

102  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DEL DESEMPEÑO DEL ACIDO  
TANICO COMO ESTABILIZADOR DE HERRUMBRE  
VIA ELECTROQUIMICA

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A ,  
ILEANA ORTIZ RAMIREZ



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

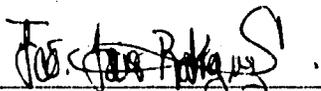
## JURADO ASIGNADO

Presidente                    Prof. Saloma Terrazas Miguel  
Vocal                        Prof. Genescá Llongueras Joan  
Secretario                  Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier  
1er. Suplente               Prof. Ramos Mejia Aurora de los Angeles  
2ndo. Suplente              Prof. Rodríguez Rivera Carlos

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión y Protección (211), Departamento de Metalurgia,  
Edificio D. Facultad de Química. Ciudad Universitaria.

Asesor del tema:

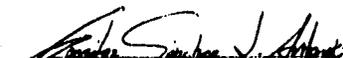


Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Sustentante:

  
Ortiz Ramirez Ileana

Asesor Técnico:

  
González Sánchez Jorge

## **RECONOCIMIENTOS**

**A mi mamá por apoyarme a lo largo de toda mi vida.**

**A mi papá por ser una guía.**

**A la familia por enseñarme a lograr las metas, por medio de objetivos claros.**

**A mis compañeros de clase que compartieron conmigo sus sueños.**

**A Job por su ayuda en todo momento.**

**A mis maestros que a lo largo de la carrera me enseñaron más que una cátedra. En especial al Dr. Francisco Javier Rodríguez por su orientación y apoyo para la realización del presente trabajo.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.**

**Por todo esto y más gracias.**

## INDICE

<b>Resumen</b>	1
<b>Abstract</b>	2
<b>Introducción</b>	3
<b>CAPÍTULO I Fundamento Teórico</b>	
<b>1.2 Corrosión</b>	5
<b>1.3 Métodos para controlar la corrosión</b>	6
1.3.1 Protección Catódica	7
1.3.2 Protección Anódica	8
1.3.3 Inhibidores de Corrosión	8
1.3.4 Recubrimientos Protectores	10
<b>1.4 Factores que determinan el buen desempeño de un recubrimiento</b>	12
1.4.1 Diseño	12
1.4.2 Selección de Materiales	13
<b>1.5 Preparación de la superficie</b>	13
1.5.1 Desengrasado	13
1.5.2 Limpieza Manual	14
1.5.3 Limpieza Mecánica	14
<b>1.6 Tipos de preparación de superficie</b>	16
<b>1.7 Convertidores de óxido</b>	17
1.7.1 Productos Comerciales	19
1.7.2 Los Transformadores de herrumbre	20
1.7.3 Estabilizadores de herrumbre	21

1.7.4	Química del ácido tánico	21
1.7.5	Química de los quelatos	22
1.7.6	Mecanismo por formación de complejos del hierro por acción del ácido tánico	23
1.7.7	Comportamiento electrolítico del quelato ferrotánico	25
1.7.8	Estudios sobre la acción del ácido tánico	26
<b>1.8</b>	<b>Impedancia Electroquímica</b>	<b>27</b>
1.8.1	Resistencia	28
1.8.2	Inductancia	29
1.8.3	Capacitancia	30
1.8.4	Impedancia como técnica electroquímica	30
<b>1.9</b>	<b>Representación de la impedancia</b>	<b>34</b>
1.9.1	Diagrama de Nyquist	34
1.9.2	Diagrama de Bode	35
1.9.3	Diagrama de Fase	36
1.9.4	Impedancia de Warburg	36

## **CAPITULO II**

2.1	Objetivos	38
-----	-----------	----

## **CAPÍTULO III Técnica Experimental**

<b>3.1</b>	<b>Sustrato</b>	<b>39</b>
<b>3.2</b>	<b>Material empleado, dimensiones del área expuesta y preparación de la superficie</b>	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>Preparación del ácido tánico</b>	<b>41</b>

<b>3.4</b>	<b>Propiedades físicas y químicas del ácido tánico</b>	<b>41</b>
<b>3.5</b>	<b>Usos del ácido tánico</b>	<b>42</b>
<b>3.6</b>	<b>Matriz Experimental</b>	<b>42</b>
<b>3.7</b>	<b>Preparación del electrolito</b>	<b>43</b>
<b>3.8</b>	<b>Medidas de impedancia</b>	<b>44</b>
<b>3.9</b>	<b>Equipo usado para las medidas de impedancia electroquímica</b>	<b>44</b>

#### **CAPITULO IV Resultados Experimentales**

<b>4.1</b>	<b>Nomenclatura empleada</b>	<b>47</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Varillas Oxidadas VO1; VO2</b>	<b>47</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Varillas decapadas VDC1; VDC2</b>	<b>47</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Varillas tratadas VOX1; VOX2; VOX3</b>	<b>48</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Diagramas de Bode, Nyquist, y de Fase representativos de la experimentación</b>	<b>56</b>

#### **CAPÍTULO V Discusión de resultados**

<b>5.1</b>	<b>Análisis de resistencias R1 y R2</b>	<b>57</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Varillas Oxidadas</b>	<b>57</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Varillas decapadas</b>	<b>59</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Varillas tratadas</b>	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>Comparación de R2 entre las varillas VO1; VDC1; VOX1</b>	<b>63</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Comparación de R2 entre las varillas VO2; VDC2; VOX2</b>	<b>65</b>
<b>5.3</b>	<b>Análisis de capacitancias</b>	<b>66</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Varillas Oxidadas VO1; VO2</b>	<b>66</b>

5.3.2 Varillas Decapadas VDC1; VDC2	67
5.3.3 Varillas tratadas VOX1; VOX2; VOX3	68
<b>5.4 Comparación de Capacitancias</b>	<b>70</b>
5.4.1 Comparación de capacitancias entre VO1; VDC1; VOX1	71
5.4.2 Comparación de capacitancias entre VO2; VDC2; VOX2	72
<b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>6.1 Conclusiones</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>74</b>

## RESUMEN

En el siguiente trabajo de tesis se utilizó la técnica de impedancia electroquímica para estudiar la actividad corrosiva de la interfase metal-óxido en la que se aplicó un convertidor de óxido a base de ácido tánico a manera de pretratamiento. Se aplicaron diferentes concentraciones de ácido tánico sobre varillas de acero al carbón, normalmente usadas por la industria de la construcción.

Los resultados obtenidos muestran que los convertidores de óxido a base de ácido tánico funcionan como un método alternativo en los pretratamientos sobre superficies herrumbradas, más sin embargo no se comparan con la protección brindada por una pintura para evitar la corrosión.

En el capítulo I se describen los métodos para evitar la corrosión, los factores que determinan el buen desempeño de un recubrimiento, los métodos de preparación de superficie así como una discusión acerca de los convertidores de óxido, y por último se detalla la técnica de impedancia electroquímica.

En el capítulo II se plantean los objetivos generales, como también objetivos particulares.

En el capítulo III Se describe la técnica experimental y los elementos necesarios para la experimentación.

En el capítulo IV se muestran los resultados experimentales

En el capítulo V se realiza la discusión de resultados, como también se muestran gráficos que respaldan dicha discusión

En el capítulo VI se muestran las conclusiones basadas en la investigación y experimentación de esta tesis.

### **ABSTRACT**

Impedance electrochemical technique was used in the present work to study the corrosive activity of the rust-metal interface in which a tannic acid based rust converted was apply as a pretreatment. Different concentrations of tannic acid were apply to steel tie-rods, normally used by the construction industry.

According with the experimental results, tannic acid based rust converters do work as a pretreatment when apply to rusted surfaces. However painting still offer a greater protection against corrosion.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad el fenómeno de la corrosión ha logrado alcanzar insospechados niveles de importancia en el mundo. Esto se debe fundamentalmente al gran impacto que ejerce en la economía global sobre todo en nuestro país, tomando en cuenta que la incidencia de sus efectos se inicia en una escala pequeña, en la que se puede incluir el deterioro gradual de mobiliario y equipo de uso doméstico, automóviles, viviendas, etc. y concluye en una escala mayor cuando se contempla la destrucción gradual de: los grandes complejos industriales, estructuras metálicas de dimensiones considerables, plantas nucleares, plantas de suministro eléctrico, barcos, aviones, ferrocarriles, etc; cuyo costo de mantenimiento implica una erogación fuerte de recursos económicos, incrementándose aún más cuando se tienen pérdidas invaluable de vidas humanas al presentarse fallas repentinas en los equipos ya mencionados.

Para contrarrestar dichos efectos se pueden aplicar diversas alternativas que permiten prevenir y controlar la corrosión. Dentro de estas alternativas figura la aplicación de barreras físicas (recubrimientos) que aíslan a la superficie metálica del medio ambiente con el cual interacciona; sin embargo, y como una propuesta a lo anterior han empezado a salir al mercado una serie de productos conocidos genéricamente como convertidores de óxido, que sin necesidad de una limpieza o preparación adecuada de la superficie, y aprovechando las características propias de los óxidos metálicos responsables de la pasivación, confieren propiedades protectoras que pueden ser una alternativa al pintado del acero estructural.

Aunque los mecanismos de acción de estos sistemas son variados, pueden clasificarse como productos que una vez aplicados cumplen las siguientes funciones:

- a) Convierten los óxidos en Magnetita ( $Fe_3O_4$ )
- b) Inactivan sales solubles
- c) Convierten los óxidos en otros productos.

La última categoría es la más atractiva y a la fecha la más polémica de los recubrimientos superficiales [1].

En este trabajo se realiza una investigación del funcionamiento de los convertidores de óxido evaluándose los efectos que tiene el ácido Tánico a diferentes concentraciones sobre varillas de acero oxidadas; analizándose así la interfase metal/óxido a través de la técnica de Impedancia Electroquímica.

## CAPITULO I

### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 1.2 CORROSIÓN

Se define como la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales metálicos por la interacción con el medio o ambiente que lo rodea. Dependiendo del tipo de ambiente en el que se encuentre expuesto el metal, se obtendrán diferentes grados, tipos y tiempos del efecto corrosivo [2].

El término "corrosión" se aplica a la alteración destructiva de un material metálico debido a un proceso electroquímico, puesto que esta destrucción va acompañada de circulación de electricidad en presencia de un conductor electrolítico.

El tipo más común de corrosión se debe a la acción de la atmósfera en conjunto con el agua y varias sustancias disueltas en ésta. Esencialmente, la corrosión es una reacción de oxidación del metal. La mayoría de los casos la reacción es definitivamente de naturaleza electroquímica, implicando las transferencias electrónicas típicas de las celdas voltaicas. Para que exista la corrosión electroquímica se deben tener al menos cuatro elementos los cuales son:

1. Ánodo
2. Cátodo
3. Conductor metálico
4. Conductor electrolítico.

El término ánodo describe aquella porción de la superficie metálica en que tiene lugar la corrosión y en la cual se producen electrones. El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies presentes en el electrolito.

Cabe mencionar que la circulación de electrones del ánodo al cátodo a través del metal es función de las diferencias de potencial entre las zonas anódicas y catódicas, éstas pueden hallarse sobre metales diferentes en contacto o pueden ser zonas diferentes sobre la misma superficie metálica. Un electrolito es una sustancia o mezcla química, que contiene iones que migran en un campo eléctrico.

La posición de un metal en la serie electroquímica no es el único factor que determina la magnitud o la velocidad de la corrosión. De igual importancia es el tipo de película o recubrimiento que se forma en la superficie del metal. Este óxido que se forma en la superficie del hierro puede ser poroso, y los productos agresivos pueden pasar a través de esta capa con facilidad, para proseguir su ataque sobre el metal [3].

### **1.3 MÉTODOS PARA CONTROLAR LA CORROSIÓN.**

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión de tal manera que se pueda hacer que éste sea lo más ineficiente posible. Dado que para que exista un proceso de corrosión debe formarse una pila o celda de corrosión y por tanto, un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de la diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas, la eliminación de alguno de los componentes esenciales de la mencionada pila, podría llegar a detener el proceso.

En la práctica, existen tres maneras de lograr lo anterior y por tanto de luchar contra la corrosión:

1) **Aislamiento eléctrico del material.**.- Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, o también por la aplicación de recubrimientos inorgánicos. De esta forma se puede lograr aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo y/o atmósfera)

2) **Cambiando el sentido de la corriente.**- Esto se puede lograr conectando eléctricamente la pila de corrosión, a un metal más fácilmente oxidable. por ejemplo , adhiriendo al acero un metal más activo, se llega a suprimir su corrosión, ya que dejará de actuar como ánodo y pasará a comportarse como cátodo, dejando el papel de ánodo al metal más activo . Este es el principio de la protección catódica.

3) **Polarización de mecanismo electroquímico.**- Esto se puede lograr, eliminando el oxígeno disuelto, mediante la adición de ciertas sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y por lo tanto, llegar a detener o al menos disminuir sus efectos.

### **1.3.1 PROTECCIÓN CATÓDICA**

La corrosión en la tuberías enterradas puede causar reparaciones y/o sustituciones costosas. Existe, sin embargo, un método muy ingenioso para evitar la corrosión de las tuberías de hierro conocido como protección catódica. Cercano a la tubería se entierran trozos de un metal activo, como el magnesio, y se conectan al tubo por medio de un alambre. En lugar de que el hierro pierda sus electrones directamente con los agentes oxidantes (agentes corrosivos) que lo atacan, recibe por medio del alambre, los electrones del metal más activo. Los trozos del metal activo se corroen y se pierden, pero la tubería queda protegida.

En pocas palabras se puede decir que en la protección catódica, el potencial de corrosión de un metal, puede llevarse a una región de inmunidad, por medio del uso de un material que sea anódico al metal, el cual debe estar conectado eléctricamente y expuesto al mismo medio. La protección se gana a expensas de la disolución de este material, al cual se le conoce como ánodo de sacrificio.

### 1.3.2 PROTECCION ANODICA

Otra técnica contra la corrosión es la protección anódica. En este método se aplica al metal una diferencia de potencial positiva que forma una capa de óxido pasivante. Es importante que esta pasivación sea debidamente controlada, si el potencial es demasiado positivo el metal caerá en una zona de transpasivación donde aumentará la corrosión. El potencial a aplicar depende del metal que se esté tratando, puede trazarse la curva de polarización correspondiente para determinar la zona de pasivación. Sin embargo aún dentro de la zona de pasivación, la capa de óxido no será necesariamente continua, por lo que es necesario realizar pruebas experimentales para garantizar que existe un potencial en el que se forma una capa de óxido verdaderamente pasivante. De hecho el principal inconveniente de la protección anódica es que solo puede aplicarse a esos metales que forman una capa de óxido adecuada. Muchos metales, como el hierro, forman una capa de óxido porosa y fácilmente desprendible, por lo que no son adecuados para recibir una protección anódica.

### 1.3.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Otro método de controlar la corrosión es modificar el ambiente. En principio, es posible remover el agente agresivo, aunque comúnmente resulta inconveniente o imposible. En lugar de esto, pueden añadirse algunas sustancias químicas, las cuales producen una disminución en la velocidad de corrosión del metal. Dichos productos se conocen como inhibidores de la corrosión.

El principio del funcionamiento de los inhibidores, es formar en la superficie misma de los electrodos de la pila causante de la corrosión, un compuesto insoluble, o fijar una determinada materia orgánica, con el objeto de polarizar la pila de corrosión.

Los inhibidores pueden emplearse en diversos ambientes. En ambientes acuosos se emplean compuestos orgánicos o inorgánicos, los inorgánicos se dividen en: anódicos y catódicos

Los **inhibidores anódicos** actúan formando un compuesto insoluble (óxido férreo), el cual se precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por lo tanto, inhibiendo la corrosión, como por ejemplo se encuentran sustancias tales como: el hidróxido de sodio, carbonato, silicatos, fosfatos, benzoato de sodio, etc.

Los **inhibidores catódicos** en cambio, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión. Algunos ejemplos de inhibidores catódicos son: sulfato de zinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio etc. La combinación de ánodos muy pequeños y una gran superficie catódica, conduce a la llamada corrosión localizada (picaduras).

En otro medio ambiente, por ejemplo en los espacios cerrados, es posible proteger contra la corrosión atmosférica, usando inhibidores en fase vapor.

Hay algunos inconvenientes en el uso de inhibidores, porque pueden contaminar el fluido al que se expone el metal, lo cual es muy importante en fluidos de proceso, y porque además pueden llegar a otras partes de la planta lo que representa un daño potencial, las aminas se usan frecuentemente como inhibidores de corrosión para el acero y son aceleradores en la corrosión del cobre [4].

### 1.3.4 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Los recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo a largo plazo. Además son productos que representan el método de control de la corrosión más ampliamente usado.

El recubrimiento actúa como una barrera que impide el contacto de líquidos, sólidos o gases sobre el sustrato.

#### **Clasificación de los recubrimientos:**

Los recubrimientos pueden clasificarse en tres categorías tales como: metálicos, inorgánicos y orgánicos.

**1.- Recubrimientos metálicos:** Protegen mediante dos mecanismos:

- a) Aplicación de metales más activos que el sustrato, como el Zn o el Sn.
- b) Aplicación de metales más nobles que el sustrato. Tal es el caso del cobrizado, niquelado o cromado.

**2.- Recubrimientos Inorgánicos:** Son aquellos recubrimientos producidos por medio de tratamientos químico y/o anódicos. Entre ellos se encuentran los tratamientos conocidos como: cromatados, fosfatados, y compuestos con silicatos.

**3.- Recubrimientos orgánicos:** Son aquellos recubrimientos que en general pueden aplicarse en forma líquida sobre una superficie y después secarse, para dar como resultado una capa sólida continua. Entre ellos se encuentra la aplicación de las pinturas, barnices, esmaltes, y lacas. El secado de estos productos puede involucrar reacciones químicas o simplemente una evaporación del solvente. Existen varios tipos de recubrimientos orgánicos industriales:

- a) Recubrimientos fenólicos: Se emplean principalmente en latas y recipientes porque resisten a los alcoholes y a los ácidos de los alimentos; su uso en barniz ha descontinuado al uretano y a otros formadores de película.

b) Recubrimientos Epóxicos: Se emplean donde es esencial la resistencia química. Se adhieren fuertemente a los metales y resisten ataques químicos o abrasivos, pero son costosos porque un agente catalizador.

c) Recubrimientos Vinílicos: Son recubrimientos no tóxicos, resisten a la abrasión y a la inmersión continua en agua dulce o salada. Secan por evaporación de solventes.

d) Recubrimientos alquidálicos: Las resinas alquidálicas se preparan por la condensación de un alcohol polihídrico, un ácido polibásico y un ácido graso. Esta reacción es conocida como esterificación. Los alquidales comerciales se clasifican como cortos, medianos y largos dependiendo del contenido de aceite.

Los recubrimientos alquidálicos son comparativamente bajos en costo, tienen excelente durabilidad, flexibilidad, retención del brillo, resistencia al calor, etc [5].

Una razón por la que los recubrimientos no funcionan adecuadamente, es que no se consideran como un sistema integral. Para que un proyecto de aplicación de un recubrimiento sea exitoso, debe enfocarse como cualquier problema de ingeniería, empezando con el diseño de la superficie a proteger y terminando con una cédula de supervisión del trabajo terminado.

## 1.4 FACTORES QUE DETERMINAN EL BUEN DESEMPEÑO DE UN RECUBRIMIENTO

Los puntos que normalmente se consideran cuando el recubrimiento se enfoca como un sistema integral de protección incluyen:

**Diseño de la estructura**

**Preparación de la superficie**

**Selección de materiales de recubrimiento**

**Aplicación**

**Economía del sistema.**

### 1.41 DISEÑO

El buen diseño, puede permitir con éxito el uso de materiales relativamente baratos, en situaciones en que exista el peligro de corrosión. De manera inversa, un mal diseño, puede exponer aún a los materiales más caros, al riesgo de sufrir corrosión.

Algunas formas de corrosión son más fáciles de controlar con un buen diseño que otras. Así, la corrosión por: cavidades, galvánica, bajo tensión, por fatiga y por cavitación pueden ser corrosiones controladas de una manera efectiva dedicando la debida atención a la etapa de diseño.

El diseño de cualquier equipo debe hacerse teniendo en mente las necesidades y costos de mantenimiento posterior. Esto también es cierto en el caso del mantenimiento para el control de la corrosión; los accesos para el pintado o simplemente para su limpieza, y por tanto son también responsabilidad del diseñador.

## **1.4.2 SELECCION DE MATERIALES**

Una parte esencial del proceso de diseño es la adecuada selección de materiales como un medio de control de la corrosión. Sin embargo, el objetivo no es seleccionar el material más resistente a la corrosión. La ingeniería de materiales debe satisfacer un número de requisitos ( como resistencia mecánica, apariencia, facilidad de fabricación, disponibilidad de datos de diseño, etc. ) incluyendo resistencia a la corrosión. La selección final es el resultado de un gran número de comparaciones entre una variedad de consideraciones técnicas y factores económicos.

Los materiales usados en ingeniería no están restringidos a los materiales metálicos; los plásticos, vidrios, hules y las cerámicas, representan otras posibilidades.

Cuando se tiene a la vista un problema de selección de materiales, una política es investigar que se ha hecho antes.

## **1.5 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE**

La preparación de las superficies se basa en la limpieza completa de contaminantes para permitir la adhesión de la pintura, sólo de esta manera se asegura la protección por largo tiempo. Para obtener una adhesión duradera de la pintura, es necesaria la limpieza de la superficie de trazas de aceite, grasa y de cualquier otra impureza por medio del desengrasado, limpieza manual y limpieza mecánica.

**1.5.1 Desengrasado:** Para remover aceite o grasa de la superficie, se utilizan solventes orgánicos o detergentes en soluciones acuosas. Se debe rociar el solvente sobre la superficie a limpiar y frotar vigorosamente con un trapo. Cuando se usan solventes orgánicos, se tiene que tomar en cuenta la capacidad del disolvente para la grasa y también, hay que poner atención en el peligro para la salud del usuario, ya que éstos pueden causar dermatitis e intoxicaciones, por lo que se recomienda aplicar en espacios ventilados. Por último, el detergente o solvente debe ser

removido junto con la suciedad con agua limpia o por "hydroblasting" (rociado con agua a alta presión).

**1.5.2 LIMPIEZA MANUAL:** Una limpieza con herramientas manuales siempre debe ser seguida por desengrasado. Esta limpieza se hace por medio de raspadores, cepillos de alambre o con lijas, para liberar óxidos adheridos e impurezas, después se remueve el polvo con una brocha suave o una corriente de aire comprimido. Esta limpieza es muy laboriosa y de una calidad inferior, por lo que sólo se usa para reparaciones locales o en lugares inaccesibles para la limpieza mecánica.

**1.5.3 LIMPIEZA MECÁNICA:** Para este tipo de limpieza se utilizan herramientas como discos abrasivos, de alambre, granallado y abrasión tanto neumática como hidráulica, en la primera se inyecta aire a presión con polvos abrasivos, los cuales son removidos mediante abrasión hidráulica que consiste en inyectar agua a altas presiones (hasta 35000 psi), conocido como "Sandblasting." Después de efectuar esta limpieza, la superficie se deberá desengrasar.

No es muy recomendable el someter la superficie a un pulido prolongado con este tipo de herramienta, ya que produciría una superficie muy lisa en la cual la adherencia de la pintura no sería satisfactoria, ya que a una mayor rugosidad se obtiene una mejor adhesión. Existen normas como las ASTM (American Society for Testing and Material), SSPC (Steel Structures Painting Council) en las cuales se puede observar diferentes grados de limpieza, todas ellas se basan en estándares visuales.

#### **LIMPIEZA A CHORRO DE ABRASIVOS ("Sandblasting"):**

Este método es el resultado de utilizar un abrasivo impulsado por aire, agua o fuerza centrífuga contra la superficie metálica que se limpia. El abrasivo impacta y raspa el metal, eliminando los contaminantes de la superficie y proporcionándole la rugosidad necesaria. La limpieza obtenida por el chorro de abrasivos es mayor que la obtenida por cualquier otro método mecánico.

Los dos tipos de mayor producción de limpieza a chorro son aquellos que utilizan un abrasivo impulsado por aire o bien impulsado por un disco centrifugo.

i) **limpieza a chorro de abrasivo impulsado por aire**

Esta técnica de limpieza utiliza aire comprimido a alta presión, el cual se expande a través de una boquilla para impulsar el abrasivo e impactarlo sobre la superficie que se limpia.

Esta limpieza impulsada por aire puede ser dividida en dos sistemas básicos, como son, el de **presión directa** y el de **chorro por gravedad**, que dependen de cómo sea introducido el abrasivo en la corriente de aire comprimido.

**1.-El sistema de chorro de abrasivos por presión directa.** El abrasivo en un tanque a presión se alimenta directamente a la línea de aire comprimido y la mezcla aire-abrasivo es descargada a través de una boquilla. Este sistema es el más ampliamente usado para las operaciones de limpieza a chorro para el campo industrial y marino debido al gran volumen que se puede manejar y las presiones y concentración más alta que con el método de gravedad.

**2.- Sistema de chorro de abrasivos por gravedad;** En este sistema el abrasivo cae de tanques elevados de almacenamiento en el interior del tubo abastecedor y la boquilla. El aire entra a la boquilla por una línea separada, se mezcla con el abrasivo, y lo impulsa hacia afuera de la boquilla. Da como resultado un patrón más amplio de rocío aunque el abrasivo tiene menos fuerza de salida que el tipo de presión directa. Se utiliza menos abrasivo, y debido a la menor velocidad se tiene una velocidad de rompimiento menor. Se aplica en instalaciones pequeñas y gabinetes de chorro de abrasivos. La ventaja del sistema de presión directa sobre el de gravedad es que la corriente de aire comprimido puede levantar y mover el abrasivo a la boquilla de ráfaga mientras que el tipo de alimentación por gravedad debe tener un tanque elevado para introducir el abrasivo.

## ii) Limpieza a chorro de abrasivo humedo "(Hydrosandblasting)"

Este sistema también utiliza el principio de limpieza a chorro de presión directa, con agua adicionada a la mezcla aire-abrasivo para reducir la formación de polvo. El agua, con o sin inhibidor de corrosión puede introducirse a la mezcla abrasivo-aire por cualquiera de las siguientes maneras:

1.- Mezcla con el chorro de aire directamente en el tanque de presión. El agua y la arena así mezcladas deben utilizarse tan rápidamente como sea posible, antes de que la arena se asiente.

2.- El agua, con o sin inhibidor, se mezcla con el chorro de arena, ya sea directamente a lo largo de la manguera o directamente a la cabeza de la boquilla.

El agua puede ser introducida a una corriente de aire comprimido-abrasivo antes de que salga de la boquilla o bien ser esparcida en el interior de la mezcla aire-abrasivo, una vez que la mezcla sale de la boquilla. La cantidad de agua puede ser regulada en la boquilla, y como resultado el abrasivo puede ser humectado ampliamente para eliminar casi todos los polvos o ser solamente humectado ligeramente para eliminar la mayoría del polvo y así facilitar la limpieza.

Contra la herrumbre se tienen soluciones de inhibidores de ácido crómico, cromato de sodio, dicromato de sodio o dicromato de potasio., Debe entenderse que la protección ofrecida al metal por cualquiera de estos tratamientos es de duración limitada.

### 1.6 TIPOS DE PREPARACIÓN DE SUPERFICIE

Al limpiar la superficie pueden obtenerse varios acabados como son:

a) Preparación comercial: Limpia un 66% del área superficial quedando libre de toda impureza invisible.

b) Preparación cercana al metal blanco: El área superficial limpiada es de aproximadamente del 95% quedando libre de todo residuo visible.

c) Preparación a metal blanco: El metal blanco es el grado más alto de preparación de superficies reconocido por la industria para la protección y mantenimiento de las estructuras de acero. Con este tipo de superficies se obtiene la máxima adhesión.

Lo ideal, desde el punto de vista económico, sería utilizar un tratamiento de superficie tal, que no se necesitara una limpieza perfecta de la misma. Bajo esta premisa han sido propuestos estabilizadores de herrumbre a base de ácido tánico que reaccionan con el óxido para formar un compuesto protector que detiene los procesos de corrosión [7].

### 1.7 CONVERTIDORES DE ÓXIDO

Los recubrimientos convertidores de óxidos son productos a base de agua que reaccionan directamente con una superficie oxidada para formar un complejo organometálico inerte, insoluble en agua, que puede ser recubierto con alguna otra capa de recubrimiento. La gran mayoría de los convertidores de óxido comerciales incorporan algún tipo de compuesto polihidroxilado, como por ejemplo algún tanino [Fig. 1]

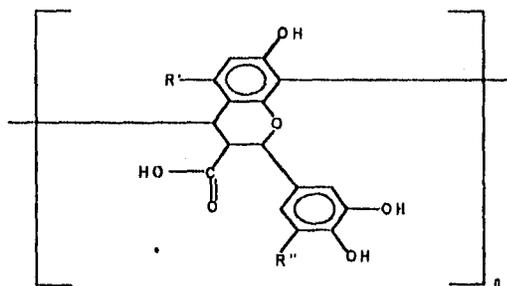


Figura 1. Estructura típica de compuestos polihidroxilados usados en convertidores de óxido.

La transformación de una superficie oxidada después de la aplicación de un convertidor de óxido en una superficie de color azul oscuro típico, se ha atribuido a la formación de un complejo, entre la parte polifenólica de la resina tánica y los óxidos e hidróxidos de hierro. Aunque se forman otros productos complejos, el complejo hierro-tanato ha sido mencionado como el principal producto [1]. Fig. 2

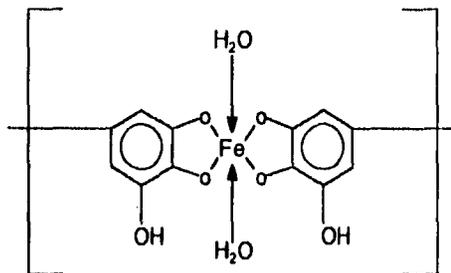


Figura 2 Complejo fierro-Tanato [1]

También es posible que se forme el complejo hierro-tanato como resultado de la naturaleza reductora del tanino. En algunos casos se ha sugerido que la estabilización de la superficie oxidada con una solución de tanino puede llevar a la formación de magnetita después de un cierto tiempo, vía reducción del complejo hierro-tanato. Sin embargo, la naturaleza y extensión exacta de la reacción y de las especies reactivas involucradas es incierta.[1]

Los complejos hierro-tanato formados a partir de la herrumbre, han sido caracterizados por análisis de difracción de rayos X como estructuras amorfas. La película hierro-tanato resultante se ha propuesto que existe como una red muy cerrada de eslabones con muchos cruces de iones férricos y moléculas de tanino. La información comercial cita la insolubilidad en agua de estas películas y por lo tanto su resistencia a la corrosión está indicada por el tipo de tanino usado.[1]

### 1.7.1 PRODUCTOS COMERCIALES

Los dos tipos generales de convertidores de óxido a base de tanino que existen comercialmente son: los que contienen un polímero base agua y aquellos que no lo contienen. Una característica similar en los dos tipos de productos es el uso de soluciones acuosas o emulsiones ácidas (pH 1.2 a 3.0). Las diferencias incluyen viscosidad, aplicación y aplicación posterior de otro recubrimiento[1]

Típicamente los productos que no contienen polímeros tienen menores viscosidades que las formulaciones a base de polímeros. La baja viscosidad de los productos libres de resinas permite una buena penetración de la superficie oxidada, aunque la película resultante es más delgada que con recubrimientos a base de polímeros. Estos productos normalmente incorporan cantidades de ácido fosfórico además del tanino, por lo que las superficies tratadas con estos productos libres de resinas, requieren un enjuague con agua antes de la aplicación de un recubrimiento primario. El resultado normal después de la etapa de enjuague es una superficie con apariencia de enyesado, lo cual es un problema común que se presenta cuando se usan recubrimientos sin polímero[1]

Los productos de base polímero no contienen ácido fosfórico y son recubrimientos semejantes a un primario. Por lo tanto las formulaciones de base polímero pueden ser aplicadas a la superficie oxidada y posteriormente aplicar directamente un acabado sin enjuague o preparación previa

El medio eficaz de proteger al acero contra la acción de los agentes corrosivos, está basado en la formación de quelatos de hierro, compuestos órgano-metálicos en los que el átomo de hierro es "enlazado" por varias moléculas de peso molecular elevado.

Los productos capaces de producir tal reacción con el hierro, son en general de naturaleza fenólica y en particular, los polifenoles naturales conocidos bajo el nombre de taninos o ácidos tánicos.

La mayor parte de los los métodos clásicos para proteger a los metales contra de la corrosión no son realmente eficaces más que cuando el metal está exento totalmente de trazas de pintura vieja, de productos de la corrosión, de suciedades,etc.

De hecho, la superficie metálica requiere una preparación previa a metal blanco, operación larga, costosa y raramente bien ejecutada. La aplicación de los revestimientos anticorrosivos o de inhibidores, debe hacerse lo más rápidamente posible después de la adecuada preparación de superficie. Las pinturas deben ser aplicadas con el mayor cuidado a fin de asegurar una protección eficaz y duradera.

Estas consideraciones conducen a otros métodos de protección que no necesitan una desoxidación completa de la superficie metálica.

-Los transformadores de herrumbre.

-Los estabilizadores de herrumbre.

### 1.7.2 LOS TRANSFORMADORES DE HERRUMBRE

Ciertos ácidos minerales u orgánicos, y notoriamente el ácido fosfórico, han sido propuestos para detener la progresión de la herrumbre transformándola en compuestos estables e insolubles.

El ácido fosfórico, por ejemplo, no puede ofrecer una protección relativamente satisfactoria, salvo cuando el compuesto reacciona directamente con el metal sano. En este caso se forma únicamente el fosfato de hierro bivalente, en el que la estructura cristalina es compatible con la del hierro y la adherencia a la superficie metálica es buena.

Por otra parte, un tratamiento con el ácido fosfórico necesita también un lavado abundante a fin de eliminar las sustancias solubles y el ácido mismo. Una acidez residual fuerte presenta incompatibilidades con ciertas pinturas primarias como las del plomo siendo éstas últimas ya obsoletas [8].

### 1.7.3 ESTABILIZADORES DE HERRUMBRE

En el curso de unos trabajos efectuados en Gran Bretaña, en los alrededores de Londres, se descubrió un trozo de chimenea de hierro fundido, notablemente bien conservado. Este objeto, que data probablemente del siglo XI, presentaba un tinte azul-negro producido por la acción de un tanino presente en la tierra vegetal. Es muy verosímil que el humus en la que la pieza estaba enterrada, estuviera formada por madera de castaño.[8]

El complejo azul-negro resultante de la combinación de hierro y del tanino es conocido desde hace mucho tiempo. Esta reacción química provoca un cambio de coloración que constituye uno de los ensayos analíticos más antiguos de identificación del hierro.

El estabilizador de herrumbre está compuesto de ácido tánico y de aditivos especiales [8]

### 1.7.4 QUIMICA DEL ACIDO TANICO

Los taninos, llamados polifenoles, están presentes en el reino vegetal y se dividen en dos grupos:

- Los taninos condensados, por ejemplo, epicatequina
- Los taninos pirogálicos o hidrolizables, derivados de la glucosa y del ácido tánico.

La denominación ácido tánico designa los taninos pirogálicos en estado puro y solubles en el agua. Así definido, este compuesto tiene una pureza superior al 80%, está constituido de glucósidos del ácido gálico o poligálico y la estructura que se encuentra más frecuentemente es la del "tetradigaliol-galiol-glucosa [8].

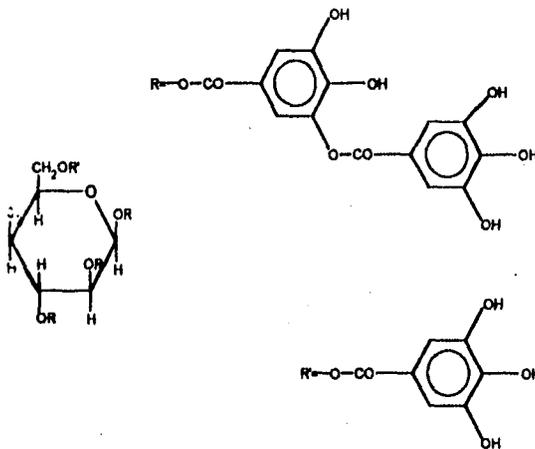


Figura 3 Estructura más frecuente del ácido tánico "tetradigaliol-galiol-glucosa"

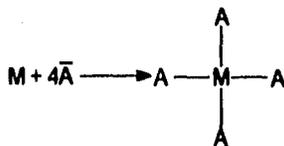
El ácido tánico es un ácido débil que contiene un gran número de hidroxilos fenólicas que le confieren propiedades reductoras.

El ácido tánico forma con el hierro complejos del tipo quelato. Esta propiedad se explica de la manera siguiente.

### 1.7.5 QUIMICA DE LOS QUELATOS

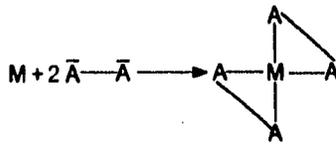
Cuando un ión metálico se combina con un compuesto que cede electrones, se asiste a la formación de un complejo o compuesto de coordinación.

Se considera la reacción entre el ión M y el compuesto cedente de electrones monofuncional A se produce la formación de un complejo:



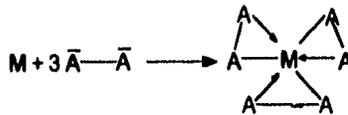
Las ligaduras entre el agente complejante y el metal pueden ser covalentes o iónicas, ello depende de la naturaleza de los átomos que intervienen en la reacción.

Si el metal es puesto en presencia de una sustancia que contiene dos o varios cedentes de electrones, se asiste a la formación de un quelato



En este caso, las ligaduras son del mismo tipo que en el caso anterior, pero se asiste a la formación de uno o varios núcleos.

En el caso de un ión metálico de valencia III y de número de coordinación 6, la reacción de quelación con un compuesto bifuncional se esquematiza como sigue:



Donde el metal está ligado al agente quelante por las ligaduras covalentes o iónicas por un lado y semipolares por otro. Esto es lo que ocurre en el caso del hierro.

### 1.7.6 MECANISMO DE FORMACION DE COMPLEJOS DEL HIERRO POR ACCION DEL ACIDO TANICO.

Los compuestos fenólicos son capaces de formar con el hierro complejos del tipo quelato donde la aparición de ligaduras covalentes y semipolares aseguran un enlace del átomo metálico. El ácido salicílico, por ejemplo, reacciona con el hierro para producir el complejo organoférrico correspondiente. Los grupos hidroxilo y carboxílico forman parte en la reacción, pero están limitados a un solo grupo quelato compuesto de un átomo de hierro rodeado por tres moléculas

de ácido salicílico. Además la insolubilidad de este compuesto en el agua inutiliza al ácido salicílico como estabilizador de herrumbre. La catequina, por ejemplo, no contiene más que dos grupos hidroxilos conjugados susceptibles de producir una reacción con el hierro.

Estos productos dan, por consiguiente, quelatos férricos yuxtapuestos sin ligaduras entre ellos.

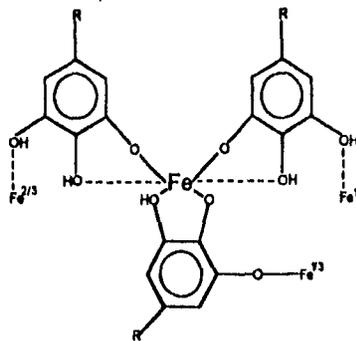


Figura 4 Quelato Ferro-Tánico.

En cambio, el ácido tánico especial contenido en el estabilizador de herrumbre es polifuncional y se admite que son necesarias tres moléculas para quelatar un átomo de hierro, una molécula puede reaccionar con varios átomos, de tal suerte que se produce una auténtica red.

Después de algunos minutos de contacto entre la superficie del metal y la solución de ácido tánico, se produce una coloración azul-negra, y se genera un quelato más estable, insoluble y firmemente adherido a la superficie.

La reacción del ácido tánico sobre la herrumbre y el hierro exige un pH ácido; el estabilizador de herrumbre es ácido, pero la acidez residual de la capa ferro-tánica es relativamente débil. La formación del quelato ferrotánico requiere que exista óxido. Sin embargo el oxígeno del aire es suficiente para desempeñar este papel.

Si el ácido tánico se aplica sobre un metal no oxidado, el complejo (Fe<sup>2+</sup> -ácido tánico) se forma en primer lugar (antes que el óxido); y el oxígeno transforma este complejo en quelato férrico.

Los procesos anódicos exigen para su continuidad una despolarización catódica, lo que implica un consumo de los electrones liberados. Los óxidos de hierro que recubren los cátodos son reducidos al estado de hierro metálico que deviene en ánodo; la reacción de quelación puede así propagarse y la totalidad de la superficie metálica se recubre de laca ferrotánica de color azul-negro. La aplicación del estabilizador de herrumbre sobre superficies corroídas provoca una quelación de los óxidos de hierro trivalente, en los óxidos e hidróxidos ferrosos producen un complejo intermedio, como en el caso del metal no oxidado. Este híbrido se oxida en seguida para formar el quelato ferrotánico. Todos los átomos de hierro, originalmente di o trivalentes, son así ligados sólidamente entre ellos por intermedio del compuesto polifenólico.

#### 1.7.7 COMPORTAMIENTO ELECTROLITICO DEL QUELATO FERROTANICO

Los estudios realizados por Franiau [8]. acerca del comportamiento electrolítico del quelato ferrotánico, se basa en curvas potencia-cinética, en donde se hace variar el potencial del electrodo que se trata de estudiar y se mide la intensidad de corriente de la herrumbre.

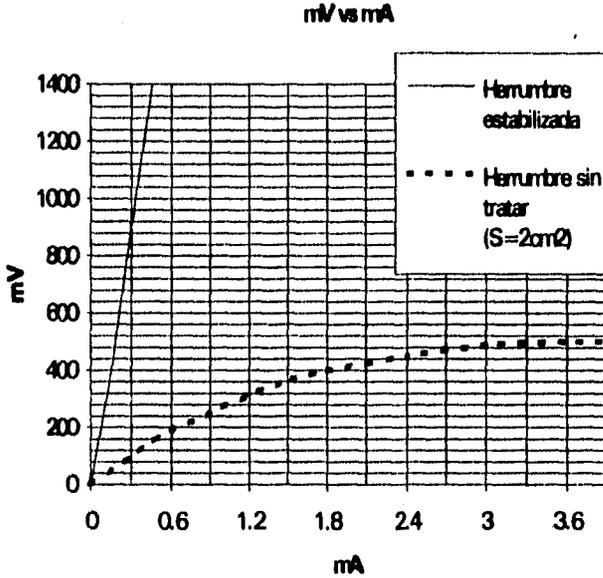
Después de haber trazado las curvas de polarización, se comparan las intensidades de los sustratos. Los resultados son los siguientes:

-Herrumbre sin tratar:  $0.90\text{mA/cm}^2$ ;

-Herrumbre estabilizada:  $0.14\text{mA/cm}^2$

Se comprobó que el quelato de hierro es mucho menos conductor que la herrumbre no estabilizada; estas medidas permiten establecer la eficacia anticorrosiva del estabilizador de herrumbre

Fig. 5: Curvas de Intensidad-Potencial



### 1.7.8 ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE LA ACCION DEL ACIDO TANICO (FELIU)[9]

La mayor parte de los convertidores de óxido como se ha mencionado anteriormente están basados en ácidos fosfórico, tánico y gálico. Sin embargo, los resultados obtenidos con estos productos comerciales han sido controversiales.

Los pretratamientos realizados a base de ácido tánico sobre superficies herrumbreadas, sugieren que no bloquea en forma efectiva la actividad corrosiva; ésta premisa se basa en los bajos valores de impedancia obtenidos a bajas frecuencias sobre el óxido no tratado y el tratado.

Actualmente se está aplicando la técnica de impedancia electroquímica para entender la actividad corrosiva en la interfase metal-óxido en relación con la aplicación de tratamientos protectores sobre el acero oxidado. Nuevos factores se estudian tal como posibles efectos del

oxígeno disuelto en la solución salina, es decir en el ambiente en el que se encuentra el acero, el espesor de la capa de óxido, y la exposición al electrolito del acero oxidado pretratado o sin tratar.

El experimento realizado por Feliu [9] se basó en el uso de la técnica de impedancia electroquímica para estudiar la interfase metal-óxido en relación con la aplicación de tratamientos protectores al acero oxidado. Los pretratamientos examinados fueron soluciones de ácido Gálico y Tánico a diferentes concentraciones. Los diagramas de impedancia de las muestras tratadas con estas soluciones fueron tan sólo ligeramente diferentes a los obtenidos de las muestras no tratadas.

El tratamiento del acero oxidado con estos ácidos parece no tener ningún efecto significativo sobre los diagramas de impedancia.

Los diagramas son más bien similares a los diagramas de acero oxidado no tratado y este comportamiento es el mismo sin importar que concentración de ácido se use.

Probablemente, sólo una pequeña fracción del espesor de la capa de óxido es afectada por una señal de corriente alterna y ésta sería la más cercana al metal.

La presencia o ausencia del oxígeno disuelto en el medio salino no altera la respuesta del acero oxidado, al menos de las señales aplicadas con corriente alterna. Consecuentemente cualquier efecto de la reducción del oxígeno debe ser enmascarado por la reducción del óxido, el cual es importante para el proceso catódico.

## 1.8 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La impedancia es el equivalente a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua para los circuitos de corriente alterna. Se distingue por su gran sensibilidad en la caracterización de las interfases. Las interfases electroquímicas, como lo son las superficies de un metal que

soporta un proceso de corrosión pueden ser vistas como la combinación de los elementos de un circuito eléctrico pasivo, por ejemplo, resistencia, capacitancia e inductancia.

### 1.8.1 RESISTENCIA:

No todos los materiales se oponen por igual al paso de corriente. El flujo de corriente es por sí solo el movimiento de electrones "libres" a través de un material; la cantidad de electrones libres de un material determina su oposición al paso de corriente. Los átomos de algunos materiales ceden fácilmente sus electrones externos y esos materiales ofrecen poca oposición al paso de la corriente. Otros materiales, en cambio, retienen sus electrones externos y ofrecen una considerable resistencia al paso de la corriente. La resistencia puede ser definida como la relación entre un pequeño incremento de voltaje y el incremento en la corriente a través de un elemento. De esta forma se deduce la siguiente expresión matemática:

$$R = \frac{dE}{dI} \quad \text{Ley de Ohm}$$

Donde: R = resistencia cuya unidad es el Ohm.  
dE= incremento del voltaje en Volts  
dI= incremento de corriente en Ampers

La resistencia de un elemento puede considerarse independiente del voltaje aplicado manteniéndose constante para cualquier valor mismo. Cuando esto se cumple, la Ley de Ohm se escribe como:

$$V = R I$$

Esta Ley es válida para aquellos elementos que son o pueden ser considerados puramente resistivos, es decir, que no tienen la capacidad de almacenar energía, al contrario de los elementos inductivos y capacitivos.

### 1.8.2 INDUCTANCIA[10]

La inductancia existe en un circuito porque la corriente eléctrica siempre produce un campo magnético. Las líneas de fuerza de este campo siempre rodean al conductor que transporta la corriente, formando círculos concéntricos alrededor de él. La fuerza del campo magnético depende de la magnitud de la corriente, puesto que un flujo grande produce muchas líneas de fuerza, mientras que un flujo pequeño sólo produce unas pocas.

Cuando la fuerza del campo aumenta, las líneas de fuerza aumentan en cantidad y se van extendiendo hacia afuera desde el centro del conductor. Del mismo modo, cuando la fuerza del campo disminuye, las líneas de fuerza se contraen hacia el centro del conductor. Es en realidad esta expansión y contracción del campo magnético, según varía la intensidad de corriente, la que provoca una FEM autoinducida cuyo efecto se conoce como inductancia.

En corriente continua la inductancia sólo afecta al flujo de corriente al abrir o cerrar el circuito, puesto que es únicamente en esos momentos cuando la intensidad de corriente modifica su valor. La inductancia, es decir el efecto de la FEM autoinducida, se opone a todo cambio en el flujo de corriente, sea en aumento o disminución, retardando la velocidad con que se opera el cambio.

Aunque todos los circuitos tienen alguna inductancia, su valor depende de la forma en la que está construido el circuito y de los dispositivos eléctricos que intervengan en él. En algunos circuitos la inductancia es tan pequeña que su efecto es prácticamente nulo hasta para corriente alterna.

Se denomina por medio de la letra  $L$ , cuya unidad básica es el Henry.

### **1.8.3 CAPACITANCIA[10]**

Cuando el voltaje de un circuito eléctrico varía, el circuito se opone a esta variación. Esta oposición se denomina capacitancia. Igual que la inductancia, la capacitancia no se puede ver, pero su efecto está presente en todo circuito eléctrico cada vez que se modifica la tensión del mismo. En los circuitos de CA, el voltaje está oscilando continuamente, de manera que el efecto de capacitancia es continuo en ellos. La cantidad de capacitancia presente en un circuito depende de la forma en que está construido y de los dispositivos eléctricos que intervienen en él. La capacitancia puede ser tan pequeña que su efecto sobre el voltaje puede ser desdéniable.

Los dispositivos eléctricos que se utilizan para agregar capacitancia a los circuitos se denominan capacitores.

La acción de la capacidad en un circuito consiste en almacenar una carga y en incrementar esa carga si el voltaje aumenta, o en descargarla si el voltaje cae. Todo circuito tiene cierta capacitancia, dependiendo su valor de la capacidad del circuito para almacenar carga.

La unidad básica de capacidad es el faradio, pero la capacidad de almacenamiento de un faradio es excesivamente grande como para poder utilizarlo como unidad de capacidad en los circuitos eléctricos prácticos. Debido a esto, las unidades que se emplean normalmente son el microfaradio, igual a la millonésima parte del faradio.

### **1.8.4 IMPEDANCIA COMO TECNICA ELECTROQUÍMICA**

Los sistemas electroquímicos y en este sentido los de corrosión no presentan condensadores, resistencias o inductores, pero se observa una respuesta de impedancia que corresponde a la que se obtendría por el hecho de tener circuitos en que estén involucrados los componentes eléctricos mencionados. Es decir, mediante el empleo de la impedancia como

técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en la interfase metal- óxido y asignar valores de resistencias y capacitancias a ellos.

Cuando se aplica corriente alterna a circuitos que no son puramente resistivos, es decir, que tienen características inductivas y/o capacitivas, la corriente y el voltaje aplicados no son constantes, sino que el valor de los mismos varía con el tiempo. Debido a esto, se utilizan fasores que son de gran utilidad para representar funciones de tiempo manejándolos como números complejos, lo cual reduce el análisis trigonométrico en algebraico, tanto analítica como gráficamente. De este modo, la impedancia se expresa de la siguiente manera que viene a ser análoga a la Ley de Ohm:

$$Z = \frac{V_0}{I_0} \quad \text{ecuación [1]}$$

donde: Z es la impedancia,  $V_0$  es el fasor de voltaje y  $I_0$  es el fasor de corriente

La impedancia es un vector, y tiene por lo tanto un módulo [Z] y un ángulo de fase  $\phi$  siendo estas coordenadas polares. (figura 6)

Si se desea manejar este vector en el plano complejo, se pueden transformar estas coordenadas

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{ecuación [2]}$$

Donde:

$Z' = [Z] \cos \phi$ , que representa el componente real

$Z'' = [Z] \sin \phi$ , que representa el componente imaginario

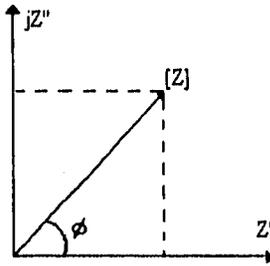


Fig. 6. Diagrama de Argand. Representación del vector de impedancia.

$$\text{Donde: } [Z] = \sqrt{(Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{ecuación [3]}$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad \text{ecuación [4]}$$

La reactancia de una resistencia, un condensador o de un inductor se puede expresar utilizando el número complejo,  $j = \sqrt{-1}$

La parte imaginaria (la reactancia) tiene el efecto de producir un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente. Si el elemento que provoca la reactancia es un capacitor el  $\phi$  tiene signo negativo, debido a que la corriente se atrasa respecto al potencial. Si por el contrario el circuito presenta  $\phi$  positivo, se tiene un inductor. Por lo tanto:

$$X_R = R \quad \text{ecuación. [5]}$$

$$X_C = 1/j\omega C \quad \text{ecuación. [6]}$$

$$X_L = j\omega L \quad \text{ecuación. [7]}$$

Donde:

X = reactancia

L = inductancia

R = resistencia

$\omega$  = frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ )

C = capacitancia

f = frecuencia ( $s^{-1}$ )

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado intervalo de frecuencias, se obtiene la variación de impedancia por lo que dicha técnica recibe el nombre de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica; porque con el objeto de apreciar todos los fenómenos que implica el proceso electroquímico se efectúa un barrido de frecuencias que va desde altas a bajas, eligiendo este sentido debido a que:

a) A altas frecuencias, se presenta un cambio de polaridad tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir.

b) A bajas frecuencias, se permite que ocurran aún los procesos lentos como es la adsorción, antes que la polaridad cambie[6].

La técnica realiza una perturbación mediante una onda de voltaje sinusoidal para obtener una respuesta sinusoidal de corriente. Las relaciones existentes entre la perturbación y la respuesta se obtienen mediante la ley de Ohm.

La principal característica de la impedancia electroquímica es la facilidad que tiene para poder discriminar los procesos y mostrar lo que ocurre momento a momento en el sistema al efectuar el barrido de frecuencias. De acuerdo con esto se presenta la ventaja de que se pueden distinguir las resistencias implicadas en el sistema. No le afecta la resistencia del electrolito porque la puede distinguir a altas frecuencias, mientras que a medias o bajas frecuencias, según el sistema que se trate, puede mostrar la resistencia a la transferencia de carga.

Las técnicas de corriente continua presentan, en algunos sistemas particularmente resistivos, limitaciones que imposibilitan dar un buen diagnóstico en lo que a corrosión se refiere.

## 1.9 REPRESENTACION DE LA IMPEDANCIA

### 1.9.1 DIAGRAMA DE NYQUIST\*

En este diagrama se grafica la parte real contra la parte imaginaria de la Impedancia. El punto que se obtienen en este plano, se une con los otros obtenidos para todo el rango de frecuencias y se unen. Las gráficas obtenidas son idealmente semicírculos [Fig. 7] correspondiente al circuito eléctrico de Randles. [Fig 8]. El diagrama se puede interpretar de la siguiente manera:

A frecuencias altas la respuesta de impedancia interseca el eje de la impedancia real y equivalente a la resistencia del electrolito ( $R_0$ ) El medio círculo interseca de nuevo este eje a frecuencias muy bajas y ahí es posible leer el valor de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ).

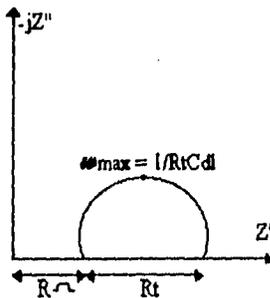


Fig. 7. Respuesta correspondiente de impedancia en la representación de Nyquist.

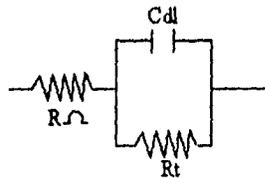


Fig. 8 Circuito eléctrico de Randles

Donde:

$R_0$  = Resistencia del electrolito

$R_t$  = Resistencia a la transferencia de carga

$C_{dl}$  = Capacitancia de la doble capa electroquímica

$\omega_{max}$  = Frecuencia angular máxima

En ocasiones los círculos no intersectan los ejes y se recurre a la extrapolación para poder determinar los valores de resistencias y también de capacitancias. Esta extrapolación presenta riesgos, en donde los círculos rara vez están perfectamente definidos.

La respuesta de impedancia para ciertos sistemas implica un medio círculo por debajo del eje de la impedancia real, pero el análisis es similar al realizado en la capacitancia para poder determinar la inductancia. En estos diagramas a veces se presenta una línea diagonal interrumpiendo el medio círculo. Esta línea corresponde a la impedancia de Warburg, que se estudiará más adelante.

### 1.9.2 DIAGRAMA DE BODE\*

En dicho diagrama se representa el log del modulo de la impedancia contra el log de la frecuencia  $\log(Z)$  vs  $\log(f)$ . La presencia de resistencias provoca mesetas horizontales, la presencia de capacitores da lugar a pendientes negativas mientras que las pendientes positivas son formadas por la presencia de inductores la Fig. 9, corresponde al diagrama de Bode del circuito eléctrico de Randles [fig. 8]. Es posible observar que para frecuencias altas se tienen la resistencia de la solución y para las frecuencias bajas se tiene la resistencia a la transferencia de carga. Las capacitancias se obtienen por extrapolación de las pendientes hasta  $\omega=1$ , en donde se lee el valor recíproco de  $Cdl$

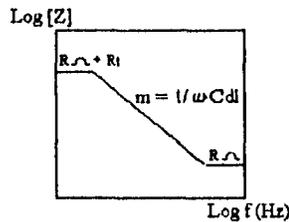


Fig 9 Diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles

### 1.9.3 DIAGRAMA DE FASE

Este diagrama representa la variación del ángulo de fase con respecto al log de la frecuencia [ $\phi$  vs  $\log f$ ], [fig. 10] obteniéndose una curva con máximos (presencia de inductancias) y mínimos (presencia de capacitores)

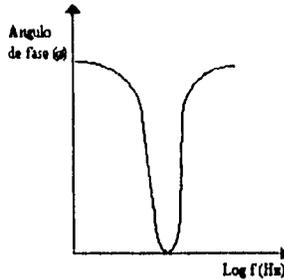


Fig. 10 Diagrama de fase correspondiente al circuito de Randles.

### 1.9.4 IMPEDANCIA DE WARBURG

En la práctica pocas ocasiones ocurre que un proceso de corrosión esté controlado simplemente por activación también interviene la difusión.

Para considerar estas contribuciones al comportamiento electroquímico hubo que definir un elemento nuevo para los circuitos eléctricos llamada impedancia de Warburg (W), que se incluye en serie con  $R_t$  en el diagrama de Randles [Fig. 11]

La impedancia de Warburg describe la impedancia de los procesos difusionales y de concentración. Se trata de un número complejo que se puede definir como:

$$w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{ecuación. [8]}$$

Donde  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg.

Dicha ecuación implica que para cualquier valor de frecuencia, las partes real e imaginaria de la impedancia son iguales y proporcionales al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. En un

diagrama de Nyquist esta impedancia se presenta como una diagonal con pendiente de 45 grados respecto a los ejes [fig. (12)]. Debido a la dependencia que existe entre la frecuencia y la impedancia de Warburg, se observa que a frecuencias altas  $\omega$  es muy pequeña, y describe los proceso de transferencia de masa que involucran transferencia iónica, por lo que sólo se aprecian a frecuencias bajas.

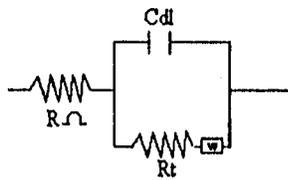


Fig. 11 Diagrama de Randels modificado

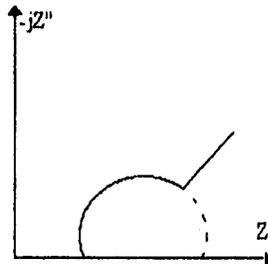


Fig. 12 Respuesta de impedancia mostrando la impedancia de Warburg.

## **CAPÍTULO II**

### **OBJETIVOS**

- I. Evaluar el efecto del ácido tánico como estabilizador de la herrumbre.**
- II. Evaluar el efecto estabilizador del ácido tánico a diferentes concentraciones sobre superficies oxidadas**
- III. Determinar la conveniencia del uso de convertidores de óxido en superficies herrumbradas como pretratamiento.**

## CAPITULO III Técnica experimental

### 3.1 SUSTRATO:

Como sustrato se utilizaron varillas corrugadas de acero al carbón empleadas en la construcción. Algunas de estas varillas fueron despojadas del óxido superficial limpiándolas con ácido, pero otras se dejaron como estaban para aprovechar el óxido superficial ya formado. Se seleccionaron estas varillas por ser un material muy accesible pero sobre todo porque gracias a estar ya oxidadas no es necesario esperar para que la herrumbre se forme.

### 3.2 MATERIAL EMPLEADO Y DIMENSIONES DEL ÁREA EXPUESTA:

Las varillas fueron de forma cilíndrica con las siguientes medidas:

4 varillas, de 9.5 cm de largo por 4.0 mm de diámetro.

3 varillas, de 9.5 cm de largo por 12.7 mm de diámetro.

El área expuesta está determinada por la zona de la varilla sumergida dentro del electrolito.

Para controlar cuánto sumergir la varilla, una parte fue barnizada de tal forma que sólo una sección quedara expuesta, así no importa cuanto sumergirla, pues aún cuando el borde del líquido rebasa la zona deseada, una parte de la varilla estará protegida por el barniz.

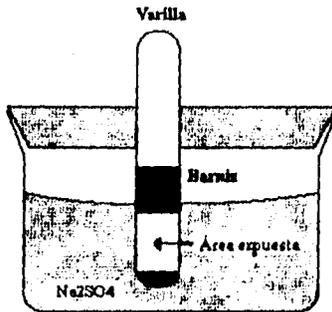


Figura 3.1: Esquema de montaje de la varilla.

## PREPARACION DE LA SUPERFICIE

La preparación de la superficie consiste en la eliminación de residuos contaminantes como son: el óxido, el polvo, el aceite, las grasas, etc. Se limpiaron algunas varillas, es decir se, decaparon por medio de ácido clorhídrico (HCl) 1:1 inhibido con 3.5g/l de hexametileno tetramina.

Dos de las siete varillas fueron decapadas, las otras cinco se dejaron como estaban para aprovechar su óxido, pero a tres de ellas se les sumergió en ácido tánico a diferentes concentraciones por 5 segundos.

Recuérdese que el propósito de ésta investigación es evaluar el desempeño del ácido tánico, como sustituto en las preparaciones de superficie convencionales. Por otro lado las varillas decapadas representan la preparación de superficie convencional y las varillas a las que no se les limpió ni se sumergió en ácido tánico, son el experimento testigo.

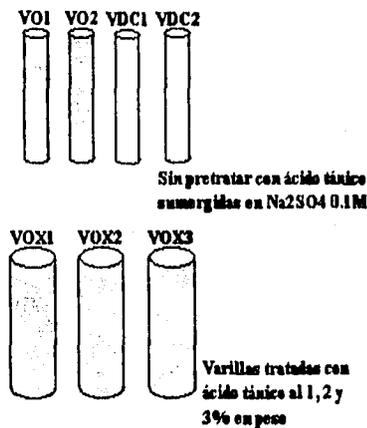


Figura 3.2: Varillas empleadas en el experimento

### 3.3 PREPARACIÓN DEL ÁCIDO TÁNICO.

Se utilizó ácido tánico comercial del tipo pirogálico y se prepararon tres soluciones: En la primera mezcla se pesó un gramo de ácido con 99 ml de agua destilada para obtener una concentración del (1%). En la segunda preparación se mezclaron dos gramos de ácido tánico con 98 ml de agua destilada para obtener una concentración al (2%). Y por último, en la tercera, preparación se mezclaron tres gramos de ácido tánico con 97ml de agua para obtener una concentración al (3%).

### 3.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÁCIDO TÁNICO.[11]

El ácido Tánico comercial usualmente contiene un 10% de agua. La química de los taninos es complicada y no uniforme. Los taninos pueden ser divididos en:

a) **Derivados del flávanol:** El flavanol es una cetona que se encuentra en las hojas de las plantas y en los pétalos de las flores, llamados taninos condensables.

B) **Taninos hidrolizables:** Es el grupo más común., que proviene de los ésteres del azúcar, usualmente es la glucosa, con uno o más ácidos trihidroxibenzenocarboxílicos.

La fórmula empírica del ácido tánico comercial es  $C_{76} H_{52} O_{46}$ . Tiene un color blanco amarillento tendiente a café claro, amorfo, su aspecto es en forma de hojuelas o de polvo, tiene un débil olor característico y un sabor astringente. Se oscurece gradualmente al entrar en contacto con el aire y con la luz. A la temperatura de 215 °C se descompone principalmente en  $CO_2$  y en pirogalol. Produce precipitados insolubles con el almidón, y con la gelatina, así como, con la mayor parte de los alcaloides y las sales metálicas. Con sales de hierro produce un color negro azulado o un precipitado.

Un gramo de ácido tánico se disuelve completamente en 0.35 ml de agua, es muy soluble en acetona, y prácticamente es insoluble en benceno, cloroformo, éter, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono.etc. Para su reacción no debe almacenarse junto a sales de

metales pesados, alcaloides, albúmina y sustancias oxidantes, por ejemplo, permanganato, clorato, etc.

### 3.5 USOS:

Los taninos son importantes en la manufactura de colorantes y tintas en la industria textil. En la industria alimenticia y de bebidas se utilizan como clarificantes en la cerveza y en el vino, en combinación con la albúmina para darle a la cubierta del pan una apariencia artificial de tostado se usan también. En la industria hule, se utilizan como coagulante del hule. Además son un producto intermedio para la obtención de ácido gálico y pirogálico. Y también se utilizan como reactivos en química analítica y en fotografía.

### 3.6 MATRIZ EXPERIMENTAL

A continuación se muestran las varillas y las condiciones a las que fueron sometidas, para el desarrollo experimental. Considerando el tipo de varilla, el reactivo que se utilizó, y el tiempo de medición, se elaboró la siguiente tabla 3.1.

Varilla	Tipo de varilla	Reactivo para el pretratamiento	Tiempo de medición
VO1	Herrumbrada	Ninguno	21 días
VO2	Herrumbrada	Ninguno	21 días
VDC1	Decapada	HCL 1:1	21 días
VDC2	Decapada	HCl 1:1	21 días
VOX1	Herrumbrada	Acido Tánico 1%	18 días
VOX2	Herrumbrada	Acido Tánico 2%	18 días
VOX3	Herrumbrada	Acido Tánico 3%	18 días

Tabla 3.1 Matriz Experimental

VO1: varilla oxidada uno

VO2: varilla oxidada dos

VDC1: varilla decapada uno

VDC2: varilla decapada dos

VOX1: Varilla oxidada uno, sumergida en ácido tánico al 1% en peso.

VOX2: Varilla oxidada dos, sumergida en ácido tánico al 2% en peso.

VOX3: Varilla oxidada tres, sumergida en ácido tánico al 3% en peso.

### 3.7 PREPARACION DEL ELECTROLITO:

Se utilizó como electrólito sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0.1M. Debido a que las varillas de acero al carbón pueden resistir el ataque agresivo de los ácidos anhidros y soluciones concentradas de algunos ácidos, entonces se utilizan sustancias que sí le atacan como son: las soluciones diluidas de los ácidos, o las soluciones acuosas de sales. Esta es la razón por la cual se utiliza una solución diluida de ácido tánico, y además a esa concentración existe una buena movilidad iónica y por ende una mejor conductividad.

El sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en solución acuosa genera un tipo de corrosión uniforme, y completa a lo largo y a lo ancho del sustrato (acero al carbón). Mientras que el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) genera una corrosión localizada.

El electrólito se preparó de la siguiente manera:

Se pesaron 14.2 gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para llegar a una concentración de 0.1M

Pues el peso molecular del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es de 142 gramos/mol y se utilizó un matraz aforado de un litro. El cálculo se detalla a continuación.

$$(0.1\text{mol/ lL}) \cdot (142\text{g/1Mol}) = 14.2\text{ g Na}_2\text{SO}_4 / \text{L}$$

El pH de la solución fue de 8.2

### 3.8 MEDIDAS DE IMPEDANCIA:

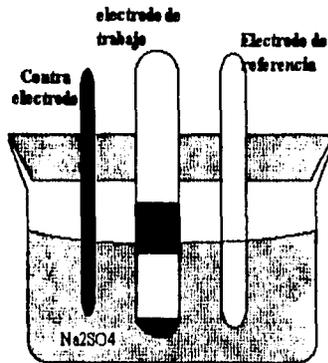


Figura 3.3 Esquema del circuito.

En la figura 3.3 se muestra de manera simplificada el arreglo experimental que se utilizó a cabo para la instalación del dispositivo de trabajo.

### 3.9 EQUIPO USADO PARA LAS MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA:

#### a) Analizador de respuesta

Las pruebas experimentales se realizaron con un analizador de respuesta en frecuencia de la marca CAPCIS Voltech modelo CV 2001 (Frequency Response Analyzer).

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

El espectro de frecuencias fue de 10 kHz hasta 100mHz.;

La amplitud de la señal fue de 8 mV.

El número de datos obtenidos fue de 30 puntos,

La resistencia externa fue de 100 ohms

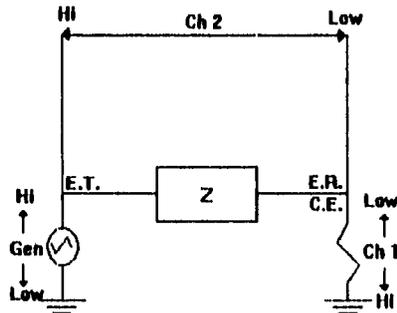
### CIRCUITO ELÉCTRICO EMPLEADO:

El circuito empleado es el que se muestra en la figura 3.4 El analizador (Z) consta de tres canales y una interfase que lo comunica con una computadora portátil. El generador de señal (Gen.) se conecta a tierra por una parte y por la otra se conecta al electrodo de trabajo (E.T.). EL canal dos (CH 2), conecta al electrodo de trabajo y al de referencia (E.R.) para determinar la diferencia de potencial. Mientras que el canal uno (CH 1), que conecta al electrodo de referencia, al contraelectrodo (C.E.) y a la tierra, se emplea para medir la corriente debida a la perturbación.

El electrodo de trabajo que se utilizó fue la varilla de acero al carbón.

El electrodo de referencia fue el de calomel saturado

El contraelectrodo fue de grafito.



E.T.: Electrodo de trabajo  
C.E.: Contra electrodo  
E.R.: Electrodo de referencia  
Ch 1, Ch 2 y Gen: Canal 1, 2 y generador  
Z: Analizador de frecuencias

Figura 3.4 Conexiones del aparato de Impedancia Electroquímica

**b) Computadora portátil y software empleados**

La computadora portátil usada fue de la marca Mitsuba modelo NINJA86 con interfase para el analizador de respuesta en frecuencia. Esta computadora posee un software llamado SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis CAPCIS/UMIST) que registró los datos de impedancia durante la experimentación por medio de diagramas de Bode, Nyquist y ángulo de Fase.

## CAPÍTULO IV

### 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 En las gráficas 4.1- 4.7 se aprecian los diagramas de impedancia electroquímica que corresponden a diferentes condiciones de experimentación y tiempo. Estas gráficas representan los diagramas típicos de impedancia; sólo se muestran algunas gráficas del conjunto de toda la experimentación de un total de 88 gráficas.

La nomenclatura empleada es la siguiente:

VO1 varilla oxidada, sustrato 1

VO2 varilla oxidada, sustrato 2

VDC1 varilla decapada, sustrato 1

VDC2 varilla decapada, sustrato 2

VOX1 varilla oxidada 1 sumergida en ácido tánico al 1%

VOX2 varilla oxidada 2 sumergida en ácido tánico al 2%

VOX3 varilla oxidada 3 sumergida en ácido tánico al 3%

4.1.2 Las varillas VO1 y VO2 manifiestan en los diagramas de Nyquist, gráficas 4.1 y 4.2, una definición pobre y parcial del semicírculo, estas varillas no tienen ningún tipo de tratamiento, sólo se utilizó el óxido rojo ( $Fe_2O_3$ ) ya formado.

4.1.3 Las varillas VDC1 y VDC2 son aquellas varillas a las que previamente se les limpió el óxido, para que sirvieran como parámetro de comparación entre las varillas oxidadas y las varillas oxidadas pero tratadas con ácido tánico.

Lo que se puede observar en las gráficas 4.3 y 4.4 respecto al diagrama de Nyquist, es un semicírculo bien definido aunque este no aparece hasta ya avanzada la experimentación.(11 y 6 días respectivamente).

4.1.4 Las varillas VOX1, VOX2, VOX3, muestran en sus gráficas 4.5, 4.6 y 4.7 respectivamente un comportamiento similar al de las varillas VDC1 y VDC2, puesto que se observa en el diagrama de Nyquist un semicírculo bien definido incluso desde los primeros días de la experimentación. Además, es posible apreciar el arco capacitivo a altas frecuencias de Nyquist como una pendiente negativa en el diagrama de Bode.

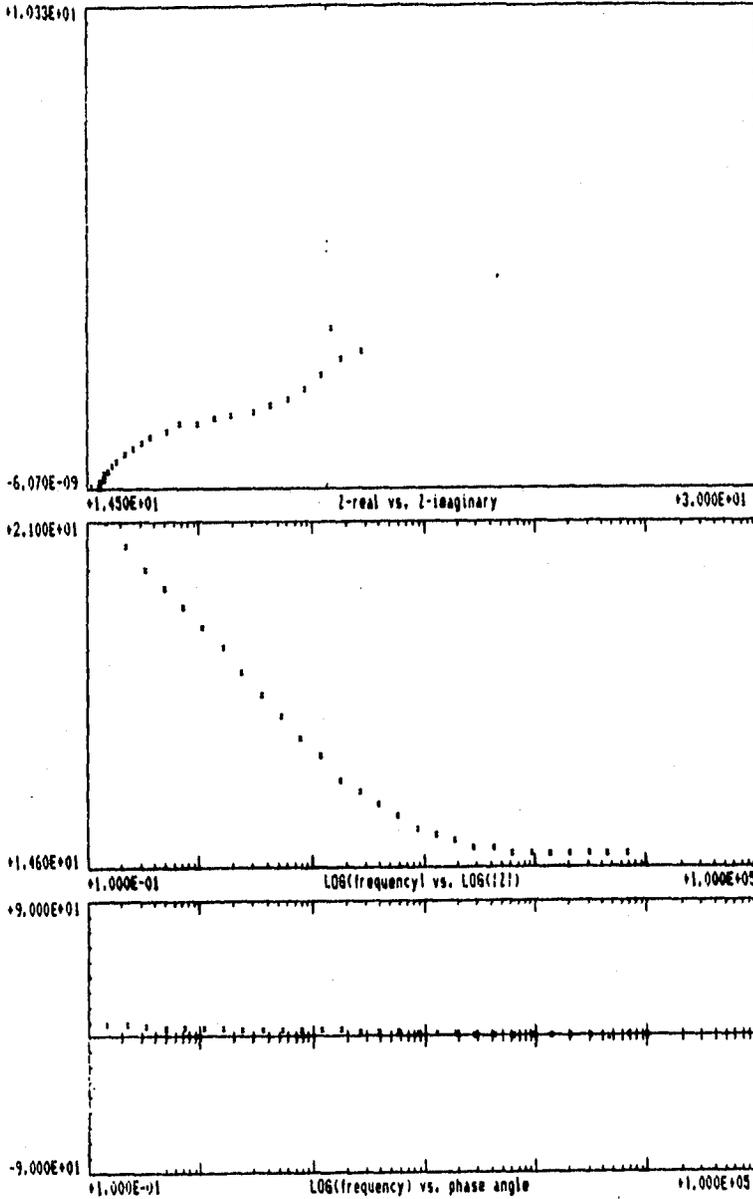
Podría preguntarse el lector, a que se debe esta similitud entre los diagramas de VDC y VOX; no debe olvidarse que uno de los objetivos del ácido tánico, es evitar los pretratamientos a que se someten los sustratos para así posteriormente aplicar la pintura. Las varillas decapadas (VDC) no tienen óxido y su respuesta es tentativamente comparable con las varillas que tienen óxido supuestamente estabilizado por efecto del ácido tánico (VOX).

Las medidas de impedancia obtenidas para VOX1, VOX2, VOX3 fueron similares, lo que sugiere que la cantidad de ácido tánico no influye en la velocidad de corrosión.

La impedancia a 0.1 Hz es mayor para las varillas tratadas (VOX) en comparación con las varillas sin tratamiento (VO).

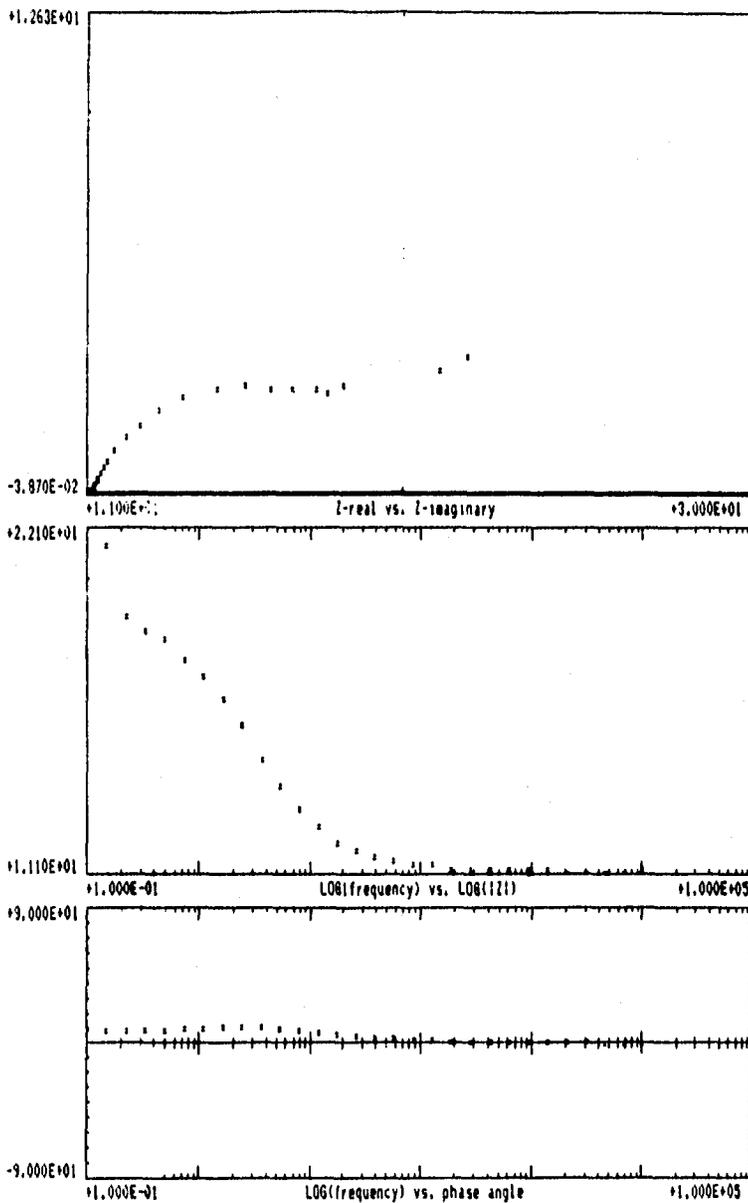
GRAFICA 4.1-  
VANILLA OXIDADA SUSTRATO

VU1-11

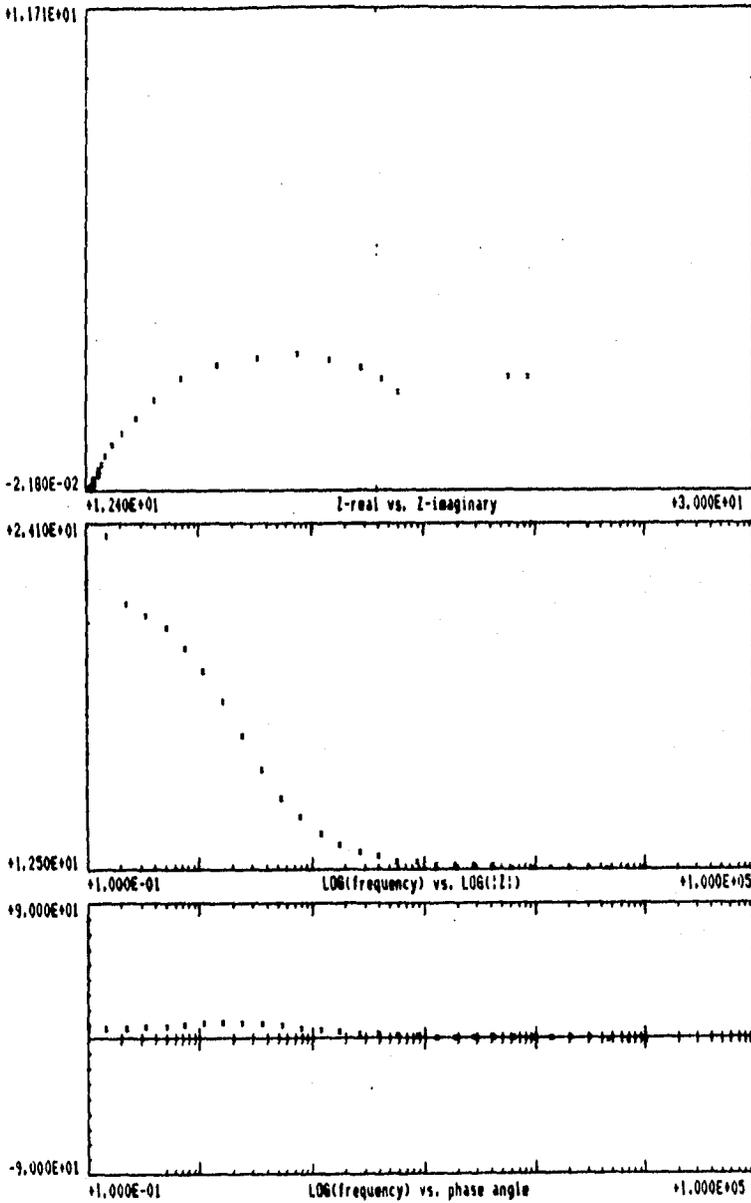


31-oct-35

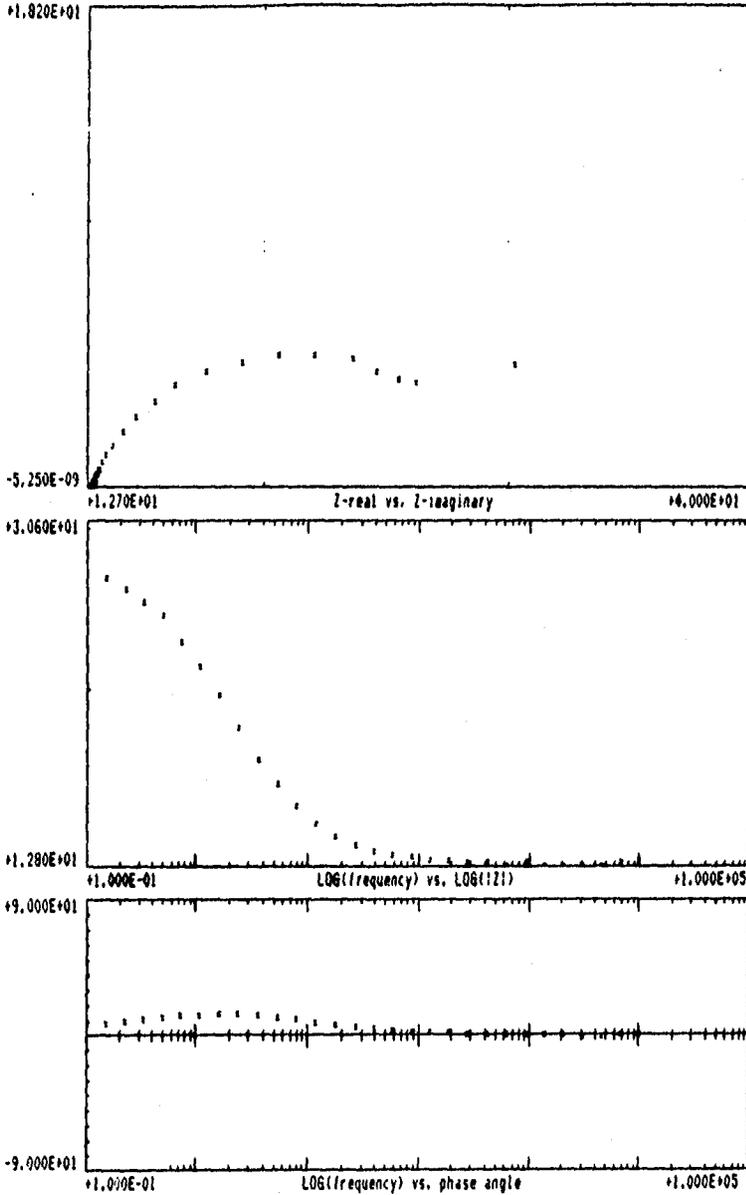
GRAFICA 42  
VARILLA OXIDADA SUSTRATO 2



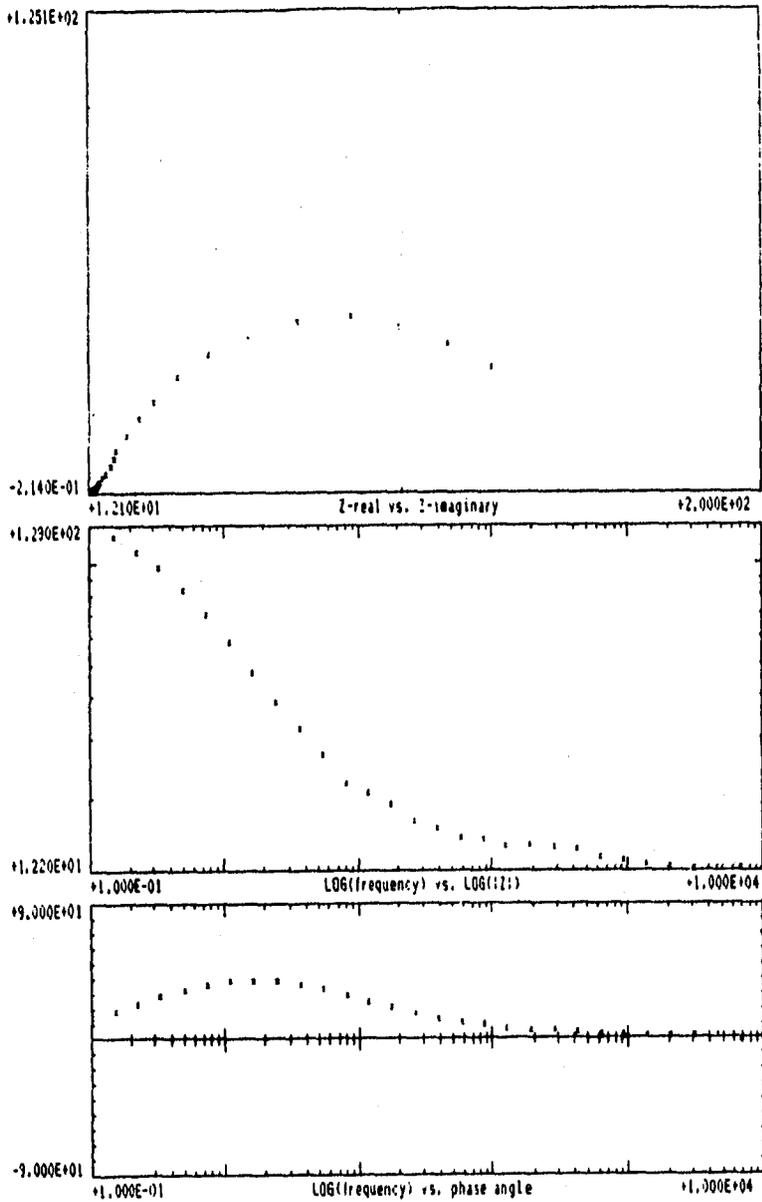
VARILLA DECAPADA EISTRATO 1



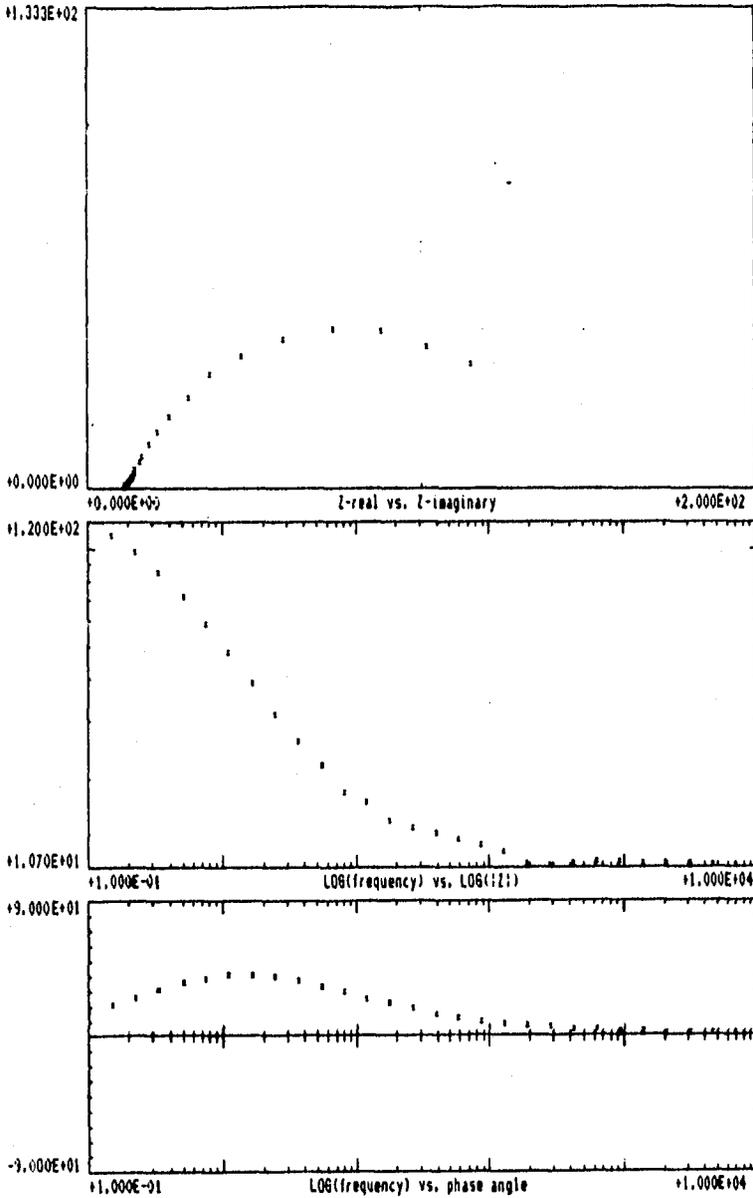
TARILLA DECAPADA SUSTRATO 2



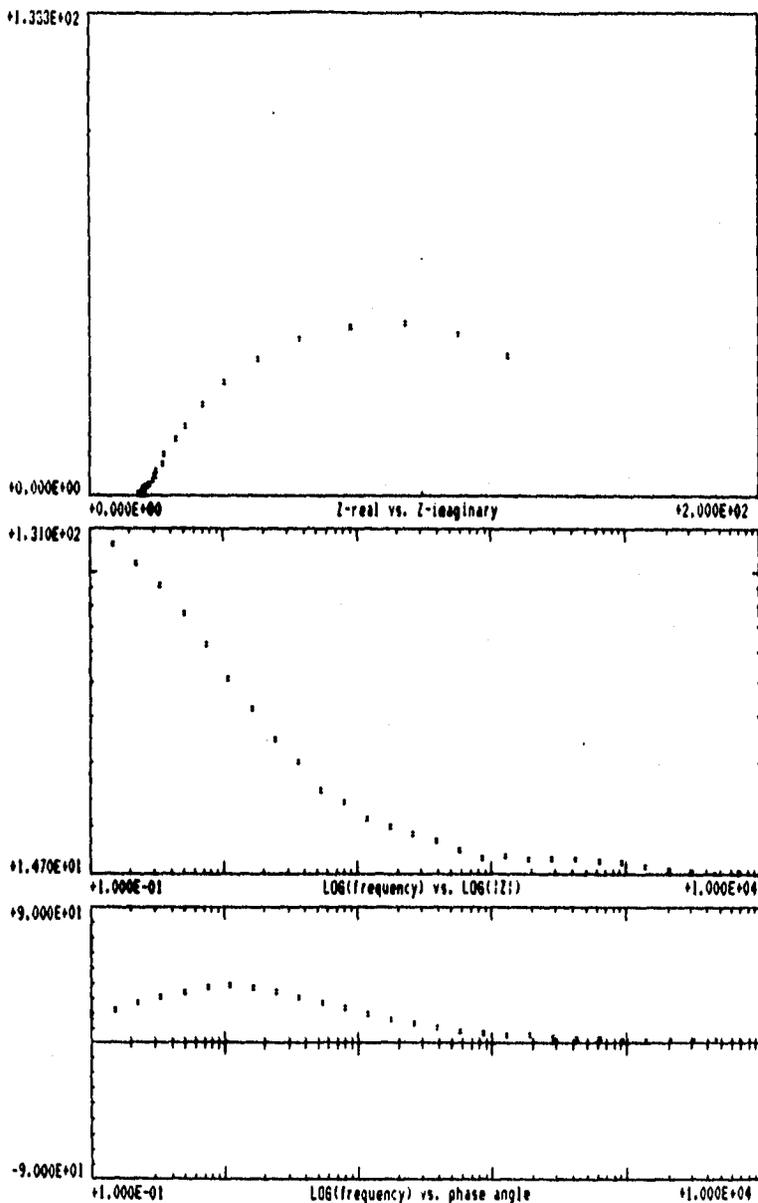
GRAFICA 4.5  
VARILLA OXIDADA TRATADA CON ACIDO TANICO AL 1%



VARILLA OXIDADA TRATADA CON ACIDO TANICO AL 2%



VARILLA OXIDADA TRATADA CON ACIDO TANICO AL 3%



## CAPÍTULO V

### 5. DISCUSION DE RESULTADOS

#### 5.1 Análisis de Resistencias, $R_1$ , $R_2$

El semicírculo del diagrama de Nyquist, figura 5.1, indica el valor de la resistencia del sistema al paso de corriente

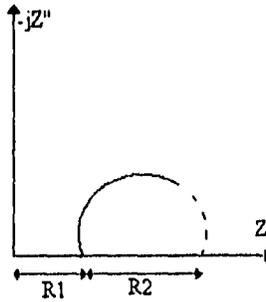


Figura 5.1 Resistencias asociadas en el diagrama de Nyquist

Para realizar la discusión es necesario plantear las siguientes hipótesis:

- A)  $R_1$  Es la resistencia del electrolito.
- B)  $R_2$  Es la resistencia de transferencia de carga en la intercara metal-óxido.

## 5.1 ANÁLISIS DE RESISTENCIAS

### 5.1.1. Varillas Oxidadas VO1,VO2.

En las gráficas 5.8 y 5.9 se observa R1 y R2 contra el tiempo respectivamente.

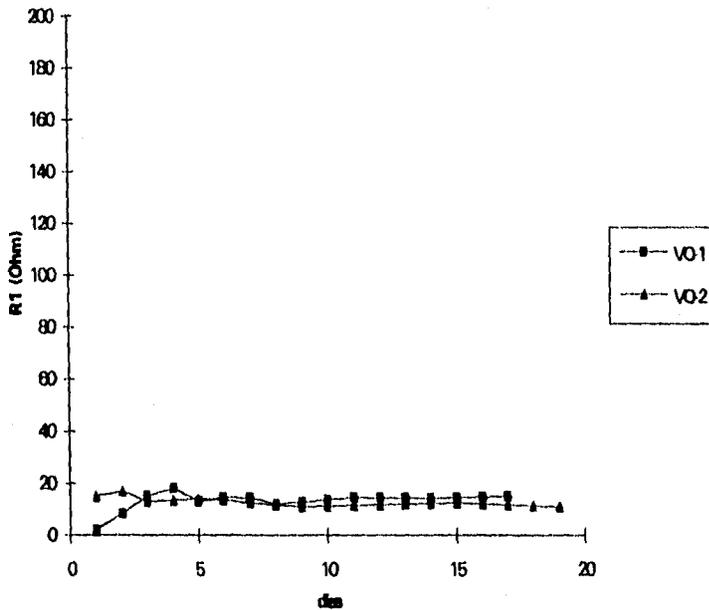
R1: tiene un valor promedio de 15 ohm para VO1 y

para VO2 un valor de 13 ohm

R2: la mayor parte de los valores se encuentran entre 4 y 8 ohm para VO1 y para

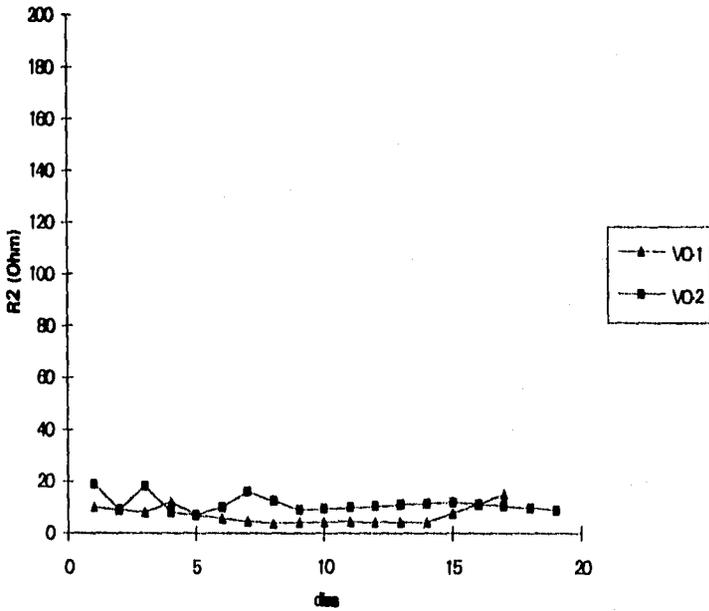
VO2 entre 9 y 12 ohm.

Gráfica 5.8 Comportamiento de R1 sobre las varillas oxidadas



Se esperaría que R1 se mantuviera constante debido a que no cambia en ningún momento la concentración del electrolito y en efecto sigue una tendencia constante.

Gráfica 5.9 Comportamiento de R2 en las varillas oxidadas

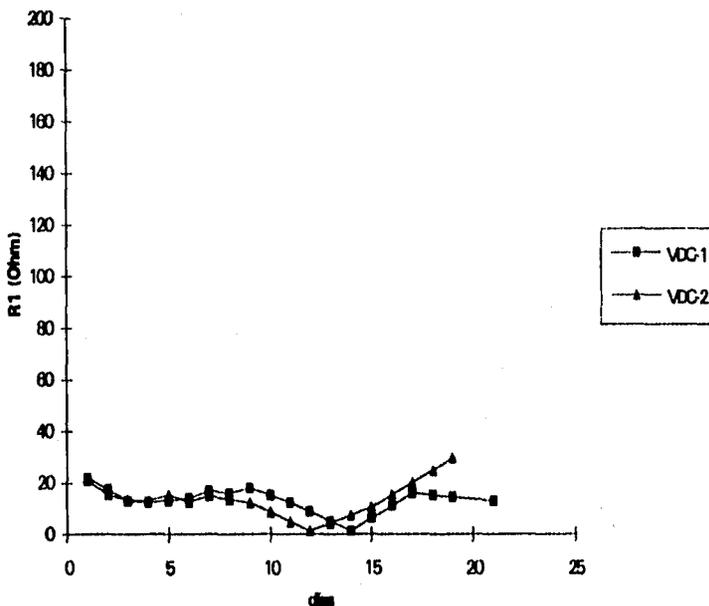


La resistencia asociada a la transferencia de carga R2 es distinta en los sustratos VO1 y VO2 tal vez porque el óxido presente en cada una de ellas era de diferente naturaleza, lo que hace posible una variación pequeña de 6 ohm.

### 5.1.2. VARILLAS DECAPADAS (VDC1, VDC2)

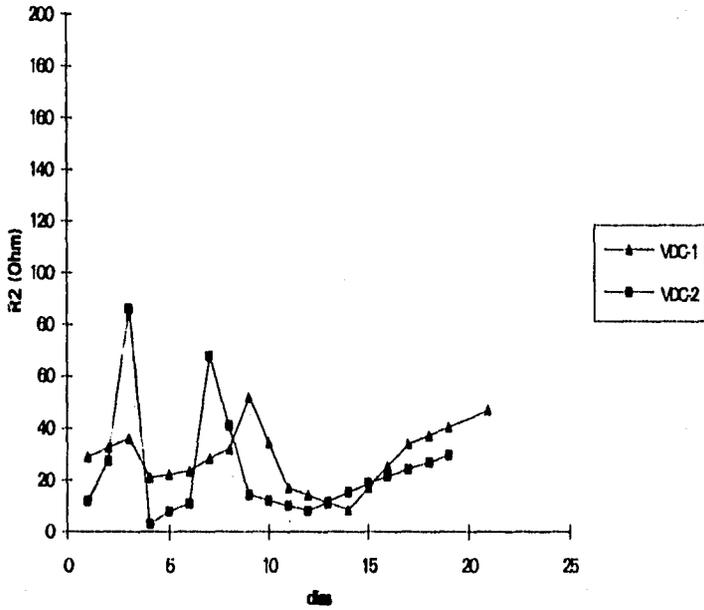
En las gráficas 5.10 y 5.11 se observa R1 y R2 en función del tiempo respectivamente.

Gráfica 5.10 Comportamiento de R1 en las varillas decapadas



R1: No se observa una tendencia constante puesto que los valores oscilan entre 5 y 20 ohm tanto para VDC1 como para VDC2, debido a que probablemente no sólo se encuentra la resistencia asociada al electrolito, sino también la resistencia debida a la formación de productos, es decir, se está formando un óxido o algo que perturba la respuesta esperada.

**Gráfica 5.11 Comportamiento de R2 en las varillas decapadas**



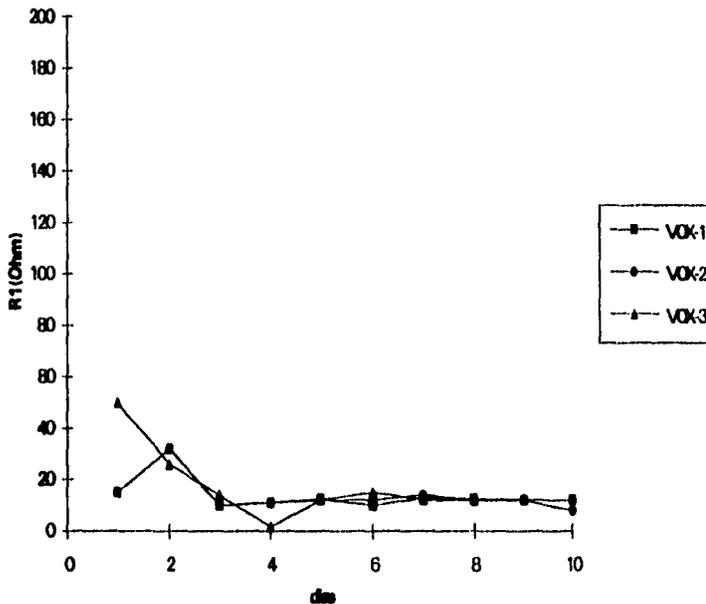
R2: Para VDC1 existe una variación de 10 a 30 ohm, mientras que para VDC2 una variación de 10 a 70 ohm.

La tendencia es similar en ambos sustratos.

### 5.1.3. VARILLAS OXIDADAS TRATADAS (VOX1, VOX2, VOX3)

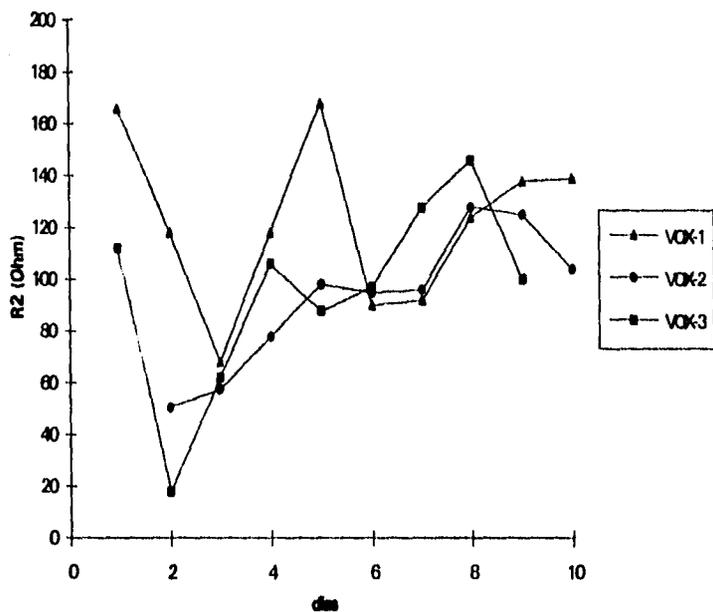
En las gráficas 5.12 y 5.13 se observan R1 y R2 con respecto al tiempo.

**Gráfica 5.12 Comportamiento de R1 en las varillas tratadas con ácido nítrico**



R1: En la gráfica 5.12 se muestra R1 con una tendencia constante para las tres varillas VOX1, VOX2, y VOX3 con valores de resistencia de entre 10 a 20 ohm. La resistencia en los tres primeros días aumenta, mientras que para los días seis a diez se mantuvo constante en 10 ohm. Esto probablemente se presentó porque se estaba estabilizando el sistema dentro del electrolito y una vez que alcanzó un estado estacionario, la resistencia asociada al electrolito se mantuvo constante.

**Gráfica 5.13 Comportamiento de R2 en las varillas tratadas con ácido tánico**



R2: En la gráfica 5.13 se observa el comportamiento de R2 con respecto al tiempo, con valores de resistencia de 60 a 140 ohm. Las varillas siguen un mismo comportamiento, lo que hace pensar que la concentración del ácido tánico no influye notoriamente al sistema al menos para las concentraciones estudiadas (1%, 2% y 3% en peso de ácido tánico).

## 5.2 COMPARACION ENTRE LAS VARILLAS VO1, VDC1, VOX1

En la gráfica 5.14 se muestra el comportamiento de R2 con respecto al tiempo y se puede observar claramente que la varilla tratada con ácido tánico VOX1 tuvo una resistencia R2 del orden de 120 ohm; esta resistencia aumentó con respecto a la varilla oxidada VO1 y a la varilla decapada VDC1, cuyos valores de resistencia se encuentran en el orden de 10 a 30 ohm.

Estos resultados son alentadores, porque indican que el ácido tánico disminuye la velocidad de corrosión, pues a resistencias mayores disminuye la intensidad de corriente de corrosión, esto se puede resumir en la siguiente expresión:

$$I_{corr} = B / R2$$

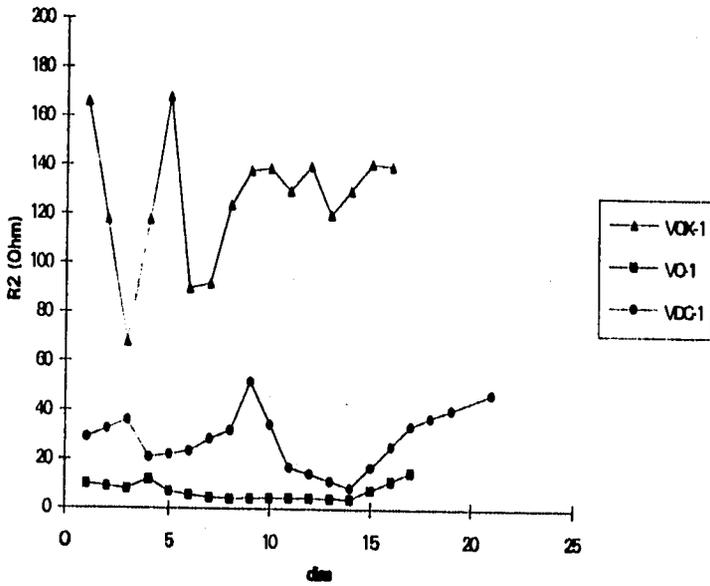
Donde:

$I_{corr}$  = intensidad de corriente de corrosión en microampers

$B$  = Es una magnitud determinada por las características cinéticas de las reacciones de corrosión del sistema

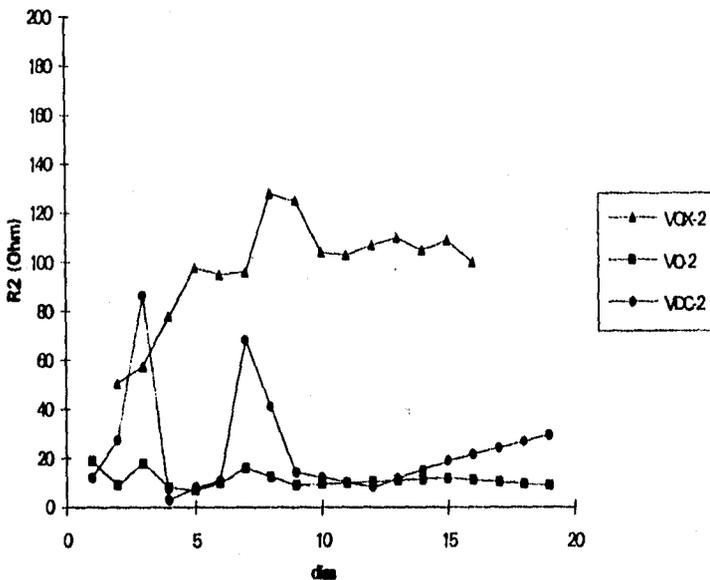
$R2$  = Resistencia asociada a la transferencia de carga.

Gráfica 5.14 Comparación de R2 en las varillas tratadas (VOK), oxidadas (VO) y decapadas (VOC) sustrato 1



5.2.1 En la grafica 5.15 nuevamente se hace el análisis anterior pero ahora con el sustrato 2 y presenta las mismas características aunque con diferentes valores. La varilla VOX2 tiene un valor de resistencia del orden de 100 ohm, mientras las varillas VO2, y VDC2 una resistencia alrededor de 20 ohm.

**Grafica 5.15 Comparación de R2 en las varillas tratadas (VOX), oxidadas (VO) y decapadas (VDC). Sustrato 2**



### 5.3 ANALISIS DE CAPACITANCIAS

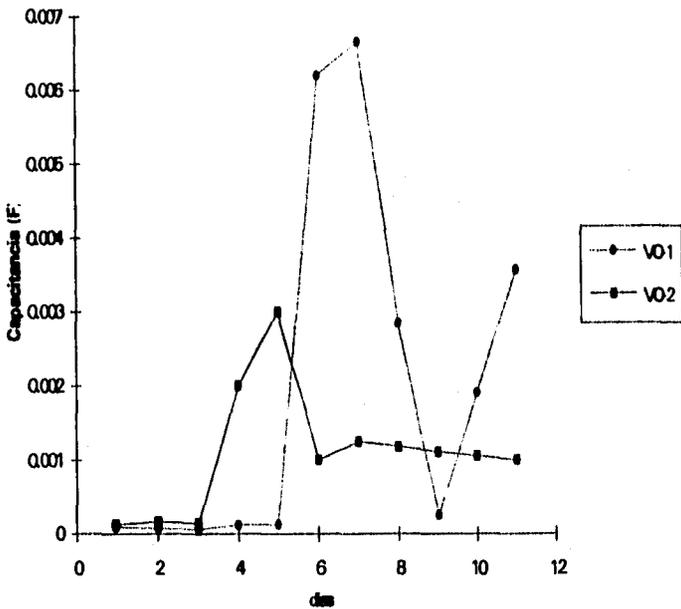
La capacitancia es la cantidad de carga que pasa a través de un recubrimiento cuando se aplica una diferencia de potencial.

Partiendo de este concepto se prosigue al análisis de capacitancias de las varillas siguientes:

#### 5.3.1. VARILLAS OXIDADAS (VO1, VO2)

Las varillas oxidadas VO1 y VO2 muestran un comportamiento variable, en los primeros cuatro días tienen un valor de capacitancia de  $1E-4$ , pero a partir del día quinto la capacitancia aumentó al orden de  $1E-3$  F (gráfica 5.16).

Gráfica 5.16 Capacitancias de las varillas oxidadas (VO)

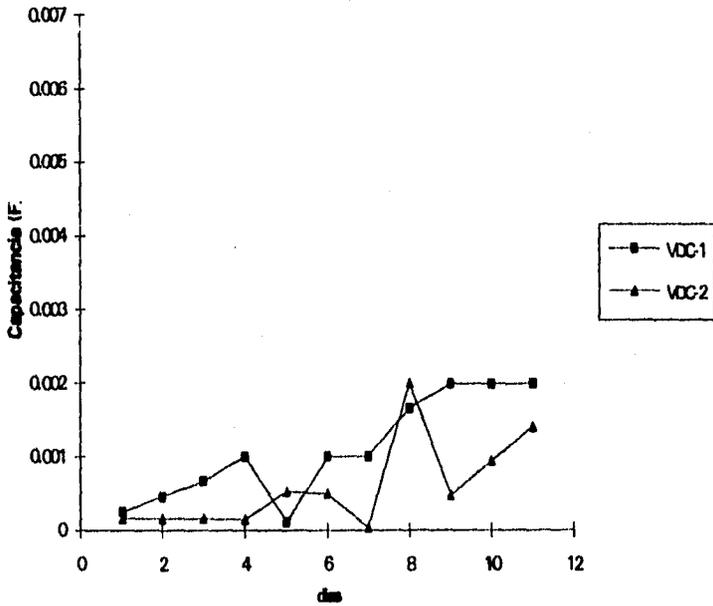


Este valor de capacitancia es grande en comparación con las capacitancias reportadas para recubrimientos orgánicos y doble capa. Se concluye entonces que permite el paso de la corriente de corrosión, puesto que las capacitancias resultantes para el óxido muestran que no protege, que no aísla y que es poroso.

### 5.3.2 VARILLAS DECAPADAS

En la gráfica 5.17 se muestra el comportamiento de la capacitancia con respecto al tiempo en las varillas decapadas (VDC1, VDC2). El valor de capacitancia reportado fue de  $1E-04$ , de igual magnitud que para las varillas tratadas lo que significa que el decapado como pretratamiento no es muy bueno.

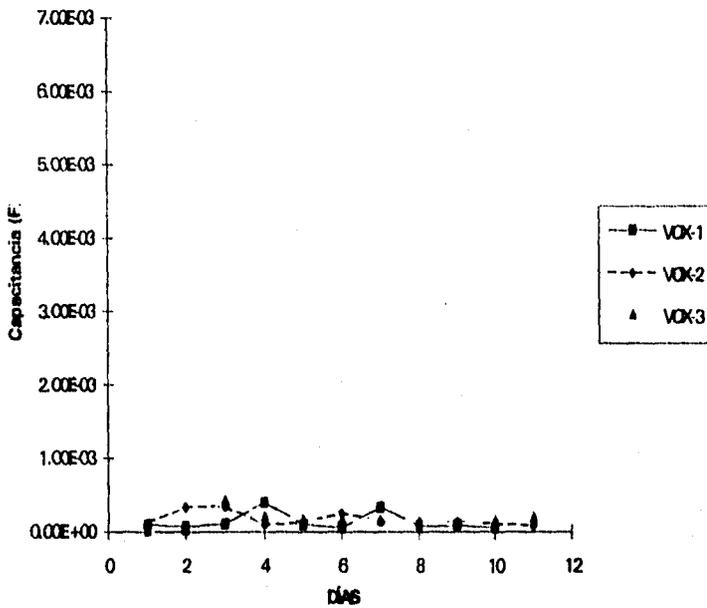
Gráfica 5.17 Capacitancias de las varillas decapadas (VDC)



### 5.3.3 VARILLAS OXIDADAS TRATADAS CON ACIDO TANICO.

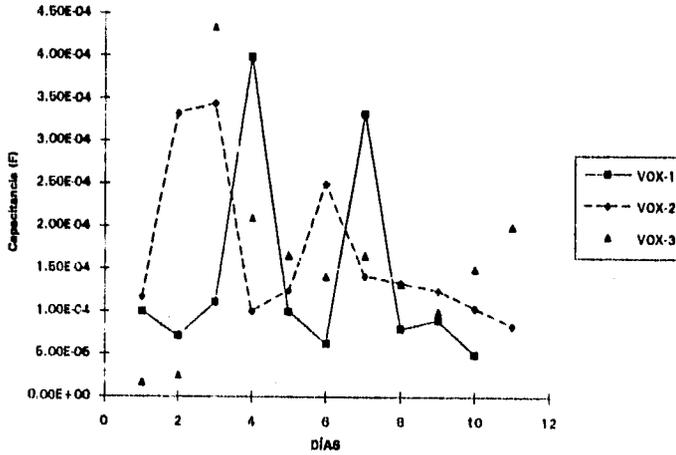
En las gráficas 5.18A y 5.18B se observa el comportamiento de la capacitancia con respecto al tiempo. La gráfica 5.18B es un acercamiento. Las varillas tratadas con ácido tánico (VOX1, VOX2, VOX3) presentan una capacitancia del orden de  $1E-04$  Faradio.

Gráfica 5.18A Capacitancia de las varillas tratadas con ácido tánico (VOX)



ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Gráfica 6.188 Capacitancia de las varillas tratadas con ácido tánico (VOX)



La capacitancia está representada por la siguiente ecuación:

$$C_{cp} = (E E_0 / \delta) A$$

Donde:

$C_{cp}$  = Capacitancia de la interfase metal-recubrimiento-electrolito.

$E$  = Es la constante dieléctrica de la película de óxido

$E_0$  = Es la permitividad del vacío

$\delta$  = Es el espesor de la capa de óxido.

$A$  = Es el área de la varilla sumergida en el electrolito

Asumiendo que el espesor de la capa de óxido es esencialmente constante, pues todas las varillas son de la misma procedencia, entonces la capacitancia es directamente proporcional a la constante dieléctrica de la película de óxido.

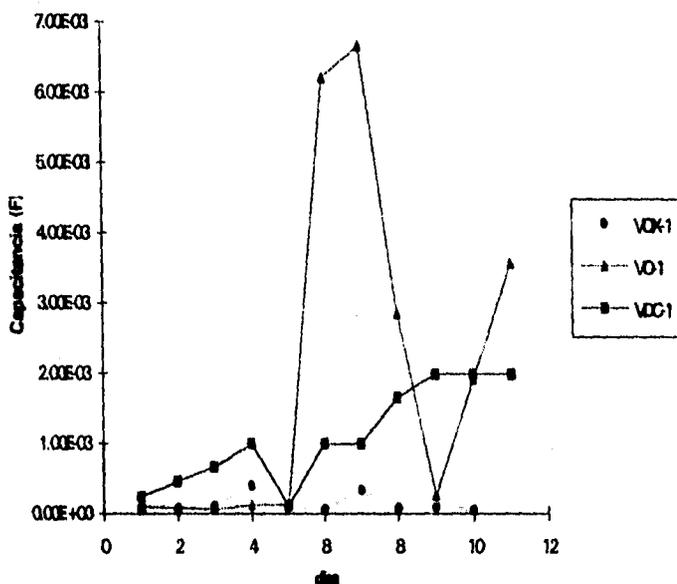
En la bibliografía se han encontrado valores de capacitancia[12] para un recubrimiento orgánico del orden de  $1E-9$  F, para la doble capa valores de  $1E-5$  F y para el ácido tánico resultó del orden de  $1E-4$  F. Lo que indica que la tendencia es buena pero el valor de capacitancia no es lo suficientemente pequeño para asumir que es un excelente estabilizador de óxido

Además los resultados de capacitancia para el ácido tánico muestra que no existe efecto de la concentración para las condiciones estudiadas.

#### **5.4 COMPARACIÓN DE LAS CAPACITANCIAS**

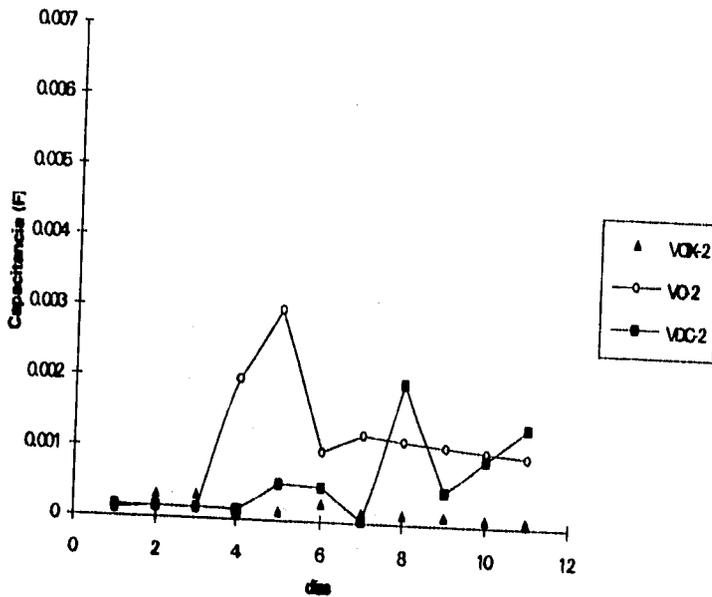
En las gráficas 5.19 y 5.20 se muestran los valores de capacitancia para los diferentes tipos de varillas con respecto al tiempo. La capacitancia de la varillas oxidadas (VO1 y VO2) es mayor a la capacitancia de las varillas decapadas (VDC1 y VDC2) que a su vez es mayor a la capacitancia de las varillas tratadas (VOX1, VOX2 y VOX3). Lo que indica que las varillas oxidadas ofrecen la mejor resistencia a la corrosión. Sin embargo, como ya se dijo, ninguna de las tres resistencias es realmente buena en comparación con un recubrimiento.

**Gráfico 5.19 Comparación de capacitancias entre varillas tratadas (VO3, oxidada (VO) y decapada (VOC). Sustrato 1**



5.4.1 Observe como la capacitancia de las varillas tratadas tiene un valor practicamente constante a diferencia de las otras varillas.

Gráfica 5.20 Comparación de capacitancias entre las varillas tratadas (VO), oxidadas (VO) y cloradas (VOC). Sustrato 2



## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES:

I. Desde un punto de vista electroquímico el ácido tánico mostró que no evita efectivamente la corrosión si se le compara con un recubrimiento. Sin embargo su desempeño se compara al de las varillas decapadas que representan una preparación de superficie convencional.

II: Se observó que para las tres concentraciones de ácido tánico, las resistencias y capacitancias determinadas son del mismo orden, lo que lleva a concluir que la concentración no es un factor importante en el tratamiento supuestamente estabilizador.

III. Los convertidores de óxido funcionan como un método alternativo de preparación de superficie antes de aplicar un recubrimiento. Esto es: podrían utilizarse en lugar de un "sandblasting" pero están muy lejos de equipararse con la protección brindada por una pintura.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] DESLAURES, Paul J "Rust conversion coating". *Material Performance*,  
62(11)35-40(1987)
- [2] AVILA, J. GENESCA, J. "Más allá de la herrumbre I" Colección la ciencia desde  
México. Edit. Fondo de Cultura Económica, S:A: de C.V; México, D.F. 1986.
- [3] KEENAN, Wood "Química General Universitaria" Edit: C.E.C.S.A, Pág. 607
- [4] SÁNCHEZ Vázquez, Carlos "Convertidores de Óxido" Trabajo escrito para obtener el  
título de ingeniero químico. 1989. Facultad de Química, UNAM.
- [5] RODRIGUEZ Gómez, Francisco. "Mecanismos de protección de los recubrimientos"  
En cuadernos de postgrado (Fisicoquímica). Facultad de Química, UNAM en prensa
- [6] RODRIGUEZ Gómez, Francisco " Evaluación del proceso de corrosión en acero  
galvanizado pintado" Tesis para obtener el grado de maestría 1990. Facultad de Química,  
UNAM
- [7] MUNGER, C. "Corrosion prevention by protective coatings" Published by National  
Association of Corrosion Engineers, Págs 73, 212-214.
- [8] FRANIAU, R. "Aplicación industrial de los polifenoles naturales para el tratamiento de  
superficies oxidadas". *Química e Industria*, 16(1)45-70(1970).
- [9] FELIU, J.C. GALVÁN, S. " An electrochemical impedance study of the behaviour of  
some pretreatments applied to rusted steel surfaces" *Corrosion Science*,  
35(5-8)1351-1358(1990).
- [10] VALKENBURGH, Van. "Electricidad Básica" Vol. 3 Edit. Continental.
- [11] Index Merk pp.1173. Edit McGraw Hill. 1987

[12] MUZQUIZ, Díaz, Alejandro. "Evaluación de la corrosión promovida por nitratos en la intercara metal pintura por métodos electroquímicos" Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico 1995. Facultad de Química, UNAM