

22
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PIGMENTOS INHIBIDORES DE
CORROSION EMPLEADOS
EN RECUBRIMIENTOS



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TRABAJO ESCRITO-VIA EDUCACION CONTINUA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

MARIA DE LOURDES JUAREZ MARTINEZ

MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	PAGINA
RESUMEN.	1
INTRODUCCION.	3
1. CORROSION.	
1.1 Modelo electroquímico de la corrosión.	5
1.2 Métodos de control de la corrosión.	7
1.3 Clasificación de la corrosión.	9
1.3.1 Corrosión uniforme.	9
1.3.2 Corrosión galvánica.	9
1.3.3 Corrosión en cavidades.	12
1.3.4 Corrosión filiforme.	14
1.3.5 Corrosión por picaduras.	17
1.3.6 Corrosión intergranular.	18
1.3.7 Corrosión selectiva.	19
1.3.8 Corrosión por erosión.	19
1.3.9 Corrosión bajo esfuerzo (tensión).	21
1.3.10 Corrosión inducida por microorganismos.	24
2. RECUBRIMIENTOS.	
2.1 Componentes de un recubrimiento.	27
2.1.1 Pigmentos.	28
2.1.2 Vehículo.	30
2.1.3 Aditivos.	32
2.2 Clasificación de los recubrimientos.	33
2.2.1 Por tipo de disolvente.	33
2.2.2 Por tipo de aglutinante.	33

	PAGINA
2.2.3 Por tipo de secado.	33
2.2.4 De acuerdo al uso final.	35
2.2.5 Por función específica.	35
2.3 Características de los recubrimientos.	35
2.3.1 Resistencia al medio de trabajo.	35
2.3.2 No conductor de electricidad.	36
2.3.3 Baja permeabilidad a los contaminantes atmosféricos.	36
2.3.4 Baja permeabilidad al agua.	36
2.3.5 Baja permeabilidad al oxígeno.	36
2.3.6 Buena adhesión al sustrato.	36
2.4 Uso de los recubrimientos.	39
2.5 Fabricación de los recubrimientos.	42
3. PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSION EMPLEADOS EN PRIMARIOS.	
3.1 Primarios de barrera.	44
3.1.1 Influencia de la densidad de entrecruzamiento y la polaridad en la conductividad del primario.	46
3.1.2 Influencia del pigmento.	46
3.1.3 Influencia de las sales de la interfase.	50
3.1.4 Influencia del espesor de la película.	51
3.2 Primarios con pigmento de sacrificio anódico.	51
3.2.1 Primarios orgánicos de zinc.	51
3.2.2. Primarios inorgánicos de zinc.	52
3.3 Primarios con pigmentos que retardan la velocidad de corrosión.	55
3.3.1 Reacciones típicas que ocurren en la celda de corrosión.	56

	PAGINA
3.3.2 Inhibidores anódicos.	57
3.3.3 Inhibidores catódicos o de polarización catódica.	58
3.3.4 Inhibidores que aumentan la resistencia electrolítica.	58
3.3.5 Tipos de inhibidores.	59
3.4 Evaluación de la eficiencia de los primarios, como método de control de la corrosión.	76
3.4.1 Métodos electroquímicos.	76
3.4.2 Métodos analíticos.	77
3.4.3 Pruebas de comportamiento.	77
CONCLUSIONES.	80
ANEXO A. Preparación de superficie.	82
ANEXO B. Metodos de aplicacion.	86
ANEXO C. Fuentes bibliográficas más importantes en recubrimientos.	88
BIBLIOGRAFIA.	92

RESUMEN

"Pensar es vivir."
Cicerón

Con el advenimiento de la revolución industrial, el descubrimiento del alto horno facilitó el uso masivo del hierro como material de construcción. Aunque empleado desde la antigüedad, no se le conocía por tener buenas propiedades mecánicas, debido a la dificultad de controlar la pureza del mismo, ésta operación se facilitó con tal innovación. A partir de entonces con la adición de cantidades conocidas de carbono, molibdeno, cromo, etc., se mejoran sustancialmente propiedades como son dureza, resistencia mecánica e inclusive resistencia química (incluida en este rubro, la resistencia a la corrosión). Estas mezclas conocidas como aleaciones son de gran utilidad en la industria en general.

En particular los materiales empleados en la construcción de naves industriales, son de alta resistencia mecánica. Pero normalmente de baja resistencia a la corrosión. Sin embargo es posible reducir la velocidad de corrosión mediante la adición de otros metales, en otras palabras obtener aleaciones de mayor resistencia a la corrosión. Pero el impacto al costo es tan fuerte, que se prefiere cubrir la estructura de baja resistencia a la corrosión con recubrimientos orgánicos o inorgánicos, conocidos como pinturas. Que tienen como características principales: buena adhesión al sustrato metálico y ser relativamente impermeables, además de proporcionar un color distintivo, determinado por el uso final de la estructura, tubería, etc. a recubrir.

No existe en la actualidad un recubrimiento universal. Esto significa que una sola capa, no es capaz de proporcionar todas las características antes mencionadas. Por lo que es usual la existencia de diferentes capas. Cada una de las cuales proporcionará una propiedad específica. En particular los conocidos como primarios, son los responsables del control de la corrosión. Los cuales deberán ser capaces de reducir la velocidad de corrosión del sustrato, en el medio de trabajo.

A la fecha, se emplean en la formulación de los primarios algunos elementos considerados de alto riesgo e inclusive tóxicos para la salud humana. Además que se ha encontrado que provocan deterioro al balance ecológico del medio durante su fabricación, manejo y aplicación. Sin embargo han sido empleados durante muchos años, por ser muy eficientes en la protección de las estructuras metálicas en todo tipo de ambientes agresivos.

Como objetivo principal de este trabajo se tiene el investigar los mecanismos propuestos, mediante los cuales estos pigmentos empleados durante mucho tiempo, son eficientes como reductores de la velocidad de corrosión y la importancia de manejar las variables de formulación. Para así comprender las alternativas propuestas como sustitutos posibles, que son compuestos de manejo más seguro y confiable para el factor humano y el ambiente. Incluyendo un bosquejo de las tendencias actuales para el control de la corrosión (Capítulo 3).

Como objetivos secundarios se tratarán, en primera instancia la naturaleza de la corrosión y sus manifestaciones principales. Enseguida un breve resumen de las formas de prevención de cada una de ellas (Capítulo 1). Además se enfatizará la importancia de las condiciones iniciales del sustrato, su preparación y la aplicación del recubrimiento (Anexo A y B). Con una introducción a la formulación teórica de una pintura y sus principales componentes (Capítulo 2).

Por último como un apéndice importante se incluye un resumen de las principales publicaciones (revistas y libros), que se editan en el mundo acerca del tema de corrosión aplicado específicamente a recubrimientos (Anexo C).

INTRODUCCION

"El conocimiento es como el fuego, que primero debe ser encendido por algún agente externo, pero después se propaga por sí solo."

Samuel Johnson.

Desde tiempos remotos, el hombre al dejar los refugios naturales necesitó materiales para construir albergues que lo protegieran de las inclemencias del tiempo tales como la lluvia, el viento, el frío, etc.

Inicialmente construyó su vivienda con madera, piedras y tierra; lo más cercano a su alcance. Con el descubrimiento del fuego pudo cocer la tierra fabricando ladrillos, vasijas cerámicas junto con otros utensilios necesarios para subsistir. Así llegó la era de los metales (edad de bronce, de hierro, etc) durante la cual, extrajo de los minerales de la tierra los elementos metálicos que aislados (nativos) o en mezcla (aleación). Los empleó como recipientes, armas de guerra, medios de transporte, soporte en construcciones, monedas, adornos, etc. Ya una vez familiarizado con sus usos, cayó en cuenta que los objetos hechos con metales (o sus aleaciones) sufrían un deterioro. Al parecer de diferente naturaleza al experimentado por la madera, ladrillos u otros objetos de uso cotidiano, debido a que las piezas metálicas se cubrían de una película café amarillenta si eran de fierro (o contenían algo del mismo), si el objeto era de plata, una capa negra se depositaba. Sin embargo el oro no sufría ningún cambio, lo cual le confirió un valor más alto, de tal manera que llegó a usarse como patrón de intercambio comercial (moneda) y adornos (joyas). En contraste todos los tipos de madera a corto o largo plazo se deterioran en la misma forma.

Con los cambios introducidos en el proceso productivo debidos a la revolución industrial, los cuales impulsaron el uso masivo de los metales. Que se emplearon para construir maquinaria, equipo de transporte y todo lo indispensable para la producción de bienes de capital. Entonces fue necesario, para la preservación y mantenimiento de los mismos entender: ¿por qué se deterioran los metales?, ¿cómo prevenir tal

desgaste?

Actualmente, el fenómeno por el cual los metales pierden sus propiedades iniciales por su interacción con el ambiente, se conoce como corrosión, que es un proceso irreversible con la representación de la tendencia termodinámica del metal (o metales de una aleación) a regresar a su estado original. Mientras la velocidad de este cambio, depende de la naturaleza del metal y del medio de trabajo al cual está expuesto.

De tal forma, las tendencias actuales indican la necesidad de comprender y manejar, los conceptos que explican el fenómeno de la corrosión. Logrando de esta manera una mejor protección, extendiendo la vida útil de los objetos metálicos de uso común, en todos los aspectos de la sociedad contemporánea: maquinaria, transporte, utensilios domésticos e industriales, etc. (1).

El impacto económico debido al deterioro por corrosión, es estimado en Inglaterra y los E.U.A. en aproximadamente del 2 al 3% (2) del producto interno bruto anual, de ahí la importancia de reducir mediante diferentes métodos la velocidad de corrosión.

Uno de las formas más ampliamente usada, es la protección mediante recubrimientos orgánicos o inorgánicos, conocidos como pinturas, mismas que son aplicadas en medios industriales, domésticos o de transporte.

Durante mucho tiempo, estos recubrimientos incluyeron en su composición óxidos de plomo y cromatos de zinc, entre algunos de los pigmentos responsables de controlar eficientemente el proceso de corrosión, pero con la desventaja de alta toxicidad. Por lo que ha sido necesario realizar investigaciones, cuyo objetivo primordial es el de eliminar o reducir el uso de estos pigmentos, por otros relativamente inocuos y de manejo relativamente seguro, para la salud humana y con protección al entorno ecológico en que vivimos (3).

**CAPITULO I
CORROSION**

"Los hombres aprenden mientras enseñan."

.

Séneca

La corrosión se puede definir como: el deterioro que sufre un metal o metales por su reacción con el medio, y la consiguiente pérdida de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Esto ocurre porque en la naturaleza, la mayoría de los metales son estables en estado combinado (sulfuros, óxidos, etc.) y para su extracción es necesario aplicar energía. Lo cual nos indica que una vez que metal es separado de los elementos con que estaba combinado, a partir de este momento inicia su interacción con el medio y por lo tanto el fenómeno de corrosión, figura 1.a. Este proceso está en función de la reactividad de cada metal con el medio. La serie electromotriz es un indicativo de la facilidad de reacción de un metal con el ambiente.

Concretando existen dos criterios fundamentales en corrosión:

- a) **TERMODINAMICO:** reacciona o no el metal con el ambiente.
- b) **CINETICO:** velocidad a la cual ocurre la reacción del metal con el medio, siendo éste último el factor determinante (4).

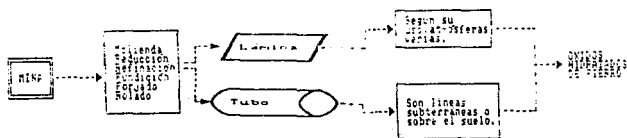


Figura 1.a Degradación de los materiales (4).

1.1 Modelo electroquímico de la corrosión.

El enlace metálico proporciona a los metales propiedades tales como: laminado, forjado, alta conductividad térmica y eléctrica. Debido a que cuentan con un gran número de electrones disponibles en toda su red cristalina, inclusive en la superficie que es donde ocurrirán las reacciones de oxidación (ánodica) y de reducción (catódica).

Requerimientos para que ocurra la corrosión:

- a) Medio con capacidad de conducir electrones (conductor eléctrico),
- b) medio con capacidad de conducir iones (electrolito),
- c) metal que ceda electrones (ánodo), y
- d) receptor de electrones cedidos (especie orgánica o inorgánica (cátodo)).

Todas estas características encuadran una pila galvánica, por lo que se puede hablar de la corrosión como un fenómeno electroquímico, fig.1.b (5).

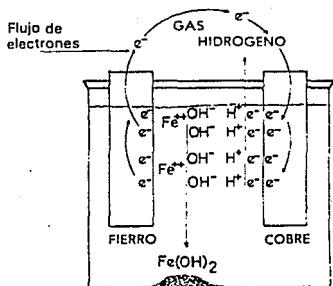


Figura 1.b Corrosión galvánica, por hierro-cobre (5).

Los procesos que tienen lugar en la interfase metal-solución de un metal en contacto con el medio de trabajo, no se pueden medir de forma absoluta. El metal en contacto con el electrolito tiene tendencia a disolverse, la siguiente reacción muestra el comportamiento:



y por otra parte, los iones del electrolito se depositan sobre el metal:



de tal forma que se alcanza el siguiente equilibrio:



Los electrones fluyen a través de un conductor eléctrico que une el sistema. Así pues se ha establecido una diferencia de potencial entre el

metal y el electrolito. Para poder medir esa diferencia se adoptó un electrodo patrón, que es conocido como electrodo normal de hidrógeno (ESH), al cual por convención se le asignó el valor de cero.

De acuerdo a un convenio de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), el ESH será siempre el ánodo y el del metal en solución con sus iones (con un coeficiente de actividad igual a uno) será el cátodo. Por lo que estos potenciales son conocidos como de reducción, tabla 1.1. Es importante hacer notar que en la bibliografía estadounidense se trabaja con potenciales de oxidación, lo cual significa que con los mismos valores absolutos, pero de signos contrarios (6).

1.2 Métodos de control de la corrosión.

Están basados en la interferencia del flujo de electrones en la pila de corrosión, misma que se da al eliminar cualquiera de los requerimientos antes señalados. Los principales métodos de control de la corrosión se pueden clasificar como:

a) Selección de materiales, elección adecuada de acuerdo al ambiente de trabajo.

b) Sobrediseño en el espesor del equipo, poco recomendado solo útil en algún caso específico.

c) Aislamiento eléctrico del material: esto se logra por el establecimiento de una barrera física, de tal manera que se impide la interacción entre el medio y el material por medio de recubrimientos que pueden ser metálicos, inorgánicos u orgánicos.

d) Cambio del sentido de la corriente en la pila de corrosión, se realiza mediante la conexión eléctrica de un metal anódico con respecto al material a proteger, que cederá los electrones exigidos por el cátodo y evitar el ataque por corrosión del equipo o instalación de interés (este es el fundamento de la protección catódica)

e) Polarización del mecanismo electroquímico, esto se puede lograr por modificación del medio al que está expuesto el material y es a través de inhibidores que polarizan alguna de las interfases de los electrodos establecidos (ánodo o cátodo), eliminación del oxígeno disuelto en el medio o por modificación del pH, u otras condiciones de trabajo (7).

Sistema	Semirreacción	Potencial, E°, V a 25°C
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Li -3.045
K ⁺ /K	K ⁺ + 1e ⁻ ⇌	K -2.925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Cs -2.923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ba -2.90
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Sr -2.89
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ca -2.87
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Na -2.714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Mg -2.37
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Al -1.66
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Mn -1.18
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cr -0.913
V ³⁺ /V	V ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	V -0.876
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Zn -0.762
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Cr -0.74
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Fe -0.99
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cd -0.402
In ³⁺ /In	In ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	In -0.342
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Co -0.277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ni -0.250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Sn -0.136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Pb -0.126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Fe -0.036
H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌	H ₂ 0.000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cu 0.337
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	2Hg 0.789
Ag ²⁺ /Ag	Ag ²⁺ + 1e ⁻ ⇌	Ag 0.799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Hg 0.857
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Pd 0.987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Pt 1.19
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Au 1.50

Tabla 1.1 Potenciales de reducción de los metales (30).

1.3 Clasificación de la corrosión.

La corrosión se puede clasificar, de acuerdo a las condiciones en que ocurre, en los siguientes tipos básicos:

- a) Corrosión uniforme,
- b) corrosión galvánica,
- c) corrosión por cavidades,
- d) corrosión filiforme,
- e) corrosión por picado,
- f) corrosión intergranular,
- g) corrosión selectiva,
- h) corrosión erosiva,
- i) corrosión por tensión,
- j) corrosión por microorganismos.

1.3.1 Corrosión uniforme: se lleva a cabo uniformemente en toda la superficie metálica expuesta a un medio, lo que provoca que el espesor inicial disminuya y puedan ocurrir fallas del equipo. Por ejemplo una pieza de zinc sumergida en ácido sulfúrico, una lámina de acero al carbon expuesta a la atmósfera.

Esta corrosión se previene con un diseño adecuado de espesor del equipo (sobrediseño), mediante el uso de recubrimientos o inhibidores adecuados al medio. Estos métodos se pueden utilizar individualmente o en forma combinada.

1.3.2 Corrosión galvánica: al sumergir un par metálico en un medio conductor de iones, y unir estos mediante un conductor eléctrico se establece una diferencia de potencial, que provoca un flujo de electrones que induce la disolución (corrosión) del metal más activo (ánodo), y el otro se comportará como el receptor de electrones (cátodo).

De acuerdo con la tabla 1.1, donde se presentan valores de potenciales de reducción, que son obtenidos experimentalmente bajo condiciones controladas de laboratorio. Con una utilidad limitada, debido a que se refiere a metales puros en solución en sus iones. Esta restricción es superada, al crear la serie galvánica que es una escala cualitativa, que considera las aleaciones y los metales más comunmente empleados en ingeniería. Ejemplos: tabla 1.2, serie galvánica en agua de mar y tabla 1.3, donde se muestran pares galvánicos típicos.

Dado que este tipo de corrosión, depende exclusivamente del establecimiento de la celda de corrosión de acuerdo con la figura 1.b.

entonces los factores que afectan son:

a) Medio: proporciona el electrolito a través del cual se transportan los iones, el aire es mal conductor. Sin embargo el agua es un buen conductor.

b) Distancia: puesto que la resistencia al flujo electrónico es directamente proporcional a la distancia que separa los dos metales, la corriente se incrementará si ésta es mayor.

Este tipo de corrosión se presenta frecuentemente en la unión de dos o mas metales, tales como: remaches, puntos de soldadura, etc.

c) Area: (I/A) es definido como densidad de corriente, y nos indica que una vez establecido el par galvánico, se genera por la diferencia de potencial un flujo eléctrico (I) , desde el cátodo que exige una determinada cantidad de electrones, que serán proporcionados por el ánodo al disolverse.

1.3.2a. Medidas de control, generalmente se requiere una combinación de varias formas de control, para una mayor eficiencia contra este tipo de corrosión:

- i) Selección de materiales, deben estar lo más cercano posible en la serie galvánica.
- ii) evitar relaciones de Area desfavorables.
- iii) aislar los metales entre sí, tanto como sea posible de acuerdo a las condiciones prácticas de operación.
- iv) aplicar recubrimientos en donde se posible y en forma cuidadosa de tal forma que sea en ambos metales, para no favorecer la disolución del más activo.
- v) en caso de no poder recubrirse los metales, y si se encuentran conectados por un conductor externo, la resistencia eléctrica puede aumentarse manteniendo lo más alejado posible el par galvánico.
- vi) adicionar, en la medida que sea posible reductores de la velocidad de corrosión en el fluido, y así retardar el ataque corrosivo.
- vii) en caso de emplear metales alejados entre sí en la serie galvánica, soldarlos mediante aleaciones o metales más nobles (resistentes a la corrosión).
- viii) de ser posible instalar un material, el cual sea anódico con respecto a los otros dos en la serie galvánica, diseñarlo de tal forma que sea de fácil reemplazo y con una vida útil aceptable.

Magnesio y sus aleaciones
 Zinc
 Aluminio comercialmente puro (1100)
 Cadmio
 Aluminio 2024 (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
 Acero y fierro
 Fierro fundido
 Acero inoxidable al cromo, 11-30% Cr (activo)
 Fierro fundido al alto níquel
 Acero inoxidable 18-8 (activo)
 Acero inoxidable 18-8 Mo (activo)
 Soldaduras plomo-estano
 Plomo
 Estano
 Níquel (activo)
 Inconel (80 Ni, 18 Cr, 7 Fe) (activo)
 Hastelloy B (60 Ni, 20 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
 Chlorimet 2 (60 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
 Latón (Cu-Zn)
 Cobre
 Bronce (Cu-Sn)
 Cuproníqueles (60-90 Cu, 40-10 Ni)
 Monel (70 Ni, 30 Cu)
 Soldadura de plata
 Níquel (pasivo)
 Inconel (pasivo)
 Acero inoxidable al cromo, 11-30% Cr (pasivo)
 Acero inoxidable 18-8 (pasivo)
 Acero inoxidable 18-8 Mo (pasivo)
 Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
 Chlorimet B (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
 Plata
 Platino

Tabla 1.2 Serie galvánica para algunas aleaciones en agua de mar (5).

ANODICO	CATODICO
ACERO	CEMENTITA
FIERRO FUNDIDO	HOJUELAS DE GRAFITO
FIERRO	SULFURO DE FIERRO
FIERRO	AZUFRE
FIERRO	ESCAMA DE LAMINACION
FIERRO	BRONCE
FIERRO	COBRE
FIERRO	METAL MONEL
FIERRO	NIQUEL
FIERRO	ESTANO
FIERRO (No Arredado)	FIERRO (Arredado)
FIERRO	HIDROGENO
FIERRO	FIERRO
(Electrólisis en Movimiento)	(Electrólisis Estacionario)
ALUMINIO	FIERRO
CADMIO	FIERRO
ZINC	FIERRO
MAGNESIO	FIERRO

Tabla 1.3 Pares galvánicos más comunes (5).

1.3.3 Corrosión en cavidades: es un tipo de corrosión localizada típica en cavidades expuestas a medios corrosivos, debido a que se presenta en ranuras, depresiones, espacios entre empaques, tapas de recipientes, donde se acumula un pequeño volumen del medio. Por lo mismo es conocida también como corrosión en depósitos o corrosión en empaques.

Los factores que favorecen este tipo de corrosión son la acumulación de arena, suciedad, productos de corrosión, contacto entre superficies ya sean metálicas o no (maderas, plásticos, vidrio, concreto, cera, asbestos, etc.) como en el caso de un empaque, de tal forma que se crea un medio estancado que se torna agresivo para el metal (4).

De acuerdo con la figura 1.c, al exponer a un metal a un determinado ambiente que puede ser una solución acuosa, la corrosión se efectuará de acuerdo a las siguientes reacciones (7):

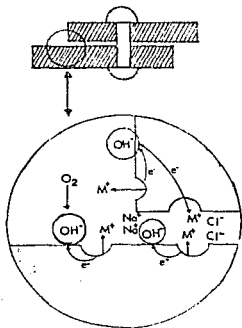
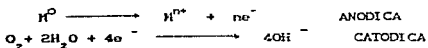
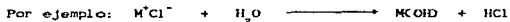


Figura 1.c Mecanismo de corrosión por cavidades (4).

En principio estas reacciones, ocurren uniformemente en toda la superficie, incluida la del interior de la ranura. Se mantiene la carga entre la solución y el metal, debido a que cada electrón cedido por el metal al oxidarse es consumido inmediatamente en la reacción de reducción del oxígeno, un poco después el oxígeno dentro de la ranura se agota debido a la restringida convección, así la reducción de oxígeno cesa en esa área, que por ser pequeña con respecto al área externa no influye en la velocidad total de reducción del oxígeno.

Al agotarse rápidamente el oxígeno en la cavidad, no hay reducción del mismo, sin embargo el metal continúa oxidándose lo cual produce un exceso de cargas positivas (M^{n+}) dentro de la cavidad (figura 1.d), las cuales se balancean por migración de iones OH^- o Cl^- (menos móviles) aunado a esto, la mayoría de las sales metálicas se hidrolizan en agua.



Esta es la hidrólisis típica de un cloruro metálico, el cual se disocia en un hidróxido insoluble y un ácido libre. Así la presencia de iones Cl^- y OH^- , producto de la migración e hidrólisis aceleran la disolución del metal, teniendo como resultado un proceso autocatalítico de oxidación del metal.

Este ataque localizado en una pequeña superficie, protege catódicamente el resto de la área metálica, la cual no sufre corrosión. Por otra parte este tipo de corrosión es típico de medios en presencia de iones Cl^- , pero requiere de un periodo de seis meses a un año para presentarse, y una vez iniciado es irreversible.

Los metales o aleaciones que presentan capas pasivas protectoras, son susceptibles a este tipo de ataque (por ejem: acero inoxidable, Al).

1.3.3a. Control del proceso de corrosión: básicamente orientado sobre el diseño del equipo:

- i) Uso de uniones soldadas, en vez de riveteadas o atornilladas en equipo nuevo,
- ii) obturar todas las posibles cavidades, en uniones ya sea por soldadura o calafateado,
- iii) diseñar recipientes con drenajes apropiados, evitando esquinas filosas y áreas de estancamiento,
- iv) inspeccionar y remover las partículas depositadas sobre los

equipos, realizar este procedimiento con frecuencia,
 v) remover sólidos en suspensión en las cercanías del equipo,
 vi) durante los periodos de paro por mantenimiento o similares,
 reemplazar uniones y empaques usados por nuevos,
 vii) mantener el medio tan homogéneo como sea posible, por ejemplo
 mediante la purga en una tubería,
 viii) usar sólidos no absorbentes como empaques (por ejem: teflón),
 ix) usar preferentemente soldadura, en vez de rolado en las tuberías
 (instalación o reparación) (5).

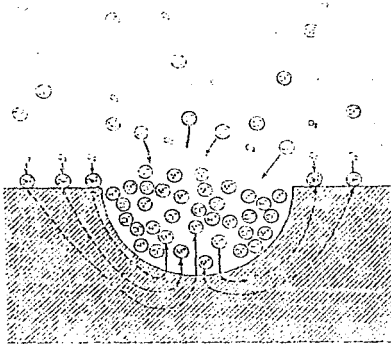


Figura 1.d Proceso autocatalítico de corrosión en cavidades (4).

1.3.4 Corrosión filiforme: Este tipo de corrosión, es una variante de la que se presenta en cavidades. Pero de un tipo especial, pues ocurre sobre superficies metálicas recubiertas con películas protectoras, por lo mismo es conocida también como corrosión bajo película.

Un ejemplo típico, es el de las superficies interiores en las latas que contienen alimentos. Las cuales están recubiertas con un barniz transparente a través del cual, se pueden observar filamentos

café-rojizos.

También se ha observado en superficies de acero, magnesio y aluminio recubiertas con estaño, plata, oro, fosfatos, lacas y esmaltes. Así como en el papel aluminio donde la corrosión ocurre en la interfase papel-aluminio.

Este tipo de corrosión, sólo afecta la superficie metálica por lo cual no influye en el contenido de una lata. Pero sí en su apariencia externa, constituyéndose en un problema para el enlatado en la industria alimentaria.

Los filamentos consisten en una cabeza activa color verde-azulado y un cuerpo color café-rojizo (figura 1.e), con un diámetro de $1/16$ de pulgada o menos. La corrosión sólo ocurre en la cabeza activa (ión ferroso), mientras el cuerpo café-rojizo indica la presencia de óxido férrico y óxido férrico hidratado.

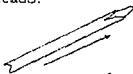


Figura 1.e Esquema de la corrosión filiforme (14).

1.3.4.a Factores ambientales: el más importante es la humedad relativa del ambiente. Como lo muestra la tabla 1.4, por debajo del 65% de humedad relativa no hay corrosión, a más de 90% de humedad relativa se presenta ampollamiento.

HUMEDAD RELATIVA, %	APARIENCIA
0-65	No hay corrosión
65-80	Filamentos muy delgados
80-90	Filamentos anchos
90-93	Filamentos muy anchos
94-95	Ampollamiento generalizado, filamentos totalmente distribuidos.
95-100	Ampollamiento total.

Tabla 1.4 Efecto de la humedad relativa en la corrosión filiforme en un acero esmaltado (8).

Estudios microscópicos, no han mostrado relación entre los filamentos y la estructura metalúrgica. Tampoco la adición de inhibidores de corrosión influye para reducir este tipo de corrosión. Así como experimentos en presencia de agentes tóxicos eliminaron la posibilidad de la participación de microorganismos.

1.3.4b Mecanismo, aún no se ha comprendido del todo, pero básicamente es semejante al presentado por cavidades. Durante el crecimiento, la cabeza del filamento se provee de agua de la atmósfera que le rodea, debido a la presión osmótica ocasionada por la diferencia de concentración de iones ferrosos disueltos. Por ósmosis también se elimina agua del cuerpo inactivo por la baja concentración de sales solubles. Como se muestra en la figura 1.f, la continua difusión de agua a través de la película, aún cuando el oxígeno se difunde en todos los puntos de la misma, la concentración de oxígeno en la interfase entre el cuerpo y la cabeza es alta debido a la difusión lateral. La corrosión está restringida a la cabeza, donde la hidrólisis de los productos de corrosión producen una acidificación del medio.

A pesar de que esta figura 1.f, explica el mecanismo básico de corrosión. No ha sido dilucidado totalmente, no se comprende el inusual crecimiento característico, ni la interacción entre filamentos.

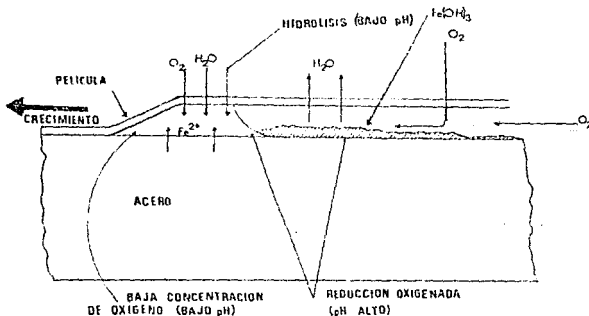


Figura 1.f Mecanismo básico de corrosión filiforme (4).

1.3.4c Control: se recomiendan atmósferas de baja humedad o recubrimientos de baja permeabilidad.

1.3.5 Corrosión por picaduras: es un ataque localizado, que se caracteriza por formar pequeños hoyos, a través de la pieza metálica cuyos diámetros superficiales son iguales o menores que sus profundidades. De difícil detección por su tamaño, pueden aparentar rugosidad por estar muy cercanas entre sí, o quedar bajo los mismos productos de corrosión. Producen fallas críticas en el equipo, en un tiempo relativamente corto, con una pérdida de peso poco significativa, respecto al peso total del sustrato.

Las picaduras usualmente, se desarrollan en la dirección de la fuerza de gravedad y crecen hacia abajo con respecto a la superficie horizontal. Pocas veces se presentan en superficies verticales, y rara vez del interior al exterior de la superficie. Requieren periodos que varían de meses a años para aparecer, dependiendo del medio y del metal. Debido a que son favorecidas por la naturaleza autocatalítica de la picadura.

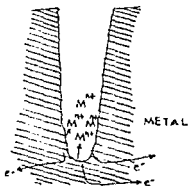


Figura 1.g Esquema de corrosión por picaduras (4).

1.3.5a Mecanismo: semejante al de corrosión por cavidades, sólo que el área afectada es muy pequeña. Lo que provoca una corrosión muy acelerada (figura 1.g). No se puede afirmar que sea una forma de corrosión por cavidades, pues no es necesaria la existencia de estancamientos para que se presenten. Todos los metales susceptibles a picaduras, lo son a corrosión por cavidades, pero algunos metales atacados por esta última no sufren picaduras (4).

1.3.5b Control: en este caso es primordial el mantenimiento preventivo, esto es la inspección continua del equipo e instalaciones. Así como limpieza adecuada y frecuente en los mismos (CS).

1.3.6 Corrosión intergranular: Es un ataque localizado, que ocurre a través del borde de grano. Debido a que en algunas aleaciones, uno de los elementos se concentra en el grano, empobreciendo el límite del mismo. Lo cual provoca susceptibilidad a este tipo de corrosión, siendo típica de aceros inoxidables (figura 1.h).

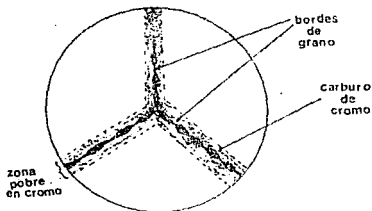


Figura 1.h Diagrama esquemático de un borde de grano de un acero inoxidable sensible tipo 304 (4).

1.3.6a Mecanismo: Las velocidades de difusión hacia el borde de grano de los elementos de una aleación son diferentes. En el caso de los aceros inoxidables, los carburos de cromo forman una película que envuelve al grano. Por lo que el área cercana es pobre en cromo y susceptible al ataque por corrosión intergranular.

1.3.6b Control: en aceros inoxidables austeníticos, está orientado hacia la fabricación del acero:

- i) Aceros de bajo contenido de carbono (menor de 0.03%).
- ii) adición de titanio, talio, niobio, que se combinan con carbono, para dar los carburos correspondientes, que precipitan dentro del grano y no en el límite.
- iii) solubilización de carburos a 1050°C.

Otras aleaciones donde se presenta este tipo de corrosión:

1) Las de alto contenido de aluminio, como el duraluminio (Al-Cu) que precipita CuAl_2 , se produce una diferencia de potencial por el empo-
breamiento de cobre, en un área de contacto con otra rica en el mismo.

En otras aleaciones, los precipitados pueden ser como FeAl_3 , Mg_2Al_3 ,
 MgZn_2 , Mg_2Si y MnAl_6 .

2) Aleaciones base cobre o magnesio.

a) Die-cast zinc que contienen aluminio, sometidos a vapor de agua
o atmósfera marina.

1.3.7 Corrosión selectiva: En este caso, sólo uno de los elementos de la
aleación es afectado por la corrosión. El ejemplo más común es la dezinc-
ficación, la cual consiste en la pérdida por corrosión del zinc en los
latones. En otras aleaciones se pueden disolver selectivamente aluminio,
hierro, cobalto, cromo, etc., de ahí nacen términos como dealuminifica-
ción, decobaltificación, etc.

1.3.7a Mecanismo: existen dos formas básicas para dezincificación,
las cuales son: *uniforme*: aparece en latones de alto contenido de zinc y
medio ácido, y *localizada*: latones de bajo contenido de zinc, en condi-
ciones neutras, alcalinas o ligeramente ácidas.

Las condiciones estancadas favorecen este tipo de ataque, pues hay
escamas o depósitos de materia extraña sobre la superficie metálica y se
puede manifestar como corrosión por cavidades.

El ataque primero se manifiesta por la disolución del latón, hay
iones Cu^{2+} y Zn^{2+} , el ión Zn^{2+} permanece en solución mientras el Cu^{2+}
regresa a su estado original Cu^0 , puesto que actúa como cátodo al
recibir los electrones generados por la oxidación del zinc.

1.3.7b Control:

i) se recomienda el uso de aleaciones de bajo contenido de zinc
(15%), pero será en función del medio al cual esté expuesto.

ii) adición de 1% de estaño a latón 70/30.

iii) adición de inhibidores como arsénico, antimonio o fósforo.

iv) para casos de dezincificación severas, se emplean aleaciones
cupro-níquel (70-90 % Cu, 30-10 % Ni).

1.3.8 Corrosión por erosión: Es el incremento en la velocidad de disolu-
ción de un metal, por el movimiento relativo de un fluido sobre una su-
perficie metálica. Este movimiento provoca un efecto abrasivo o de
limpieza del sustrato, dejándolo libre para disolverse.

Este tipo de corrosión se caracteriza por la presencia de surcos.

canales, ondas, crestas y valles, en la dirección del flujo del fluido, figura 1.1.

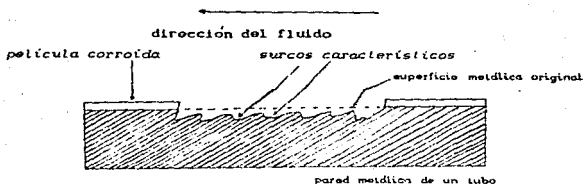


Figura 1.1 Perfil característico de corrosión por erosión (4)

1.3.8a Mecanismo: los metales cuya capacidad de resistencia a la corrosión, depende de la formación de una capa pasiva (aluminio, acero inoxidable, plomo, etc.). Son susceptibles a este tipo de corrosión, pues el movimiento del fluido arrastra esa capa protectora, y el metal libre de la misma, es arrastrado en forma iónica o en forma de productos sólidos de corrosión.

Otros metales suaves como el cobre y el plomo, son susceptibles de este tipo de corrosión. Como el tipo de película protectora de un metal depende del medio, éste último será el que determine la resistencia a la corrosión por erosión.

Los sólidos en suspensión son considerados destructores, desde el punto de vista de corrosión. Otros factores a considerar son la velocidad del fluido, turbulencia del mismo, factor de desgaste, efecto galvánico, etc.

El equipo expuesto a fluidos en movimiento, es susceptible a este tipo de corrosión. Por ejemplo: tuberías sistemas de bombeo, uniones, codos, tes, válvulas, propelas, agitadores, etc.

1.3.8b Control: normalmente se recomienda una combinación de los siguientes:

- i) Selección adecuada del material a emplear, de acuerdo al medio erosivo,
- ii) diseño: en materiales de bajo costo, es posible sobrediseñar en

espesor las tuberías y accesorios, aumentando el diámetro de la tubería, disminuyendo la velocidad del fluido, en lo posible manejar fluidos de comportamiento laminar, diseñar piezas de fácil reemplazo (codos, tes, válvulas, etc.) y no favorecer pares galvánicos mediante el uso correcto de soldaduras, remaches o bridas,

iii) empleo de inhibidores, filtración de sólidos en suspensión, en lo posible disminuir al mínimo la temperatura de operación del fluido,

iv) uso de recubrimientos, para evitar el contacto del fluido con el metal,

v) la protección catódica, ayuda a reducir el ataque por corrosión erosiva. Pero sólo es recomendable en casos específicos tales como: el empleo de placas de hierro de los cabezales de los intercambiadores de calor, que manejan agua de mar y dan protección catódica a los tubos internos, también pueden ser de zinc. Es frecuente el uso de propulsores de zinc en bombas para agua.

1.3.9 Corrosión bajo esfuerzo (tensión): este fenómeno se presenta como agrietamiento, trans o intergranular en un material. Que no presenta falla bajo esfuerzo mecánico, o corrosión por separado figura 1.j.

Los esfuerzos que hacen posible la susceptibilidad de un material a este tipo de corrosión, son los esfuerzos aplicados. Ya sea de forma directa, o el residual y térmico procedentes de la fabricación junto con el resultante del proceso de soldadura. Como factores secundarios se manejan los metalúrgicos como son: la composición química, la orientación preferencial de los granos, la composición y distribución de los precipitados (4).

1.3.9a Mecanismos: se dividen esencialmente en dos modelos:

i) Modelos electroquímicos de disolución, donde se atribuye el crecimiento de la grieta, a la deformación sufrida debido al esfuerzo mecánico soportado por el material. Esto implica que hay desplazamiento de los planos cristalinos, permitiendo la exposición de metal desnudo al medio de trabajo y de esta manera propagar el agrietamiento. Mientras la otra posibilidad está determinada por las características propias del material, que asume la existencia de caminos preexistentes en la aleación. Debidos a factores metalúrgicos antes señalados, como lo muestra la figura 1.k (9).

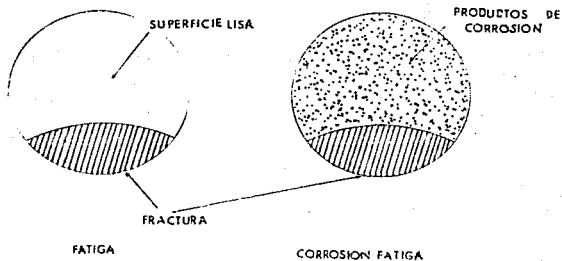


Figura 1.j Esquema de fallas por fatiga y corrosión fatiga (4).

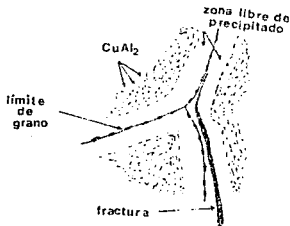


Figura 1.k Fisura por corrosión bajo esfuerzo en una aleación envejecida de Al-4% Cu, esta penetra a través de la zona libre de precipitados y de cobre (9).

z) Fragilidad por hidrógeno, causada por la movilidad y fácil introducción de hidrógeno atómico, en la red cristalina de la aleación. Como lo muestra la figura 1.1, que es un corte transversal de la pared de un tanque, que contiene un electrolito ácido y por el exterior está expuesto a la atmósfera. Hay varias fuentes de éste hidrógeno atómico, entre ellas figuras las altas temperaturas húmedas y el mismo proceso de corrosión. Sin embargo otros procesos electrolíticos, como la protección catódica y el electrodeposición, son los mayores contribuyentes de hidrógeno atómico en el seno metálico. Así la producción de hidrógeno ocurre en el interior, de la forma ya señalada. Y éste se difunde a través de la pared, pero al encontrar huecos característicos de cierto tipo de aceros, se entrapa y reacciona para formar hidrógeno molecular. Mismo que ya no es difundible en el metal, al acumularse este se establece un equilibrio entre el hidrógeno atómico e hidrógeno molecular. El cual se alcanza a alta presión, misma que es suficiente para provocar la ruptura de cualquier material empleado en ingeniería.

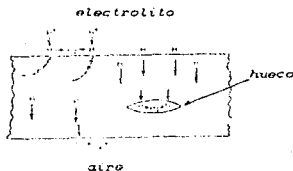


Figura 1.1 Esquema que ilustra el mecanismo de fragilización por hidrógeno (4).

1.3.9b Control: evitar el uso de materiales porosos, que sean susceptibles a este tipo de corrosión. Empleo de recubrimientos de baja permeabilidad, adicionar inhibidores reduzcan la velocidad de corrosión y por lo mismo la velocidad de reducción del ión H^+ . Remover productores de hidrógeno atómico, como son los sulfitos, compuestos de arsénico, cianuros y fosfuros. Si es posible, hornear el acero a 200-250°C, de esta forma se elimina el hidrógeno atrapado en el mismo (4).

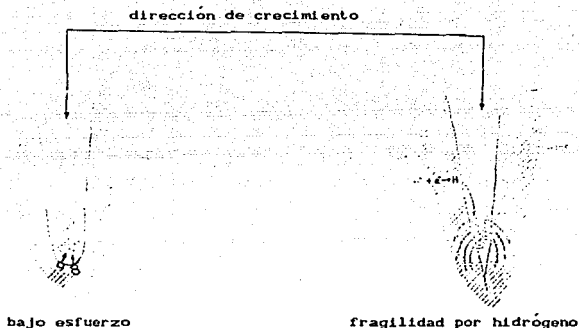


Figura 1.m Diferencia entre grietas provocadas por fragilidad por hidrógeno y por esfuerzo (σ : esfuerzo mecánico) (4).

1.3.10 Corrosión inducida por microorganismos: Para que se presente este tipo de corrosión, son determinantes tres factores:

1) Estado del material: que incluye el acabado superficial, la rugosidad, imperfecciones, etc.

2) Influencia del medio: que son tales como la composición química, si existe O_2 , CO_2 , $PO_4^{=}$, $SO_4^{=}$, $S^{=}$, temperatura adecuada para el crecimiento de microorganismos ($25-30^{\circ}C$) y el pH que generalmente será neutro.

3) Acción de bacterias: por una parte al asociarse con hongos, se producen ácidos orgánicos. Mientras las algas generan materia orgánica, lodos, sedimentos y ácidos.

1.3.10a Mecanismo: en este caso la oxidación del metal, es un paso en el metabolismo basal de dos tipos de microorganismos que son:

i) quimolitótrofos: aquellos que obtienen energía de reacciones de óxido-reducción, utilizando material inorgánico como donador de electrones, por ejemplo: bacterias sulfato oxidantes y ferrobacterias.

ii) quimio orgánótrofos: obtienen su energía de reacciones de óxido-reducción, utilizando sustancias orgánicas como donadores de

electrones. Un ejemplo son las desulfo vibrio sulfuricans.

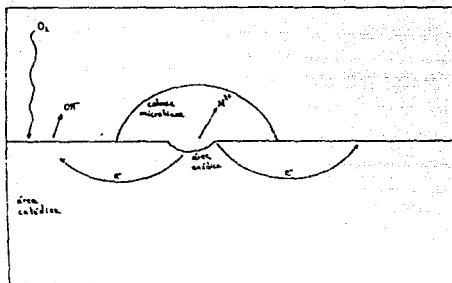
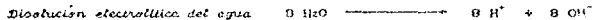
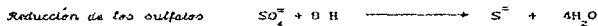


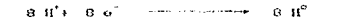
Figura 1. Diagrama de corrosión por microorganismos (10).

En el caso de bacterias sulfato-reductoras, se ha propuesto la siguiente secuencia de reacciones químicas:

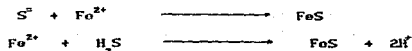
En la parte correspondiente al cátodo, las bacterias sulfato-reductoras movilizan el hidrógeno y provocan una despolarización catódica.



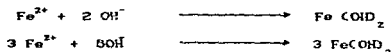
Despolarización catódica



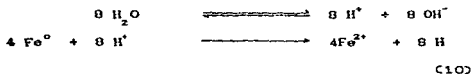
Los iones sulfuro van a reaccionar, a la altura del ánodo con una parte de los iones ferrosos puestos en solución.



Otra parte de los iones ferrosos, va a combinarse con los iones oxidrilos.



DE TAL FORMA QUE SE PUEDEN RESUMIR EN LA SIGUIENTE REACCION GLOBAL:



1.3.10b Control: esta manifestación de corrosión, será mas eficientemente controlada con medidas preventivas, como limpieza e inspección continua, para evitar condiciones favorables para el desarrollo de la misma. En el empleo de recubrimientos, se recomienda el uso de biocidas derivados de mercurio, considerados ya obsoletos por su impacto al ambiente. De tal forma que se prefieren otros derivados del tiazol y orgánicos en general, que también se pueden emplear en el fluido a conducir (11).

CAPITULO 2

RECUBRIMIENTOS

"Lo que caracteriza al hombre de ciencia no es la posesión del conocimiento o de verdades irrefutables, sino la investigación desinteresada e incesante de la verdad."

Karl Popper

Según se ha señalado en el capítulo anterior, uno de los métodos de control de corrosión es la interposición de una barrera física entre el medio y el material. Esto se logra con la aplicación de recubrimientos, los cuales constituyen una solución de gran versatilidad debido a que son aplicables sobre superficies metálicas o no, cumpliendo funciones decorativas y de protección.

2.1 Componentes de un recubrimiento.

La figura 2.2 muestra los elementos básicos de un recubrimiento, que también puede ser conocido como pintura.

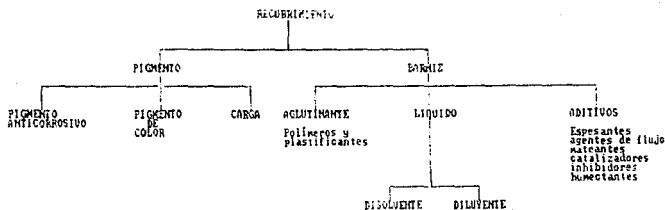


Figura 2.2 Componentes de un recubrimiento (II).

Esencialmente cada uno de estos componentes, cumplen las siguientes funciones básicas:

- 1) Pigmentos: dan color y protección.
- 2) Vehículo: mezcla de aglutinante con disolventes que humectan y "soportan" a los pigmento. El aglutinante es el formador de película, generalmente una resina polimérica. Los disolventes son compuestos orgánicos o agua, que cumplen la función de solvatar al aglutinante, proporcionando un producto estable y así facilitar la aplicación del mismo.
- 3) Aditivos: productos misceláneos que imparten estabilidad, tixotropía, brillo, facilidad de dispersión, etc.

Así pues, es posible definir a un recubrimiento: como una suspensión coloidal compuesta por los tres elementos antes mencionados, que al aplicarse sobre un determinado sustrato formará con los componentes sólidos una película. Cuyas características de permeabilidad, adhesión y cohesión están en función de la resina polimérica que constituye el aglutinante, mientras la protección y decoración dependen de los pigmentos, dado que los disolventes en su mayor parte, son eliminados por evaporación a la atmósfera. Los aditivos imparten propiedades específicas tales como viscosidad, brillo, resistencia al rayado, estabilidad, etc. Cuando no hay pigmentos en la fórmula se habla de un barniz (11).

2.1.1 Pigmentos: los pigmentos se pueden clasificar de acuerdo a su funcionamiento en: "cargas" o "extendedores", anticorrosivos y de color.

2.1.1a Cargas: se emplean para abatir los costos del recubrimiento, conservando el porcentaje de sólidos en volumen constantes. Son usuales como extendedores los siguientes minerales: barita, wollastonita, caolín, mica, sílicas tanto sintéticas como naturales, talco, carbonato de calcio, etc.

2.1.1b Como anticorrosivos, el objetivo es el de impedir el establecimiento de la celda de corrosión. Inicialmente se emplearon óxidos de plomo para éste propósito, actualmente en desuso por sus propiedades tóxicas, así como los cromatos y molibdatos del mismo, y cromatos de zinc. La tendencia de investigación contemporánea, es el empleo de sales de boro, fosfato de zinc, óxidos de fierro naturales como el micáceo y sintéticos, además del tradicional polvo de zinc que se usa tanto en aglutinantes orgánicos como inorgánicos.

2.1.1c Colorantes: divididos en orgánicos e inorgánicos cumplen la función de dar presentación y color finales, entre los primeros hay compuestos azo como amarillos naranjas y rojo toluidina, naranjas orto dinitroanilina, rojos naftol, amarillos azo níquel, rojos litol, etc.; diazo compuestos como aminacridonas, violeta carbazol dioxazina, ftalocianinas de cobre (verde y azul), tetracloro isoindolininas, etc.; compuestos no azo como amarillos y naranjas diarilina, pigmentos de pirazolona, azul dianisidina, etc. Los inorgánicos se pueden dividir en óxidos donde figuran los de fierro sintéticos y naturales, así como los de cromo (en desuso); pigmentos de cadmio; cromatos como los amarillos y naranjas cromo, molibdatos naranjas y verdes cromo, estos últimos en proceso de eliminación por tener procesos de producción altamente

tóxicos y el pigmento mismo no es biodegradable (12).

2.1.1d Cada uno de los pigmentos antes mencionados, pueden cubrir una o más funciones descritas, de acuerdo con sus propiedades generales como son:

- i) Poder tintóreo: capacidad de colorear, en el caso de pigmentos de color una pasta blanca (13), en el caso de pigmentos blancos una pasta azul (14).
- ii) Poder cubriente: es la medida de la capacidad de ocultar el color de la superficie, sobre la que se aplica. Depende de la capacidad del pigmento de reflejar la luz incidente, está fuertemente influenciado por el tamaño y forma de la partícula, y el índice de refracción (15).
- iii) absorción de aceite: medida semicuantitativa de la capacidad de ser humectado por los aglutinantes, que se verá reflejada en la viscosidad final del recubrimiento (16), debido a que está en función del área superficial del pigmento.
- iv) resistencia a la luz : capacidad del pigmento de absorber luz ultravioleta, y disiparla como calor. Sin sufrir alteración en su estructura química, esto es sin cambio o pérdida de color protegiendo adicionalmente al aglutinante.
- v) forma y tamaño de partícula: está en función del tipo de pigmento que sea, el tamaño varía de 0.01 a 90 micras, y la forma puede ser cristalina, esferoidal, acicular, fibrosa, laminar, etc..
- vi) resistencia al sangrado: si un pigmento es soluble en algún disolvente empleado en el recubrimiento, se dice que no tiene resistencia al sangrado. Esta solubilización del pigmento hace que la parte soluble se separe hacia la superficie del recubrimiento, impartiendo un color o tono diferente (17).
- vii) peso específico: relación de la densidad de un material entre la densidad del agua a 4°C. este número adimensional nos indica el uso adecuado de cargas de bajo peso específico, para sustituir pigmentos de alto peso específico. Manteniendo constantes las características iniciales de la fórmula (18).
- viii) reactividad química: es la interacción de los pigmentos con la atmósfera de trabajo, o con otros componentes del recubrimiento.
- ix) estabilidad térmica: la mayoría de los pigmentos están limitados a un rango de temperatura de trabajo hasta 200°C, por

arriba de esa temperatura se requieren pigmentos especiales como aluminio, óxido de hierro micáceo, etc. .

ix) índice de refracción: es la relación de la velocidad de la luz en el aire entre la velocidad de la luz en otro medio. en este caso a través de una película protectora. Está en función del aglutinante en el cual está contenido. pues a mayor diferencia entre el índice de refracción del aglutinante y el pigmento, mayor poder cubriente se tiene (11).

2.1.2 Vehículo. Compuesto por aglutinante y disolvente.

2.1.2a Aglutinante: es la resina polimérica orgánica o inorgánica, que dará las propiedades de adhesión y humectación al sustrato. Además de tener la capacidad de conglomerar los pigmentos, y no permitir el paso de la humedad y contaminantes de la atmósfera al sustrato.

La habilidad de una resina para formar una película de tales características, está directamente relacionada a su peso molecular y la reticulación de la misma. En general, los polímeros de alto peso molecular forman película por evaporación del disolvente, por lo mismo son estables en soluciones de bajo contenido de sólidos, y se tendrá un recubrimiento de bajo porcentaje de sólidos en volumen; las de peso molecular medio y bajo, podrán reaccionar con otro componente adecuado para tener un mayor entrecruzamiento y obtener mejores propiedades de la película. Se pueden clasificar en cuatro grandes grupos:

i) Reacción con oxígeno: son polímeros de peso molecular relativamente bajo que reaccionan con el oxígeno del aire, para completar su polimerización, normalmente acelerados con jabones metálicos como octoatos o naftenatos de plomo (en desuso) calcio, zirconio, zinc, etc. Son de baja resistencia química;

ii) secado al aire: polímeros de alto peso molecular, resistencia química moderada, forman película por evaporación de los disolventes. Ejemplos de estos aglutinantes son: copolímeros de policloruro de vinilo, hule clorado (con tendencia a sustituirse por otras resinas, debido a que tiene un proceso de fabricación altamente contaminante), acrílicos, clorosulfonados, etc.

iii) correactivos: sistemas de dos componentes envasados por separado, que se mezclan al momento de uso con un tiempo de vida limitado determinado por el tipo de polímero. En estos casos es posible obtener altos pesos moleculares, con alta reticulación.

Ejemplos típicos son los epóxicos que pueden ser reaccionados con diferentes productos como pueden ser las aminas, poliamidas, isocianatos, etc., mismos que determinarán las propiedades finales de la película, que en general es de alta resistencia química, al agua, a los disolventes, pero susceptible al ataque de oxidantes como gas cloro, peróxidos y ácido nítrico. Su principal desventaja es la presencia de calor en exposiciones externas.

Otro grupo son los conocidos como poliuretanos, resultado de la reacción entre una resina con grupos hidroxílicos o amínicos con isocianatos monoméricos o poliméricos. Sus propiedades son semejantes a las presentadas por los epóxicos, pero con mejor resistencia al interperismo. No tienen adhesión sobre el concreto o el acero.

iv) silicatos inorgánicos y orgánicos: por la inclusión de silicio en su composición, no son combustibles ni afectados por la luz solar o los disolventes orgánicos. Su principal uso es como matriz del polvo de zinc metálico, en los primarios de zinc (5).

2.1.2b Disolventes: se dividen en diluyentes y cosolventes, teniendo los primeros la característica principal de solvatar el aglutinante, mientras los segundos no solvatan el aglutinante pero disminuyen los costos de formulación. Aún así es posible encontrar disolventes que individualmente no solvatan un aglutinante determinado, pero en mezcla sí son eficientes. Esto es posible explicar, de acuerdo a la interacción entre enlaces de hidrógeno y la polaridad de los disolventes y el aglutinante. Los más empleados son los siguientes:

i) Naftas alifáticas y aromáticas: provienen de la destilación fraccionada del petróleo, de alto punto de ebullición usados en alquidáticos, alquid-al-modificados, hule clorado, etc.

ii) aromáticos: compuestos de la familia del benceno que incluye tolueno (en desuso por cancerígeno), xilenos y otros homólogos de mayor peso molecular, se emplean principalmente en hule clorado, alquitrán de hulla, alquidáticos y alquid-al-modificados, y como cosolvente en vinílicos, epóxicos y otros;

iii) cetonas: de la familia de la acetona, incluyendo la metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK) y la ciclohexanona, eficientes para vinílicos y epóxicos;

iv) ésteres: de olores característicos, ejemplos típicos son los acetatos de etilo y butilo, acetato de "celloolve", etc., se

emplean en epóxicos, poliuretanos y vinílicos;

v) éteres: etilén glicol y derivados del mismo conocidos comercialmente como "celloolve" (marca registrada de Union Carbide Co. Ltd. es etilén glicol etil éter $C_2H_5-O-CH_2-CH_2OH$), son disolventes de alto punto de ebullición empleado en inorgánicos de zinc, epóxicos y epoxi-modificados;

vi) alcoholes: son disolventes para fenólicas y cosolventes para epóxicas, e inorgánicos de zinc;

vii) agua: se emplea en aglutinantes emulsionados en agua, como los acril-vinílicos, butadieno-estireno, etc.(19).

2.1.3 Aditivos: son aquellos productos cuyo objetivo es el proporcionar mejor apariencia, estabilidad y durabilidad a los recubrimientos, y su proporción en la fórmula es baja, pero su aportación importante para los efectos antes mencionados, así como para la aplicación del mismo.

Entre los principales figuran:

2.1.3a Agentes que afectan la viscosidad, de acuerdo con el aglutinante principal del recubrimiento se tiene una viscosidad típica.

Pero se debe recordar que al aplicarse sobre una superficie, normalmente vertical se observará el fenómeno de escurrimiento, esto es la película ya aplicada antes de secar o reaccionar se desplaza de su lugar original hacia el inmediato inferior. Provocando disparidad en el espesor de la película seca y heterogeneidad en las propiedades de la misma. Este efecto se controla con los llamados agentes tixotrópicos, que darán la característica de evitar este proceso, y lo hacen modificando el comportamiento del fluido, pues al aplicar un esfuerzo cortante constante el recubrimiento fluye sobre la superficie pero al suspenderlo mantiene su posición, evitando este desagradable efecto de escurrido. Los agentes más empleados son bentonitas modificadas, silicas pirogénicas, etc.

2.1.3b Agentes que afectan la tensión interfacial y superficial: entre estos se colocan los humectantes, dispersantes, niveladores de flujo, antiespumantes. El mecanismo general de acción es disminuir la tensión interfacial y/o superficial, entre los componentes líquidos y los componentes sólidos del recubrimiento, mejorando y optimizando el proceso de fabricación y aplicación. En general son moléculas de carácter anfotérico conocidas como surfactantes.

El número de estos productos es tan amplio, como las resinas que se

empleen y las diferentes formulaciones específicas en que se use. Otros pueden ser los promotores de adhesión, que son moléculas con afinidad por el sustrato, pero compatible con el aglutinante y pigmentos.

2.1.3c Agentes que afectan el brillo: la idea es la de reducir la reflexión de la luz misma, que se evita con la adición de silicas sintéticas de alta absorción de aceite cuya función es la de difractar el haz luminoso, de tal forma que no haya reflexión. Otras cargas también pueden cumplir esta función, pero con menor eficiencia.

2.1.3d Agentes que afectan la velocidad de la reacción química, en este rubro están incluidos los secantes, que son los responsables de acelerar la captura de oxígeno del aire para promover la polimerización en alquídicas y alquídica-modificadas, conocidos como jabones metálicos. Otro ejemplo puede ser el empleo de sustancias altamente higroscópicas, en los silicatos inorgánicos autocurantes base disolvente. Hay otros aditivos responsables de inhibir estas reacciones, para dar estabilidad de envase, en las alquídicas es generalizado el uso de metilcetoxima que es de fácil evaporación, una vez aplicado el recubrimiento, pero en lata sirve como antioxidante evitando la formación de una capa externa (20).

2.2 Clasificación de los recubrimientos.

Los recubrimientos se pueden clasificar:

2.2.1 *Por tipo de disolvente*: base disolvente es aquel que emplea compuestos orgánicos para solvatar el aglutinante, y base acuosa es el que usa agua para el mismo fin. En este caso están las emulsiones como las vinil-acríticas, polivinílicas, etc.

2.2.2 *Por tipo de aglutinante*: esta clasificación coincide con la expresada en el inciso 2.1.2a.

2.2.3 *Por tipo de secado* : a) secado al aire, evaporación de disolvente;
b) reacción química que puede ser entre dos componentes, por oxidación con el aire o reacción con la humedad de la atmósfera.

En la tabla 2.1 Se hace un resumen de todas estas características.

PROCESO DE SECADO.	PESO MOLECULAR DEL AGLUTINANTE.	PORCENTAJE DE SÓLIDOS.	TIPO DE AGLUTINANTE.	VELOCIDAD DE SECADO.	MÍNIMA TEMPERATURA DE SECADO.	MANEJO Y ALMACENAMIENTO	EJEMPLOS.
Evaporación	alto	i) bajo solución de 10 a 35%, ii) alto a medio de 40 a 70 % (emulsión)	lineal	rápido	no hay límite práctico en las soluciones, en emulsiones normalmente por arriba de 5°C	seguros	lacas de nitrocelulosa, vinílicas, etc.
reacción química entre el recubrimiento y el aire	bajo	medio a alto, 35 a 100 %	entrecruzado	lento a moderado	muy lento en atmósferas muy frías	el envase debe ser aislado	alquídicos, alquidales, modificados, poliuretanos de un componente.
reacción química entre los componentes del recubrimiento	bajo	medio a alto, 35 a 100 %	entrecruzado	relativamente rápido	varía de 5° a 10° C	envasado en dos componentes o más con tiempo limitado de vida	epóxicos, poliuretanos, poliésteres.

Tabla 2.1 Clasificación de los recubrimientos (11).

2.2.4. De acuerdo al uso final: puede ser industrial o doméstico.

2.2.5 Otra forma de clasificarlos es por función específica:

1) Selladores: de bajo contenido de sólidos, el objetivo es rellenar las porosidades del sustrato y homogeneizar la superficie, de tal forma que faciliten la aplicación de la siguiente capa.

2) Primarios: aplicados para impartir resistencia a la corrosión y por tener buena adhesión sobre el sustrato.

3) Enlace: empleado para unir dos recubrimientos que entre sí no tienen adhesión, actúan además como barrera para impedir la difusión de agua y otras sustancias.

4) Acabados: cumplen funciones decorativas y son barreras, que impiden el paso de agua u otras sustancias agresivas al sustrato (5).

2.3 Características de los recubrimientos.

En la figura 2.b se expone un esquema simplificado de una pila de corrosión, esencialmente el recubrimiento anticorrosivo controla la misma evitando la formación del electrolito, que se constituiría en el medio en que se transporten los iones.

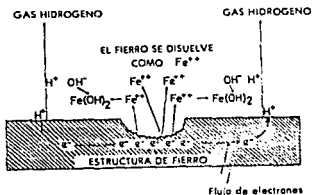


Figura 2.b Celda de corrosión (21).

Resumiendo el recubrimiento debe cubrir los siguientes requisitos:

2.3.1 Resistencia al medio de trabajo, esto significa que no debe ser atacado químicamente.

2.3.2 No conductor de la electricidad, para impedir el flujo de electrones a través de la película.

2.3.3 Baja permeabilidad: a iones como cloruros, sulfuros, sodio, potasio, etc.;

2.3.4 Baja permeabilidad al agua, que se puede presentar en forma de:

2.3.4a absorción de agua: que es el agua que se acumula y permanece en el espacio intermolecular de la película;

2.3.4b transferencia de vapor de agua que puede atravesar el recubrimiento;

2.3.4c ósmosis: paso del agua a través de la película, para establecer el equilibrio en concentración de iones fuera y dentro de la misma;

2.3.4d electroósmosis: transferencia del agua de un lado a otro del recubrimiento, producida por un potencial eléctrico en la dirección de un polo, con un signo igual al del recubrimiento.

2.3.5 No permitir el paso de oxígeno: en el caso de resinas que curan por reacción con oxígeno, facilitan que se formen óxidos de hierro por debajo de la película que posteriormente la fracturarán.

2.3.6 Tener buena adhesión al sustrato: con una unión adecuada al material a proteger, se proporciona una película protectora permanente. De tal forma que cualquier elemento que reduzca la adhesión del recubrimiento, en consecuencia redundará en fallas del mismo.

Existen tres mecanismos principales, mediante los cuales un recubrimiento se une a la superficie:

2.3.6a Unión química: es en realidad una reacción química entre el recubrimiento y el sustrato metálico, y por esto la más eficiente. Un ejemplo típico es la adhesión desarrollada entre el inorgánico de zinc y el acero, en este caso se produce la unión entre el oxígeno de la matriz de silicato del inorgánico con un átomo de hierro de la superficie metálica, para formar un silicato complejo de hierro y zinc en la interfase entre el metal y el recubrimiento (figura 2.c).

Otro ejemplo es la reacción que ocurre en una superficie galvanizada, que es sometida a un proceso de fosfatizado, aquí el ácido fosfórico reacciona con el metal, y produce una película adherente de fosfato de hierro y eventualmente de zinc.

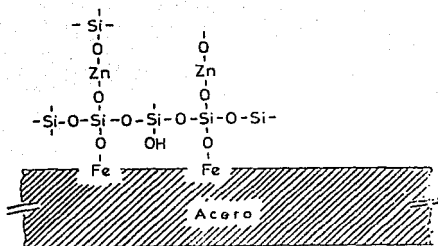


Figura 2.c Adhesión química del inorgánico de zinc (5).

2.3.6b Unión polar: es una atracción ejercida por los grupos polares que se encuentran en la molécula del aglutinante, lo que hace que ésta funcione como un pequeño imán y accione adhiriéndose a los grupos polares que se encuentren en el sustrato. El grado de atracción entre el polímero y el elemento de la superficie metálica es lo que determina el tipo de unión polar. Un ejemplo es este proceso es el de las resinas vinílicas, originalmente acetatos o cloruros de polivinilo con pobre adhesión. Sin embargo al modificarlas con ácidos, como el maléico establecen enlaces carboxílicos, que favorecen la adhesión al sustrato metálico, de acuerdo con la figura 2.d.

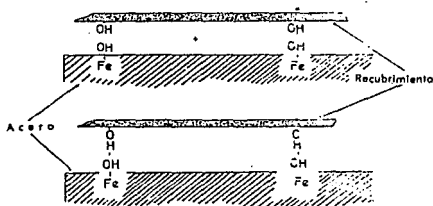


Figura 2.d Unión polar (vinílicas hidroxiladas) (5).

En el caso de la excelente adhesión de los epóxicos a los sustratos metálicos, se explica por la existencia de grupos de alta polaridad como son el mismo epóxido, aminas, poliamidas, etc. Figura 2.e. La restricción para que se efectúen estas uniones polares, es que la distancia entre el recubrimiento y la superficie metálica debe ser menor a 8 Å, por lo que se hace importante la limpieza previa del sustrato (5).

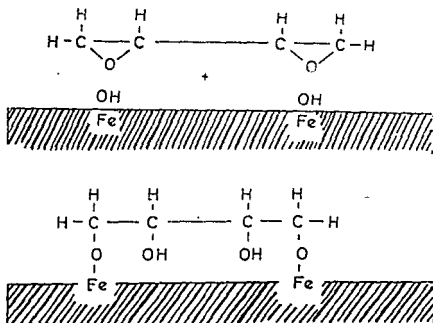


Figura 2.e Adhesión de un recubrimiento epóxico (5).

2.3.6c. Unión mecánica: está asociada con la rugosidad de la superficie o el patrón de anclaje, que proporciona la preparación o limpieza de la superficie, la cual entre más rugosa sea, mejor es la unión mecánica. Ya que el propósito primordial de la rugosidad es la de incrementar el área de contacto real. Los recubrimientos que se encuentran en el mercado obtienen una adhesión adecuada, con un patrón de 1 a 2 mils (25 a 50 micras) de profundidad.

En la figura 2.f, se muestra el proceso de la adhesión mecánica, (A) sección transversal de una superficie, (B) pintura húmeda sobre la superficie, (C) película con leve contracción después del proceso de secado (11).



Figura 2.f Adhesión mecánica (11).

2.4 Uso de los recubrimientos.

Es importante hacer notar que los recubrimientos se emplean en sistema, debido a que uno solo de ellos no cubre todos los requisitos exigidos para proporcionar protección, identificación y decoración al sustrato. Esto significa que se realiza la selección del sistema de acuerdo a la atmósfera de trabajo y el factor económico, y se debe tener una relación costo/durabilidad del sistema óptimo. La figura 2.g muestra ejemplos de las aglutinantes más usuales para diferentes condiciones de trabajo.

Un factor de vital importancia es la preparación de superficie, pues es evidente su función de ampliar el área superficial de contacto entre el sustrato y el primario. Hay diferentes patrones que norman la limpieza a realizar, que puede ir desde la realizada manualmente con cepillo, rasqueta o con cardas mecánicas, que remueve el óxido superficial, hasta la limpieza a metal blanco (4), (ANEXO A).

El método de aplicación empleado influye también en la durabilidad del sistema, los más usuales son con pistola de aire y pistola sin aire, de menor empleo pero necesarios son las aplicaciones a brocha y rodillo (muy utilizadas en recubrimientos domésticos) (ANEXO B). Aquí es importante conocer la forma de aplicación de un recubrimiento, para así conocer el rendimiento práctico que se tendrá, aunque también influye la forma del equipo, estructura o superficie a recubrir. La fórmula para el cálculo de rendimiento teórico es la siguiente:

$$\text{rendimiento teórico} = \frac{\% \text{ de sólidos en volumen} \times 0.001}{125.4 \times 10^{-3} \times 100 \times \text{espesor de la película seca en milés}} \quad \frac{\text{m}^2}{1}$$

El rendimiento práctico se calcula:

$$\text{rendimiento práctico} = \frac{\text{rendimiento teórico} \times \% \text{ merma por aplicación}}{100} \quad \frac{\text{m}^2}{1}$$

1 mils es una milésima de pulgada y equivale a 25.4 micras, mientras un micra (o micrómetro) es igual a 1×10^{-4} m.

Los sólidos en volumen empleados en este cálculo son los obtenidos después de dilución (preparado para aplicación), los cuales se calculan según la tabla 2.2 (22).

$$\% \text{ sólidos en volumen} = \frac{\text{sol. en vol. de pig.} + \text{sol. en vol. de aglutinante}}{\text{sólidos totales}}$$

sol. = sólidos
vol. = volumen
pig. = pigmento

	disolvente adicionado											
	2%	5%	7%	10%	12%	15%	17%	20%	25%	30%	35%	
100%	98	95	93	91	89	87	85	83	80	77	74	
95	93	90	89	86	85	83	81	79	76	73	70	
90	88	86	84	82	80	78	77	75	72	69	67	
85	83	81	79	77	76	74	73	71	68	65	63	
80	78	76	75	73	71	70	68	67	64	62	59	
75	74	71	70	68	67	65	64	63	60	58	56	
70	69	67	65	64	63	61	60	59	56	54	52	
65	64	62	61	59	58	57	56	54	52	50	48	
60	59	57	56	55	54	52	51	50	48	46	44	
55	54	52	51	50	49	48	47	46	44	42	41	
50	49	48	47	46	45	44	43	42	40	39	37	
45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	33	
40	39	38	37	36	36	35	34	33	32	31	30	
35	34	33	32	31	31	30	30	29	28	27	26	
30	29	29	28	27	27	26	26	25	24	23	22	
25	24	24	23	23	22	22	21	21	20	19	19	

Tabla 2.2 Contenido de sólidos en volumen después de la dilución (22).

Contenido de sólidos del material antes de adicionar el disolvente

	espesor seco requerido (mils)																
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
100%	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	
95	21	32	42	53	63	74	84	95	105	116	126	137	147	158	168	179	
90	22	33	44	56	67	78	89	100	111	122	133	144	156	167	178	189	
85	24	35	47	59	71	82	94	106	118	129	141	153	165	177	188	200	
80	25	38	50	63	75	88	100	113	125	137	150	163	175	188	200	213	
75	27	40	53	67	80	93	107	120	133	146	160	173	187	200	213	227	
70	29	43	57	71	86	100	114	129	143	157	171	186	200	214	229	243	
65	31	46	62	77	92	108	123	139	154	169	185						
60	33	50	67	83	100	117	133	150	167	183							
55	36	55	73	91	109	127	146	164	182								
50	40	60	80	100	120	140	160	180									
45	44	67	89	111	133	156	178										
40	50	75	100	125	150	175											
35	57	86	114	143	171												
30	67	100	133	167													
25	80	120	160														

Tabla 2.3 Espesor húmedo corregido por los sólidos en volumen después de la dilución (22).

2.5 Fabricación de los recubrimientos

La figura 2.h muestra un diagrama simplificado del proceso de manufactura de un recubrimiento.

Se hace mención de los pasos principales:

1. Mezclado: es la incorporación de los componentes.
2. Dispersión: se puede efectuar a alta velocidad o en molino de perlas.
3. Control de proceso: comparación con los lotes anteriores para mantener el producto dentro de ciertas especificaciones, que son determinadas por el uso final que tiene (23).
4. Empaque: etiquetado para identificación del producto y envasado de acuerdo a las necesidades de aplicación, aquí se deben incluir datos de toxicidad y manejo adecuado del producto (24).
5. El transporte y almacenaje está regido por las condiciones de manejo de los disolventes y resinas que componen la pintura, para esto es importante conocer valores de punto de inflamación, velocidad de evaporación, calor latente de evaporación, toxicidad, cuidados en caso de derrame, ingestión, salpicaduras, etc. (25).

PROCESO DE MANUFACTURA DE LA PINTURA

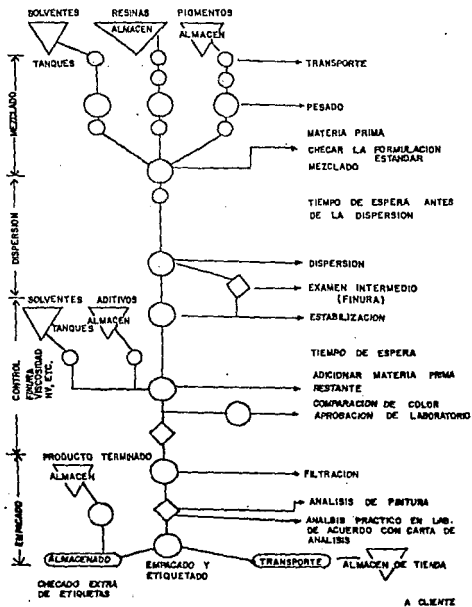


Figura 2 h. Proceso de fabricación de un recubrimiento.

CAPITULO 3

PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSION

"Los descubrimientos científicos y el conocimiento han sido realizados únicamente por aquellos que se han consagrado a ellos sin perseguir ninguna finalidad práctica."

Max Planck

De acuerdo a la clasificación de recubrimientos, según su función se observa que los responsables de la protección anticorrosiva son los primarios. Sin embargo serán las condiciones de aplicación y el sistema completo, los que determinen la durabilidad y factibilidad económica de realización del proyecto.

Los primarios se pueden clasificar, de acuerdo a su participación en el proceso de evitar la formación de la pila de corrosión:

a) Primarios de barrera, son aquellos que evitan el paso de agua y otros iones como cloruros, sulfuros, sodio (1+), etc. Que se constituirían en el electrolito necesario, para que la corrosión se lleve a cabo.

b) Primarios de sacrificio anódico, incluyen en su formulación un polvo metálico (usualmente zinc), el cual cambia la dirección del flujo de electrones de la pila de corrosión. Actuando como ánodo, disolviéndose y protegiendo, de esta manera al sustrato que será el cátodo.

c) Primarios que emplean pigmentos anticorrosivos, en este caso el objetivo, es impedir el paso de electrones a través de la superficie metálica y con ello disminuir la velocidad de la corrosión (21).

3.1 Primarios de barrera.

Esta función la cumplen basados principalmente en las propiedades del aglutinante (tablas 3.1 y 3.2). Pues mientras menos sea la permeabilidad del mismo a iones activos como cloruros, sulfuros, sodio (1+); agua; oxígeno o hidrógeno gaseosos, mayor será la eficiencia que se tiene en el control de la corrosión.

Referencia	cloruros $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	sulfatos $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Igetoft ^{20,27}	1-2	10
West ^{20,28}	7 (película delgada) 50 (250 μm de película)	15 (película delgada) 50 (250 μm de película)
Morcillo, et al ²⁰	10-50	50-100
Mayne ²⁰	-----	94

Tabla 3.1 Niveles permisibles de contaminantes (31).

Película	Permeabilidad al oxígeno 23°C, 85 % HR cm ³ / m ² / 100µm / día	Permeabilidad al vapor de agua, 38°C, 95% HR g / m ² / 25µm / día
<u>Resinas</u>		
epoxi/poliamida	130 ± 33	62 ± 8
hule clorado plastificado	183 ± 7	38 ± 2
látex acrílico- estirenado	1454 ± 54	920
látex copolimero cloruro de vinilo- cloruro de vinileno	22 ± 9	11 ± 4
poliuretano		42 ± 2
poliéster		38 ± 2
<u>Recubrimientos</u>		
alquidálico pigmentado con bióxido de titanio	593 ± 49	258 ± 6
epóxico/poliamídico con aluminio	110 ± 37	42 ± 6
alquitrán/epóxico	213 ± 28	30 ± 1
hule clorado	30 ± 7	20 ± 3
primario acrílico diluable en agua	500	720 ± 37
látex copolimero VC-VDC	12 ± 5	27 ± 5

Tabla 3.2 Propiedades de permeabilidad de resinas y recubrimientos (31).

Nota: el agua necesaria para una velocidad de corrosión de 0.02-0.95 mg Fe/cm²/día es 0.003 -0.06 mg/cm²/día, mientras el oxígeno necesario es de 0.011-0.2098 cm³ / cm²/día (31).

El mecanismo más aceptado para explicar la protección del acero, mediante un primario de barrera. Involucra la existencia de una alta resistencia electrolytica, la cual esencialmente impide el acceso del material iónico dentro de la película y entre las áreas anódicas y catódicas. Entonces la idea es minimizar la conductividad de la película, que es la clave para controlar el proceso de corrosión (figura 3.a). Enseguida se describen los factores que la determinan.

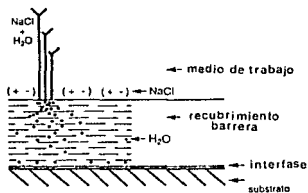


Figura 3.a Mecanismo de protección del acero por medio de un primario de barrera (32).

3.1.1 *Influencia de la densidad de entrecruzamiento y la polaridad en la conductividad.* En estudios recientes se ha encontrado, que los cambios en la conductividad de películas sumergidas en soluciones iónicas, varían en proporción directa de la conductividad de la solución si absorbe agua y iones al mismo tiempo. Si sólo absorbe agua, la relación será inversa. Investigaciones posteriores concluyeron, que a consecuencia del entrecruzamiento bajo, tal permeabilidad iónica reduce la resistencia electrolytica.

Otro factor importante es la polaridad, ya que bajo inmersión los recubrimientos adquieren carga negativa. Misma que atrae cationes hacia la película. Los polímeros con grupos polares causan una reducción de la resistividad electrolytica.

3.1.2 *Influencia del pigmento.* Se ha reportado que la permeabilidad de los recubrimientos varía según el pigmento empleado. De acuerdo con la tabla 3.3 que muestra la difusión de NaCl, a través de películas de algunas resinas cargadas con diferentes pigmentos. Por otra parte, los pigmentos más eficientes como barreras son los de área superficial gran-

de y forma planar, como pueden ser aluminio, fibra de vidrio, óxido de hierro micáceo, algunas cargas como mica, wollastonita, y talco cumplen esta función, pero en menor medida que los primeros(32).

Pigmento	Resina			
	copolímero butiral- vinílico	fenólica	alquidámica	aceite de linaza cocido
óxido de fierro	15 000	1 200	1 300	41 000
silice	820	140	8 000	2 800
aluminio	38	250	19	17 000
óxido de plomo rojo	4	220	64	280
sin pigmento	2	4	40	2 000

Tabla 3.3 Velocidad de difusión de NaCl a través de un película de pintura ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{año}$) (32).

3.1.2a Constantes de formulación: es importante conocer las variables PVC (*pigment volume concentration*) concentración volumétrica de pigmento y CPVC (*critical pigment volume concentration*) concentración crítica volumétrica de pigmento, mismas que definen las propiedades finales del recubrimiento.

$$\text{PVC} = \frac{\text{volumen de los pigmentos}}{\text{volumen del aglutinante} + \text{volumen de los pigmentos}}$$

$$\text{CPVC} = \frac{(\text{volumen de los pigmentos})(100)}{\text{volumen de los pigmentos} + \frac{\text{absorción de aceite promedio}}{0.03}}$$

El PVC expresa el volumen de pigmento, como un porcentaje del volumen seco total. Mientras el CPVC señala el punto de equilibrio volumétrico entre el pigmento y el aglutinante. En la figura 3.b se observa

claramente la variación de las propiedades del recubrimiento, con respecto al incremento del PVC. A valores bajos, se considera que el pigmento está totalmente humectado, formando una película que presenta continuidad, con valores altos para el brillo, flexibilidad y resistencia mecánica (tensión y elongación), presentando una barrera prácticamente impermeable. En otras palabras al incrementar el PVC, se nota una pérdida en todas las propiedades antes mencionadas hasta llegar al CPVC, punto donde el brillo disminuye rápidamente, así como el ampollamiento. Mientras que la permeabilidad, la oxidación y la viscosidad se incrementan en la misma forma. De tal manera, que a valores altos de PVC el aglutinante es incapaz de encapsular y humectar al pigmento. Refejiéndose en pobreza de propiedades mecánicas y de cohesión, en el recubrimiento (33).

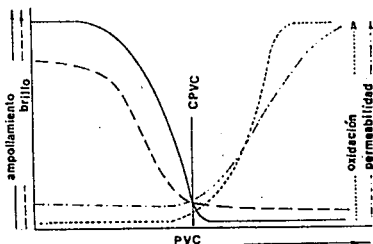


Figura 3b Propiedades de un recubrimiento en función del PVC (34).

De estas observaciones se obtiene, la recomendación de formular los primarios a valores cercanos al CPVC, pero siempre por debajo del mismo. Ya que en este punto se espera una permeabilidad y oxidación relativamente bajas, comparables a las de bajo PVC. Mismas que solo aumentarán rápidamente a partir del CPVC, evaluaciones experimentales confirman estos datos (35).

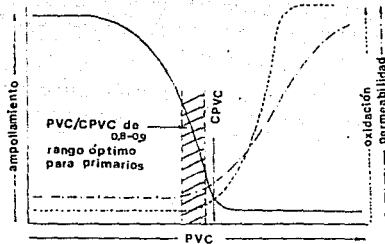


Figura 3.c Propiedades de un primario en función del PVC (33).

Otra variable importante es la relación PVC/CPVC conocida como A, que indica en forma general los lineamientos de formulación para diferentes tipos de recubrimientos. Como se puede observar en la figura 3.d (36).

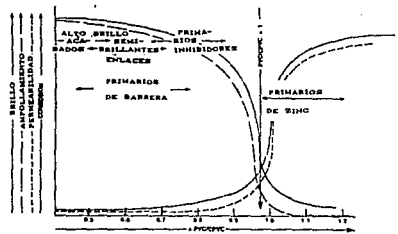


Figura 3.d Valores típicos de A para varios tipos de recubrimientos (36)

3.1.2b La pureza del pigmento es un parámetro crítico que está en función del proceso de manufactura, según la figura 3e, donde se observa la influencia de los iones presentes en el pigmento. Además algunas resinas y disolventes clorados, bajo ciertas condiciones presentarán producción de ácido clorhídrico que disminuye fuertemente la resistencia electrofítica de la película (32).

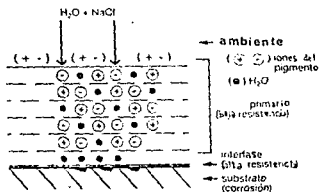


Figura 3a Efectos del material iónico procedente del pigmento (32).

3.1.3 Influencia de las sales de la interfase: Los cloruros y sulfatos presentes en la interfase de la superficie a recubrir son altamente dañinos. Estos materiales forman fácilmente electrolitos de alta conductividad con el agua, que se difunde a través del recubrimiento y disuelve las sustancias iónicas de la interfase (figura 3.f). Tales condiciones pueden dar como resultado el amollamiento osmótico (figura 3.g) (32).

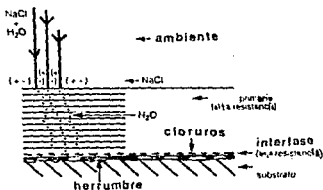


Figura 3.f Efecto de los cloruros para reducir la protección protectora del recubrimiento (32)

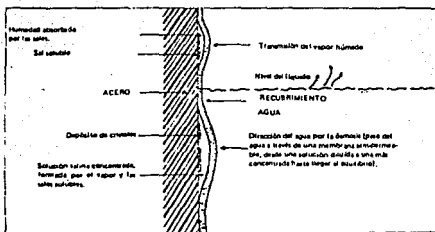


Figura 3.g Ampollamiento osmótico (5).

3.1.4 *Influencia del espesor de la película.* En el sistema ya aplicado, los espesores varían desde 150 a 1000 micras ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$). Sin embargo, la permeabilidad al agua y oxígeno de la película estará en función de la atmósfera de trabajo (33).

3.2 Primarios con pigmento de sacrificio anódico

Según la figura 2.b donde se muestra, que la corrosión de una superficie metálica involucra la transferencia de electrones de las áreas anódicas hacia las áreas catódicas. Actuando como conductor, el metal mismo e implica la disolución del ánodo (generalmente fierro), en el electrolito como ión ferroso. Entonces si el potencial de electrodo del área anódica, se puede hacer negativo (por ejemplo: reduciendo la tendencia a ceder electrones), el flujo de electrones hacia el cátodo se dificulta y no se generarán iones positivos de fierro. En otras palabras se obliga a los electrones a viajar a la superficie metálica, donde sólo se efectúa la reacción catódica. Si tenemos un recubrimiento a base de zinc, éste será el que se disuelva a Zn^{2+} actuando como ánodo de sacrificio, por ser anódico con respecto al fierro (figura 3.h).

3.2.1 *Primarios orgánicos de zinc.* En estos sistemas es importante la limpieza exhaustiva del sustrato, para asegurar una conductividad eléctrica eficiente entre el metal y el recubrimiento. Por otro lado, el aglutinante empleado deberá tener buenas cualidades de adhesión y cohesión, debido a que el polvo de zinc empleado comúnmente es de forma

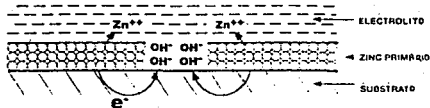


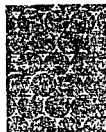
Figura 3.h Mecanismo de protección del acero mediante un primario de zinc (37).

esferoidal y se debe garantizar un contacto entre las partículas mismas, que será favorecido si existe porosidad interscical en la película formada.

La figura 3.i muestra la importancia de la relación PVC/CPVC (conocido como A). En el caso de los orgánicos de zinc, el metal está totalmente encapsulado por la resina y es importante conservar una A lo más cercano posible a uno. Otro factor importante es la aplicación del recubrimiento, debido a que el zinc es de mayor densidad que el resto de los pigmentos y tiene tendencia al asentamiento. Por lo que se recomienda tener una agitación continua en el recipiente de aplicación y así prevenir cambios en A, que pueden afectar las propiedades finales de la película formada.

3.2.2 *Primarios inorgánicos de zinc.* Este tipo de recubrimientos demanda una limpieza del metal, que asegure una buena conexión eléctrica entre el sustrato y el zinc de la película. Además deberá presentar un área superficial adecuada, para que el aglutinante tenga una buena adhesión (revisar el mecanismo propuesto en el inciso 2.3.6a).

Al formular estos recubrimientos la idea primórdial, no es la de encapsular las partículas de pigmento en la matriz de aglutinante. Sino lo que se hace es aprovechar la unión química entre el zinc y la resina, como lo sugiere la figura 3.j y obtener recubrimientos con A mayor de uno. Así se asegura una película porosa, que facilite el acceso del electrolito y la formación del catión Zn^{2+} , que se combina con los aniones del medio para obtener carbonatos, hidróxidos, etc., cuya tendencia será la de rellenar las porosidades existentes. De tal forma que en un momento dado, la película actuará como recubrimiento de barrera y de



PVC < CPVC (A<1)	PVC = CPVC (A=1)	PVC > CPVC (A>1)
<p>El pigmento esta totalmente encapsulado, hay un exceso de resina que separa las partículas de pigmento entre si y del sustrato. La película es fuerte con adhesión e impermeable, una alta resistencia eléctrica previene la transferencia de electrones, no hay protección catódica.</p>	<p>El pigmento esta encapsulado ajustadamente. Suficiente resina para cubrir los espacios intersiciales del pigmento y proveer de adhesión al sustrato. La película tiene adhesión y cohesión pero será conductora de electricidad ocurre la protección catódica y el consumo del ánodo controlado.</p>	<p>La resina es insuficiente para llenar los espacios intersiciales del pigmento. La película llega a ser porosa con pobres propiedades físicas con reducida cohesión y adhesión, es posible una falla lateral con cohesión (cuartaduras de zinc) en películas de acabado, el electrolito puede penetrar la película, la conductividad eléctrica es posible entre las partículas de pigmento y con el electrolito en las porosidades, hay protección catódica con un rápido consumo del ánodo.</p>

Figura 3J Efecto de A (relación PVC/CPVC) en las propiedades eléctricas de primarios orgánicos de zinc (37).

sacrificio anódico. No es común la adición de otros pigmentos o cargas, en el caso de agregarse es para alargar la vida del recubrimiento.

La relación A en estos primarios puede manejarse en rangos más amplios, facilitando la formulación para diferentes ambientes y aglutinantes (generalmente silicatos orgánicos o inorgánicos) (37)

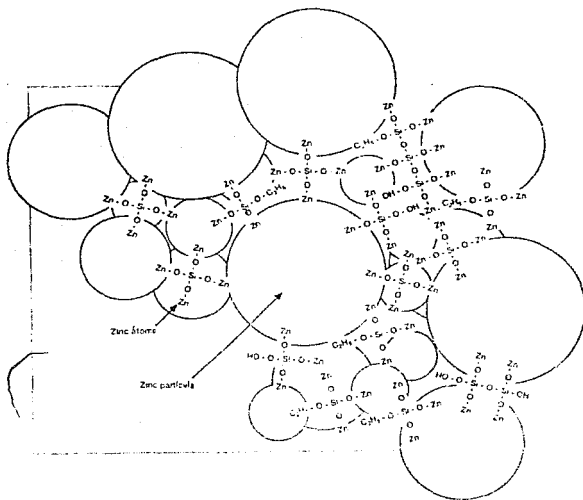


Figura 3.J Representación esquemática de la estructura postulada de un primario inorgánico de zinc, en el cual el silicato del aglutinante está enlazado con valencia primaria a los átomos de zinc en las partículas del polvo de zinc (37).

3.3 Primarios con pigmentos que retardan la velocidad de corrosión.

En primera instancia es necesario definir el término de inhibidor, como toda aquella sustancia química que puede estar presente en el medio o adicionado a propósito. Con la idea de reducir la velocidad de disolución del ánodo de la celda de corrosión. Si la velocidad de corrosión se reduce, al menos a la mitad del valor original en presencia de tal compuesto se habla de un inhibidor. En contraste un pasivador, será aquel que funcione mediante el desarrollo de una capa protectora sobre la superficie metálica e incluye el sustrato como un componente de la misma. El ejemplo típico de este tipo de película, es el óxido de aluminio que se forma sobre el aluminio puro, por contacto con el oxígeno del aire. Así pues para hacer una distinción real entre pasivador e inhibidor, se requieren conocimientos acerca del mecanismo mediante el cual se reduce la velocidad de corrosión. En este trabajo se usarán ambos términos indistintamente (38).

Se puede definir el inhibidor, como un material que reducirá la agresividad del ambiente por reacción en la solución metal-a-metal o en la interfase metal-a-recubrimiento. La existencia de las cargas que cubren la interfase metal-a-medio corrosivo, es conocida como la doble capa eléctrica. La primera capa de cargas sobre la superficie metálica es causada por el exceso o deficiencia de electrones, la siguiente capa es formada por iones espacialmente absorbidos sobre la interfase de la solución. Entre ambas capas se forma el plano interno de la doble capa de Helmholtz, estos iones pueden perder su capa o cubierta de agua y así desplazar el agua absorbida sobre la superficie metálica. De esta forma son absorbidos directamente sobre la estructura metálica estas cargas son balanceadas, en parte por iones de carga contraria en la fase acuosa o sea en el plano externo de la doble capa (20) que son conocidos como gegeniones o anti-iones. La concentración de los gegeniones decrecerá, hasta que el medio corrosivo o el electrolito se compensen en cargas y saturan la superficie metálica (39).

Los iones que constituyen la doble capa son debidos, tanto al campo eléctrico de la superficie y a su movilidad cinética. Además de ser el resultado de las interacciones químicas, entre los iones y la interfase. Tales como los enlaces de hidrógeno, covalente o interacciones de grupos funcionales.

La introducción de algún material dentro de la doble capa, cambiará

su composición y estructura. Por lo tanto, la medida de la capacitancia de la doble capa antes y después de la adición de algún inhibidor, puede servir como un monitoreo de la absorción del mismo (40).

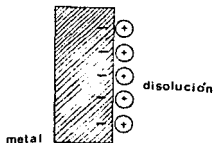
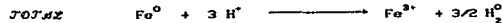
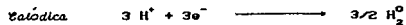
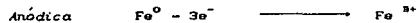
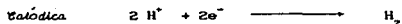


Figura 3.k Esquema de la doble capa de Helmholtz (40).

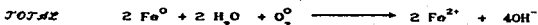
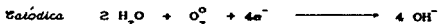
La formación de una doble capa, da como resultado una diferencia de potencial entre el metal atacado y el ambiente, conocido como potencial de electrodo. La serie electroquímica o de fuerza electromotriz (Tabla 1.1) cuantifica estos potenciales, aún cuando es importante hacer notar que tiene como limitante el hecho de referirse a metales puros en solución con sus iones (39).

3.3.1 Reacciones típicas que ocurren en la celda de corrosión :

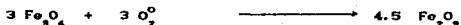
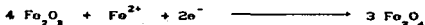
MEDIO ACIDO:



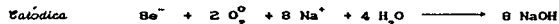
MEDIO BASICO:



COMPLEMENTARIAS:



MEDIO CON CLORUROS:



(4,21)

De acuerdo con estas reacciones, la corrosión se puede controlar mediante:

- a) Inhibidores anódicos.
- b) Inhibidores catódicos.
- c) Inhibidores que aumentan la resistencia electrolítica.

3.3.2 Inhibidores anódicos: son aquellos que forman capas protectoras muy delgadas sobre el ánodo y así se oponen a la reacción de disolución. Algunos son oxidantes como los cromatos de zinc y estroncio, así como los molibdatos. Mientras que otros requieren de oxígeno disuelto en el medio, como los metaboratos, fosfatos y benzoatos.

La capa pasiva que forman estos productos sobre el metal puede ser

un óxido, fosfato, silicato, cromato, etc., de acuerdo con la naturaleza del inhibidor y de las condiciones termodinámicas, que hacen posible su formación, en cada caso del compuesto químico más estable. Estas capas pasivas se perturban, cuando coexisten con algunas sales como cloruros y sulfuros, que al sobrepasar cierto umbral característico de cada sistema, impiden la total pasivación del sustrato metálico.

Es importante hacer notar que este tipo de inhibidores, si son oxidantes pueden favorecer también la reacción catódica, por aportar el oxígeno necesario para tal proceso (38).

3.3.3 *Los inhibidores catódicos o de polarización catódica.* Cumplen la función de ofrecer resistencia al paso de electrones por la formación de sales de metales como Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , etc. El flujo electrónico se frena por participación y afectación de la reacción catódica, sustitución por otra reacción anódica en vez de la disolución o por reducción de las especies que favorecen la corrosión (41).

3.3.4 *Inhibidores que aumentan la resistencia electrolítica.* Estos compuestos son usados frecuentemente, en medios con pH por debajo de cuatro, esto implica condiciones de acidez extremas, que favorecen la formación de picaduras en servicios estacionarios, como pueden ser los tanques de almacenamiento de crudo. El mecanismo básico consiste en la adsorción del inhibidor sobre el sustrato metálico, por lo tanto se aíslan las áreas anódicas de las catódicas, aumentando la resistencia electrolítica en la celda de corrosión.

Todos estos compuestos tienen en común su naturaleza polar, y que contienen un grupo activo capaz de enlazarse fuertemente al metal. En general, se trata de sustancias orgánicas u organometálicas, ejemplos típicos de los grupos funcionales que contienen son : acetilénico; aminas primarias, secundarias y terciarias; éteres; tioéteres; aldehído; carboxilo; nitrógeno o azufre en un heterociclo; hidroxilo; tiol; sulfóxido; fosfonio así como compuestos de arsénico o selenio.

Los factores importantes a considerar son: la polaridad, el tamaño de la molécula, geometría de la misma, sus sitios de adsorción preferencial, configuración que adopta en la superficie metálica y sus efectos sobre la doble capa de Helmholtz (20).

3.3.5 Tipos de inhibidores. Pueden ser clasificados de acuerdo su composición química en:

- i) Oxidantes,
- ii) inorgánicos no oxidantes,
- iii) cationes metálicos, y
- iv) compuestos orgánicos.

3.3.5a Agentes oxidantes. Son aquellos que funcionan por la formación de una capa delgada de óxido sobre el sustrato metálico, misma que será formada por la polarización anódica de los metales, si en el medio hay aniones como sulfatos, metaboratos, oxalatos, tartaratos, cromatos, molibdatos, etc.

a) Cromatos: son los más estudiados debido a su empleo desde hace mucho tiempo en recubrimientos, aun cuando en la actualidad se tiene la tendencia a sustituirlos por materiales menos tóxicos, pues se ha reportado como cancerígeno potencial (cáncer en los pulmones) (42).

Son de amplia versatilidad con eficiencia en medios aerados o deareados, así como en condiciones de pH tanto ácidas como básicas o neutras. Sin embargo no hay un consenso con respecto al mecanismo de control de la corrosión, ni hay certeza acerca de la composición de la película que se forma sobre la superficie metálica (38).

Uhlig, sugiere que la pasivación del hierro es el resultado de la adsorción del oxígeno en la superficie, con la consecuente reducción de la velocidad de disolución del ánodo, esta sugerencia no se considera aplicable a metales recubiertos (43).

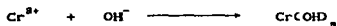
Una segunda hipótesis supone, que el hierro reacciona a un ión ferroso soluble, este ión se combina con el cromato en solución para formar una película sobre la superficie metálica, que es una mezcla de óxido crómico y óxido férrico hidratado (44). Una modificación de este postulado dice que el cromato es absorbido sobre la superficie y reacciona directamente sobre la misma, formando $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ el cual es una mejor barrera que los óxidos hidratados (45,46).

Los estudios realizados permiten concluir, que el anión cromato es eficiente como inhibidor por las siguientes características:

o El óxido de cromo formado de acuerdo a las siguientes reacciones es de baja solubilidad, pero conserva una pequeña parte soluble:



Reacciones de formación de compuestos insolubles de cromo:



El óxido de hierro formado es el Fe_3O_4 con una capa externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ii) Los iones cromato (CrO_4^{2-}) son incorporados en la película de óxido sobre la superficie metálica, y sirven como reserva en caso de existir defectos en los compuestos de cromo formados.

iii) Los compuestos de cromo y hierro formados, reducen la velocidad de disolución del ánodo (38).

iv) el óxido de cromo formado, no cataliza las reacciones catódicas (20).

v) La influencia del efecto estabilizador del pH, en los cromatos alcalinos.

vi) La temperatura de congelación del aglutinante (2,47).

vii) La relación cromato soluble en agua y electrolito presente.

En la tabla 3.1 se muestran las propiedades características de los cromatos más empleados comercialmente (38).

PROPIEDAD	COLOR	SpGr	ABSORCIÓN DE ACEITE p/100g aceite	TAMAÑO PROMEDIO DE PARTÍCULA (μ_m)	SOLUBILIDAD EN AGUA (gCrO ₃ /l)	USOS	FORMULA
PIGMENTO							
silico-cromato básico de plomo	naranja	4.10	10-18	4.8		primarios y acabados	4(PbO.PbSiO ₃) 4(3PbCrO ₄ .PbO)
cromato de estroncio	amarillo	3.70	33	10-15	0.5	recubrimientos de aleaciones de metales ligeros, combinado con injertes de Al	SeCrO ₄
cromato básico de Zinc (tetraoxocromato de zinc)	amarillo	3.87-3.97	46	0.2-2.0	0.02	"wash primers" (primeros de filler)	4Zn(OH) ₂ .ZnCrO ₄
cromato de zinc	amarillo	3.36-3.49	28-31	0.2-5	1.1	primarios para aviación y uso general	4ZnO.K ₂ O. 4CrO ₄ .3H ₂ O

TABLA 3.1 PROPIEDADES DE LOS CROMATOS MAS USUALES (49).

b) Los molibdatos y wolframatos (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}), son más independientes que los cromatos de la fuerza iónica del electrolito. La relación crítica entre CrO_4^{2-} / Cl^- es aproximadamente 5:1 y para CrO_4^{2-} / SO_4^{2-} es 2:1. Mientras los molibdatos y wolframatos en relaciones 1:1 con cloruros y sulfatos no muestran pérdida de eficiencia (2).

Comercialmente se dispone de dos tipos de compuestos de molibdeno (tabla 3.2).

Los wolframatos se emplean sólo en pruebas de laboratorio, debido a que su alto costo imposibilita su comercialización.

El mecanismo propuesto para explicar la reducción de la velocidad de corrosión es el siguiente: al disolverse el hierro en un medio con cloruros y sulfatos, el molibdato en competencia con éstos iones, se adsorbe sobre la superficie y forma un complejo con Fe^{2+} , mismo que no ofrece protección. Sin embargo el Fe^{2+} se oxida por el oxígeno disuelto a Fe^{3+} , así el complejo ferroso-molibdato pasa a férrico-molibdato, el cual es insoluble en soluciones neutras o básicas (49).

Propiedades físicas	molibdato básico de zinc	molibdato básico de zinc y calcio
Color	blanco	blanco
Gravedad específica	5.06	3.00
Absorción de aceite (g/100g de aceite)	14	18
Tamaño promedio de partícula (μm)	1.35	2.5
Resistencia específica (ohms)	500	5000
Uso	primarios de aglutinantes oleoresinosos, base disolvente	primarios de látex y de otras resinas adelgasables en agua
Fórmula general	$(\text{ZnO})_y (\text{MoO}_4)_x$	$(\text{ZnO})_y (\text{CaO})_z (\text{MoO}_4)_x$
	$y < x$	

Tabla 3.2 Molibdatos de zinc (47,48).

c) Metaborato de bario. La forma comercial de este pigmento está modificada con sílice, que cumple la función de soporte (Busan 11-MI de Buckman Laboratories, Inc.). Contiene un mínimo de 90 % de pigmento activo calculado como $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Teniendo como propiedades típicas:

Apariencia	polvo blanco
Densidad (g/cm^3)	3.25 - 3.35
Índice de refracción	1.55 - 1.60
Absorción de aceite (g/100 g de aceite)	30
pH de una solución saturada	9.8 - 10.3
Solubilidad (% en agua)	0.3 - 0.4

La eficiencia de este pigmento como inhibidor es atribuida a la alcalinidad de sus soluciones, de tal forma que neutraliza la acidez del

medio, y en segunda instancia los iones metaborato actúan de forma similar a los iones cromato.

El color claro de este producto hace posible su empleo tanto en primarios y acabados (50).

3.3.5b Inhibidores no oxidantes inorgánicos. Los compuestos representativos de esta clase son el fosfato de zinc, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, acetato de sodio y benzoato de sodio. Estas sustancias imparten protección contra la corrosión en soluciones aerreadas, pero ineficaces en las soluciones deaerreadas. Se forma una película en su mayor parte compuesta por γ Fe_2O_3 , con inclusiones de fosfatos u otros iones. Dependiendo del inhibidor usado, el control de la corrosión está determinado por esta capa protectora. De tal forma que si presenta alguna discontinuidad se mantendrá uniforme, por su constante interacción con el oxígeno seguida de una reacción heterogénea, que alcanza el equilibrio cuando se tiene un espesor del óxido de aproximadamente 20 nm, al cual no hay difusión de los iones de hierro. Se asume que los inhibidores no oxidantes tienen la función de cubrir las heterogeneidades de la película de óxido. Pero no participan directamente en la formación del mismo, además la velocidad de corrosión se reduce considerablemente si el inhibidor actúa como controlador del pH del electrolito sobre el sustrato. Por otra parte, el oxígeno disuelto facilita la conversión de iones ferrosos a iones férricos. Siendo las sales de estos últimos de menor solubilidad, que las sales de los primeros, cuando se depositan sobre las áreas pobres en γ Fe_2O_3 aumentan la resistencia al paso de electrones. El pigmento comercial más empleado es el fosfato de zinc y sus modificaciones (51).

El fosfato de zinc es un anticorrosivo químicamente activo, pero sin actividad electroquímica. Con habilidad para formar complejos con buena adhesión al sustrato, mismos que se producen preferentemente en las áreas anódicas. Entonces se hace necesario combinar este pigmento con otros de control electroquímico, para tener una mayor eficiencia en la reducción de la velocidad de la corrosión. Por otra parte se han iniciado investigaciones acerca de pigmentos alternativos, tales como:

ZMP: fosfo-molibdato básico de zinc hidratado.

ZPA: aluminio-fosfato básico de zinc hidratado.

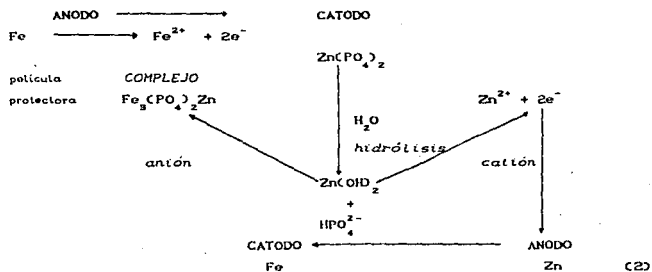
ZPO: fosfato básico de zinc hidratado con tratamiento orgánico.

Cuyas características se muestran en la tabla 3.3.

	ZMF	ZPA	ZPO
Contenido de zinc, (%)	57	39	58
Contenido de aluminio, (%)	-	5	-
Contenido de molibdato, (%)	1.5	-	-
Contenido de fosfato, (%)	39	55	39
Contenido de orgánicos, (%)	-	-	0.3
Pérdida por ignición a 600°C, (%)	12	12	12
Cloruros solubles en agua, (%)	0.05	0.05	0.05
Sulfatos solubles en agua, (%)	0.05	0.05	0.05
molibdeno soluble en agua, (%)	0.1	-	-
pH	7	6.5	7
Gravedad específica	3.7	3.2	3.7
Absorción de aceite, (g/g de aceite)	20	30	16
Tamaño promedio de partícula, (μm)	2.75	2.75	2.75

Tabla 3.3 Análisis químico y datos físicos de los fosfatos de zinc modificados (S1).

Todos estos pigmentos son eficientes en el campo anódico. La protección se da mediante películas de complejos, que tienen buena adhesión al sustrato y que se forman de acuerdo al siguiente diagrama:



El fosfato de zinc $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O]$, tiene las siguientes características:

Color	blanco	
Absorción de aceite (g/100 g)	30	
Gravedad específica	3.15	
Forma de partícula	laminar	
Tamaño promedio de partícula, (μm)	10	
Solubilidad en agua, $\mu g/l$ como PO_4^{2-}	200-400	(20)

Además de los mecanismos propuestos anteriormente, en el caso particular de el fosfato de zinc se han encontrado evidencias experimentales de protección, en el sentido de que la donación de iones fosfato actuarán como un fosfatizado convencional (47), y por otra parte hay formación de jabones metálicos con aceites como el de linasa, a pesar de la baja solubilidad del fosfato de zinc en agua, sugiriéndose la formación de pequeñas cantidades de ácido fosfórico, que ayuda en el control del pH del medio al cual está expuesto el sustrato (52).

3.3.5c Cationes metálicos. Una revisión reciente acerca de los cationes metálicos, como reductores de la velocidad de corrosión agrupa los factores que influyen de la siguiente manera:

- 1) Participación en la reacción catódica,
- 2) sustitución de la reacción anódica de disolución por otra,
- 3) reducción de las especies promotoras de corrosión,
- 4) control del pH del ambiente,
- 5) participación del catión metálico o el metal en su estado reducido, en la reacción de polimerización del aglutinante sobre el sustrato,
- 6) efecto sobre la reacción catódica,
- 7) cambios en la morfología de los productos de corrosión o en el metal corroído,
- 8) cambios en la naturaleza protectora del óxido superficial,
- 9) formación de una barrera insoluble sobre la superficie metálica,
- 10) formación de compuestos intermetálicos, y
- 11) adsorción de los cationes o del metal mismo sobre el sustrato.

Los cationes más investigados son el Ni^{2+} , Co^{2+} y Pb^{2+} , por ser los de mayor importancia para la tecnología de recubrimientos (41).

Los mecanismos probables de funcionamiento son:

i) Por el contenido de ciertos grupos básicos en aglutinantes como los alquídicos, forman jabones metálicos impermeables al paso del agua;

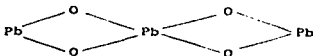
ii) el pH neutro a básico tienden a favorecer la estabilidad de las cargas pasivas formadas;

iii) cierta solubilidad en el vehículo, hace posible la existencia de capas pasivas.

Ejemplos de pigmentos empleados tradicionalmente son:

1) Minio (óxido de plomo rojo), compuesto de fórmula Pb_3O_4 . Disponible en varios grados de pureza (85, 95 y 97 %), el resto es PbO (Litargiro) y trazas de otros óxidos como el férrico y de silicio.

La fórmula estructural es la siguiente:



Propiedades físicas:

Color	naranja
Gravidad específica	8.9
Absorción de aceite (g/100 g de aceite)	74.1
Tamaño promedio de partículas	1 a 3 micras

Entre los mecanismos propuestos para reducir la velocidad de corrosión mediante este pigmento, figuran:

a) La hidrólisis de los jabones metálicos, formados por los grupos ácidos del aglutinante. Si se efectúa en presencia de oxígeno y medio ácido, se obtienen productos que son inhibidores de la corrosión, tales como los azelatos. Investigaciones más recientes evidencian, que el azelato de magnesio es de eficiencia parecida al de plomo, con la ventaja de ser de menor toxicidad (33,20).

b) Estudios contemporáneos indican que la inhibición mediante el azelato de calcio o sodio, involucra la formación de un complejo ferri-co-azelato sobre la superficie del sustrato, el cual reemplaza el aire atrapado durante la formación de la película. Y sugieren que la disminución de la velocidad de corrosión, debida al azelato de plomo se lleve a cabo en forma similar. En conclusión se supone que el ión Pb^{2+} en solución, provee de una reacción catódica alternativa a la reducción de

oxígeno. El plomo metálico es depositado sobre el sustrato metálico, y así se despolariza la reacción de reducción del oxígeno. Manteniendo la densidad de corriente a un nivel suficientemente alto, para formar el óxido férrico cúbico (y Fe_2O_3), hasta tener una película continua (53).

c) Por otra parte, los jabones metálicos refuerzan las propiedades de impermeabilidad de la película. De tal manera que al evitarse el paso de oxígeno, agua, etc., se reduce la velocidad de corrosión.

d) En presencia de los óxidos de plomo, los compuestos ferrosos se oxidan a férricos. Que se depositan sobre el sustrato metálico y son impermeables a los agentes agresivos, por ejemplo: Fe_2O_3 .

El litargirio (PbO), es un polvo amarillo que actúa preferentemente de la forma indicada en el inciso c. Mediante un mecanismo en el que probablemente están involucradas $Pb(OH)_2$ y $Pb(OH)^+$, especies que se han encontrado experimentalmente con capacidad de amortiguación de los iones H^+ formados en las áreas anódicas. Favoreciéndose la formación de compuestos férricos insolubles e impermeables como el mencionado Fe_2O_3 (38).

2) Fosfosilicato tribásico de plomo. Este es un pigmento blanco descrito en la patente US. 3 080 248. Puede ser modificado con ácido crómico, para hacer un pigmento ligeramente anaranjado silico-cromato de plomo, este material está de acuerdo con la norma ASTM D 2744-80.

Propiedades típicas:

Color	blanco
Gravedad específica	8.0
Absorción de aceite, g/100g	12 a 18
Tamaño promedio de partícula	0.25
Oxido de plomo, como PbO	83-87 %
Pentóxido de fósforo	4.5 a 5.25 %
Sílica como SiO_2	7.1 a 7.9 %
Agua de hidratación	1.5 a 2.5 %

3) Subóxido de plomo: es un pigmento gris amorformo, que no es realmente un compuesto químico. Sino que se trata de una mezcla de plomo y óxido de plomo, con un encapsulado de plomo metálico. Su composición típica es la siguiente:

Plomo metálico
Oxido de plomo

85-75 %
35-25 %

El mecanismo sugerido de inhibición de la corrosión, es el de pasivación anódica. Por el depósito del subóxido de plomo sobre el ánodo y de esta forma, se aíslan las zonas catódicas de las anódicas. También puede funcionar formando jabones metálicos de ácidos, provenientes de los aglutinantes alquídicos (de forma similar al PbO). Sin embargo a pesar del alto contenido de plomo metálico, éste no funciona como el polvo de zinc (pigmento de sacrificio anódico).

4) Oxido de zinc: normalmente no está considerado un pigmento inhibidor de la corrosión. Pero su capacidad de formar jabones metálicos similares a los del plomo, lo habilitan para este uso. Empleado tradicionalmente con cromatos de zinc, en la actualidad se ha extendido su uso debido a su posibilidad de empleo en recubrimientos base acuosa. Donde ha mostrado excelentes propiedades protectoras, además de proporcionar resistencia al crecimiento microbiano.

Propiedades típicas

Color	blanco
Gravedad específica	5.6
Absorción de aceite, g/100g	10-25
Tamaño promedio de partícula, μm	0.2

(47)

En los casos antes mencionados los compuestos de plomo, de probada eficiencia como anticorrosivos. Tienen como desventaja principal, la alta toxicidad del plomo reportada en numerosos artículos, y regulada por normas estatales y federales de salud (en Estados Unidos). Por ejemplo la norma ANSI Z88.1 (ASTM F953), adoptada voluntariamente marca los siguientes metales: cromo, antimonio, mercurio, arsénico, plomo, selenio, cadmio y bario. El método analítico recomendado es la extracción de la película ya seca con un ácido fuerte (pH = 1.5), realizando el análisis por absorción atómica(3).

En México se han llevado a cabo convenios entre la SEDUE y la ANIQ (ANAFAPYT incluida). El último de ellos en octubre de 1991, para eliminar los pigmentos de plomo en artículos de uso doméstico o escolar. Conservándose de uso exclusivo en áreas industriales y estructuras como puentes, líneas de transmisión eléctrica, etc. Pero con apego total a

las normas de seguridad internacionales para su manejo. Dado que implica riesgo tanto por aplicación del recubrimiento, y por mantenimiento del mismo. Además en las etiquetas del producto, debe indicarse la presencia de estos compuestos (54).

El plomo provoca intoxicación por inhalación o ingestión, que puede ser crónica (exposición a bajas concentraciones durante un periodo largo de tiempo) o aguda (exposición a una alta concentración de plomo por una sola vez). Se ha reportado, que aún en trabajos de una a dos semanas son suficientes para presentar envenamamiento por plomo. Su peligrosidad radica, en el hecho de que es un veneno que se acumula en la sangre, huesos (en donde puede permanecer por años) e inclusive en órganos como el cerebro, hígado o riñones. Los daños afectan a la sangre, sistema nervioso, riñones, corazón, huesos y sistema reproductivo. Los efectos tóxicos del plomo se derivan de la propiedad que tiene para interferir, diversas funciones celulares por inhibición de procesos enzimáticos. Siendo los síntomas principales:

α) Pueden darse durante algunos días o semanas: cefalea, astenia, adinamia, hiporexia, pérdida de peso, insomnio, nerviosismo y malestar general.

β) Manifestaciones gastrointestinales como: dolor abdominal tipo cólico, difuso o localizado en el mesogastrio, generalmente continuo, de intensidad moderada a elevada, progresivo, sin irradiaciones características, que no remite espontáneamente y que se modifica poco con la ingestión de analgésicos o antiespasmódicos de empleo común. Casi siempre se acompaña de estreñimiento intestinal pertinaz y excepcionalmente de evacuaciones diarreicas. Es común que el paciente refiera sabor metálico dulce, náusea de predominio matutino, generalmente sin vómito, y rara vez meteorismo y pirosis.

γ) Síndrome neuromuscular, el cual se caracteriza por parastésias, disminución de la potencia muscular, mialgias en las extremidades y dolor en los huesos largos y articulaciones grandes sin reacción inflamatoria; en algunos casos puede apreciarse aumento del tono muscular y contracturas musculares intermitentes en antebrazos, piernas o segmentos distales de las extremidades (55).

Las pruebas clínicas que se efectúan a los trabajadores son las siguientes:

b) Examen físico general con atención a los sistemas hematológico, cardiovascular, gastrointestinal, renal y neurológico.

ii) Evaluación de la capacidad pulmonar.

iii) Medición de la presión arterial.

iv) Análisis de sangre para determinar niveles de plomo, hemoglobina y hematocritos, urea sanguínea y protoporfirina de zinc.

v) Análisis microscópico de la orina.

vi) Pruebas de fertilidad (3).

La información que arrojan estos exámenes se pueden dividir en: indicadores de absorción de plomo como son plomo en la sangre (PbS) y plomo en la orina (PbO). Mientras los indicadores de respuesta bioquímica al efecto del plomo son: coproporfirinas urinarias (COPU), ácido deltaaminolevulinico urinario (AALU), deshidratasa del ácido deltaaminolevulinico (DAAL), protoporfirina eritrocítica (PbE Zn), hemoglobina (Hb), reticulocitos y punteado basófilo en eritrocitos.

Los valores normales de estos indicadores se señalan en la tabla 3.4 (55).

Indicador biológico	Valores normales
Plomo en la sangre	17.01 ± 4.8 µg/100 g
Plomo en la orina	22.00 ± 6.6 µg/d
Coproporfirinas urinarias	
Cuantitativas	75 µg/100 ml
Semicuantitativas	Negativas (escala 0 a + + + +)
Acido deltaaminolevulinico urinario	7 µg/ml
Deshidratasa del AAL	100%
Protoporfirina eritrocítica Zn	51 µg/100 ml
Hemoglobina	15 g/100 ml
Punteado basófilo en eritrocitos	0-1.000 hematias

* Valores normales según la literatura internacional y las experiencias de la Jefatura de Servicio de Medicina del Trabajo del IMSS.

Tabla 3.4 Valores normales en individuos sin exposición laboral (55).

En la figura 3.1, se ilustra la intervención del plomo. El cual por unión covalente actúa como inhibidor de numeras enzimas, algunas de ellas involucradas específicamente en la síntesis del grupo hemo.

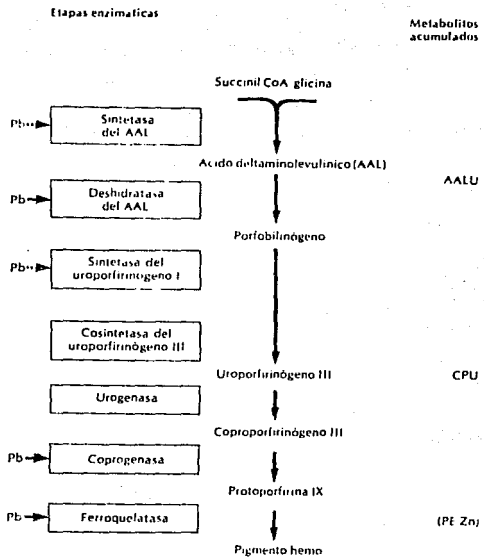


Figura 3.1 Etapas enzimáticas en las que interfiere el plomo (55).

3.3.5 d *Compuestos orgánicos*. Estas sustancias dan protección anticorrosiva, dependiendo del grupo funcional principal. Los más importantes son: aminas, grupos carboxílicos, anillos nitrogenados, grupos hidroxilos, mercaptanos sulfonatos o compuestos acetilénicos. De tal forma que se tienen inhibidores orgánicos, que funcionan por quimisorción, adsorción electrostática o por adsorción a nivel del enlace π (20).

Riggs discute y da la estructura química de 207 compuestos orgánicos que pueden ser usados como inhibidores de la corrosión. Clasificándolos en receptores de protones, receptores de electrones y aquellos que cumplen ambas funciones. Los receptores de protones son generalmente considerados para migrar y adsorberse a las áreas catódicas. Ejemplos de éstos son las aminas alifáticas y aromáticas, entre otros. Los receptores de electrones son eficientes entonces en las áreas anódicas, teniendo como ejemplo a los organo-tioles.

Algunas moléculas pueden contener, tanto receptores de electrones como de protones. Un ejemplo típico es el 2-aminobenzenotiol, el cual contiene simultáneamente los grupos amino y tiol, lo que le da características de control catódico y anódico, haciéndolo un inhibidor ideal. Sin embargo cuando hablamos de recubrimientos, no debemos perder de vista las posibles interacciones entre el inhibidor adicionado y el resto de los componentes de la pintura. Así como también se deben conservar todas las propiedades físicas y de aplicación intactas, reforzando solamente la resistencia a la corrosión (56).

Su amplia versatilidad de uso, su baja o nula toxicidad y en general el empleo de cantidades menores (con respecto a un pigmento que cumpla la misma función), para obtener resultados de alta eficiencia como anticorrosivo. Han hecho de este tipo de inhibidores, el campo de investigación más fértil y por el cual se conducen innumerable investigadores de pigmentos anticorrosivos. Existiendo una gama tan amplia de productos, solo se hará una breve lista y descripción de algunos ya empleados en Estados Unidos como alternativas viables técnica y económicamente, para sustituir a los conocidos compuestos de plomo y cromo.

a) Sulfonato básico de calcio: inhibidor considerado catódico, recomendado para su uso en sistemas base disolvente, compatible con resinas vinil-acrílicas, alquíl-poliéster, epóxicas, poliuretánicas. Una vez formulado el recubrimiento es aplicable sobre acero, acero galvanizado, aluminio y cobre. Concentración de 20-25 % sobre sólidos de

resina. Se incorpora por mezcla.

Ejemplos de nombres comerciales: Lubrizol ® 2110 y 2064 (® marca registrada de Lubrizol Corp.).

Otros proveedores que manejan estos aditivos son Amoco Chemicals Corp., Edwin Cooper, Division of Ethyl Corp., Shell Oil Co., Chevron Chemical Co., Phillips Petroleum Co., Witco Chemical Corp. y Texaco, Inc.

b) Sales de zinc y bario del ácido dinonil naftalen sulfónico, conocidos comercialmente como Nacor® 1552 y 1551 (® marca registrada de King Industries, Inc.). El mecanismo de protección es por adsorción del sulfonato sobre el óxido de hierro, esto causado por su forma de sombrilla, con un área de aproximadamente 200 Å. De esta manera se ofrece una barrera al paso de agua, oxígeno u otros agentes agresivos.

El Nacor 1552 es recomendado para sistemas base disolvente, en proporción 1-5 % del peso total, se adiciona por mezcla. El Nacor 1551 se emplea tanto como sistemas base disolvente y acuosa, con las mismas proporciones de uso y forma de adición. En ambos casos son compatibles con resinas vinil-acríticas, alquil-poliéster, epóxicas y uretánicas.

c) Sales de ácidos carboxílicos, se han tenido resultados aceptables con sales de bario de ácidos como el cítrico, tartárico o salicílico en resinas acrílicas, alquídicas, epóxicas, de poliacetato de vinilo y hule clorado.

El estereato y benzoato de zinc combinados con zinc y aluminio proporcionan también propiedades aceptables en vehículos alquídicos, epóxicos y basados en nitrocelulosa.

Otros compuestos interesantes son las sales de bario y sodio de los asfaltos oxidados (que son una mezcla de ácidos carboxílicos, hidroxí-ácidos, lactonas, ésteres y material insaponificable). Estos son compatibles con resinas hidrocarbonadas y presentan buena resistencia a la corrosión. Ejemplos: Alox® 185 y 575 (® marca registrada de Alox Corp.).

El azelato de magnesio es comercializado por la National Research Development Corporation en Gran Bretaña, y se recomienda emplearlo en mezcla con óxido de magnesio en relaciones de 1:3 a 1:10. La cantidad total de azelato recomendada es de 1-10 % peso, sobre los no volátiles totales.

d) Sales de ácidos nitrocarboxílicos, los compuestos orgánicos con grupos NO_2 son oxidantes que pasivan la superficie del acero. El potencial de oxidación del nitrobenzono puede incrementarse, introduciendo un

grupo electrofilico que reduzca la densidad electronica del nitrogeno. Una aplicacion directa de este principio, se aplica en la sintesis de sales de zinc del acido 5-nitroisofalico o nitroterefalico (20).

El producto comercial conocido como Sicorin ® RZ (® marca registrada de BASF Farben + Faern AG) se emplea combinado con fosfato de zinc en relacion 1:8, con excelentes resultados (57).

Propiedades típicas		Ref.
Contenido de zinc, %	45	57
Compuestos orgánicos, %	50	57
Presentación	polvo	57
Color	incoloro	57
Resistencia a la temperatura, °C	300	57
valor pH	7.0	20
Gravedad específica	2.6	57
Solubilidad en agua g/l	15	20
Absorción de aceite g/100g	35-40	57
Composición básica	Sal de zinc de un nitrocompuesto orgánico	20

En general, se puede deducir que numerosas sales de zinc, empleadas en conjunto con el óxido o fosfato de zinc, proporcionarán la protección requerida por el sustrato metálico, siendo la limitante la compatibilidad de estas sales en el sistema a formular. Como ejemplos se pueden mencionar los siguientes: Alcophor ® 179 (® marca registrada de Honkell), que es una sal de un ácido orgánico de zinc (42 % de zinc), mecanismo de inhibición anódico, gravedad específica 2.5, polvo con tamaño promedio de partícula de 4 micras, sistemas base disolvente y agua, recomendado de 1 al 2 % en peso del total.

SER-AD ® 179 (marca registrada de Chemische Fabrik SERVO BV) es un líquido de gravedad específica 1.05, nivel de uso de 0.1 a 0.5 % sobre el líquido total, se adiciona por mezcla, base acuosa.

PAC ® 40 (marca registrada de Union Carbide Corp.) es un complejo metálico, que se usa en alquidálicos de altos sólidos, base disolvente, empleado conjuntamente con polvo de aluminio.

e) Aditivos quelantes: tienen la capacidad de formar compuestos complejos insolubles, presentando una barrera física al paso de oxígeno,

agua, etc.

Cobratec ® 99 (® marca registrada de Sherwin Williams Chemicals) es un producto con más del 98 % de benzotriazol, el cual es eficiente para resinas vinil-acríticas o uretánicas base disolvente. Se emplea de 1.5 a 2 por ciento con respecto al líquido total, se adiciona por mezcla, es un líquido de gravedad específica 1.19. Se emplea para sustratos de cobre y sus aleaciones.

Alcophor AC es un surfactante orgánico basado en ácido tánico, de mecanismo de protección anódico, por reacción del ácido tánico con el óxido férrico forma un tanato de fierro insoluble de color negro azulado, es un líquido de gravedad específica 0.98, viene en solución al 30 % en esteres y aromáticos, insoluble en agua, para sistemas al disolvente resinas alquidial-poliéster, nivel de uso de 2 % sobre líquido total.

f) Aminas y sales amínicas de ácidos carboxílicos. Las propiedades de inhibición de estos compuestos están determinadas, por la densidad electrónica del átomo que constituye el centro de reacción. La quimisorción de enlaces, entre el inhibidor y el metal está reforzada con un incremento de la densidad electrónica del centro reactivo. Estas investigaciones establecen, que las propiedades de protección mejoran, si hay altas densidades electrónicas alrededor del átomo de nitrógeno, en la misma forma son más eficientes las aminas cíclicas que las alifáticas.

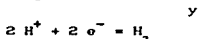
La adsorción de las sales amínicas de ácidos carboxílicos, será similar a la observada para las aminas solas, pero de mayor complejidad puesto que involucran varias especies aniónicas y catiónicas, tanto de la sal misma como de los complejos asociados.

Raybo ® 80 NoRust (® marca registrada de Raybo Chemical Co.), es una amina orgánica usada en sistemas base acuosa, en un porcentaje de 1 sobre el peso total, es un líquido de gravedad específica de 1.12 al 28 % en agua, compatible con resinas como las vinil-acríticas, uretánicas y cualquier otro látex.

g) Los promotores de adhesión como los titanatos y los silanos, son también considerados como aditivos que incrementan la resistencia a la corrosión debido a que mantienen una mejor adhesión del recubrimiento al sustrato por proteger. Como fabricantes de los primeros figuran Union Carbide Corp. y Dow Corning Corp, mientras que los segundos son fabricados por Kenrich Petrochemicals, Inc. (20).

3.3.5 Características de los inhibidores. En general se pueden resumir en las siguientes:

- 1) Debe ser eficiente en un rango amplio de pH.
- 2) Reaccionará con la superficie metálica para generar un producto de menor solubilidad que el formado sin el inhibidor.
- 3) Tendrá una solubilidad baja pero suficiente para asegurar su presencia en todas las condiciones de exposición del sistema de recubrimientos.
- 4) Formará una película sobre la interfase recubrimiento-sustrato que además no reduzca la adhesión del primario sobre la superficie metálica.
- 5) Debe ser eficiente en lo posible, tanto en el campo anódico como en el catódico. Este requerimiento es exigido dada la naturaleza electroquímica de la corrosión, que ocurre por debajo de la película del recubrimiento como lo muestran las figuras 1.f y 2.b. De tal forma que si el ánodo o el cátodo son expuestos al medio, la velocidad de corrosión se incrementará con la consecuente falla de la película.
- 6) Controlará las dos más importantes reacciones catódicas (tanto en medio básico como en ácido): $H_2O + 1/2 O_2 + 2 e^- = 2 OH^-$



puesto que son las que ocurren en la superficie del sustrato, cuando el oxígeno está presente (u otros contaminantes como cloruros, sulfuros, sulfatos, etc.). Sin embargo si el mismo se agota, la reacción de producción de hidrógeno será la predominante (medio ácido), de ahí la importancia de que un inhibidor que sea capaz de reducir la velocidad de ambas reacciones (38).

3.4 Evaluación de la eficiencia de los primarios como método de control de la corrosión.

Los métodos de prueba se pueden clasificar en electroquímicos, analíticos para cuantificar e identificar los productos de corrosión y de comportamiento. Una vez aplicado el recubrimiento en el sustrato a proteger.

3.4.1 *Métodos electroquímicos:* por medición directa de la resistencia eléctrica del recubrimiento, asumiendo que las fugas de corriente no

son debidas a "pinholes" o deterioro de la película. Leidheiser ha reportado que valores por debajo de $10^7 \Omega/\text{cm}^2$, implican pérdida de las propiedades de protección del recubrimiento (58).

Otra alternativa son los estudios por polarización, que se emplean ampliamente para medir velocidades de corrosión en medios de baja resistencia eléctrica y no interfiere con el flujo de la corriente. Esta técnica provee de información acerca del mecanismo de inhibición, aclarando si es anódico o catódico. Generalmente los recubrimientos orgánicos son aislantes eléctricos, y por esta técnica no se obtienen resultados directos, sino que se requiere una compensación de voltaje a través de la película formada. Para evitar esta última se han empleado recientemente pruebas de impedancia por corriente alterna (59).

En general, se puede decir que estas técnicas son altamente especializadas, y se emplean en laboratorios académicos y contados laboratorios de industrias dedicadas a la fabricación de pinturas (en Estados Unidos) (20).

3.4.2 *Métodos analíticos*, son técnicas que se emplean para conocer la composición de la superficie del recubrimiento, el recubrimiento mismo, los productos de corrosión y los posibles compuestos formados por el inhibidor y éstos últimos.

Espectroscopia de emisión Mössbauer, la cual está limitada a la necesidad de usar ^{57}Co en la interfase metal-recubrimiento y una cierta habilidad para interpretar los resultados sin ambigüedad.

La elipsometría está limitada por la transparencia de el recubrimiento y la facilidad de interpretación de los resultados, en términos de las constantes ópticas.

Los estudios por microsonda Raman carecen de sensibilidad para películas delgadas. Siendo aún una técnica nueva, se encuentra en desarrollo para la aplicación en un amplio rango de espesores.

Para estudios de la superficie, se emplean con éxito métodos como la espectroscopia Auger, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectrometría de masas iónica secundaria (38).

3.4.3 *Pruebas de comportamiento*. Se realizan comparativas entre recubrimientos con pigmento de comportamiento conocido contra los propuestos de uso generalizado y de acuerdo con las normas ASTM. La tarea es sencilla pues se formula un recubrimiento a determinado PVC, con diferentes niveles de inhibidor y se compara con un recubrimiento de efi-

ciencia ya probada (formulado con óxidos o cromatos de plomo o zinc inclusive). Estas pruebas son conocidas como aceleradas, debido a que se contabilizan por horas y se les da un equivalente en años de servicio. Enseguida se enlistan las pruebas principales:

Prueba ASTM	Ref.	Breve descripción
B 117-85	60	En los paneles ya recubiertos al espesor recomendado, son montados en un soporte con un ángulo de 15 a 30°, en una cámara donde se esprea una solución salina al 5 % a 35°C, y se someten a ciclos de 500, 800, etc. horas. Las variables a controlar son: la concentración de la solución salina, pH, presión de atomización, entre otras.
D 2247-87	61	El panel ya preparado se coloca en una cámara que contiene agua caliente, generalmente a 38°C mientras el lado no recubierto está a temperatura ambiente, lo cual provoca condensación sobre la pintura y por lo tanto paso de vapor de agua a través de la misma, con un incremento de temperatura se aumenta la velocidad de corrosión y es común emplear 49 ó 80°C.
D 1654-79	62	Proporciona los métodos de evaluación para ambientes corrosivos de los paneles de prueba.
D 620-85	63	Establece los estándares del grado de oxidación en paneles recubiertos después de las pruebas (Tabla 3.5).
D 714-87	64	Establece los estándares de ampollamiento sufrido por los paneles pintados sometidos a pruebas (Tabla 3.6).
D 609-73(80)	65	Da los lineamientos de preparación de los paneles de prueba así como las características físicas de los mismos.
D 2197-86	66	Pruebas de adhesión del recubrimiento, sobre los paneles aplicados al término del curado total.
D 3359-87	67	Establecen las condiciones de prueba, mediante el uso de una cámara de condensación y luz fluorescente ultravioleta.
G 53-88	68	
D 4587-86	69	

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

La única desventaja de estas pruebas es que por ser comparativas, deben realizarse de forma simultánea, y de ser posible por el mismo operador (20).

Estas no son las únicas pruebas que se pueden realizar, pero si las más frecuentemente empleadas en la evaluación de un primario. En el caso de tener propiedades comparables a uno de eficiencia ya conocida, se proceden a pruebas más específicas de acuerdo al uso final que tendrá, complementadas por pruebas analíticas y electroquímicas (38).

Grado	Descripción	fotografía de referencia ASTM-SSPC
10	menos de 0.01 % de la superficie oxidada	innecesaria
9	menos del 0.03 % de la superficie oxidada	No. 9
8	unos pocos sitios oxidados aislados, menos del 0.1 % de la superficie oxidada	No. 8
7	menos del 0.3 % de la superficie oxidada	no hay
6	manchas extendidas de óxido, pero menos del 1 % de la superficie oxidada	No. 6
5	el óxido se extiende al 3 % de la superficie	no hay
4	el óxido se extiende al 10 % de la superficie	No. 4
3	un sexto de la superficie está oxidada	no hay
2	un tercio de la superficie está oxidada	no hay
1	la mitad de la superficie está oxidada	no hay
0	aproximadamente 100 % de la superficie presenta oxidación.	innecesaria

Tabla 3.5 Grados de oxidación de acuerdo al ASTM D 810-85 (20).

Estándares fotográficos de referencia:

Tamaño: No. 10 sin ampollamiento

No. 8 ampollas pequeñas que son fácilmente detectados por el ojo humano.

No. 6, 4 y 2 progresivo aumento del tamaño de las ampollas.

Frecuencia: D = denso, MD= medianamente denso, M= medio, F= poco.

Tabla 3.6 Ampollamiento de acuerdo con D 714-87 (20).

CONCLUSIONES

*"La ciencia no ha prometido la verdad,
pero nunca no ha prometido ni la
paz ni la felicidad."*

Gustavo Lebon

La necesidad de controlar el proceso de corrosión tiene implicaciones económicas, ecológicas y de protección de la salud de los trabajadores involucrados en los procesos de fabricación de los pigmentos y de los recubrimientos. Así como en su aplicación y remoción para el repintado.

Por un lado es importante reducir la velocidad de corrosión de una estructura metálica, pues de esta manera se incrementa su tiempo de vida útil. Pero no se debe descuidar el balance del entorno ecológico que nos rodea, ni afectar la salud de los participantes en cada uno de los procesos, incluidos los usuarios finales.

El uso de pigmentos de plomo es tan antiguo, que existen referencias del uso del minio (Pb_3O_4) por el pintor Micias en el año 320 A. de C. (47). Este compuesto es empleado desde hace mucho tiempo como anticorrosivo, debido a su facilidad de formar barreras casi impermeables, rompiendo la formación de la pila de corrosión en el seno de aglutinantes derivados de aceites (linaza, de soya, etc.), que a su vez son prácticamente los primeros vehículos empleados para la formulación de un recubrimiento.

El enfoque actual para la protección de una estructura metálica (doméstica o industrial), visualiza el sistema como un todo, desde la preparación de superficie, cada una de las capas de pintura y la aplicación de las mismas. Entonces se observa que el control de la velocidad de corrosión, no depende exclusivamente del primario (y por ende del elemento inhibidor). Sino que es solamente una parte del sistema, este nuevo enfoque del problema de corrosión permite al investigador de recubrimientos manejar variables como PVC y CPVC, para formular correctamente el sistema adecuado (primario, enlace y acabado), en función de las condiciones de aplicación, preparación de superficie y medio de

trabajo.

Los nuevos desarrollos se dirigen hacia los recubrimientos de altos sólidos, adelgazables en agua y en polvo. Todos con ventajas y desventajas con respecto a los de base disolvente, pero cuyo objetivo primordial es ofrecer una barrera relativamente no permeable a oxígeno, agua o cualesquiera otro agente, que permita el establecimiento de la pila de corrosión.

De esta forma conjugando los factores que reducen la velocidad de corrosión, es posible cambiar pigmentos de eficiencia conocida por nuevos productos de toxicidad baja y manejo más seguro. Además si se conocen los probables mecanismos de funcionamiento, se facilita la tarea de investigación. Ya que se obtienen parámetros de control y exigencias para los compuestos sustitutos. Siendo el área donde hay mayor expansión, la de compuestos orgánicos por su amplia versatilidad de síntesis y usos.

La legislación del nuestro país, prevee la eliminación del uso de productos de plomo en recubrimientos de uso doméstico y escolar. Pero en ambientes industriales depende de la normatividad de cada institución. En el caso de Ferrocarriles Nacionales no acepta el uso de primarios con minio, sin embargo PEMEX y CFE los aceptan en casos muy específicos.

ANEXOS

*"El un hombre nunca es contradictorio,
sord porque nunca dice nada."*

Miguel de Unamuno

ANEXO A

PREPARACION DE SUPERFICIE

Los propósitos de una eficiente preparación de superficie, se resumen en los siguientes:

1. Asegurar un sustrato uniforme, que se acerque al modelo original para el cual fue formulado el recubrimiento.
2. Eliminar impurezas e incrementar el Área superficial, para favorecer la adhesión (ya sea que se efectuó por valencia primaria o secundaria).
3. Asegurar la eliminación de sales solubles, que puedan provocar problemas de ampollamiento o corrosión filiforme (70).

Los métodos empleados para lograr estos objetivos, se pueden dividir básicamente en manuales y a base de abrasivos. Existiendo diversas normas para la identificación del tipo de limpieza realizado. Por ejemplo las de PEMEX están basadas en las de Steel Structure Paint Council, éste último edita un manual que en su volumen 2 está presentado en la siguiente forma:

Capítulo 1: describe el uso de las especificaciones SSPC y proporciona una guía de selección de sistemas de recubrimientos, en función del medio de trabajo a que estará expuesto.

Capítulo 2: hace un comentario acerca de preparación de superficies, y contiene las nueve especificaciones de preparación de superficie de la SSPC con dos estándares visuales, para la evaluación de superficies sin pintar o aquellas que ya han sido recubiertas. Incluye además las especificaciones de los abrasivos minerales o escoria, empleados en limpieza con abrasivos.

Capítulo 3: realiza comentarios acerca de los sistemas de recubrimientos de la SSPC, enseguida presenta guías y especificaciones de sistemas, acompañadas de las condiciones estipuladas de preparación de superficie, espesor de película, aplicación y tipo de pintura a emplear.

Capítulo 4: comenta y describe las especificaciones de recubrimientos de la SSPC, incluyendo tipos genéricos y hace referencia a otras especificaciones.

Capítulo 5: hace observaciones acerca de las especificaciones de SSPC, para la aplicación de recubrimientos. Explicando los métodos y guías proporcionados: PA 1 es especificación de aplicación de pinturas, PA 2 es la especificación para medir espesores secos, PA 3 da los requisitos para un trabajo seguro, PA 4 especifica las condiciones de repintado, PA 5 habla de los programas de mantenimiento de la pintura.

El capítulo 6 presenta un procedimiento de calificación de la calidad, para las compañías que se dedican a la aplicación de los recubrimientos (71).

La necesidad de tener estándares visuales de comparación, para calificar la limpieza de la superficie. Justifica la existencia de un comité de la SSPC, dedicada a la preparación de los mismos que en 1989 publica "Visual Standards for Abrasive Blast Cleaned Steel Surfaces (Standard Reference Photographs)", que consta de 18 fotografías que muestran los cuatro grados iniciales de herrumbre, y enseguida la apariencia de cada uno de ellos después de limpieza superficial, limpieza comercial, limpieza cerca de metal blanco y limpieza a metal blanco (un ejemplo se presenta en la fotografía A.a). Incluye 6 fotografías, que muestran la influencia del tipo de abrasivo empleado. Este trabajo demandó la limpieza de cientos de placas de acero, y se tomaron más de 1000 fotografías, de donde fueron tomados los estándares publicados (72).

La importancia del tipo de limpieza, se observa en la tabla A.1:

Preparación de superficie (de acuerdo a SSPC)	Durabilidad relativa (años)
Metal blanco	10.3
Cercano a metal blanco	9.6
Comercial	8.3
Limpieza manual con rasqueta o copillo	2.3

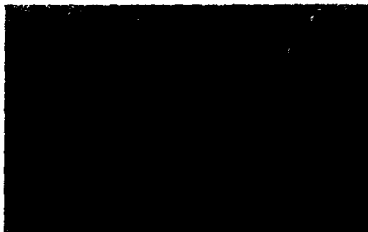
Tabla A.1 Influencia de la preparación de superficie en la vida de un recubrimiento (47).

En la referencia 73 se realiza un estudio comparativo entre las diferentes normas para limpieza de superficie, aplicadas en nuestro país por empresas como son, por ejemplo PEMEX, CFE, etc. A las cuales deben apegarse las empresas subcontratadas por éstas.

La tabla A.2 da un ejemplo de equivalencias entre diferentes normas de limpieza de superficies con abrasivos:

Suecia	Reino Unido (BS 4232)	Estados Unidos SSPC
Sa 3	primera calidad	metal blanco
Sa 2.5	segunda calidad	cercano a metal blanco
Sa 2	tercera calidad	comercial
Sa 1	--	superficial

Tabla A.2 Equivalencia entre diferentes especificaciones para limpieza de una superficie metálica (74).



FOTOGRAFIA A. a (72)

Grado inicial de herrumbre es B

(Carriba a la izquierda)

Grados de limpieza de arriba hacia

abajo: B SP 7 limpieza superficial

B SP 6 limpieza comercial, B SP 10

cercano a metal blanco. B SP 5 me-

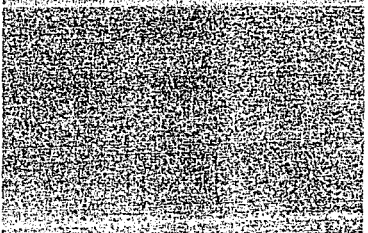
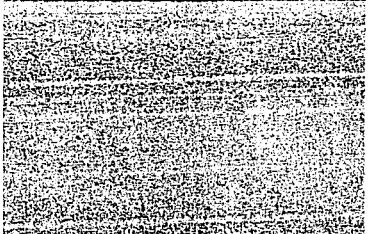
tal blanco.

nota: el color y resolución de es-

tas fotografías no son necesaria-

mente iguales a los estándares,

solo se usan como una referencia.



ANEXO B

APLICACION DE UN RECUBRIMIENTO

El método de aplicación es tan importante, como la preparación de superficie y la composición misma del recubrimiento, y está en función de la presentación comercial de este último.

Hay recubrimientos en polvo que se aplican electrostáticamente, de este tipo hay epóxicos y poliuretánicos.

La mayoría de los recubrimientos comerciales, son presentados en forma líquida, que puede ser aplicado en forma manual: cepillo, brocha, rodillo, etc.; mediante equipo neumático: a pistola con aire o pistola sin aire (conocido como airless); por medio electrostático; a alta presión, etc. Las formas de aplicación son tan variadas, como los sustratos a proteger y el producto a aplicar. En el Capítulo 5 de la referencia 71 se da una guía específica, de acuerdo al SSPC.

Los problemas derivados de una aplicación deficiente, son los siguientes:

- 1) Discontinuidad en la película.
- 2) Falta de adhesión al sustrato.
- 3) Agrietamiento.
- 4) Corrugado.
- 5) Puntos de alfiler.
- 6) Cráteres.
- 7) Escurrimiento.
- 8) Cáscara de naranja.
- 9) "Pinholes".

Todos y cada uno de estos defectos, facilitarán la tarea del medio de trabajo, constituyéndose en factores que aceleran la velocidad de corrosión. Por lo tanto deterioran la vida del recubrimiento y de la misma estructura, con fuerte impacto económico (75).

La tabla B.1 indica las formas de aplicación más usuales, así como la industria que las emplea.

Método	Recubrimiento
Pistola de aire	automotivo e industrial
Electrostático	automotivo e industrial
a pistola	
con disco rotatorio	
Pistola sin aire (airless)	industrial
Electrodeposito	automotivo e industrial
Brocha	doméstico
Rodillo	doméstico
Lecho fluidizado	industrial

Tabla B.1 Métodos de aplicación (76)

ANEXO C

FUENTES BIBLIOGRAFICAS MAS IMPORTANTES EN RECUBRIMIENTOS.

LA Paint Resesearch Association del Reino Unido publicó en *Progress Report* (otoño de 1987), una lista donde describe las revistas que se editan en el mundo que incluyen tópicos acerca de recubrimientos en un artículo titulado: "*Journals and all that*" de Catherine Haworth. Sin embargo no todas las revistas que incluyen en su temática a los recubrimientos llevan en su título la palabra "paint" o pintura. Dado que la ciencia y tecnología de pinturas abarca multitud de temas como pueden ser fisicoquímica, química orgánica, ingeniería ambiental, etc. El listado siguiente presenta las revistas, que publican artículos de interés para el investigador de esta área.

Colloids and Surfaces

Analytical Chemistry

Paint and Coatings Industry (una de California y otra de Beijing)

Oberfläche/Surface

Fette Seifen Anstrichmittel

Materials Performance

Corrosion

JOCCA (Reino Unido)

Journal of Coating Technology (E.U.)

Journal of Protective Coatings and Linings (E.U.)

Farbe + Lack (Alemania)

Industrie Lackbetrieb (Alemania)

Double Laison (Francia) y

Surface Coatings Australia.

Todas estas revistas incluyen artículos técnicos, con novedades y avances en la investigación.

La siguiente lista de revistas, además de publicar lo anterior. Dan detalles de productos comerciales o industriales.

Del Reino Unido:

Polymers Paint Colour Journal
Paint and Resin y Pigment and Resin Technology
Finishing y Product Finishing
British Decorator y Painting and Decorating
WPW Decor

De Estados Unidos:

American Paint and Coatings Journals
Products Finishing, Modern Paint y Coatings

De Alemania:

Deutsche Malerblatt
Mappe
Fahrzeug Metall Lackierer
Oberfläche/JOT
Farbe and Raum

De Suiza:

Applica
Oberfläche/Surface
Coating

De Italia:

Pitture e Vernici
Rivista del Colore
Verniciature e Decorazione

Otros países:

Verfkroniek y Opperlaketechniek de Holanda
Pinturas y Acabados de España
Pinturerías de México
Farg och Lack (Escandinavia: Suecia, Noruega y Dinamarca)
Coatings Magazine de Canadá
Pattindia y Journal of the Japan Society of Colour Materials de
Japón publicadas en japonés.
Paint and Coatings Industry de China.

La biblioteca de la Paint Research Association tiene revistas publicadas en la CEI y otros países del este europeo (??).

Para la ubicación de estas revistas, en nuestro país es necesario recurrir al Catálogo Colectivo de Publicaciones Periódicas de CONACYT, publicado en 1988. Donde están ordenadas de forma alfabética por título

de la revista o indica la biblioteca en donde se ubica, así como la dirección y teléfono de la misma.

Otra forma de documentarse es directamente vía Chemical Abstracts, ya sea por el *Subject Index*, *Author Index*, *Patent Index*, etc. según sea el acceso de entrada con que se cuenta. Aquí sólo aparecen resúmenes publicados en la sección 42 de CA (Coatings, Inks and Related Products) y la referencia de la revista donde originalmente se editó. Mediante el CASSI (Chemical Abstracts Service Source Index), es posible localizar el nombre completo de la publicación y la biblioteca (de las que están asociadas a CA en todo en el mundo) donde será posible encontrarla.

Para ubicar tesis profesionales que aborden este tema, en la biblioteca de la Fac. de Química, Div. de Est. Profesionales, están ordenadas de acuerdo a las secciones de CA. Entonces hay que contrar la búsqueda en la sección 42, aún cuando otras secciones pueden ser útiles (78).

Asociaciones profesionales como la NACE, SSPC, etc., publican sus propios libros y manuales.

La Federation of Societies for Coatings Technology ha publicado una serie especializada en recubrimientos, cada una de las unidades es una monografía del tema tratado, se inició su edición en 1965. Una lista de los temas abordados es la siguiente:

UNIDAD 1	INTRODUCCION A LA TECNOLOGIA DE RECUBRIMIENTOS (REV. 1973)
UNIDAD 2	FORMACION Y ESTRUCTURA DE LAS PELICULAS DE PINTURAS (1965)
UNIDAD 3	ACEITES PARA RECUBRIMIENTOS ORGANICOS (1965)
UNIDAD 4	TECNOLOGIA MODERNA DE BARNICES (1968)
UNIDAD 5	RESINAS ALQUIDALICAS (1967)
UNIDAD 6	DISOLVENTES (1967)
UNIDAD 7	CARGAS Y PIGMENTOS BLANCOS (1967)
UNIDAD 8	PIGMENTOS INORGANICOS DE COLOR (1968)
UNIDAD 9	PIGMENTOS ORGANICOS DE COLOR (1968)
UNIDAD 10	PIGMENTOS NEGROS Y METALICOS (1969)
UNIDAD 11	ADITIVOS Y SECANTES PARA PINTURAS (1969)
UNIDAD 12	CALCULOS Y PRINCIPIOS DE FORMULACION DE UNA PINTURA (1969)
UNIDAD 13	AMINO RESINAS EN RECUBRIMIENTOS (1969)
UNIDAD 14	RESINAS DE SILICON PARA RECUBRIMIENTOS ORGANICOS (1970)
UNIDAD 15	RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO (1970)
UNIDAD 16	DISPERSION Y MOLIENDA (1970)

- UNIDAD 17 RESINAS ACRILICAS (1971)
- UNIDAD 18 RESINAS FENOLICAS (1971)
- UNIDAD 19 RESINAS VINILICAS (1972)
- UNIDAD 20 RESINAS EPOXICAS EN RECUBRIMIENTOS (1972)
- UNIDAD 21 NITROCELULOSA Y ETERES ORGANOSOLUBLES EN RECUBRIMIENTOS (1972)
- UNIDAD 22 PLATIFICANTES (1974)
- UNIDAD 23 ACABADOS PARA INTERIORES (1976)
- UNIDAD 24 PINTURAS DOMESTICAS PARA EXTERIORES (1977)
- UNIDAD 25 ACABADOS AUTOMOTIVOS (1977)
- UNIDAD 26 CORROSION Y PREPARACION DE SUPERFICIES METALICAS QUE SERAN RECUBIERTAS (1978)
- UNIDAD 27 BARRERAS ANTICORROSIVAS Y PRIMARIOS INHIBIDORES (1979)
 PROTECCION CONTRA LA CORROSION MEDIANTE RECUBRIMIENTOS (1987).

La importancia de estos trabajos, radica en el hecho de significar una revisión exhaustiva de lo conocido hasta el momento de su publicación (79). Todos están en idioma inglés, una colección completa la tiene la biblioteca de la ANAFAPYT (Asociación Nacional de Fabricantes de Pinturas y Tintas) ubicada en Gabriel Mancera No. 309, Col. del Valle, México, D.F.

BIBLIOGRAFIA

*"Nuestro conocimiento es el resultado
por el pensamiento y experiencia
acumulados de innumerables mentes."*

Emerson

1. Derry, T. K. y Williams, T. I. "Historia de la tecnología" Vol. 1 Siglo XXI editores México (1988).
2. Pantzer, R. "Survey and field of application of lead free anticorrosive pigments" Part 1 *Pigment and Resin Technology* 13-15 april (1975).
3. "Working with lead in the construction industry" *Journal of Protective Coatings and Linings*. 9 [7] 45-56 (1991).
4. Fontana, M. G. and Greene, N. D. "Corrosion Engineering" Mc-Graw Hill Book Company.
5. Ramírez, B. C. "Recubrimientos anticorrosivos". México (1986).
6. Avila, J. y Genescá, J. "Mas allá de la herrumbre II" Fondo de Cultura Económica, México, (1989).
7. Avila, J. y Genescá, J. "Mas allá de la herrumbre" Fondo de Cultura Económica, México, (1986).
8. Van Loo, M., Laidorrmann, D. D. and Bruhn, R. R. *Corrosion* 9 (2) (1953).
9. Scully, J. C. "Fundamentals of Corrosion" Pergamon Press, Great Britain (1986).
10. Gilbert, R. J. and Love Lock, A. W. (eds) "Microbial Aspects of the Deterioration of Materials". Academic Press, Great Britain (1975).
11. Turner, G. P. A "Introduction to Paint Chemistry and principles of Paint Technology". 2nd. edition Chapman and Hall. Great Britain (1980).
12. Castellanos Pérez Manuela "Sustitución de óxido de hierro micáceo en un primario epóxico por materias primas nacionales". Tesis Fac. de Química, UNAM. México (1984).
13. "Test method for relative tinting strength of white pigments by visual observation" D 332-87 Vol. 06.02 "Annual Books of American Society for Testing and Materials (ASTM)" USA (1989).
14. "Test method for color and strength of color pigments with mechanical Muller" D 387-86 Vol 06.02 Annual Books of ASTM USA (1989).
15. "Test method for relative hiding power of paints by the visual evaluation of brushouts" D 344-84 Vol. 06.01 Annual Books of ASTM USA (1989).
16. "Test method for oil absorption of pigment by Spatula Rub-Out" D 281-84 Vol. 06.02 Annual Books of ASTM USA (1989).

17. "Test methods for bleeding of pigments" Vol. 08.02 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
18. "Test methods for Specific Gravity of pigments" Vol. 08.02 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
19. Blanco, M.A., Sanchez, R.L. e Yves, V.L.(ed). "Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos" Vol. 1 Ed. Química México (1974).
20. Calbo, L. J. (ed) "Handbook of coating additives" Marcel Dekker Inc. New York (1987).
21. Hare, C. H. (ed) "Corrosion and its control by coatings" *Journal of Protective Coatings and Linings* 7 [8] 73-85 (1990).
22. Meadows, B. "Computing film thickness and coverage" *Journal of Protective Coatings and Linings* 8 [7] 1-3 (1991).
23. "Standard index of methods for testing architectural paints and coatings" D 2833-83 Vol. 08.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
24. Norma de salud No. 325. Secretaria de Salubridad y Asistencia (1991).
25. Sax, N.I. "Dangerous Properties of Industrial Materials" Van Nostrand/Reinhold. USA (1988).
26. Appleman, B.R. "Painting over soluble salts: a perspective" *Journal of Protective Coatings and Linings* 4 [10] 68-82 (1987).
27. Igetoft, L. "Surface cleanliness and durability of anticorrosive paints" *Proceedings of the 2nd. World Congress: Coating systems for bridges*. October 26-27 University of Missouri-Rolla, Rolla, MO (1982)
28. West, J. "The relationship between coating thickness and salt contamination on blistering of coatings" *Presented at UK Corrosion/85*, Harrogate 4-6 November (1985).
29. Morcillo, M., Feliu, S., Galván, J.C. and Bastidas, J.M. "Some observations on painted contaminated rusty steel" *Journal of Protective Coatings and Linings* 8 [9] 38-43 (1987).
30. Mayne, J.E.O. "The problem of painting rusty steel" *Journal of Applied Chemistry* 9 [573-680] (1959).
31. Thomas, N.L. "The protective action of coating on rusty steel" *Journal of Protective Coatings and Linings* 6 [12] 63-71 (1989).
32. Hare, C.H. (ed) "Barrier coatings and resistance inhibition" *Journal of Protective Coatings and Linings* 7 [11] 127-131 (1990).
33. Hare, C. H. "Anti-corrosive barrier and inhibite primers" *Federation Series on Coatings Tecnology Unit 27. Federation of*

Societies for Coatings Technology USA (1979).

34. Asbeck, W.K. and Van Loo, M. "Critical Pigment volume relationships" *Industrial Engineering Chemistry* 41 1470 (1949).
35. Hoogerbeets, J.G. *Journal of Oil Colour Chemist's Assoc.* 54 1162 (1971).
36. Hare, C.H. (ed). "Pigment Volume: The Key to Coating Film Properties" *Journal of Protective Coatings And Linings* 9 [3] 65-72 (1989).
37. Hare, C.H. (ed). "Corrosion control via sacrificial pigments" *Journal of Protective Coatings and Linings* 7 [9] 61-71 (1990).
38. Laidheiser, H. Jr. "Mechanism of Corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings" *Journal of Coatings Technology* 53 [678] 29-39 (1981).
39. Castellan, G.W. "Fisicoquímica" Fondo Educativo Interamericano México (1978).
40. Costa, J. "Fundamentos de electrodica, cinética, electroquímica y sus aplicaciones" Ed. Alhambra Madrid (1981).
41. Laidheiser, H. Jr. "A review of proposed mechanism for corrosion inhibition and passivation by metallic cations" *Corrosion* 36 [7] 339-344 (1980).
42. Langard and Norseth. *Brit. J. of Ind. Med.* 32 62 (1975).
43. Uhlig, H.H. and King, P.F. *J. Electrochem. Soc.* 106 1 (1959).
44. Hoar, T.P. and Evans, V.R. *J. Chem. Soc.* 2476 (1932).
45. Robertson, W.D.J. *Electrochem. Soc.* 99 212 (1952).
46. Powers, R.A. and Hackerman, N. *J. Electrochem. Soc.* 100 314 (1953).
47. Keane, J. D. (ed) "Good Painting Practice Steel Structure Paint Council manual" Vol. 1 SSPC Pittsburg (1989).
48. Patton, C. T. (ed) "Pigment Handbook" Vol. 3 John Wiley and Sons. New York (1973).
49. Sherwin Williams Bulletin No. 343, pag. 2.
50. Busan 11-M-2 "Un pigmento multifuncional para la industria de recubrimientos". *Technical report B 68 ESP.* Buckman Laboratories USA (1989).
51. Adrian, G. and Bittner, A. "Second Generation Phosphate anti-corrosive pigments" *Journal of Coatings Technology* 58 [740] 59-65 (1986).
52. Mayne, J.E.O. "Paints for the protection of steel: a review of research into their modes of action" *British Corrosion Journal* 5 106 (1970).

53. Appleby, A.J. and Mayne, J.E.O. *J. Oil Colour Chemist's Assoc.* 50 897 (1967).
54. Diario oficial, "Obligatoriedad de las normas oficiales mexicanas NOH-R-41-1991 seguridad de juguetes y artículos escolares - límites de biodisponibilidad de metales en artículos recubiertos con pinturas o tintas- especificaciones químicas y métodos de prueba" Miércoles 15 de enero de 1992. México, D.F.
55. Legaspi, V.J.A.(ed) "Intoxicación plúmbica en adultos" IMSS Subdirección general médica, Jefatura de servicios de medicina del trabajo. México (1991).
56. Riggs.O.L. "Corrosion Inhibitors" C.C. Nathan Ed. Pub. National Association of Corrosion Engineers. Houston, TX. (1973).
57. Pantzer, R. "Survey and field of application of lead free anticorrosive pigments" Part. 2. *Pigment and Resin Technology* 4-8 May (1975)
58. Leidheiser, H. Jr *Corrosion* (Natl. Assoc. Corros. Eng.) 39 [5] 189 - 199 (1983).
59. Scantleburg, J.D. and Ho, K.N. *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 82 89 (1979).
60. "Method of salt spray (fog) testing" B 117-85 Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
61. "Practice for testing water resistance of coatings in 100 % relative humidity" D 2247-87 Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
62. "Method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments" D 1654- 79 (1984) Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
63. "Method of evaluating degree of rusting on painted steel surfaces" D 810-85 Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
64. "Test method for evaluating degree of blistering of paints" D 714-87 Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
65. "Methods for preparation of steel panels for testing paint, varnish, lacquer and related products" D 809-73 (1980) Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
66. "Test methods for adhesion of organic coatings by Scrape adhesion" D 2197-86 Vol. 06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
67. "Test method for measuring adhesion by tape test" D 3350-87 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
68. "Practice for operating light- and water- exposure apparatus

- (fluorescent UV-condensation type) for exposure of nonmetallic materials" G 53-88 Vol. 08.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
69. "Practice for conducting test on paint and related coatings and materials using a fluorescent UV-condensation light and water-exposure apparatus" D 4597-88 Vol.06.01 *Annual Books of ASTM USA* (1989).
 70. Hare, C.H. "Surface Preparation, wetting and adhesion" *Journal of Protective Coatings and Linings* 5 [5] 55-60 (1989).
 71. Keane, J.D. (ed) "Good Painting Practice SSPC manual" Vol. 2. capitulo 1 SSPC Pittsburg (1991).
 72. Trimber, K.A. "New SSPC visual standard for abrasive blast cleaning" *Journal of Protective Coatings and Linings* 9 [9] 48-50 (1989).
 73. Mireles Hernández Alfonso. "Preparación de superficies. Alternativa para prevenir y controlar la corrosión". Tesis profesional. Fac. de Química, UNAM (1989).
 74. Hamburg, H. R. and Morgans, W. M. (ed) "Hess's Paint Film Defects. Their cases and cure".3rd. edition. Chapman and Hall London (1979).
 75. Blanco, M.A., Sánchez, R.L. e Ives, V.L.(ed). "Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos" Vol. 2 Ed. Química México (1974).
 76. Lin, C.C.O. "Rheology and surface coatings" *CHEMTECH* January 51-60 (1975).
 77. "International List of Paint Journals" *Journal of Protective Coatings and Linings* 5 [5] 63-64 (1988).
 78. Juárez Martínez María de Lourdes "Metodos manuales de recuperación de información en ingeniería química" Tesis profesional. Fac. de Química, UNAM (1991).
 79. Hare, C.H. "Corrosion and the preparation of metallic surfaces for painting" Unit 26 Federation Series on Coatings Technology. Federation of Societies for Coatings Technology USA (1978).