de estos criterios.

Una vez finalizado el proceso anterior se procedió a realizar la lectura de los documentos, donde se encontró que algunos resultados no se encontraban disponibles para el acceso estudiantil y otros pasaron la fase previa, pero cumplían con alguno de los criterios de exclusión. Lo anterior fue debido a que, en principio, los estudios parecían contener información que aportaba a la presente investigación, pero en la revisión específica no mostraron datos concluyentes sobre las

investigaciones. Culminada la lectura y depuración final, se obtuvieron los documentos finales destinados al análisis bibliométrico y bibliográfico.

## **2.2 Análisis bibliométrico**

Los documentos obtenidos de la aplicación del protocolo PRISMA fueron registrados en una matriz en la herramienta Excel con el fin de sintetizar la información obtenida en las lecturas realizadas. A continuación, se procedió a identificar las tendencias mundiales en cuanto a autores, países y publicaciones.

## **2.3 Análisis bibliográfico**

La información obtenida en las lecturas de los documentos seleccionados fue organizada teniendo en cuenta los parámetros para la innovación de un recubrimiento funcional y amigable con el medio ambiente. Estos parámetros fueron: tipo de recubrimiento, tipo de funcionalización (si presenta) y pertinencia medioambiental.

## **2.4 Identificación de desafíos**

Los desafíos en el área de estudio y los aspectos futuros a considerar en las próximas investigaciones fueron identificados, con base en la información obtenida de los pasos anteriores.

### 3. Resultados

#### 3.1 Ecuaciones de búsqueda

En la Tabla 1 se presentan los resultados preliminares de la formulación de la ecuación de búsqueda empleando la herramienta Scopus. Dicha búsqueda permitió identificar el orden de las palabras claves, el uso de los paréntesis y los booleanos en la ecuación.

**Tabla 1**

*Resultados preliminares de las ecuaciones de búsqueda empleando Scopus fragmento 2011 - 2021.*

Ecuación de Búsqueda	Resultados	
Corrosion AND protection AND coatings AND carbon AND steel AND ( pipeline OR petrochemical OR petroleum )	132	(Ec. 1)
Corrosion AND protection AND ( coating OR sol-gel ) AND carbon AND steel AND (pipeline OR petrochemical OR petroleum)	134	(Ec. 2)
Corrosion AND protection AND ( coating OR paint OR sol-gel ) AND (( carbon OR mild ) AND steel AND ( pipeline OR petrochemical OR petroleum))	136	(Ec. 3)
Corrosion AND protection AND ( coating OR paint OR sol-gel ) AND (carbon OR mild ) AND steel AND (pipeline OR petrochemical OR petroleum))	141	(Ec. 4)

La ecuación seleccionada fue (Ec.4), debido a que mostraba la mayor cantidad de resultados posibles acorde a las palabras claves seleccionadas. De allí se obtuvieron las combinaciones más adecuadas de ecuación de búsqueda para cada herramienta investigativa las cuales se encuentran descritas en la Tabla 2.

**Tabla 2**

*Resultados de las ecuaciones de búsqueda en cada fuente bibliográfica.*

<b>Base de Datos</b>	<b>Ecuación de Búsqueda</b>	<b>Cant</b>	
Web of Science	TI=(corrosion AND ( coating OR paint OR sol-gel ) AND ( carbon OR mild OR steel) AND (pipeline OR petrochemical) ) OR AB AK=(corrosion AND ( coating OR paint OR sol-gel ) AND ( carbon OR mild OR steel) AND (pipeline OR petrochemical) ) OR	215	(Ec. 5)
Scopus	Corrosion AND protection AND ( coating OR paint OR sol-gel ) AND ( carbon OR mild ) AND steel AND ( pipeline OR petrochemical OR petroleum )	141	(Ec. 6)
Science Direct	corrosion AND ( coating OR paint OR sol-gel ) AND ( carbon OR mild OR steel) AND (pipeline OR petrochemical)	115	(Ec. 7)
Taylor and Francis	corrosion AND "protection" AND ("carbon" OR "mild") AND "steel" AND ("coating" OR "paint" OR " sol-gel")	44	(Ec. 8)
ACS	corrosion AND "protection" AND (carbon OR mild) AND "steel" AND ("coating" OR "paint" OR "sol-gel")	29	(Ec. 9)
<b>Total</b>		<b>544</b>	

Para cada software se tuvo en cuenta el título, abstract y palabras clave como filtro. En total se obtuvieron 544 resultados en el lapso desde el 1 de enero 2011 hasta la fecha de búsqueda 31 de diciembre de 2021. A continuación, se inició un proceso de identificación y eliminación de documentos que se encontraban duplicados mediante el uso de las herramientas de Mendeley y Rayyan, seguido de una verificación de forma manual debido a que las herramientas no son 100% eficaces. De este proceso se identificaron 120 duplicados quedando un total de 424 categorizados para la siguiente etapa del proceso de cribado (Tabla 3).

**Tabla 3**

*Resultados obtenidos luego de la eliminación de duplicados.*

<b>Base de Datos</b>	<b>Duplicados</b>	<b>No duplicados</b>
Web of Science	54	161
SCOPUS	26	115
Science Direct	34	81
Taylor and Francis	4	40
ACS	2	27
<b>Total</b>	<b>120</b>	<b>424</b>

### 3.2 Criterios de exclusión

Los criterios de exclusión fueron construidos mediante la pertinencia del estudio y las recomendaciones de la metodología PRISMA. En ella se subraya la importancia de excluir reviews, reportes de conferencias no evaluados por pares académicos y resúmenes de conferencias científicas. Con ayuda de la herramienta Rayyan se identificaron y eliminaron 106 artículos con al menos una de estas características. Posterior a esto, se realizó el proceso de cribado mediante la aplicación de los criterios de exclusión de ámbitos técnicos que excluyen: i) estudios cuya investigación principal no estuviera relacionada con la síntesis de sistemas anticorrosivos ya sean de carácter orgánico, inorgánico, híbrido, etc; ii) informes donde el sustrato principal a recubrir no fuera el acero al carbono; iii) y también aquellos que no estuvieran involucrados en la industria petroquímica. Adicionalmente, se identificaron 20 documentos durante el proceso de lectura que cumplían con alguno de los criterios de exclusión o no permitían su acceso al contenido. A partir de estos criterios se excluyeron un total de 177 documentos, obteniendo así un total de 141 resultados para los respectivos análisis bibliométrico y bibliográfico. En la tabla 4 se encuentra el resumen de los artículos eliminados y resultante en cada etapa.

**Tabla 4***Resultados después de aplicar los criterios de exclusión.*

	<b>Resultados eliminados</b>	<b>Resultados totales en cada etapa</b>
Duplicados mediante herramienta		
Mendeley, Rayyan e inspección manual	120	424
Criterios de exclusión bibliográficos	106	318
Criterios de exclusión técnicos	177	141
<b>Total</b>	<b>403</b>	<b>141</b>

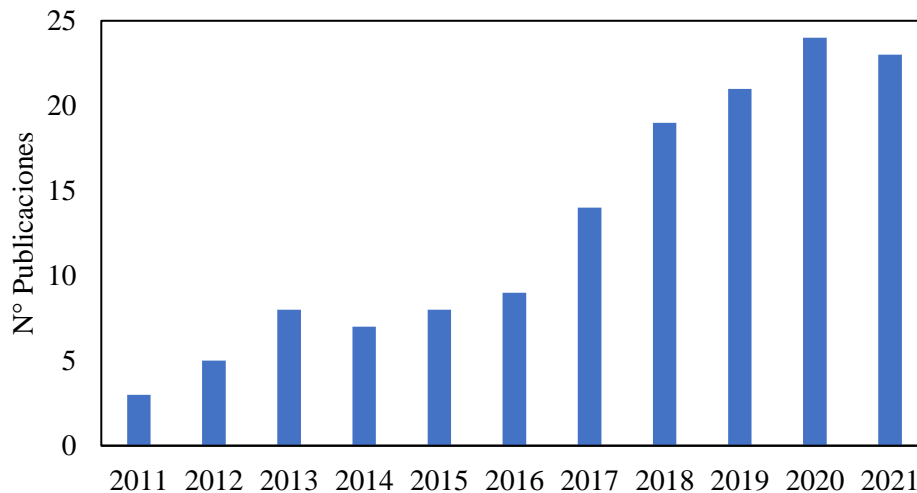
### 3.3 Análisis bibliométrico

La información obtenida de los 141 documentos seleccionados fue organizada y sintetizada mediante el software Excel. Allí se mencionaron los apartados de importancia para el análisis bibliométrico. Estos fueron el país de origen de la investigación, el año de publicación, la revista que publica y los autores de mayor relevancia en cuanto número de publicaciones.

Inicialmente, se realizó una evaluación tendencia de publicaciones a lo largo de los años con el propósito de analizar el interés por este tipo de tecnologías y su implementación en la industria petroquímica, cuyos resultados se presentan en la figura 2

**Figura 2**

*Distribución de artículos publicados por año desde 2011 hasta 2021.*

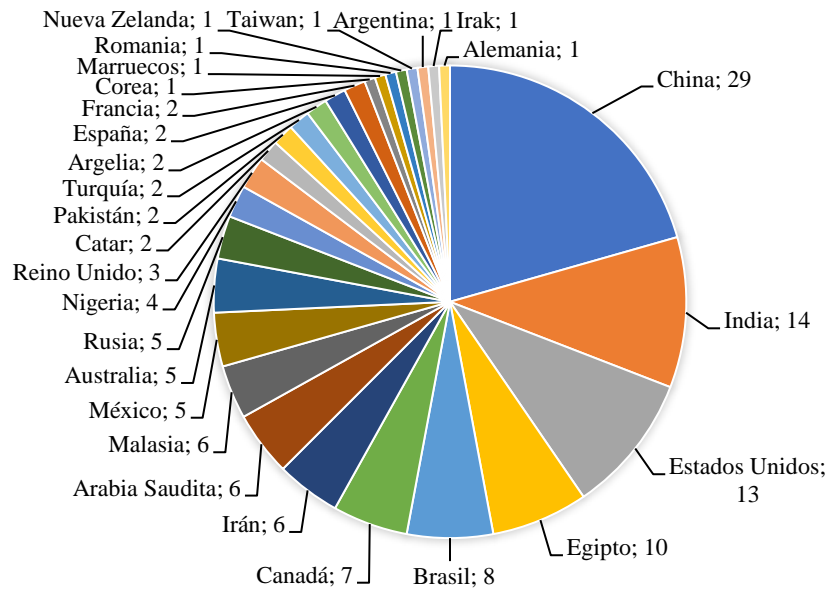


Se evidencia un disparado crecimiento de las investigaciones en los últimos cinco años, a diferencia de la primera parte de la década. Esto se debe principalmente a los intereses existentes en el transporte de gas y recursos petroleros mediante oleoductos de acero al carbono, principalmente en las zonas de Asia Central hacia Europa (CNPC, 2018; Invest India, 2022), impulsado por el notable incremento en la demanda energética mundial, el mayor consumo de productos derivados del petróleo, y un incremento en los medios de transporte aéreo, marítimo y terrestre bien sea para el transporte de personas o de bienes y servicios (Placek, 2021; J. Smith et al., 2015).

Con el propósito de determinar cuáles son las regiones más interesadas en el desarrollo tecnologías anticorrosivas sobre acero al carbono de uso en la industria petroquímica se realizó un análisis de publicaciones por países como se muestra en la figura 3.

**Figura 3**

*Distribución de publicaciones por país en la ventana de tiempo 2011 - 2021*



Los resultados evidencian un mayor volumen de publicaciones en países altamente industrializados como China, India y EE.UU debido al gran volumen de producción y consumo de petróleo, siendo China el país con mayores esfuerzos en estrategias anticorrosivas gracias a que es uno de los mayores productores de la región asiática ocupando la quinta casilla a nivel mundial con un margen de 5 millones de barriles de petróleo refinados por día (US Department of Energy, 2021). A nivel de consumo, China ocupa la segunda posición a nivel mundial con 14 millones de barriles diarios y en 2019 anunció que incrementaría la inversión de capital en la producción de petróleo en un 20 % esperando aumentar su producción (CNPC, 2018; Hirs, 2019).

India es el segundo país que suma esfuerzos en estrategias anticorrosivas impulsado por su gran cifra de consumo de 5 millones de barriles diarios ocupando la tercera casilla de consumidores de petróleo a nivel mundial (Invest India, 2022; US Department of Energy, 2021). Es por ello que la inversión y los esfuerzos en tecnologías anticorrosivas para el transporte de petróleo es cada vez más elevada en dicha región. En el continente americano destaca Estados Unidos como el tercer

país con mayor número de publicaciones y esfuerzos tecnológicos gracias a su elevado consumo y producción de este recurso, con cifras de 18 millones de barriles diarios producidos versus los 20 millones de barriles diarios consumidos, hecho propiciado por su país vecino Canadá que representa una de las mayores reservas petrolíferas con 160 mil millones de barriles. En Sudamérica destaca Brasil como el país con mayor esfuerzos en tecnologías anticorrosivas motivado principalmente por su reserva de petróleo cercana a los 13 mil millones de barriles (Statistical Review of World Energy, 2021).

Ahora con el fin de corroborar la información de los países con mayor volumen de publicaciones, se hace un análisis de los autores junto con las universidades o grupos de investigación al cual pertenecen, y los resultados se clasifican en un top 10 en la tabla 5.

**Tabla 5**

*Top 10 Autores con mayor número de publicaciones*

<b>Autores</b>	<b>Universidades / Centros de Investigación</b>	<b>Nº Publicaciones</b>
Xuehui Liu	Academia China de Ciencias	4
Signo Reis	Universidad de Ciencia y Tecnología de Missouri	4
Magdi Morks	Universidad RMIT de Melbourne	4
Liang Fan	Academia China de Ciencias	4
Michael Koenigstein	Recubrimientos de Ingeniería Pro Perma	4
Genda Chen	Universidad de Ciencia y Tecnología de Missouri	4
Ivan Cole	Universidad RMIT de Melbourne	4
Sirong Yu	Universidad China del Petróleo	3
Sharif Ahmad	Universidad de Jamia Millia Islamia	3
Mahmoud I. Abdou	Instituto de Investigación del Petróleo de Egipto	3

Se evidencia el interés de grupos de investigación chinos, indios y estadounidenses en el desarrollo de recubrimientos, destacando por parte del país chino la Academia China de Ciencias y la Universidad China del Petróleo con autores representativos como Xuehui Liu, Liang Fan y Sirong Yu; por parte del país indio, se destaca la universidad de Jamia Millia Islamia con autores como Sharif Ahmad; y del país estadounidense se destaca la Universidad de Ciencia y Tecnología de Missouri con autores como Signo Reis y Genda Chen.

Por último, se realiza un análisis de las revistas indexadas con mayor número de publicaciones, en donde se destacan revistas de origen estadounidense (ACS Applied Materials & Interfaces), inglés (Journal of Adhesion Science And Technology; Corrosion Engineering Science and Technology) y holandés (Progress in Organic Coatings) todas ellas revistas enfocadas en la ciencia de materiales con publicaciones relacionadas con la tecnología de recubrimientos.

### **3.4 Análisis bibliográfico**

Siguiendo los parámetros descritos en la metodología, para el análisis bibliográfico se organizó la información en 3 diferentes criterios que son: tipos de recubrimientos, tipos de funcionalización implementada y pertinencia medioambiental.

#### **3.4.1 Evolución histórica**

A través de la historia, los seres humanos han implementado estrategias como los recubrimientos para aislar el acero al carbono del medio ambiente y agentes corrosivos. Entre los recubrimientos más antiguos podemos encontrar los de tipo metálico. Inicialmente, se empezaron

a depositar elementos metálicos más nobles sobre el sustrato como el cobre por diferentes métodos tales como electrodeposición, inmersión en caliente y aleación mecánica, con el propósito de mejorar efectivamente la resistencia a la corrosión, además de simplificar el proceso de producción (Ma et al., 2021); sin embargo, estos recubrimientos presentaban problemas de resistencia a la abrasión y delaminación en medios agresivos, por lo que era necesario que no estuvieran expuestos a ataques químicos significativos (Ivshin et al., 2018; Standish et al., 2017).

En vista de estos inconvenientes se empezaron a realizar recubrimientos con metales menos nobles que el sustrato tales como las deposiciones de zinc por mecanismos de electrodeposición y galvanizado, o deposiciones de aluminio rociado térmicamente que, gracias a la formación de óxidos insolubles durante su degradación, son capaces de restringir el proceso de corrosión del acero base y la formación de celdas electrolíticas (Singh, 2014). No obstante, el grado de protección de estos recubrimientos está comprometido en medios circundantes con valores extremos de acidez o alcalinidad (W. J. Smith & Goodwin, 2017). Por otra parte, los recubrimientos de zinc presentan defectos como porosidad que, tras el daño químico, dan una vía directa a las especies de corrosión para llegar al acero y comprometer sus propiedades de resistencia a la corrosión (Ahmad et al., 2018).

Debido a las desventajas que mostraban los recubrimientos metálicos se empezaron a desarrollar los recubrimientos inorgánicos. La aplicación de estos revestimientos sobre los oleoductos de transporte gases e hidrocarburos han evidenciado una tendencia creciente en su desarrollo debido a su buena impermeabilidad a agentes corrosivos (agua, sales) y una eficaz protección a la intemperie que ofrece al sustrato. Estos se pueden dividir en 3 categorías. En primer lugar, aparecen los óxidos de metales nativos referidos a la capa natural que todos los metales y aleaciones de metales (a excepción del oro) poseen. En segundo lugar, surgieron procesos que

permitían la formación y/o crecimiento de óxidos tales como la conversión química (cromado y fosfatado, principalmente). Sin embargo, estos recubrimientos presentan ciertas desventajas: en el caso de las películas de fosfato, a pesar que proveen una buena adhesión y protección de barrera, en el momento en que el recubrimiento se daña o presenta algún defecto, la corrosión progresa rápidamente en la superficie metálica expuesta debido a que los fosfatos de baja solubilidad no poseen suficiente poder inhibidor (Ferreira et al., 2012). Por otro lado, los recubrimientos de cromo son uno de los primeros ejemplos de "recubrimientos inteligentes" para el control de la corrosión ya que, además de formar una película insoluble, duradera e inerte, cuando se produce daño, se habilita un mecanismo de transporte controlado por pH que libera especies inhibidoras activas de Cr(VI) que actúan como un inhibidor para la formación reversible de un óxido mixto de Cr(VI)-O-Cr(III) (Zarras & Stenger-Smith, 2015). Sin embargo, el Cr(VI) es un catión cancerígeno y tóxico conocido tanto para los humanos como para el medio ambiente, por lo que las regulaciones gubernamentales son cada vez más estrictas para su uso (NIOSH, 2013; H. Sun et al., 2015).

Por último, han aparecido otros procesos que permiten la combinación química mediante empleo de elevada temperatura para la formulación de diversos recubrimientos cerámicos de diferente naturaleza al sustrato base, como óxidos metálicos, silicatos, nitruros, entre otros. Presentan una estructura vitrificada o semivitrificada cuya cristalinidad característica depende del método de deposición implementado, siendo los más comunes la deposición por pulverización de plasma, la deposición física y química de vapor (PVD y CVD) y la deposición directa por láser (Luțcanu et al., 2020). Los recubrimientos cerámicos se caracterizan por su excelente resistencia al desgaste y a la corrosión a elevadas temperaturas, alta dureza, baja conductividad térmica y fuerte resistencia a radiación UV (M. Huang et al., 2015; Singh, 2014; Taylor, 2001). No obstante, los recubrimientos cerámicos presentan varias desventajas, siendo la más importante la presencia

de agrietamiento debido a la fragilidad natural de la cerámica (M. Huang et al., 2015); otra desventaja es su estructura porosa como resultado de la mezcla original de reactivos y el cambio de volumen durante la transformación de los reactantes en productos (Ye et al., 2021); particularmente, los recubrimientos de silicatos, al ser expuestos a medios corrosivos, evidencian rupturas superficiales caracterizadas por pequeñas cavidades (similares a una estructura esponjosa) (Fahmy et al., 2021).

Cabe destacar que otro gran problema que enfrentan los recubrimientos metálicos e inorgánicos (incluidos los cerámicos) es la generación de residuos durante los procesos de deposición, tales como las aguas residuales del decapado de metales y los líquidos de enjuague que, generalmente, suelen ser soluciones ácidas y que requieren de un programa de gestión integral de residuos con el fin de evitar problemas de contaminación. Así mismo, la emisión de material particulado,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}$  como resultado de procesos de calentamiento de baños de decapado y de zinc, contribuyen al calentamiento global, lluvias ácidas y la acidificación del suelo (Devi et al., 2014; Karkoszka, 2017).

En vista de los inconvenientes que evidencian los recubrimientos metálicos, inorgánicos y cerámicos, se incursionó en otro tipo de recubrimientos poliméricos (de carácter orgánico). Los recubrimientos poliméricos son una de las formas más productivas de reducir o impedir el proceso de corrosión. Su mecanismo de protección se basa en la capacidad de formar una barrera a la migración de iones entre los sitios anódicos y catódicos, mitigando así, las reacciones electroquímicas (oxidación y reducción) que ocurren en la superficie metálica a causa de los electrolitos del medio circundante (Taylor, 2012). Dentro de este grupo de recubrimientos destacan las resinas epoxídicas debido a su flexibilidad, resistencia química (ácida y agua) y óptima adhesión al sustrato (Khodair et al., 2019; Knudsen & Forsgren, 2017)

Existen otros tipos de recubrimientos orgánicos tales como las resinas acrílicas y las resinas de uretano, conocidas por sus buenas propiedades mecánicas, particularmente en cuanto a tenacidad (resinas acrílicas); no obstante, el grado de protección de estos recubrimientos está comprometido en medios circundantes con valores extremos de acidez o alcalinidad, aspecto crítico a considerar dentro la industria petroquímica donde se requiere que los recubrimientos ofrezcan buena resistencia a disolventes, productos químicos y medios ácidos (Al-Moubaraki & Obot, 2021; Buchheit, 2018; Popov, 2015). Es por ello que, se han desarrollado recubrimientos vinílicos y de poliéster, que ofrecen buena resistencia a disolventes y medios corrosivos y, en el caso particular de los poliésteres, estos ofrecen especial resistencia a los ácidos incluso a elevadas temperaturas. Como desventajas principales, estos recubrimientos presentan problemas de adhesión, particularmente los recubrimientos de poliéster (Knudsen & Forsgren, 2017).

En contraposición a las ventajas de los recubrimientos orgánicos, se evidencian problemas de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) a la atmósfera, a causa de los solventes implementados para su dispersión. Los VOC son contaminantes a base de carbono que tienen una alta presión de vapor, es decir, se volatilizan rápidamente a temperatura ambiente y representan peligros agudos para los trabajadores (cancerígenos) y un peligro de contaminación ambiental a largo plazo (Kamaruzzaman et al., 2021; A. J. Li et al., 2021). Los VOC más notables son las emisiones que agotan la capa de ozono, como propanol, acetato de metilo, y derivados de benceno como fenol o benzaldehído (Anand et al., 2014; Knudsen & Forsgren, 2017). Nuevas estrategias se han implementado para reducir las emisiones de estos compuestos, partiendo desde controles de las emisiones hasta nuevas formulaciones de recubrimientos, implementando resinas con requerimientos mínimos de solventes, recubrimientos a base de agua o recubrimientos en polvo electrostáticos curados térmicamente (Buchheit, 2018).

En los últimos años, los recubrimientos tradicionales como metálicos, inorgánicos y orgánicos han evolucionado hacia otro tipo de recubrimientos con respuesta inteligente (smart coatings) en los cuales se busca una respuesta activa frente al medio externo, no sólo pasiva. Sin embargo, la mayoría de recubrimientos tradicionales no permiten su funcionalización en gran medida por las condiciones de deposición que se manejan (altas temperaturas, pH extremos, entre otros) (Swift & Booker, 2013; Tucker, 2018; Wu et al., 2015), condiciones que degeneran o desnaturalizan los agentes funcionales.

En ese sentido, se han implementado nuevas tecnologías de desarrollo de recubrimientos como el método sol-gel que permite la obtención de recubrimientos cerámicos empleando precursores líquidos a baja temperatura. Bajo estas condiciones se favorece el diseño de recubrimientos con composición y porosidad controlada, así como la incorporación de diferentes especies químicas. Es por ello que, mediante la tecnología sol-gel se han conseguido recubrimientos con una amplia variedad de aplicaciones y funcionalidades tales como propiedades anticorrosión/barrera, propiedades antiincrustantes y anticorrosivas inducidas por microbios, además de películas autorreparables (Figueira et al., 2016; R Suleiman et al., 2014).

De esta tecnología han surgido posteriormente los recubrimientos híbridos, cuyo interés ha aumentado en los últimos años, gracias a que estos sistemas combinan las propiedades de la fase orgánica tales como resistencia química, elasticidad e hidrofobicidad, y de la fase inorgánica principalmente adhesión, resistencia al desgaste y estabilidad térmica (Rami Suleiman, 2020). Además, brindan la posibilidad de formular recubrimientos a la medida dependiendo del medio al cual sea expuesto (smart coatings) y la posibilidad de desarrollar sistemas multicapa incluyendo recubrimientos de diferente naturaleza. No obstante, se sigue evidenciando la presencia de defectos

tales como microporos, grietas y áreas de baja densidad de reticulación, que proporcionan un camino para la difusión de especies corrosivas y que son aspectos por investigar.

Para finalizar existe otro grupo de recubrimiento que son los recubrimientos compuestos. Por definición, estos se caracterizan por ser películas heterogéneas donde se diferencia claramente una interfase entre los componentes que conforman la película. Se han realizado combinaciones de una matriz base que puede ser de naturaleza orgánica (resinas epoxi, polianilina) (Mekhiche et al., 2021; Ngasoh et al., 2020); o de naturaleza metálica (recubrimientos de Zn y Ni) (Atuanya et al., 2018; I. Y. Suleiman et al., 2021) e híbrida; junto con una fase dispersa empleando nanopartículas principalmente de óxidos como ZnO, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> (Anyanwu et al., 2021; Aslam et al., 2020; Atuanya et al., 2018), pero también de polímeros como la polianilina (Akbarinezhad et al., 2011; Alabtah et al., 2021); y/o nanocontenedores con sustancia activas frente al fenómeno de corrosión. Todo ello con el propósito de mejorar propiedades de la película como adhesión, dureza, porosidad, resistencia a la corrosión, hidrofobicidad, entre otras (Steinhäuser & Wielage, 2013). Finalmente, la investigación se ha dedicado al diseño de recubrimientos multicapa, que han llamado especial atención gracias a la posibilidad de modular el espesor de la película, además de la posibilidad de combinar nanocapas con distintas composiciones, generando sinergia entre sí con objeto de obtener una combinación única de propiedades como dureza, ductilidad, tenacidad, hidrofobicidad y excelente comportamiento frente a la corrosión (Ripoll & Torres, 2021).

### ***3.4.2 Avances científicos en el desarrollo de recubrimientos***

Con el fin de entender el comportamiento de los distintos tipos de recubrimientos, se presentan las estrategias más relevantes halladas durante la revisión acorde a su naturaleza.

**3.4.2.1 Recubrimientos metálicos.** Dentro de los recubrimientos metálicos es pertinente señalar el uso de recubrimientos a base de Zn principalmente por la capacidad de proporcionar un efecto inhibitorio de la corrosión y resistencia al desgaste, sin embargo, su efectividad a largo plazo decae debido a su estructura porosa que genera sitios susceptibles a la corrosión deteriorando la interfaz afectando consigo la adhesión del recubrimiento (I. Y. Suleiman et al., 2021); por lo que es necesaria la combinación con otros metales como Ni o Mn, que incrementan la resistencia del acero a la corrosión gracias a la película formada por subproductos de sales e hidróxidos metálicos insolubles que reducen la velocidad de corrosión (Xiang et al., 2018). Se resalta la combinación Zn – Cu, ya que además ofrecen propiedades antiincrustantes y son factibles para preparar recubrimientos superhidrofóbicos con propiedades de autolimpieza y anticorrosión (H. Li et al., 2016; M F Morks et al., 2012).

También destacan los recubrimientos base níquel ya que han demostrado ser películas uniformes con una excelente adhesión, baja tensión de depósito, con una amplia gama de espesores y óptima protección contra la corrosión por la formación de películas protectoras de NiO/Ni(OH)<sub>2</sub>. Sin embargo, las películas de Ni presentan problemas de deformación plástica mínima y fractura frágil lo que conlleva a la deslaminación del recubrimiento y una alta tasa de erosión al exponerse a ambientes hostiles (C. Wang et al., 2018). Por fortuna, la presencia de aleantes como Cr, P o B incrementa propiedades como resistencia al desgaste, flexibilidad y uniformidad (Goyal & Goyal, 2020; MacLean et al., 2019). Por otro lado, el uso de recubrimientos a base de aluminio sigue siendo bastante extendido gracias a su bajo costo y a la formación de una capa de hidróxido de aluminio pasivante uniforme y continua que actúa como una barrera protectora que mitiga la acumulación de incrustaciones y prohíbe la difusión hacia el exterior de las especies metálicas del acero (MacLean et al., 2019; Zhu et al., 2016).

No obstante, los recubrimientos metálicos han experimentado un declive en los últimos años debido a las implicaciones medioambientales tales como la generación de metales pesados durante los procesos de deposición como la galvanoplastia; o el impacto ambiental asociado a la extracción de estos metales tal como el aluminio o el níquel que requieren de un gran consumo energético además de la emisión de gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ) (Paraskevas et al., 2016; Reis & Ismael, 2019).

**3.4.2.2 Recubrimientos inorgánicos.** Dentro de los recubrimientos inorgánicos se resaltan aquellos de fosfato de zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) gracias a sus propiedades como resistencia a la corrosión y al desgaste. Lo anterior es debido a la generación de una película protectora y adherente de fosfatación cuya estructura cristalina porosa apta además para almacenar y transportar inhibidores (Abdalla & Zuhailawati, 2017; Magdi F Morks et al., 2012). Por otro lado, aparecen los esmaltes de vidrio de borosilicato debido a su estabilidad química y su resistencia a la corrosión, además de una óptima resistencia a la abrasión y al calor en condiciones extremas (Fan et al., 2018; Ryabova et al., 2017). También se resaltan las películas cerámicas a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por su alta dureza, resistencia térmica y protección contra la corrosión (Akhtari Zavareh et al., 2018; Ye et al., 2021).

Sin embargo, una de las principales desventajas del empleo de los recubrimientos inorgánicos es su poca resistencia a largos periodos de inmersión en medios corrosivos a causa de los defectos como agrietamiento generados en las técnicas de deposición sumado al alto costo energético en estrategias de deposición como el rociado térmico (L. Wang et al., 2020), o los costos de procesamiento de los residuos peligrosos generados en procesos como la electrodeposición (Reis & Ismael, 2019). Además, es importante aclarar que, dependiendo del medio, varios

recubrimientos inorgánicos presentan elevadas tasas de disolución y degradación (Abdalla & Zuhailawati, 2017; Akhtari Zavareh et al., 2018; Fahmy et al., 2021).

**3.4.2.3 Recubrimientos orgánicos.** Los recubrimientos más investigados son los de tipo orgánico y se debe a varios factores, destacando principalmente su capacidad de generar un recubrimiento continuo y homogéneo que evita el agrietamiento durante la tensión a la que se expone el sustrato, siendo ésta una característica clave para el transporte de gases con una alta presión (de Wit et al., 2011).

Dentro de los resultados obtenidos se resalta el uso de las resinas epoxídicas a base de emulsiones poliméricas de estireno, poli-vinil-acetato, polietileno, polianilina, polipirrol y politiofeno. Esto se debe principalmente a su gran capacidad de adhesión, su óptima resistencia a la corrosión y su reducido deterioro por el agua y el calor, en comparación con resinas de tipo vinílico o acrílicas. (Haddadi et al., 2019; Mishra et al., 2019; Odarczenko et al., 2020; N B Panah et al., 2012). En vista de la problemática de contaminación asociada a los compuestos orgánicos volátiles (principalmente solventes) y motivados por el desarrollo de alternativas renovables y viables a los materiales poliméricos a base de petróleo, se han comenzado a formular recubrimientos epoxídicos empleando agua como solvente (Liu et al., 2020). En los últimos años, se han propuesto otros recubrimientos en base agua como látex de copolímero de metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BA) (Chimenti et al., 2019), recubrimientos de alquídico de soja a base de agua (Irfan et al., 2018), emulsiones acrílicas y de poliuretano (Mohamed et al., 2020) que, en general, retrasan la penetración de agentes corrosivos y algunos brindan propiedades hidrofóbicas.

En el mismo sentido, han aparecido otras estrategias de desarrollo de recubrimientos a base de aceite de origen vegetal. Un ejemplo de ello es el uso de ácido oleico, un ácido graso económico y abundante de origen vegetal que, mediante un proceso de epoxidación forma el ácido oleico epoxidado, que ha mostrado propiedades de hidrofobicidad y buena adhesión gracias a la interacción de las cadenas de ácido oleico con acero al carbono, ocultando los grupos funcionales hidrofílicos de la película. Adicionalmente, este compuesto favorece estrategias de funcionalización como el dopaje con inhibidores, óxidos y polímeros (Fayyad et al., 2016; Mousaa & Radi, 2017). Otro ejemplo es el uso de aceite de semilla de Neem que, mediante un proceso de alcoholisis-poliesterificación, se forma una resina alquídica de bajo costo muy versátil y que reduce muchas deficiencias de este tipo de resinas tales como baja resistencia mecánica, baja resistencia térmica y periodos extensos de curado (Das et al., 2021; Yin et al., 2014).

**3.4.2.4 Recubrimientos híbridos.** Los recubrimientos híbridos son películas formadas por la interacción de precursores de naturaleza orgánica e inorgánica mediante método sol-gel formando estructuras tales como los ORMOSILs (silicatos orgánicamente modificados) y los OMOCERs (cerámicas orgánicamente modificadas), que han surgido con el objetivo de obtener un espesor crítico más alto, una flexibilidad mejorada, temperaturas de curado más bajas y una estructura homogénea a lo largo de toda la película (Sharafudeen, 2019). Para lograrlo se han implementado precursores de silanos como el tetraetoxisilano (TEOS) o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) (R Suleiman et al., 2014; Rami Suleiman et al., 2015). No obstante, por sí solos, estos recubrimientos no brindan suficiente protección contra la corrosión ya que pueden contener imperfecciones como microporos, grietas y áreas de baja densidad de

reticulación, que proporcionan un camino para la difusión de especies corrosivas a la interfaz de recubrimiento/metal (R. Suleiman et al., 2014).

### **3.4.3 Funcionalizaciones de los recubrimientos: Recubrimientos compuestos**

A pesar de las ventajas técnicas que cada tipo de recubrimiento ofrece para extender la vida útil de los metales, ninguno de los recubrimientos presentados anteriormente logra una eficacia del 100% inhibiendo la corrosión por largos periodos de tiempo, de manera que todos presentan algún tipo de desventaja técnica. Es por ello que en la última década se evidencia una inclinación científica por el desarrollo de estrategias que fortalezcan las debilidades de las películas a través de estrategias de funcionalización. Estas consisten en la inclusión de otro tipo de materiales en el recubrimiento con el fin de modificar sus propiedades físicas, químicas o mecánicas brindándoles así un mayor rendimiento y duración frente al proceso de corrosión. Las funcionalizaciones se han implementado en todos los recubrimientos, sea de naturaleza orgánica, inorgánica, metálica, e incluso híbridos y se pueden clasificar en 3 grandes grupos que son el dopaje directo, las micro/nanopartículas y los micro/nanocontenedores.

**3.4.3.1 Dopaje directo.** Esta funcionalización es de las más sencillas de implementar ya que consiste en dispersar materiales o sustancias como lubricantes, inhibidores, pigmentos, polímeros y material particulado durante la fabricación del recubrimiento con el fin de optimizar o adicionar propiedades físicas, químicas o eléctricas a éste, entre las que podemos encontrar la hidrofobicidad, opacidad, la adhesión con el sustrato y una mayor resistencia mecánica optimizando la tenacidad, dureza o densidad de la película. Una de las funcionalizaciones más

importantes que se ha realizado mediante dopaje directo es el empleo de inhibidores de corrosión, que pueden ser de naturaleza orgánica, inorgánica e incluso polimérica, y que se han dispersado en pequeñas cantidades en los recubrimientos para retrasar o disminuir el proceso de corrosión de la superficie. Estos actúan en regiones del recubrimiento que han sido expuestas al electrolito por algún tipo de imperfección (microporos, grietas, áreas de baja densidad de reticulación, ...) siendo adsorbidas en la superficie del metal formando una capa protectora a través de procesos de fisisorción o quimisorción.

Mediante el dopaje directo también se pueden mejorar propiedades físicas y/o mecánicas del recubrimiento tales como la densidad o grado de entrecruzamiento del recubrimiento, en donde se destaca el dopaje con arcilla de montmorillonita o pigmentos de ilmenita en recubrimientos epoxídicos y la adición de poliol de soja en recubrimientos de poliuretano (Abdou et al., 2017; Alagi et al., 2018; Caselis et al., 2018); también se han realizado dopajes de polianilina y vinilpirrolidona que incrementan la dureza del recubrimiento epoxídico y a su vez muestran una mejor adherencia al sustrato (Assassi & Benharrats, 2021; Chang et al., 2020; Ranjithkumar et al., 2018). Recientemente, se han formulado recubrimientos basados en solvente agua como alternativa a los solventes orgánicos como, por ejemplo, los recubrimientos de emulsiones acrílicas con poliuretanos dopados con mineral de bauxita capaz de formar complejos con el hierro e hidróxidos, que junto con la homogénea red de polímeros que forma la emulsión y el poliuretano, logran un gran efecto de barrera (Mohamed et al., 2020).

Obtener una superficie deslizante e hidrofóbica es otra de las propiedades que más llaman la atención mediante el dopaje de recubrimientos, imitando estructuras como los nepenthes o la flor de loto. Por ejemplo, en recubrimientos epoxídicos se ha logrado obtener una elevada eficiencia contra la corrosión atribuida a las propiedades hidrofóbicas y al grado de

entrecruzamiento de la película mediante la dispersión de compuestos como el quitosán modificado con ácido esteárico (K.O et al., 2019); y en recubrimientos electrodepositados de fosfato de zinc se han logrado obtener superficies deslizantes de larga duración mediante el uso de lubricantes comerciales como el Krytox 100 que rellena los poros e imperfecciones brindando una barrera adicional a la película (Xiang et al., 2018). Por otro lado, en recubrimientos híbridos se han implementado inhibidores como el polifosfato de zinc modificado con el catión trivalente aluminio (ZAPP), molibdatos de zinc o pigmento de sílice de intercambio de calcio (II) que reducen la tasa de las reacciones electroquímicas que provocan la corrosión reduciendo la permeabilidad de agentes corrosivos hacia la superficie del sustrato metálico (R Suleiman et al., 2014; Yasakau et al., 2016). También se han evidenciado inhibidores ecológica y económicamente atractivos como la glicina (GLY) o el ácido tioglicólico (TGA) en recubrimientos de ácido oleico epoxidado, donde las moléculas inhibidoras pueden formar una fuerte monocapa protectora adsorbida en la superficie de acero protegiéndolo de la corrosión (Mousaa & Radi, 2017). Adicionalmente, el aceite esencial de citronela inhibe el crecimiento de biopelículas de microorganismos anaeróbicos como las bacterias sulfato reductoras, contribuyendo al control de la biocorrosión del acero al carbono (Korenblum et al., 2013).

**3.4.3.2 Micro / Nanopartículas.** Esta es la estrategia de funcionalización de mayor aplicación en la última a causa de la variedad de materiales tales como cerámicos, polímeros y metales que pueden ser implementados para distintos requerimientos según el medio. Las micro / nanopartículas se dispersan con el propósito de optimizar las propiedades fisicoquímicas, entre las se encuentran una mejor adhesión a la superficie del metal, menos porosidad y defectos, mayor estabilidad, mejor resistencia mecánica y fácil procesabilidad (Aslam et al., 2018, 2020).

Algunos dopajes con óxidos metálicos como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) han logrado extender la vida útil de recubrimientos basados en polímeros conductores (polianilina, polipirrol y politiofeno, entre otros), compuestos versátiles debido a sus propiedades como estabilidad química, bajo costo, no toxicidad y propiedades anticorrosivas, pero con una resistencia a la corrosión limitadas en duración, causada por sus malas propiedades mecánicas y poca fuerza de adhesión (J. Huang, 2006). En estos casos, el  $\text{TiO}_2$  proporciona una superficie homogénea con mínima presencia de defectos insignificantes con mejores propiedades mecánicas (Dureza) y adhesivas que logran una mejor resistencia a largo plazo (Aslam et al., 2018, 2020).

Otro tipo de nanopartículas es el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que ha sido implementado en recubrimientos basados en poliestireno y vinil acetato, aumentando la rugosidad, la estabilidad térmica y reduciendo la microporosidad de la película optimizando así su rendimiento hidrofóbico (El-Din et al., 2021). Un efecto similar se consigue en recubrimientos de complejos de cobre, contribuyendo a la formación de un tamaño de grano más fino, menor porosidad y un menor grado de corrosión en los límites de grano (Khalaf & Abd El-Lateef, 2020).

Por otra parte, las nanopartículas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) han sido muy versátiles como estrategia de funcionalización. Por ejemplo, al implementarse en recubrimientos de Ni se obtiene un tamaño de grano de la superficie del recubrimiento más pequeño y más uniforme, además de contribuir a la formación de una estructura rugosa a nivel micro-nano aumentando consigo la hidrofobicidad de la película (Zhang et al., 2021). Adicionalmente, en recubrimientos epoxídicos brindan una mayor resistencia térmica, fuerza de adhesión y mayor grado de entrecruzamiento a la película, lo que aumenta la resistencia a la corrosión e incrementa propiedades físicas como resistencia a la abrasión y dureza (Janaki & Xavier, 2020). Las nanopartículas también pueden ser estructuras laminares como la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) que al

implementarse en recubrimientos epoxídicos mejoran la durabilidad química, la dureza, el espesor y la densidad de la matriz reduciendo la permeabilidad de agentes agresivos (Abdou et al., 2019; Al-Sabagh et al., 2018).

Otras nanopartículas como los óxidos de hierro han mostrado beneficios tanto en recubrimientos de naturaleza orgánica como metálica. En este caso, al añadirse nanopartículas de FeO en recubrimientos de Cu se aumenta la participación de centros energéticos adicionales de la película metálica en el modo de adsorción o reacción con la interfaz metálica, lo que incrementa su adhesión y mejora la influencia anticorrosiva del acero debido a su capacidad de catalizar la reducción de O<sub>2</sub> (Atuanya et al., 2018). Otros óxidos de hierro como las nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en recubrimientos de polivinilpirrolidona (PVP) reducen la porosidad de la película, aumentando la tortuosidad para el ingreso de agentes corrosivos gracias a su afinidad química con el polímero y a su buena adhesión con el sustrato, a su vez actuando como un inhibidor de tipo mixto afectando la oxidación del metal y la reacción catódica (M. Bagherzadeh et al., 2020).

La incorporación de óxidos metálicos también ha sido propuesta en los recubrimientos híbridos. Tal es el caso de los óxidos de zirconio y de molibdeno que contribuyen a la densificación, la dureza y la cohesión de la película (Rami Suleiman, 2020). Otras como las nanopartículas de óxido de calcio y de zinc muestran mejores rendimientos anticorrosivos a largos periodos de inmersión debido a sus superficies uniformemente homogéneas y rígidas que brindan efectos hidrofóbicos (R. K. Suleiman et al., 2018). Particularmente, el óxido de zinc ha optimizado recubrimientos híbridos a base de extractos vegetales como el acrilato epoxi de aceite de *Jatropha* (AEJO), permitiendo efectos de barrera e inhibitorio en el recubrimiento (Aung et al., 2020).

Por último, se han desarrollado nanopartículas de naturaleza orgánica a partir de termopolímeros como la polianilina, que al combinarse con poli(vinil alcohol) parcialmente

fosforilada (PANI/P-PVA), han demostrado ofrecer una mejor resistencia a la corrosión, ya que confieren una protección activa mediante la interacción con el sustrato formando una capa de óxido estable (M. R. Bagherzadeh et al., 2011; F. Chen & Liu, 2011; N B Panah et al., 2012).

**3.4.3.3 Micro / Nanocontenedores.** El dopaje directo de sustancias puede generar efectos adversos indeseables como la lixiviación de los agentes activos una vez entran en contacto con el medio y el empollamiento o detrimento de la película por interacción química de los compuestos activos que reducen de forma considerable la vida útil del recubrimiento (Yasakau et al., 2016). En este sentido, recientemente, se han diseñado los micro / nanocontenedores como estrategia de solución, que son una clase particular de materiales de tipo metálico, cerámico, inorgánico o polimérico con un volumen micro o nanométrico (en al menos una dimensión), capaces de almacenar una sustancia activa que pueden ser agentes de autorreparación, inhibidores de corrosión o catalizadores. Los micro / nanocontenedores permiten liberar de manera controlada o incluso mediante estímulos externos o internos, referido a los cambios químicos/físicos/bioquímicos dentro o alrededor de la capsula (Nguyen-Tri et al., 2019; Zheludkevich et al., 2012).

En el análisis se encontró que los recubrimientos epoxídicos fueron los que mayor interés despertaron para este tipo de tecnología y han sido enfocados en la inhibición con nanocontenedores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Zn(OH)}$  cargados con agentes inhibidores de la corrosión como el benzotriazol o molibdatos, logrando liberaciones estímulo-respuesta para una protección activa (Abrantes Leal et al., 2020; Feng & Cheng, 2017; Karekar et al., 2018; Liu et al., 2020). Existen nanocontenedores con doble propósito como los hidróxidos dobles en capas (LDH) basado en Zn

y Al que, debido a su capacidad de intercambio iónico, funcionan como trampas de iones agresivos e incluso pueden almacenar inhibidores de tipo orgánico e inorgánico (Deip et al., 2020)

Otro tipo de cápsulas destacadas son los micro/nanocontenedores de poli(urea formaldehído) (PUF) debido a la fácil obtención y bajo costo de los componentes para su síntesis, además de mejorar propiedades como la rigidez del polímero, compatibilidad con compuestos orgánicos y la estabilidad de encapsulación, gracias a que las interacciones hidrofóbicas suelen ser lo suficientemente fuertes como para permanecer estables en agua o en medios acuosos iónicos (Rocas et al., 2017). Mediante este tipo de nanocontenedores ha sido posible encapsular aceites esenciales con propiedades de autocurado como el aceite esencial de Tung en recubrimientos alquílicos, que incluso ha demostrado ser capaz de sustituir a los inhibidores como el fosfato de zinc en cuanto a la protección contra la corrosión (Cordeiro Neto et al., 2020).

#### ***3.4.4 Recubrimientos compuestos multicapa***

Los recubrimientos multicapa han sido formulados por su capacidad de generar una sinergia de las distintas propiedades de varios materiales generando una alta resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión, conductividad térmica y actividad electrocatalítica, que no se conseguiría con recubrimientos de un solo material, sin embargo, es una estrategia relativamente nueva por lo que es un campo con gran potencial de desarrollo (Atta et al., 2020; Izadi et al., 2018). Algunos avances en películas multicapa son los recubrimientos de Níquel – Cobalto – óxido de silicio (Ni-Co-SiO<sub>2</sub>) que logra tasas de corrosión muy bajas debido a la fina estructura del recubrimiento y al incremento de propiedades mecánicas como la dureza (Atuanya et al., 2018). Otro avance son los recubrimientos electrodepositados de aleación de zinc – hierro con una capa

de quelatos de tetradecanoato en la superficie que brinda propiedades superhidrofóbicas, autolimpiantes, antiincrustantes y anticorrosivas (Tian et al., 2019).

### ***3.4.5 Impacto ambiental de los recubrimientos***

Los recubrimientos sobre metales conllevan impactos positivos como la reducción de la explotación de recursos y consumo de materiales, extendiendo la utilidad de los componentes metálicos mediante un efecto barrera, aislando el material de agentes dañinos medioambientales o industriales; además, reduce el consumo energético y la emanación de gases o vapores tóxicos provenientes del proceso de fabricación de componentes metálicos para reemplazar estructuras deterioradas (Agüero, 2007). Sin embargo, todo proceso industrial de deposición de recubrimientos genera impactos medioambientales, tales como la descarga de residuos tóxicos y peligrosos. Un ejemplo es el proceso de decapado, el cual es un requerimiento previo a la deposición del recubrimiento para remover óxidos, impurezas y contaminantes inorgánicos de la superficie metálica mediante la inmersión en soluciones ácidas calientes tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico (Devi et al., 2014; Gueccia et al., 2022).

El principal problema es que las soluciones de decapado gastadas deben desecharse porque la eficiencia del proceso se reduce notablemente con el incremento de contenido de impurezas disueltas (sales de hierro, cromo, níquel y zinc) en la solución; la vida útil de estos baños culminan hasta que la concentración de ácido disminuya en un 75-85% y la concentración de metales alcance el umbral más alto de solubilidad (Campano, 2012). Año tras año se han desarrollado estrategias principalmente enfocadas en la recuperación del ácido de las corrientes residuales mediante procesos como tostado por aspersión, procesos de lecho fluidizado, extracción con solventes, uso

de inhibidores para incrementar la vida útil de la solución acida y la implementación de sistemas de control (curva de Kleingarn) que reducen el volumen de residuos y ahorran ácido (Andritz, 2022; Philipp, 2007; Xu et al., 2022). Sin embargo, requiere de procesos complejos de ingeniería con alto gastos energéticos, combinado con el uso de sustancias químicas, elevadas temperaturas y el uso de gases corrosivos, hacen que sus aplicaciones sean adecuadas solo para plantas metalúrgicas a gran escala, por lo que las pequeñas empresas optan por procesos más económicos como la neutralización con sustancias como el hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , que acarrea otros problemas como grandes volúmenes de lodos y no solucionan el problema de metales pesados (Ni, Zn, Cu, Cr) en los residuos (Devi et al., 2014; Gueccia et al., 2021).

Uno de los ejemplos actuales es la electrodeposición, que es una estrategia que se está empleando preferiblemente para depositar recubrimientos metálicos sobre el acero al carbono. Sin embargo, presenta ciertos impactos ambientales y riesgo para la salud laboral asociados con la exposición a metales y compuestos en el electrolito (Zarras & Stenger-Smith, 2015). Es por ello que se han desarrollado reglamentos como el REACH (Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas) que limita la importación y el uso de un compuesto bajo reglas muy estrictas (DOUE, 2011). En este reglamento encontramos compuestos como el cromo, níquel y cobalto que impactan severamente el medio ambiente, acumulándose en tejidos animales y humanos provocando efectos tóxicos y perjudiciales para la salud con efectos como alergias, enfermedades respiratorias y aumento del riesgo de carcinogenicidad (Ababneh et al., 2013; Denkhaus & Salnikow, 2002; Mulone et al., 2020; Prasad et al., 2021).

El galvanizado es otra de las opciones para la protección del acero gracias a la simplicidad del proceso (inmersión en zinc fundido) y las propiedades de pasivación del zinc, ofreciendo una protección superior y de larga duración contra la corrosión (Sahoo et al., 2017). Sin embargo, este

proceso está acompañado de la generación de residuos (en su mayoría líquidos) provenientes de etapas de limpiezas y enjuagues capaces de eliminar acumulaciones de óxido en la superficie del acero, activando la superficie para la deposición (Piroškov et al., 2022). Estos residuos involucran sustancias irritantes y tóxicas para el medio ambiente como el cloruro de zinc y amonio (usado en los baños de fluxado) (Finoric LLC, 2021); además de emitir vapores residuales provenientes principalmente de la descomposición del cloruro de zinc y amonio que, al enfriarse, forman polvo de combustión galvanizado, clasificado como residuo peligroso por el alto contenido de zinc, cloro, amoníaco, hierro, plomo, aluminio, entre otros (Barakat, 2003). Otro gases como el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}$  también son emanados de los procesos de calentamiento de los baños de zinc y son compuestos altamente perjudiciales para los seres humanos y principales precursores de la lluvias ácidas que perjudican el medio ambiente (T. M. Chen et al., 2007; Karkoszka, 2017).

Con respecto a los recubrimientos poliméricos (de carácter orgánico), estos recubrimientos se pueden depositar por distintos procesos relativamente simplistas. Sin embargo, estos requieren el uso de solventes orgánicos de bajo peso molecular y alta presión de vapor, es decir, que se volatilicen rápidamente a temperatura ambiente, con el propósito de disolver los polímeros para una posterior evaporación que formará el recubrimiento curado final (de Wit et al., 2015). Los solventes comúnmente usados son compuestos alifáticos como el hexano, aromáticos como el tolueno, fenol y benzaldehído, y algunos compuestos orgánicos como el etilenglicol y el metil terci-butyl éter (MTBE) (Anand et al., 2014; Dinh et al., 2016). Estos compuestos orgánicos volátiles (VOC's) representan peligros agudos para los trabajadores (cancerígenos) y un peligro de contaminación ambiental a largo plazo, ya que son capaces de reaccionar con otros gases y formar otros contaminantes como el ozono troposférico, principal componente de la niebla tóxica,

responsable de aproximadamente un millón de muertes prematuras anuales por problemas pulmonares y cardiovasculares (A. J. Li et al., 2021; Monks et al., 2015; UNEP, 2015).

En vista de la problemática de los compuestos orgánicos volátiles, se han diseñado recubrimientos con formulaciones a base de agua como alternativa al uso de solventes orgánicos ya que son óptimos en cuanto a la salud y la seguridad de los operarios, y con poco impacto ambiental. No obstante, esta estrategia presentan una serie de desafíos, empezando por el reducido número de polímeros solubles y la diferencia de polaridad entre los polímeros (no polar) y el agua (polar); además su volatilidad es mucho más baja que la de los solventes orgánicos dificultando su evaporación a temperatura ambiente; por último, la tensión superficial del agua es mucho más alta que los solventes orgánicos afectando la dispersión de polímeros y haciendo necesario el uso de tensoactivos, emulsionantes y espesantes para controlar la aglomeración, viscosidad y espesor dificultando su formulación e impactando negativamente la resistencia a la corrosión (Boggs, 2016; Bormashenko, 2010; Knudsen & Forsgren, 2017).

En la última década los recubrimientos han evolucionado desde una protección pasiva a una respuesta activa que retrase o inhiba el proceso de corrosión, mediante aditivos químicos como los inhibidores que han tenido un papel destacado en la protección del acero gracias a su capacidad para adsorberse en la superficie del metal y formar una película que puede brindar protección contra el medio agresivo. Los inhibidores de tipo inorgánico como los nitratos, fosfatos, vanadatos y molibdatos han demostrado ser una estrategia de funcionalización eficaz en el acero el carbono (Abdalla & Zuhailawati, 2017; Abrantes Leal et al., 2020; Magdi F Morks et al., 2012; Xiang et al., 2018), sin embargo, estos inhibidores presentan ciertos problemas ambientales, por el uso de químicos tóxicos y solventes durante su incorporación al recubrimiento. Los inhibidores a base de nitritos al entrar en contacto con medios acuosos de pH ácido puede provocar la formación de

óxido nítrico, que resulta ser un neurodepresor para el ser humano (Weimann, 2003). Por otro lado, a temperaturas superiores a 60 °C puede hacer que algunos inhibidores a base de fosfato se conviertan en ácido fosfórico, lo que resulta en una acumulación de contaminantes (Knudsen & Forsgren, 2017).

Por otra parte, se han desarrollado inhibidores orgánicos como el benzotriazol, el ácido tioglicólico, la polianilina, el dodecilsulfonato, entre otros, implementados ampliamente debido a la facilidad de síntesis, el alto rendimiento de protección y la facilidad de aplicación en una variedad de medios corrosivos (Aslam et al., 2018; Feng & Cheng, 2017; Zeybek & Yüksel, 2018); sin embargo, los inhibidores orgánicos utilizados convencionalmente son tóxicos para el medio ambiente y el ser humano; además, implican productos químicos y disolventes peligrosos como amidas, aldehídos aromáticos, alquienilfenonas, alcoholes acetilénicos, entre otros (Chauhan et al., 2022; Finšgar & Jackson, 2014). Por ende, se han investigado inhibidores ecológicos, en donde destacan los extractos orgánicos de materia vegetal que ofrecen propiedades antimicrobianas como el extracto de citronela, propiedades anticorrosivas en medios agresivos como el aceite de *Jatropha* y aceite de semilla de *Neem*, y propiedades autocurantes como el aceite de *Tung* (Aung et al., 2020; Cordeiro Neto et al., 2020; Das et al., 2021; Korenblum et al., 2013). Sin embargo, uno de los mayores desafíos del uso de extractos orgánicos como inhibidores de la corrosión es su solubilidad limitada en los electrolitos polares (agua), evidenciando incluso precipitaciones del extracto. Por consiguiente, se deben emplear algunos solventes como la acetona, hexano, cloroformo, entre otras, que pueden afectar negativamente el medio ambiente y el rendimiento del extracto por la presencia de trazas (Abubakar & Haque, 2020; Alrefaee et al., 2021; Nde & Anuanwen, 2020).

Por último, la protección contra la corrosión se ha encaminado al desarrollo de tratamientos y recubrimientos superficiales con bajas emisiones de compuestos orgánicos volátiles, no tóxicos y capaces de proporcionar una protección eficaz en una variedad de medios agresivos. En ese sentido aparece la tecnología sol gel que se considera una opción para producir recubrimientos funcionales y amigables con el medio ambiente (Figueira et al., 2016). La tecnología sol gel híbrida es considerada una alternativa “verde” por varios factores: los precursores implementados (tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS)) no generan impurezas en el recubrimiento ni desperdicios, además de excluir en muchos casos etapas previas de lavado o pretratamiento de la superficie; por otra parte, la temperatura de procesamiento es generalmente baja (cercana a la temperatura ambiente) (Balgude & Sabnis, 2012; Ciriminna et al., 2015). A pesar de las numerosas ventajas los recubrimientos sol gel también evidencian algunos puntos claves a tener en cuenta, empezando por el hecho de que los compuestos orgánicos de sílice son inmiscibles con agua en todas las proporciones. Por tanto, es necesaria la adición de un disolvente orgánico para lograr la miscibilidad y facilitar la reacción de hidrólisis. De allí, nacen 2 conceptos como son los recubrimientos sol – gel basados en agua, implementados para los compuestos orgánicos de sílice con grupos orgánicos cortos que pueden ser mezclados con agua por acción mecánica; y los recubrimientos sol-gel basados en alcohol, implementados para los compuestos orgánicos de sílice con grupos orgánicos largos que para ser mezclados y lograr la homogeneidad del sol requieren de un solvente orgánico, generalmente un alcohol como acetona, etilenglicol, entre otros, que acarrearán una serie de dificultades como la inflamabilidad de los compuestos orgánicos volátiles (VOC), los efectos perjudiciales en la salud, el costo y la seguridad del proceso. Como alternativa, se están empleando alcoholes de bajo peso molecular y muy baja toxicidad como el etanol y el

metanol que introducen la idea de cero residuos ya que los subproductos en las etapas de hidrólisis son los mismos solventes empleados inicialmente (Bera et al., 2013; Kesmez et al., 2011).

#### **4. Desafíos y Perspectivas a Futuro**

El diseño de recubrimientos para la prevención y mitigación de la corrosión sobre el acero al carbono es un desafío científico muy complejo con un sinfín de posibilidades que involucra competencias multidisciplinares de ingeniería, ciencia de materiales, química y ciencias medioambientales. Hoy en día muchos de los recubrimientos funcionales y económicamente viables representan un peligro para la salud y el medio ambiente, bien sea por la toxicidad de los precursores, como en el caso de los recubrimientos de cromo; o por los residuos generados durante la fabricación del recubrimiento como las soluciones ácidas cargadas de metales pesados resultantes de procesos como el decapado o fluxado; o por los solventes requeridos para lograr una óptima homogeneización y dispersión de compuestos orgánicos generalmente poliméricos. Es por ello que la tendencia es el desarrollo de recubrimientos funcionales con mejores propiedades y que al mismo tiempo promuevan la preservación del medio ambiente. El mayor problema que afronta la industria petroquímica son las diferentes especies agresivas que se manejan en los procesos, que generan grandes pérdidas económicas, contaminación ambiental y crisis ecológicas. Una de las sustancias problemáticas es el CO<sub>2</sub>, presente en el gas natural y generado en procesos como la oxidación de etileno, síntesis de amoníaco, combustión de gasóleo y gases combustibles, entre otros, que debe ser capturado y transportado por ser un gas de efecto invernadero (Cicek, 2017).

Sin embargo, las corrientes supercríticas de CO<sub>2</sub> presentan otros contaminantes inmersos como el agua, el cual se condensa en las paredes de las tuberías y junto a las presiones elevadas (5 – 15 MPa) forman ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que acidifica el medio (pH 3.1 – 3.2) generando corrosión dulce en el acero al carbono (Choi et al., 2011; Takht Ravanchi & Sahebdehfar, 2014). A pesar de ello son pocas las estrategias de mitigación que se encuentran en la revisión y están enfocadas en recubrimientos metálicos e inorgánicos.

Algunos esfuerzos para medios de CO<sub>2</sub> se han enfocado en recubrimientos inorgánicos aprovechando sus propiedades de adhesión y resistencia química, sin embargo, una de las principales desventajas es su poca resistencia a largos periodos de inmersión a causa de las altas tasa de erosión y los defectos como la porosidad o el agrietamiento generados en las técnicas de deposición (L. Wang et al., 2020). Por lo que se han implementado algunas estrategias como el dopaje con vanadato para películas de fosfato de Mn-Mg-Zn, que densifican considerablemente el recubrimiento gracias al incremento de sitios activos por la adsorción de vanadato en la superficie del acero. A su vez, el dopaje de nanopartículas de Cu/Fe nanoestructuradas en películas de fosfato de hierro que redujeron parcialmente la formación de poros y consiguieron la permeabilidad de la película. Sin embargo, los recubrimientos presentados continúan con problemas de elevadas tasas de erosión y eficiencias de inhibición bajas en soluciones con CO<sub>2</sub> de pH 1 – 3 (M F Morks et al., 2012, 2013). Por lo cual, las investigaciones deben enfocarse en el desarrollo de revestimientos con mayor densidad y homogeneidad que eliminen la necesidad de depositar recubrimientos con espesores excesivamente altos para contrarrestar la elevada tasa de erosión en entornos ácidos.

Otra estrategia para este medio son los recubrimientos metálicos, aprovechando beneficios como la amplia gama de espesores y las propiedades pasivantes de algunos metales como el Ni y el Al, pero al igual que los recubrimientos inorgánicos, los defectos o daños y las tasas de

disolución representan un desafío para la integridad y eficacia protectora de la película. Es por ello que se han desarrollado recubrimientos de aleaciones como el Ni-Zn y Ni-Cr cambiando la morfología de la superficie (rugosidad) e incrementando parcialmente la densidad y resistencia de la capa pasivante formada (Paul & Syrek-Gerstenkorn, 2017; Rodriguez et al., 2019; C. Sun et al., 2019). Sin embargo, aun presentan altas tasas de disolución y penetración de agentes agresivos que degradando las películas y condicionando su grado de inhibición en función del espesor. Por lo que los enfoques de las investigaciones en recubrimientos metálicos deben ser similares a las anteriormente descritas en los recubrimientos inorgánicos en soluciones acidas con  $\text{CO}_2$ .

Existen otros compuestos ácidos mucho más agresivos como el ácido clorhídrico (HCl), proveniente principalmente de procesos como la descomposición de cloruros orgánicos presentes en el petróleo. Este compuesto se disocia completamente en los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  que atacan severamente al acero al carbono y destruye las películas pasivas de la superficie metálica (Cicek, 2017; Mohan & Joseph, 2018; Olorundaisi et al., 2019). Otro compuesto gaseoso agresivo (además de tóxico) es el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), proveniente del gas natural o de la descomposición de compuestos de azufre a altas temperaturas, que es responsable de la corrosión agria y uno de los contribuyentes del empoamiento por hidrógeno. También contribuye a ese fenómeno el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), empleado como catalizador en procesos de alquilación y para extraer compuestos de azufre como los mercaptanos (Cicek, 2017; Panossian et al., 2012; Speight, 2020).

Contradictoriamente, en la revisión realizada se encontró un porcentaje muy reducido de diseños de recubrimientos evaluados en medios ácidos (aproximadamente el 28 % de los artículos revisados) evidenciando poca investigación en un entorno tan desafiante. Para estos medios ácidos se encontraron algunos esfuerzos con recubrimientos metálicos, con metales pasivantes como el Ni y el Zn que forman óxidos insolubles durante su degradación, o metales más nobles como el

cobre, ofreciendo un efecto barrera con el medio agresivo. No obstante, estos recubrimientos presentan desafíos en la resistencia a la abrasión, deslaminación, y elevadas tasas de disolución (Ahmad et al., 2018; Ivshin et al., 2018; Standish et al., 2017). Por ende, se han diseñado aleaciones de Ni-B que mejora significativamente la dureza y la resistencia al desgaste, o aleaciones de Ni-P, Cu-P, Zn-P que proporcionan recubrimientos más uniformes, densos y con mejor adhesión. Sin embargo, estas películas no aseguran una superficie libre de poros y defectos que impida la permeabilidad del hidrógeno y las reacciones de disolución de hierro, por lo que nanopartículas como el  $\text{TiO}_2$  en Ni-B, ZnO en Zn-P y el sulfato de níquel en Cu-P contribuyen a rellenar esos defectos reduciendo parcialmente la permeabilidad de la película (Anyanwu et al., 2021; Belakhmima et al., 2017; L. Li et al., 2021; Shu et al., 2015). Por lo tanto, es necesario realizar investigaciones encaminadas al desarrollo de películas con baja tasa de disolución y con mínimos defectos que permitan la permeabilidad de agentes corrosivos.

Ahora bien, los recubrimientos inorgánicos también han jugado un rol importante en ambientes ácidos, implementando recubrimientos cerámicos como esmaltes de silicatos y de alúmina por su dureza, resistencia térmica y estabilidad química; sin embargo, muestran daños estructurales tanto en la interfase como en la superficie que afectan la adhesión a causa de su microestructura porosa y naturaleza frágil (Berdzenishvili, 2012; M. Huang et al., 2015). Por ende, se han implementado nanopigmentos cerámicos de  $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  fabricados por sol-gel que han mostrado efectos pasivantes atribuidos a la termodifusión de nanopigmentos en los sitios activos de la superficie metálica y reduciendo parcialmente la estructura porosa (Shaterian et al., 2015). Razón por la cual se requiere más investigación en estrategias enfocadas al incremento de sitios activos de la superficie metálica, para formar películas más densas y con mejor adhesión al sustrato, reduciendo su naturaleza porosa y frágil.

Por otra parte, los recubrimientos de tipo orgánico también se usaron para proteger el sustrato de medios ácidos usando compuestos como las resinas epoxídicas por su buena flexibilidad, resistencia química y adhesión, no obstante, su protección se ve comprometida cuando ocurre un daño mecánico o degradación que desencadena la corrosión bajo la película, generando deslaminación (Deyab et al., 2018; Zhenyu et al., 2019). Por esta razón, se usaron dopajes de inhibidores como el benzotriazol para prevenir las reacciones electroquímicas; sin embargo, presentan ciertas desventajas como su toxicidad en el medio ambiente y la necesidad de una liberación controlada para evitar efectos adversos en la integridad de la película (Feng & Cheng, 2017; Karekar et al., 2018). Por lo tanto, las investigaciones deben enfocarse en dos aspectos, primero en el diseño de nanocontenedores que liberen sustancias inhibitorias menos tóxicas de manera controlada y segundo, el diseño de funcionalizaciones que reduzcan la deslaminación de la película en presencia de defectos o daños.

Los recubrimientos de tipo poliuretanos y los polipirroles también han sido implementados en medios ácidos debido a su resistencia química, térmica y mecánica, sin embargo solo ofrecen una barrera física y no restringen por completo el transporte de especies corrosivas al sustrato generando deslaminación; por lo que se han implementado inhibidores como el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) encapsulado en polidifenilamina (PDPA) que incrementan la dureza, reducen parcialmente la permeabilidad de agentes corrosivos y mitigan considerablemente el fenómeno de la corrosión, pero continúan presentando problemas de deslaminación, característicos de este tipo de recubrimiento (Alagi et al., 2018; Khatoon & Ahmad, 2019; Zeybek & Yüksel, 2018). Por lo tanto, es necesario una mayor investigación en estrategias que mejoren aspectos como la adhesión, la permeabilidad de la película y que brinden además una respuesta activa con agentes pasivantes como los inhibidores.

Otros compuestos problemáticos son los cloruros ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ ), que ingresan al proceso de refinación a través del crudo y además se generan en equipos como los hornos de las unidades de refinación del petróleo y en procesos como la descomposición de los cloruros orgánicos. Estos compuestos son altamente agresivos por la capacidad que tiene el ion cloro de penetrar los recubrimientos por su tamaño reducido y de formar compuestos solubles que aceleran las reacciones de disolución del hierro (Fink, 1963; Song et al., 2017).

Los resultados de las investigaciones en medios salinos han mostrado más avances en comparación con medios ácidos, siendo los recubrimientos orgánicos las estrategias más investigadas. En donde resaltan los recubrimientos epoxídicos por sus ventajas enunciadas anteriormente, sin embargo, estos recubrimientos presentan una serie de desafíos en medios salinos como el empollamiento y deslaminación de la película a causa de la penetración de agentes corrosivos como el ion  $\text{Cl}^-$  a través de los poros e imperfecciones que presenta la película. También cabe señalar aspectos problemáticos en su morfología como la baja resistencia al rayado y al desgaste generando pérdidas considerables en el espesor de la película (Caselis et al., 2018; Janaki & Xavier, 2020).

Una de las estrategias de solución a estas problemáticas consiste en el dopaje del epoxi con compuestos como el Chitosan injertado con ácido esteárico (CS-g-SA) incrementando la densidad, la adhesión al sustrato, y brindando cierta hidrofobicidad, sin embargo, este efecto barrera no es suficiente a largos periodos de inmersión evidenciando fenómenos de corrosión y empollamiento (K.O et al., 2019). Por ende, se han dopado otros compuestos como los inhibidores, destacando los monómeros de polianilina y el ácido tioglicólico, los cuales mejoran sustancialmente la tasa de corrosión por la formación de una película pasiva sobre el sustrato, sin embargo, presentan problemas de lixiviación de compuestos activos y a su vez con la concentración óptima de

inhibidores que degradan la película. Es por ello que se deben realizar estudios que permitan una mayor densidad de la película, reduciendo la permeabilidad de agentes corrosivos y a su vez la lixiviación de inhibidores, con el objetivo de evitar los dopajes excesivos que empeoran los problemas de adhesión y empollamiento (Assassi & Benharrats, 2021; Mousaa & Radi, 2017).

Otra de las soluciones propuestas se enfoca en el uso de micro/nano partículas como la polianilina, nano alúmina, ilmenita, entre otros, que han logrado reducir parcialmente los defectos y la permeabilidad de la película, además de modificar propiedades mecánicas como la dureza y resistencia al desgaste. Sin embargo, presentan problemas como la pobre dispersabilidad y compatibilidad con la película, por lo que se han implementado modificaciones a las nanopartículas como complejos de polianilina con poli(alcohol vinílico) (PANI/P-PVA), partículas de nano alúmina modificadas con indol y partículas de ilmenita con melamina formaldehído logrando una dispersión considerable con mejor sinergia en la película (Abdou et al., 2019; F. Chen & Liu, 2011; Janaki & Xavier, 2020; Niloufar Bahrami Panah et al., 2012). No obstante, no se logran películas totalmente uniformes a causa de aglomeraciones que provocan degradaciones, defectos y afectaciones mecánicas. Eso hace que sea necesario más investigación en modificaciones a las nanopartículas o al recubrimiento, brindando así una mejor compatibilidad y dispersión de las partículas preservando las propiedades mecánicas y adhesivas por largos periodos de inmersión.

Otra alternativa potencial para funcionalizar los recubrimientos epoxídicos son las micro/nano cápsulas para una liberación controlada de agentes de autocurado como benzotriazol, aceite de Tung y epoxis curables con ultravioleta usando microcápsulas de urea formaldehído; o nanocontenedores multicapas de polielectrolito sobre óxido de titanio (Cordeiro Neto et al., 2020; Liu et al., 2020; Odarczenko et al., 2020). Por ende, es necesario realizar investigaciones en

estrategias de dispersión de micro/nano contenedores, para evitar aglomeraciones y áreas con baja concentración, evitando así la necesidad de agregar una concentración excesiva de cápsulas, para lograr un óptimo efecto anticorrosivo y de autorreparación (Haddadi et al., 2019; Yu et al., 2019).

Aparte de las resinas epoxídicas también existen otros tipo de recubrimientos orgánicos de solvente agua como alternativa a los solventes orgánicos volátiles como es el caso de los recubrimientos alquídicos de soja y las películas de acrílico-poliuretano, no obstante, presentan algunos inconvenientes como la baja dispersión de polímeros y elevada viscosidad a causa de la diferencia de polaridad entre los polímeros y el agua que ocasiona aglomeraciones, zonas de baja densidad de reticulación y poca adhesión comparado con las películas fabricadas a partir de solventes orgánicos, además de su baja estabilidad en pH ácidos y alcalinos (Boggs, 2016; Bormashenko, 2010). Es por esto que se han usado funcionalizaciones con oxido de grafeno para el caso de películas alquídicas y pigmentos metálicos (Zn, Co, Al) para el caso de películas de acrílico-poliuretano, los cuales han mejorado parcialmente la densidad y la adhesión de la película rellenando los poros y defectos de la película, además de ofrecer propiedades inhibitorias con la formación de películas pasivas. No obstante, se siguen evidenciando fenómenos de corrosión debido a la penetración del electrolito en la película y la degradación de la barrera pasiva en la superficie metálica (Irfan et al., 2018; Knudsen & Forsgren, 2017; Mohamed et al., 2020). Por consiguiente, las investigaciones en recubrimientos a base de agua se deben enfocar en 2 aspectos, el primero es lograr una mayor dispersión de polímeros generando películas mucho más homogéneas y libres de defectos; el segundo, es el diseño de funcionalizaciones que mejoren la adhesión, la densidad y logren una mayor estabilidad en medios agresivos.

Los recubrimientos inorgánicos también han mostrado ciertas ventajas para la protección en medio salino enfocándose en lograr propiedades biomiméticas como la hidrofobicidad y la

autolimpieza mediante recubrimientos de zinc fosfato modificado con solución de etanol de fluoroalquilsilano y recubrimientos de óxido de cobre modificado con ácido perfluorooctanoico (PFOA), sin embargo, el mayor desafío es preservar su hidrofobicidad en largos periodos de inmersión a causas de la degradación de la morfología de la película. Por ende, se implementaron barreras adicionales como lubricantes que rellenan parcialmente los defectos de las películas y que protegen en periodos cortos la morfología superficial (Hao et al., 2016; Xiang et al., 2018). Por este motivos, se requiere más investigaciones en estrategias como barreras o multicapas que protejan la morfología superficial y reduzcan la porosidad de las películas inorgánicas preservando así las propiedades biomiméticas en mayores periodos de inmersión. Por otra parte, los recubrimientos cerámicos como la alúmina o los silicatos poseen una resistencia química excepcional por su naturaleza inerte, pero enfrentan grandes desafíos con la porosidad y los defectos. Por ende, se han implementado funcionalizaciones como las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en recubrimientos de alúmina, densificando parcialmente la película y aumentando su tenacidad, sin embargo, aún se evidencian defectos como burbujas de aire atrapadas y poros, generando problemas de picaduras y deslaminación (Akhtari Zavareh et al., 2018; Fan et al., 2017, 2018).

Por último, como se ha podido evidenciar a lo largo de este análisis cada tipo de recubrimiento presenta una serie de desventajas debido a su naturaleza, y a pesar de los esfuerzos por funcionalizar dichas películas, no ha sido posible lograr una estrategia que cumpla con todas las necesidades que la industria petroquímica demanda. Por ende, se ha optado por la formulación de recubrimientos multicapa por su capacidad de generar una sinergia de las distintas propiedades de varios materiales obteniendo películas multipropósito (autocurables, inhibitorias) que no se consiguen con recubrimientos monocapa (Atta et al., 2020; Izadi et al., 2018; M.Y. & Srivastava, 2020). Un ejemplo de los beneficios de estos recubrimientos son las reacciones sinérgicas del

aceite esencial de *Mentha Longifolia* y los recubrimientos epoxídicos a base de Zn, en donde no sólo este aceite funciona como pretratamiento para mejorar propiedades físicas como la adhesión, sino que, además realiza una función activa como inhibidor debido a su reacción catódica con los iones del recubrimiento inorgánico generando una capa pasiva entre el recubrimiento y metal (Nikpour et al., 2019). Esta tecnología aún se encuentra en fase desarrollo convirtiéndola en la estrategias más prometedora de los próximos años.

## 5. Conclusiones

Con base en la revisión sistemática de alternativas tecnológicas anticorrosivas sobre acero al carbono de uso en la industria petroquímica, realizada bajo los parámetros de la metodología PRISMA, se evidenció una tendencia creciente en cuanto al volumen de publicaciones en los últimos 10 años liderado por países como China (20.5%), India (9.9%) y EE. UU (9.2%), países caracterizados por concentrar las cifras a nivel mundial en cuanto consumo y producción petrolera.

Las tecnologías anticorrosivas sobre acero al carbono fueron divididas en 5 categorías: recubrimientos metálicos, inorgánicos, orgánicos, híbridos y compuestos, siendo los recubrimientos orgánicos los de mayor aplicación. Se encontró problemáticas similares que van desde defectos estructurales como porosidad o agrietamientos, y adhesión; aspectos mecánicos como la dureza, tenacidad y estabilidad térmica; hasta aspectos medioambientales relacionados con la materia prima, síntesis y estrategias de deposición.

La literatura mostró un enfoque en el desarrollo de recubrimientos que sean multifuncionales (efecto pasivante y autocurable), resistentes, duraderos y amigables con el medio ambiente, mediante estrategias como el dopaje directo, las micro/nanopartículas y los micro/nanocontenedores. No obstante, el futuro de las investigaciones parece estar asociado a la implementación de películas complejas en multicapa que combinen las ventajas y capacidades de recubrimientos de distinta naturaleza, obteniendo así una combinación de propiedades excepcionales en el mismo recubrimiento.

El método sol – gel se considera la estrategia de deposición más prometedora en la síntesis de recubrimientos, considerada como una alternativa ecológica por sus destacables características

como baja temperatura de síntesis que permite la combinación de materiales de naturaleza orgánica e inorgánica y la funcionalización de las películas con agentes activos (inhibidores o agentes de autocurado), además de introducir el concepto de cero residuos porque los subproductos generados son los mismos solventes usados durante la síntesis de recubrimientos.

### Referencias Bibliográficas

- Ababneh, F. A., Abu-Sbeih, K. A., & Al-Momani, I. F. (2013). Evaluation of Allergenic Metals and Other Trace Elements in Personal Care Products. *Jordan Journal of Chemistry*, 8(3), 179–190. <https://doi.org/10.12816/0001527>
- Abdalla, K., & Zuhailawati, H. (2017). Activation of zinc phosphate coating by silver nitrate pretreatment. *Surface Engineering*, 33(7), 492–498. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1277842>
- Abdou, M. I., Ayad, M. I., Diab, A. S. M., Hassan, I. A., & Fadl, A. M. (2017). Influence of surface modified ilmenite/melamine formaldehyde composite on the anti-corrosion and mechanical properties of conventional polyamine cured epoxy for internal coating of gas and oil transmission pipelines. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, 113, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.003>
- Abdou, M. I., Ayad, M. I., Diab, A. S. M., Hassan, I. A., & Fadl, A. M. (2019). Studying the corrosion mitigation behavior and chemical durability of FeTiO<sub>3</sub>/melamine formaldehyde epoxy composite coating for steel internal lining applications. *Progress in Organic Coatings*, 133, 325–339. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.072>
- Abrantes Leal, D., Wypych, F., & Bruno Marino, C. E. (2020). Zinc-Layered Hydroxide Salt Intercalated with Molybdate Anions as a New Smart Nanocontainer for Active Corrosion Protection of Carbon Steel. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(17), 19823–19833. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02378>
- Abubakar, A. R., & Haque, M. (2020). Preparation of Medicinal Plants: Basic Extraction and

- Fractionation Procedures for Experimental Purposes. *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences*, 12(1), 1. [https://doi.org/10.4103/JPBS.JPBS\\_175\\_19](https://doi.org/10.4103/JPBS.JPBS_175_19)
- Agüero, A. (2007). Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 43(1), 63–75. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i1.53>
- Ahmad, J., Salman, A., Ayyub, M. H., Farooq, A., & Ali, A. M. (2018). Corrosion Resistance Evaluation of Zinc Coatings on Mild Steel Substrate for Soil Applications. *JOURNAL OF THE PAKISTAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS*, 46(1), 17–22.
- Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M., Sharif, F., & Attar, M. M. (2011). Comparative assessing on corrosion protection effects of zinc rich ethyl silicate primers modified with undoped and HCl doped PANi–clay nanocomposite. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(7), 777–781. <https://doi.org/10.1179/1743278211Y.0000000008>
- Akhtari Zavareh, M., Sarhan, A. A. D. M., Karimzadeh, R., Singh, R. S. A. /I. K., Zavareh, M. A., Sarhan, A. A. D. M., Karimzadeh, R., Singh, R. S. A. /I. K., & Singh, I. K. (2018). Analysis of corrosion protection behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> oxide ceramic coating on carbon steel pipes for petroleum industry. *CERAMICS INTERNATIONAL*, 44(6), 5967–5975. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.175>
- Al-Moubaraki, A. H., & Obot, I. B. (2021). Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. In *Journal of Saudi Chemical Society* (Vol. 25, Issue 12, p. 101370). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>
- Al-Sabagh, A. M., Abdou, M. I., Migahed, M. A., Fadl, A. M., Farag, A. A., Mohammedy, M. M., Abd-Elwanees, S., & Deiab, A. (2018). Influence of ilmenite ore particles as pigment on the anticorrosion and mechanical performance properties of polyamine cured epoxy for internal coating of gas transmission pipelines. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 427–436.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.005>

Alabtah, F. G., Mahdi, E., Eliyan, F. F., Eltai, E., & Khraisheh, M. (2021). Towards the development of novel hybrid composite steel pipes: Electrochemical evaluation of fiber-reinforced polymer layered steel against corrosion. *Polymers*, *13*(21). <https://doi.org/10.3390/polym13213805>

Alagi, P., Ghorpade, R., Jang, J. H., Patil, C., Jirimali, H., Gite, V., & Hong, S. C. (2018). Functional soybean oil-based polyols as sustainable feedstocks for polyurethane coatings. *Industrial Crops and Products*, *113*, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.041>

Alrefaee, S. H., Rhee, K. Y., Verma, C., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E. (2021). Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 321). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114666>

Anand, S. S., Philip, B. K., & Mehendale, H. M. (2014). Volatile Organic Compounds. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (pp. 967–970). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00358-4>

Andritz. (2022). *HCl regeneration plants*. ANDRITZ AG. <https://www.andritz.com/products-en/group/metals/carbon-steel-regeneration/hydrochloric-plant>

Anyanwu, B. U., Oluwole, O. O., Fayomi, O. S. I., Olorunnisola, A. O., Popoola, A. P. I., & Kuye, S. I. (2021). Processing and Development of Corrosion Resistance Surface-Active Thin Film Nanocellulose Composite Coatings for Mild Steel Protection. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, *57*(6), 1206–1213. <https://doi.org/10.1134/S2070205121060034>

Aslam, J., Lone, I. H., Radwan, N., Mobin, M., Zehra, S., & Aslam, R. (2018). Development of

- Poly(aniline-co-o-toluidine)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for low carbon steel corrosion in 3.5% NaCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(23), 2552–2568.  
<https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1493021>
- Aslam, J., Mobin, M., Aslam, R., & Ansar, F. (2020). Corrosion protection of low carbon steel by conducting terpolymer nanocomposite coating in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(4), 443–460.  
<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1676599>
- Assassi, F., & Benharrats, N. (2021). Synthesis, characterizations and application of polyaniline-paint as anticorrosion agent. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(6), 805–813.  
<https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1810707>
- Atta, A. M., Ezzat, A. O., El-Saeed, A. M., Tawfeek, A. M., & Sabeela, N. I. (2020). Self-healing of chemically bonded hybrid silica/epoxy for steel coating. *Progress in Organic Coatings*, 141(October 2019), 105549. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105549>
- Atuanya, C. U., Ekweghiariri, D. I., & Obele, C. M. (2018). Experimental study on the microstructural and anti-corrosion behaviour of Co-deposition Ni-Co-SiO<sub>2</sub> composite coating on mild steel. *DEFENCE TECHNOLOGY*, 14(1), 64–69.  
<https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.10.001>
- Aung, M. M., Li, W. J., & Lim, H. N. (2020). Improvement of Anticorrosion Coating Properties in Bio-Based Polymer Epoxy Acrylate Incorporated with Nano Zinc Oxide Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(5), 1753–1763.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05639>
- Bagherzadeh, M., Mousavi, O., & Shams Ghahfarokhi, Z. (2020). Fabrication and characterization of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyvinylpyrrolidone (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVP) nanocomposite as a coating for carbon steel

- in saline media. *New Journal of Chemistry*, 44(35), 15148–15156.  
<https://doi.org/10.1039/d0nj02979c>
- Bagherzadeh, M. R., Ghasemi, M., Mahdavi, F., & Shariatpanahi, H. (2011). Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new water-based epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 348–352.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.05.007>
- Balgude, D., & Sabnis, A. (2012). Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64(1), 124–134. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2838-z>
- Barakat, M. A. (2003). The Pyrometallurgical Processing of Galvanizing Zinc Ash and Flue Dust. *JOM*, 55(8), 26–29. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0100-4>
- Belakhmima, R. A., Errahmany, N., Touhami, M. E., Larhzil, H., & Touir, R. (2017). Preparation and characterization of electroless Cu–P deposition protection for mild steel corrosion in molar hydrochloric solution. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2017.01.001>
- Bera, S., Udayabhanu, G., Narayan, R., & Kumar, T. (2013). Sol-Gel Process for Anti-Corrosion Coatings. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 2, 209.  
<https://doi.org/10.6000/1929-5995.2013.02.04.4>
- Berdzenishvili, I. G. (2012). Functional Corrosion-Resistant Enamel Coatings and Their Adherence Strength. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 121(1), 178–180.  
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.121.178>
- Boggs, L. (2016). Overcoming performance challenges with waterborne DTM coatings. In *PCI-Paint and Coatings Industry* (Vol. 2016, Issue OCTOBER).

<https://www.pcimag.com/articles/102555-overcoming-performance-challenges-with-waterborne-dtm-coatings>

Bormashenko, E. (2010). Why are the values of the surface tension of most organic liquids similar?

*American Journal of Physics*, 78(12), 1309–1311. <https://doi.org/10.1119/1.3471939>

Buchheit, R. G. (2018). Corrosion Resistant Coatings and Paints. *Handbook of Environmental*

*Degradation Of Materials: Third Edition*, 449–468. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00022-8>

Campano, B. R. (2012). *The Kleingarn Regenerated Spent Acid at Increasing Ferrous ( Fe + 2 )*

*and Ferric ( Fe + 3 ) Chloride Content*. 1–18.

Caselis, J. L. V., Rosas, E. R., Juárez, J. D. S., Aguilar, J. A. G., Cantú, M. S., Xometl, O. O., &

Sánchez, M. M. (2018). The use of montmorillonite organoclay in preparation of UV-cured

DGBA epoxy anticorrosive coatings. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 53(5),

362–369. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1474329>

Chang, J., Wang, Z., Han, E.-H., Liu, Q., & Wang, S. (2020). Corrosion-Resistant Cross-Linked

Cyanate Ester Coatings Doped by Graphene Oxide for Use in High-Temperature Marine

Environments. *ACS Applied Nano Materials*, 3(12), 12008–12016.

<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02531>

Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Sorour, A. A., & Verma, C. (2022). A review on corrosion

inhibitors for high-pressure supercritical CO<sub>2</sub> environment: Challenges and opportunities. In

*Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 215, p. 110695). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110695>

Chen, F., & Liu, P. (2011). Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for

Waterborne Corrosion Protection Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(7),

2694–2702. <https://doi.org/10.1021/am200488m>

Chen, T. M., Gokhale, J., Shofer, S., & Kuschner, W. G. (2007). Outdoor air pollution: Nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects. *American Journal of the Medical Sciences*, 333(4), 249–256. <https://doi.org/10.1097/MAJ.0b013e31803b900f>

Chimenti, S., Vega, J. M., Lecina, E. G., Grande, H.-J., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2019). Combined Effect of Crystalline Nanodomains and in Situ Phosphatization on the Anticorrosion Properties of Waterborne Composite Latex Films. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(46), 21022–21030. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02233>

Choi, Y. S., Nestic, S., & Young, D. (2011). Effect of impurities on the corrosion behavior of CO<sub>2</sub> transmission pipeline steel in supercritical CO<sub>2</sub> - Water environments. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 45, Issue 8, p. 3818). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/es200940q>

Cicek, V. (2017). Corrosion in Petroleum Industry. In *Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook* (pp. 171–176). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119284338.ch27>

Ciriminna, R., Pagliaro, M., & Palmisano, G. (2015). Sol-Gel for Environmentally Green Products. In *The Sol-Gel Handbook* (Vols. 3–3, pp. 1055–1070). Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch34>

CNPC, I. de E. E. y T. de. (2018). Informe Anual Corporación Nacional de Petróleo de China. *Departamento de Asuntos Internacionales de CNPC*. <https://www.cnpc.com.cn/es/2018nb/201908/04ba9242c4544579b9cbdee45e0d0e94/files/c254d407a69240d9a06eadc9db02cc0d.pdf>

Cordeiro Neto, A. G., Pellanda, A. C., de Carvalho Jorge, A. R., Floriano, J. B., & Coelho Berton,

- M. A. (2020). Preparation and evaluation of corrosion resistance of a self-healing alkyd coating based on microcapsules containing Tung oil. *Progress in Organic Coatings*, 147. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105874>
- Das, P., Sharma, N., Puzari, A., Kakati, D. K., & Devi, N. (2021). Synthesis and characterization of neem (*Azadirachta indica*) seed oil-based alkyd resins for efficient anticorrosive coating application. *Polymer Bulletin*, 78(1), 457–479. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03120-8>
- de Wit, J. H. W., van der Weijde, D. H., & Ferrari, G. (2011). Organic coatings. In *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice: Third Edition* (pp. 863–906). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62722-3.00013-6>
- de Wit, J. H. W., van der Weijde, D. H., & Ferrari, G. (2015). Organic Coatings. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice: Third Edition*, 557–579. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00013-6>
- Dehghani, A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., & Ramezanzadeh, M. (2020). Experimental complemented with microscopic (electronic/atomic)-level modeling explorations of *Laurus nobilis* extract as green inhibitor for carbon steel in acidic solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 84, 52–71. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.019>
- Deip, A. R., Leal, D. A., Sakae, G. H., Maia, F., Berton, M. A. C., Ferreira, M. G. S., & Marino, C. E. B. (2020). Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 55(1), 66–74. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1671644>
- Denkhaus, E., & Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. In *Critical Reviews in Oncology/Hematology* (Vol. 42, Issue 1, pp. 35–56). [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00214-1](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00214-1)

- Devi, A., Singhal, A., Gupta, R., & Panzade, P. (2014). A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(8), 1515–1527. <https://doi.org/10.1007/S10098-014-0726-7>
- Deyab, M. A., Slota, R., Bloise, E., & Mele, G. (2018). Exploring corrosion protection properties of alkyd@lanthanide bis-phthalocyanine nanocomposite coatings. *RSC ADVANCES*, 8(4), 1909–1916. <https://doi.org/10.1039/c7ra09804a>
- Dinh, T. V., Choi, I. Y., Son, Y. S., Song, K. Y., Sunwoo, Y., & Kim, J. C. (2016). Volatile organic compounds (VOCs) in surface coating materials: Their compositions and potential as an alternative fuel. *Journal of Environmental Management*, 168, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.059>
- DOUE. (2011). REGLAMENTO (CE) N° 1907/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Su. *Diario Oficial de La Unión Europea*, 3, 1–438. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2006R1907:20111210:ES:PDF>
- El-Din, M. R. N., Hashem I, A., Morsi, R. E., & Abd El-Azeim, A. (2021). New superhydrophobic nanocomposites as anti-corrosion coating films. Part I: Synthesis and characterization of poly (styrene/vinyl acetate)-SiO<sub>2</sub> nanocomposites as a water-repelling surface via nanoemulsion polymerization technique. *JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS*, 322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114885>
- Fahmy, A., Sabbagh, M. El, Bedair, M., Gangan, A., El-Sabbah, M., El-Bahy, S. M., & Friedrich, J. F. (2021). One-step plasma deposited thin SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> films for corrosion resistance of low carbon steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35(16), 1734–1751.

<https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1856539>

Fan, L., Tang, F., Chen, G., Reis, S. T., & Koenigstein, M. L. (2018). Corrosion Resistances of Steel Pipe Coated with Two Types of Enamel by Two Coating Processes. *JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE*, 27(10, SI), 5341–5349.

<https://doi.org/10.1007/s11665-018-3656-4>

Fan, L., Tang, F., Reis, S. T., Chen, G., & Koenigstein, M. L. (2017). Corrosion Resistances of Steel Pipe Internally Coated with Enamel. *CORROSION*, 73(11), 1335–1345.

<https://doi.org/10.5006/2497>

Fayyad, E. M., Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., & Al-Maadeed, M. A. A. (2016). Oleic acid-grafted chitosan/graphene oxide composite coating for corrosion protection of carbon steel.

*Carbohydrate Polymers*, 151, 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.001>

Feng, Y., & Cheng, Y. F. (2017). An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 315, 537–551.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.064>

Ferreira, M. G. S., Zheludkevich, M. L., Tedim, J., & Yasakau, K. A. (2012). Self-healing nanocoatings for corrosion control. In *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials* (pp. 213–263). Woodhead Publishing.

<https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.213>

Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R., & Pereira, E. V. (2016). Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation. In *Coatings* (Vol. 6, Issue 1, p. 12). MDPI

AG. <https://doi.org/10.3390/coatings6010012>

Fink, F. W. (1963). Saline-Water Development Poses Problems in Metal Corrosion. *Groundwater*, 1(4), 21–25. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1963.tb01929.x>

- Finoric LLC. (2021). *Ammonium Chloride SDS GHS, MSDS Sheet*. Finoric LLC.  
<http://finoric.com/MSDSSheet/Zincammoniumchloride-Galvanizingflux.htm>
- Finšgar, M., & Jackson, J. (2014). Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. In *Corrosion Science* (Vol. 86, pp. 17–41). Pergamon.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>
- Goyal, K., & Goyal, R. (2020). Improving hot corrosion resistance of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–20NiCr coatings with CNT reinforcements. *Surface Engineering*, 36(11), 1200–1209.  
<https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1662645>
- Gueccia, R., Bogle, D., Randazzo, S., Tamburini, A., Cipollina, A., Winter, D., Koschikowski, J., & Micale, G. (2022). Economic Benefits of Waste Pickling Solution Valorization. *Membranes*, 12(2), 1–19. <https://doi.org/10.3390/membranes12020114>
- Gueccia, R., Winter, D., Randazzo, S., Cipollina, A., Koschikowski, J., & Micale, G. D. M. (2021). An integrated approach for the HCl and metals recovery from waste pickling solutions: pilot plant and design operations. *Chemical Engineering Research and Design*, 168, 383–396.  
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.02.016>
- Haddadi, S. A., Ramazani S. A., A., Mahdavian, M., Taheri, P., & Mol, J. M. C. (2019). Mechanical and Corrosion Protection Properties of a Smart Composite Epoxy Coating with Dual-Encapsulated Epoxy/Polyamine in Carbon Nanospheres. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(8), 3033–3046. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06306>
- Hao, L., Sirong, Y., & Xiangxiang, H. (2016). Fabrication of CuO hierarchical flower-like structures with biomimetic superamphiphobic, self-cleaning and corrosion resistance properties. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 283, 1443–1454.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.112>

- Hirs, E. (2019). *China Is Betting Big On Increasing Oil Production*. FORBES. <https://www.forbes.com/sites/edhirs/2019/06/06/china-is-betting-big-on-increasing-oil-production/?sh=75ce67986371>
- Huang, J. (2006). Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. *Pure and Applied Chemistry*, 78(1), 15–27. <https://doi.org/10.1351/pac200678010015>
- Huang, M., Zhang, M.-X., Wang, Y., Zhang, P., & Xu, A.-J. (2015). Electrochemical behaviour of X80 pipeline steel with alumina coating. *SURFACE ENGINEERING*, 31(4), 295–301. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.00000000435>
- Invest India. (2022). *National Investment Promotion & Facilitation Agency*. Invest India. <https://www.investindia.gov.in/es-es/sector/oil-gas>
- Irfan, M., Bhat, S. I., & Ahmad, S. (2018). Reduced Graphene Oxide Reinforced Waterborne Soy Alkyd Nanocomposites: Formulation, Characterization, and Corrosion Inhibition Analysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(11), 14820–14830. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03349>
- ISO. (2015). Corrosion of metals and alloys - basic terms and definitions. In *Iso*.
- Ivshin, Y. V., Shaikhutdinova, F. N., & Sysoev, V. A. (2018). Electrodeposition of Copper on Mild Steel: Peculiarities of the Process. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 54(5), 452–458. <https://doi.org/10.3103/S1068375518050046>
- Izadi, M., Shahrabi, T., & Ramezanzadeh, B. (2018). Active corrosion protection performance of an epoxy coating applied on the mild steel modified with an eco-friendly sol-gel film impregnated with green corrosion inhibitor loaded nanocontainers. *Applied Surface Science*, 440, 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.185>
- Janaki, G. B., & Xavier, J. R. (2020). Effect of indole functionalized nano-alumina on the corrosion

- protection performance of epoxy coatings in marine environment. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 57(10), 691–702.  
<https://doi.org/10.1080/10601325.2020.1761831>
- K.O, S., Prasad, A. R., Garvavis, J., Basheer, S. M., & Joseph, A. (2019). Stearic acid grafted chitosan/epoxy blend surface coating for prolonged protection of mild steel in saline environment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(20), 2250–2264.  
<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1637170>
- Kamaruzzaman, W. M. I. W. M., Fekeri, M. F. M., Shaifudin, M. S., Nasir, N. A. M., Ghazali, M. S. M., & Abdullah, W. R. W. (2021). Assessment Of Corrosion Efficiency And Volatile Organic Compounds Content For A Green Coating With Novel Additive Of *Leucaena Leucocephala*. *Journal of Sustainability Science and Management*, 16(4), 37–52.  
<https://doi.org/10.46754/JSSM.2021.06.004>
- Karekar, S. E., Bagale, U. D., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Pinjari, D. V. (2018). A smart coating established with encapsulation of Zinc Molybdate centred nanocontainer for active corrosion protection of mild steel: release kinetics of corrosion inhibitor. *Composite Interfaces*, 25(9), 785–808. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1439631>
- Karkoszka, T. (2017). Environmental assessment of the hot-dip galvanization processes. *Metalurgija*, 56(1–2), 188–190.
- Kesmez, Ö., Burunkaya, E., Kiraz, N., Çamurlu, H. E., Asiltürk, M., & Arpaç, E. (2011). Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(16–17), 3130–3135.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.003>
- Khatoon, H., & Ahmad, S. (2019). Vanadium Pentoxide-Enwrapped

- Polydiphenylamine/Polyurethane Nanocomposite: High-Performance Anticorrosive Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(2), 2374–2385. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17861>
- Khodair, Z. T., Khadom, A. A., & Jasim, H. A. (2019). Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy/nanomaterial coating: Preparation, characterization and mathematical views. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.03.003>
- Knudsen, O. Ø., & Forsgren, A. (2017). Corrosion control through organic coatings, second edition. In *Corrosion Control through Organic Coatings, Second Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315153186>
- Korenblum, E., de Goulart, F. R. V., de Rodrigues, I. A., Abreu, F., Lins, U., Alves, P. B., Blank, A. F., Valoni, É., Sebastián, G. V., Alviano, D. S., Alviano, C. S., & Seldin, L. (2013). Antimicrobial action and anti-corrosion effect against sulfate reducing bacteria by lemongrass (*Cymbopogon citratus*) essential oil and its major component, the citral. *AMB Express*, 3, 1–8. <https://doi.org/10.1186/2191-0855-3-44>
- Li, A. J., Pal, V. K., & Kannan, K. (2021). A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 91–116. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2021.01.001>
- Li, H., Yu, S., Han, X., & Zhao, Y. (2016). A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning, anticorrosion, and anti-scaling properties. *COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS*, 503, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.029>
- Li, L., Wang, J., Xiao, J., Yan, J., Fan, H., Sun, L., Xue, L., & Tang, Z. (2021). Time-dependent

- corrosion behavior of electroless Ni-P coating in H<sub>2</sub>S/Cl<sup>-</sup> environment. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, 46(21), 11849–11864.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.053>
- Liu, X., Zheng, M., Hongtao, T., Kaiwei, L., & Baorong, H. (2020). Water-based epoxy coatings with pH-sensitive TiO<sub>2</sub> containers for active corrosion protection of carbon steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55(8), 645–654.  
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1772527>
- Luțcanu, M., Cimpoșu, N., Istrate, B., Coteață, M., Manole, V., Știrbu, I., & Dimitriu, F. (2020). Analyze of cutting effect on ceramic coated steels. *Procedia Manufacturing*, 47, 808–811.  
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.249>
- M.Y., R., & Srivastava, C. (2020). High corrosion resistance of metal-graphene oxide-metal multilayer coatings. *Philosophical Magazine*, 100(1), 18–31.  
<https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1663375>
- Ma, T., Li, H., Gao, J., & Li, Y. (2021). Corrosion behaviour of Cu/carbon steel gradient material. *Crystals*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/cryst11091091>
- MacLean, M., Farhat, Z., Jarjoura, G., Fayyad, E., Abdullah, A., & Hassan, M. (2019). Fabrication and investigation of the scratch and indentation behaviour of new generation Ni-P-nano-NiTi composite coating for oil and gas pipelines. *WEAR*, 426(A), 265–276.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.058>
- Mekhiche, L., Maouche, N., Nessark, B., Toukal, L., & Ayadi, H. (2021). Composites of polyaniline/CdTe for corrosion protection of mild steel XC 70 in a 3.5% NaCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 0(0), 1–23.  
<https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1899508>

- Mishra, M. K., Schöttle, C., Van Dyk, A., Beshah, K., Bohling, J. C., Roper, J. A., Radke, C. J., & Katz, A. (2019). Wettability Reversal of Hydrophobic Pigment Particles Comprising Nanoscale Organosilane Shells: Concentrated Aqueous Dispersions and Corrosion-Resistant Waterborne Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*(47), 44851–44864. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14898>
- Mohamed, M. G., Ahmed, N. M., Mohamed, W. S., & Mabrouk, M. R. (2020). Novel water-based coatings of acrylic-polyurethane reinforced with mixed metal pigment for oil and gas pipelines protection. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, *149*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105941>
- Mohan, R., & Joseph, A. (2018). Corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid up to 313 K using propyl benzimidazole: Electroanalytical, adsorption and quantum chemical studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, *27*(1), 11–20. <https://doi.org/10.1016/J.EJPE.2016.12.003>
- Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., Von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., & Williams, M. L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. In *Atmospheric Chemistry and Physics* (Vol. 15, Issue 15, pp. 8889–8973). Copernicus GmbH. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
- Morks, M F, Corrigan, P., Birbilis, N., & Cole, I. S. (2012). A green MnMgZn phosphate coating for steel pipelines transporting CO<sub>2</sub> rich fluids. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, *210*, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.018>
- Morks, M F, Fahim, N. F., & Cole, I. S. (2013). Environmental phosphate coating for corrosion prevention in CO<sub>2</sub> pipelines. *MATERIALS LETTERS*, *94*, 95–99.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.033>

Morks, Magdi F, Corrigan, P. A., & Cole, I. S. (2012). Mn-Mg based zinc phosphate and vanadate for corrosion inhibition of steel pipelines transport of CO<sub>2</sub> rich fluids. *INTERNATIONAL JOURNAL OF GREENHOUSE GAS CONTROL*, 7, 218–224.

<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.005>

Mousaa, I. M., & Radi, H. (2017). Comparative studies of anticorrosion performance of novel inhibitors based on oleic acid and sulfur/nitrogen containing compounds in UV-curable coatings. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 52(7), 547–556.

<https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1355657>

Mulone, A., Hildenbrand, J., & Klement, U. (2020). Electrodeposition: three steps towards sustainability. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 98(3), 108–113.

<https://doi.org/10.1080/00202967.2020.1748344>

Nde, D. B., & Anuanwen, C. F. (2020). Optimization methods for the extraction of vegetable oils: A review. In *Processes* (Vol. 8, Issue 2, p. 209). Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

<https://doi.org/10.3390/pr8020209>

Ngasoh, O. F., Anye, V. C., Agyei-Tuffour, B., Oyewole, O. K., Onwualu, P. A., & Soboyejo, W. O. (2020). Corrosion behavior of 5-hydroxytryptophan (HTP)/epoxy and clay particle-reinforced epoxy composite steel coatings. *COGENT ENGINEERING*, 7(1).

<https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1797982>

Nguyen-Tri, P., Do, T. O., Nguyen, T. A., Le, V. T., & Assadi, A. A. (2019). Nanocontainer: An introduction. In *Smart Nanocontainers: Micro and Nano Technologies*. Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816770-0.00001-0>

Nikpour, S., Naderi, R., & Mahdavian, M. (2019). Synergistic effect of *Mentha longifolia* and zinc

- cations in silane primer coating to improve protection properties of the subsequent epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 127(October 2018), 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.007>
- NIOSH. (2013). Occupational exposure to hexavalent chromium. *Federal Register.*, 71(39), 10099–10385.
- Odarczenko, M., Thakare, D., Li, W., Venkateswaran, S. P., Sottos, N. R., & White, S. R. (2020). Sunlight-Activated Self-Healing Polymer Coatings. *Advanced Engineering Materials*, 22(3). <https://doi.org/10.1002/adem.201901223>
- Olorundaisi, E., Jamiru, T., & Adegbola, A. T. (2019). Mitigating the effect of corrosion and wear in the application of high strength low alloy steels (HSLA) in the petrochemical transportation industry - A review. *Materials Research Express*, 6(12). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab65e7>
- Page, M. J., McKenzie, J. E., Bossuyt, P. M., Boutron, I., Hoffmann, T. C., Mulrow, C. D., Shamseer, L., Tetzlaff, J. M., Akl, E. A., Brennan, S. E., Chou, R., Glanville, J., Grimshaw, J. M., Hróbjartsson, A., Lalu, M. M., Li, T., Loder, E. W., Mayo-Wilson, E., McDonald, S., ... Moher, D. (2021). The PRISMA 2020 statement: an updated guideline for reporting systematic reviews. *BMJ*, 372. <https://doi.org/10.1136/BMJ.N71>
- Panah, N B, Payehghadr, M., Danaee, I., Nourkojouri, H., & Sharbatdaran, M. (2012). Investigation of corrosion performance of epoxy coating containing polyaniline nanoparticles. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 21(11), 747–754. <https://doi.org/10.1007/s13726-012-0080-8>
- Panah, Niloufar Bahrami, Payehghadr, M., Danaee, I., Nourkojouri, H., & Sharbatdaran, M. (2012). Investigation of corrosion performance of epoxy coating containing polyaniline

- nanoparticles. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 21(11), 747–754.  
<https://doi.org/10.1007/s13726-012-0080-8>
- Panossian, Z., Almeida, N. L. de, de Sousa, R. M. F., Pimenta, G. de S., & Marques, L. B. S. (2012). Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. In *Corrosion Science* (Vol. 58, pp. 1–11). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.025>
- Paraskevas, D., Kellens, K., Van De Voorde, A., Dewulf, W., & Duflou, J. R. (2016). Environmental Impact Analysis of Primary Aluminium Production at Country Level. *Procedia CIRP*, 40, 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.01.104>
- Paul, S., & Syrek-Gerstenkorn, B. (2017). Can Thermally Sprayed Aluminum (TSA) Mitigate Corrosion of Carbon Steel in Carbon Capture and Storage (CCS) Environments? *JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY*, 26(1–2), 184–194. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0504-7>
- Philipp, C. T. (2007). Acid Purification Chemistry The Kleingarn Curve. *AGA Tech*, 1–12. <https://www.pro-phx.com/docs/AGA 2007 Acid Purification Chemistry Kleingarn Curve.pdf>
- Piroškov, J., Klimko, J., Trpě, J., Laubertov, M., & Plešingerov, B. (2022). Characterization of Galvanizing Flue Dust and Recycling Possibilities. *Metals*, 12(774), 1–11. <https://doi.org/10.3390/met12050744>
- Placek, M. (2021). *Car production: Number of cars produced worldwide 2018* / Statista. Statista. <https://www.statista.com/statistics/262747/worldwide-automobile-production-since-2000/>
- Popov, B. N. (2015). Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. In *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-03070-0>
- Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M. S., Rezania, S., Radwan, N.,

- & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 285, p. 112174). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>
- Ranjithkumar, B., Safiullah, S. M., Babu, K., & Basha, K. A. (2018). Synthesis and Characterization of Methacrylate-Based Antibacterial Copolymers for Anticorrosive Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(7), 657–668. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1344850>
- Reis, M. T. A., & Ismael, M. R. C. (2019). Electroplating wastes. In *Physical Sciences Reviews* (Vol. 3, Issue 6). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0024>
- Ripoll, M. R., & Torres, H. (2021). Tribocorrosion of hard coatings and thin films. In *Tribocorrosion: Fundamentals, Methods, and Materials* (pp. 127–171). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818916-0.00008-0>
- Rocas, P., Cusco, C., Rocas, J., & Albericio, F. (2017). On the Importance of Polyurethane and Polyurea Nanosystems for Future Drug Delivery. *Current Drug Delivery*, 15(1). <https://doi.org/10.2174/1567201814666171019102537>
- Rodriguez, A. A., Tylczak, J., Ziomek-Moroz, M., Hall, T. D., Xu, J., & Vijapur, S. H. (2019). Characterization and corrosion behavior of electrodeposited binary and ternary nickel alloys in a CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution. *NACE - International Corrosion Conference Series, 2019-March*. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85070071630&partnerID=40&md5=c5535ea9d3cb6617176ddb64fe186d9a>
- Ryabova, A. V, Yatsenko, E. A., Khoroshavina, V. V, & Klimova, L. V. (2017). Glass-Enamel Corrosion-Resistant Coatings for Steel Pipelines. *GLASS AND CERAMICS*, 74(7–8), 282–287. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9980-6>

- Sahoo, P., Das, S. K., & Paulo Davim, J. (2017). Surface Finish Coatings. In *Comprehensive Materials Finishing* (Vols. 3–3, pp. 38–55). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09167-0>
- Sharafudeen, R. (2019). Smart hybrid coatings for corrosion protection applications. In *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications* (pp. 289–306). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00010-0>
- Shaterian, M., Khoobi, A., Enhessari, M., & Ozaee, K. (2015). A new strategy based on thermodiffusion of ceramic nanopigments into metal surfaces and formation of anti-corrosion coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.06.039>
- Shu, X., Wang, Y., Liu, C., & Gao, W. (2015). Microstructure and properties of Ni-B-TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings fabricated by electroless plating. *MATERIALS TECHNOLOGY*, 30(A1), A41–A45. <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000190>
- Singh, R. (2014). Coating for Corrosion Prevention. In *Corrosion Control for Offshore Structures* (pp. 115–129). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-404615-3.00008-5>
- Smith, J., Weyber, M.-C., & Harrison, Gr. (2015). Assessing the global transport infrastructure market: Outlook to 2025 2015. *Oxford Economics*. <https://www.pwc.com/gx/en/transportation-logistics/pdf/assessing-global-transport-infrastructure-market.pdf>
- Smith, W. J., & Goodwin, F. E. (2017). Hot Dip Coatings. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.09214-6>

- Song, Y., Jiang, G., Chen, Y., Zhao, P., & Tian, Y. (2017). Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments. *Scientific Reports*, 7(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07245-1>
- Speight, J. G. (2020). Introduction to refining processes. In *The Refinery of the Future* (pp. 43–84). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816994-0.00002-6>
- Standish, T. E., Zagidulin, D., Ramamurthy, S., Keech, P. G., Noël, J. J., & Shoesmith, D. W. (2017). Galvanic corrosion of copper-coated carbon steel for used nuclear fuel containers. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 52, 65–69. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1306972>
- Statistical Review of World Energy. (2021). Full report – Statistical Review of World Energy 2021. *Statistical Review of World Energy*, 70(June), 15. <https://www.renewable-ei.org/en/statistics/international/%0Ahttps://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>
- Steinhäuser, S., & Wielage, B. (2013). Composite coatings: manufacture, properties, and applications. *Http://Dx.Doi.Org/10.1179/Sur.1997.13.4.289*, 13(4), 289–294. <https://doi.org/10.1179/SUR.1997.13.4.289>
- Suleiman, I. Y., Obayi, C. S., Muazu, K., & Mohammed, A. T. (2021). Improved corrosion resistance, mechanical and wear behaviors of particulate composite coating of steel pipeline for marine environment. *Metallurgical and Materials Engineering*, 27(1), 75–87. <https://doi.org/10.30544/510>
- Suleiman, R. K., Kumar, A. M., Sorour, A. A., Al-Badour, F. A., & El Ali, B. (2018). Hybrid organosiloxane material/metal oxide composite as efficient anticorrosive coatings for mild

- steel in a saline medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(40).  
<https://doi.org/10.1002/app.46718>
- Suleiman, R., Khaled, M., Wang, H., Smith, T. J., Gittens, J., Akid, R., Ali, B. M. El, & Khalil, A. (2014). Comparison of selected inhibitor doped sol–gel coating systems for protection of mild steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49(3), 189–196.  
<https://doi.org/10.1179/1743278213Y.0000000113>
- Suleiman, Rami. (2020). Improved mechanical and anticorrosion properties of metal oxide-loaded hybrid sol–gel coatings for mild steel in a saline medium. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(12), 1315–1330. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1707583>
- Suleiman, Rami, Dafalla, H., & El Ali, B. (2015). Novel hybrid epoxy silicone materials as efficient anticorrosive coatings for mild steel. *RSC Advances*, 5(49), 39155–39167.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra04500b>
- Sun, C., Liu, S., Li, J., Zeng, H., & Luo, J.-L. (2019). Insights into the Interfacial Process in Electroless Ni-P Coating on Supercritical CO<sub>2</sub> Transport Pipeline as Relevant to Carbon Capture and Storage. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 11(17), 16243–16251.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b03623>
- Sun, H., Brocato, J., & Costa, M. (2015). Oral Chromium Exposure and Toxicity. *Current Environmental Health Reports*, 2(3), 295–303. <https://doi.org/10.1007/s40572-015-0054-z>
- Swift, K. G., & Booker, J. D. (2013). Surface Engineering Processes. In *Manufacturing Process Selection Handbook* (pp. 243–280). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099360-7.00009-4>
- Takht Ravanchi, M., & Sahebdehfar, S. (2014). Carbon dioxide capture and utilization in petrochemical industry: potentials and challenges. *Applied Petrochemical Research*, 4(1),

63–77. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0050-5>

Taylor, S. R. (2001). Coatings for Corrosion Protection: Inorganic. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 1263–1269). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00238-2>

Taylor, S. R. (2012). The Role of Intrinsic Defects in the Protective Behavior of Organic Coatings. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition* (pp. 655–672). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00022-5>

Tian, G., Zhang, M., Zhao, Y., Li, J., Wang, H., Zhang, X., & Yan, H. (2019). High Corrosion Protection Performance of a Novel Nonfluorinated Biomimetic Superhydrophobic Zn–Fe Coating with Echinopsis multiplex-like Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*(41), 38205–38217. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15088>

Tucker, R. C. (2018). Introduction to Thermal Spray Technology. In *Thermal Spray Technology* (pp. 3–9). <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05a.a0005706>

UNEP. (2015). *Tropospheric Ozone*. Climate and Clean Air Coalition to Reduce Short-Lived Climate Pollutants. <https://www.ccacoalition.org/en/slcp/tropospheric-ozone>

US Department of Energy. (2021). *U.S. Energy Information Administration (EIA)*. Eia. <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=709&t=6>

Verma, C., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2017). Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 248, pp. 927–942). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.094>

Verma, C., Sorour, A. A., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2018). Inhibition performance of three naphthyridine derivatives for mild steel corrosion in 1M HCl: Computation and experimental analyses. *Results in Physics*, *10*, 504–511.

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.06.054>

Wang, C., Farhat, Z., Jarjoura, G., Hassan, M. K., & Abdullah, A. M. (2018). Indentation and bending behavior of electroless Ni-P-Ti composite coatings on pipeline steel. *Surface and Coatings Technology*, 334, 243–252.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.074>

Wang, L., Ran, X., Li, Y., Li, F., Liu, J., Du, J., Zhang, X., & Qi, X. (2020). Energy consumption model of plasma spraying based on unit process life cycle inventory. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15324–15334. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.007>

Weimann, J. (2003). Toxicity of nitrous oxide. *Best Practice and Research: Clinical Anaesthesiology*, 17(1), 47–61. <https://doi.org/10.1053/bean.2002.0264>

Wente, E. F., & Wondris. (2019). *Steel*. Encyclopædia Britannica.

Wu, W., Eliaz, N., & Gileadi, E. (2015). The Effects of pH and Temperature on Electrodeposition of Re-Ir-Ni Coatings from Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1), D20–D26. <https://doi.org/10.1149/2.0281501jes>

Xiang, T., Zheng, S., Zhang, M., Sadig, H. R., & Li, C. (2018). Bioinspired Slippery Zinc Phosphate Coating for Sustainable Corrosion Protection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8), 10960–10968. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02345>

Xu, C., Zhou, J., Yin, S., Wang, Y., Zhang, L., Hu, S., Li, X., & Li, S. (2022). Solvent extraction and separation of zinc-iron from spent pickling solution with tri-n-octylamine. *Separation and Purification Technology*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119579>

Yasakau, K. A., Ferreira, M. G. S., & Zheludkevich, M. L. (2016). Sol-Gel Coatings with Nanocontainers of Corrosion Inhibitors for Active Corrosion Protection of Metallic Materials. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* (pp. 1–37). Springer, Cham.

[https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7\\_141-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_141-1)

- Ye, K., Li, F., Zhang, J., Chen, J., Li, Z., Cui, G., Liu, J., & Xing, X. (2021). Effect of SiO<sub>2</sub> on microstructure and mechanical properties of composite ceramic coatings prepared by centrifugal-SHS process. *CERAMICS INTERNATIONAL*, 47(9), 12833–12842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.144>
- Yin, X., Duan, H., Wang, X., Sun, L., Sun, W., Qi, H., & Ma, L. (2014). An investigation on synthesis of alkyd resin with sorbitol. *Progress in Organic Coatings*, 77(3), 674. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.005>
- Yu, H.-C., Zhang, Y.-T., Wang, M.-J., & Li, C.-C. (2019). Dispersion of Poly(urea-formaldehyde)-Based Microcapsules for Self-Healing and Anticorrosion Applications. *Langmuir*, 35(24), 7871–7878. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00526>
- Zarras, P., & Stenger-Smith, J. D. (2015). Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys. In *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00003-9>
- Zeybek, B., & Yüksel, Ş. (2018). Corrosion behavior of polypyrrole coating doped by dodecylbenzenesulfonate for mild steel in acidic media. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(22), 2464–2480. <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1485426>
- Zhang, Q., Song, Z., Chen, Z., Feng, Y., Zhang, P., & Zhou, J. (2021). Preparation and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating on Pipeline Steel in simulated alkaline soil solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 211234. <https://doi.org/10.20964/2021.12.25>
- Zheludkevich, M. L., Tedim, J., & Ferreira, M. G. S. (2012). “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, 82,

314–323. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.095>

Zhenyu, F., Qing, X., Yang, X., & Nan, L. (2019). Anticorrosion properties of Epoxidized Palm Olein/Epoxy Resin as Coating Materials on Low-Carbon Steel in 3.5\% NaCl. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 14(8), 7487–7494. <https://doi.org/10.20964/2019.08.93>

Zhu, M., Du, Z., Yin, Z., Zhou, W., Liu, Z., Tsang, S. H., & Teo, E. H. T. (2016). Low-Temperature in Situ Growth of Graphene on Metallic Substrates and Its Application in Anticorrosion. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 8(1), 502–510. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09453>