

25
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EVALUACION ELECTROQUIMICA DE UN
PRODUCTO COMERCIAL TRANSFORMADOR
DE HERRUMBRE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
CARDENAS FIGUEROA MIGUEL ANGEL



FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Carranco Pérez Ana Isabel

Secretario Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier

1er. suplente Prof. Ramos Mejía Aurora de los Angeles

2do. suplente Prof. Gonzalez Sánchez Jorge Antonio

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Corrosión y Protección (211).
Departamento de Metalurgia. Edificio "D", Facultad de Química. Cd. Universitaria.

Asesor del Tema



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Supervisor Técnico



I.O.M. Carlos Rodríguez Rivera

Sustentante



Cardenas Figueroa Miguel Ángel



**En memoria de mi abuela
María Trinidad González Fajardo.**

DEDICATORIAS

Como un homenaje póstumo a mi abuela
María Trinidad González Fajardo. Un claro
ejemplo de amor y sacrificio. Siempre vivirás
en mi corazón y en mi mente.

A mi madre María del Carmen Figueroa González
a la que le debo lo que soy, y el haber realizado una
de mis mayores ilusiones. Mi amor y admiración te
pertenecen por siempre, ya que este triunfo es tuyo
más que de nadie.

A mis hermanos Yisselle y Juan Carlos que siempre
han estado conmigo. Este triunfo también es de ustedes.

A mi padre Juan José Cárdenas por su apoyo y cariño.

A mi abuela Herlinda Manjarrez por su amor
incondicional. Que Dios te bendiga querida abuelita.

A Mónica. Novia mía, que sea el principio de
un gran futuro juntos. Te amo.

A todas las personas que han apoyado a mi familia
a lo largo de estos años, que por temor a omitir alguna
no me atrevo a nombrar. Ustedes Guardan un rincón muy
especial en mi corazón.

los Quiero Mucho.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todas sus bendiciones.

A la UNAM que extiende sus brazos como una cariñosa madre acogiendo en su seno a miles de mexicanos "que como yo" queremos ver realizados nuestros sueños. Mil gracias.

A la Facultad de Química en la que pasé una gran parte de mi vida compartiendo con ella ilusiones y sueños que ahora son realidades. Muchas gracias querida Facultad.

A mi asesor y amigo Dr. Francisco Javier Rodríguez por su amistad y ayuda. Mis más sinceras gracias.

Al Laboratorio de Corrosión y Protección muy especialmente a: L.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera, por su apoyo; mis amigos Raymundo y Josefina, y a todas las personas que colaboraron conmigo. Muchas gracias.

A todos mis amigos de las jardíneras, que representan para mí lo mejor de mi estancia en la facultad. Muchas gracias a todos, y recuerden que en mí siempre encontrarán un amigo de verdad.

A mis amigos de toda la vida Argeo, Gillermo, Roberto y Jesús sin olvidar a mis primos: Cesar, Omar y Oscar. Gracias por su valiosa amistad.

- Miguel Ángel Cárdenas Figueroa.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| INTRODUCCIÓN | 3 |
| CAPÍTULO I. ASPECTOS TEÓRICOS | 5 |
| 1.1 FENÓMENO DE LA CORROSIÓN | 6 |
| 1.2 MÉTODOS PARA COMBATIR A LA CORROSIÓN | 7 |
| 1.2.1 SELECCIÓN DE LOS MATERIALES Y DISEÑO | 9 |
| 1.2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA | 10 |
| 1.2.3 PROTECCIÓN ANÓDICA | 12 |
| 1.2.4 INHIBICIÓN | 13 |
| 1.2.5 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS | 14 |
| 1.2.6 RECUBRIMIENTOS QUÍMICOS | 15 |
| 1.2.7 PINTURAS | 16 |
| 1.2.8 CONVERTIDORES DE ÓXIDO | 16 |
| 1.3 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE SUPERFICIE PARA MATERIALES OXIDADOS | 18 |
| 1.3.1 DESENGRASADO DE SUPERFICIES METÁLICAS | 19 |
| 1.3.2 TÉCNICAS DE LIMPIEZA MANUAL | 20 |
| 1.3.3 TÉCNICAS DE LIMPIEZA A CHORRO DE ABRASIVO. "SANDBLASTING" E "HYDROSANDBLASTING" | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 1.4 TRANSFORMADORES DE HERRUMBRE | 23 |
| 1.4.1 PRODUCTOS COMERCIALES | 24 |
| 1.4.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS TRANSFORMADORES DE HERRUMBRE | 25 |
| 1.4.3 QUÍMICA DE LOS TRANSFORMADORES DE HERRUMBRE | 26 |
| 1.4.3.1 TEORÍA DE LA QUELACIÓN POR PUENTE DE HIDRÓGENO | 28 |
| 1.4.3.2 QUELACIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO | 30 |
| 1.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA | 33 |
| 1.5.1 IMPEDANCIA | 33 |
| 1.5.2 DIAGRAMA DE NYQUIST | 35 |
| 1.5.3 DIAGRAMA DE BODE | 35 |
| 1.5.4 DIAGRAMA DE FASE | 36 |
| 1.5.5 MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (E.I.E) | 37 |
| CAPÍTULO II. OBJETIVOS | 38 |
| CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 40 |
| 3.1 SUSTRATO | 41 |
| 3.2 PREPARACIÓN DE SUPERFICIE | 41 |
| 3.3 CARACTERÍSTICAS DEL TRANSFORMADOR DE HERRUMBRE COMERCIAL UTILIZADO | 43 |
| 3.4 MATRIZ EXPERIMENTAL | 44 |
| 3.5 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO | 46 |
| 3.6 CONDICIONES ESTABLECIDAS EN EL EQUIPO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Y MEDICIONES DE IMPEDANCIA | 47 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES | 48 |
| 4.1 PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS | 49 |
| 4.2 PLACAS OXIDADAS $Cox1$ Y $Cox2$ | 49 |
| 4.3 PLACAS RECUBIERTAS CON TRANSFORMADOR DE HERRUMBRE $Crec1$ Y $Crec2$ | 54 |
| CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 59 |
| 5.1 PLACAS OXIDADAS $Cox1$ Y $Cox2$ | 60 |
| 5.1.1 ANÁLISIS DE RESISTENCIAS (R_1) | 61 |
| 5.1.2 ANÁLISIS DE RESISTENCIAS (R_2) | 63 |
| 5.1.3 ANÁLISIS DE CAPACITANCIAS (C_1) | 65 |
| 5.2 PLACAS RECUBIERTAS CON EL TRANSFORMADOR DE HERRUMBRE $Crec1$ Y $Crec2$ | 68 |
| 5.2.1 IMPEDANCIA DE WARBURG | 68 |
| 5.2.2 MÉTODO DE Randles | 69 |
| 5.2.3 ANÁLISIS DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE WARBURG | 76 |
| 5.2.4 ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA A LA TRANFERENCIA DE CARGA R_i | 78 |
| CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS | 81 |
| CONCLUSIONES | 82 |
| SUGERENCIAS | 83 |
| BIBLIOGRAFÍA | 85 |

RESUMEN

En el siguiente trabajo de tesis se evaluó la actividad corrosiva en placas de acero al carbón cepilladas y placas de acero al carbón tratadas con un transformador de herrumbre comercial "Noverox". Las placas permanecieron en inmersión continua por 40 días en una solución de Na_2SO_4 evaluando el avance del proceso de corrosión utilizando el método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones experimentales el transformador de herrumbre comercial no logra disminuir los efectos de la corrosión como podría esperarse en una pintura protectora.

ABSTRACT

In the present work was rated the corrosive activity on steel plates with a mechanical treatment and steel plates covered with "Noverox", a commercial rust converter. The steel plates was in contact with a corrosive solution of Na_2SO_4 for 40 days in order to evaluate the advance of the corrosion process used the Electrochemical Impedance Spectroscopy.

According with the experimental results, the rust converter "Noverox" under this experimental conditions doesn't decrease the corrosion effects like the protection of a paint coating.

INTRODUCCIÓN

Óxido o Herrumbre son las palabras más comunes utilizadas por la mayoría de las personas para definir el fenómeno de la corrosión, pero es más que eso. La corrosión, así como sus consecuencias, son de gran impacto en la economía de cualquier país. En los Estados Unidos, por ejemplo, el costo de la corrosión se estima en el 3% del Producto Nacional Bruto, tomando en cuenta la inversión hecha en protección.

Este problema convive con el género humano, desde la tubería herrumbrosa de una casa, hasta el deterioro de las grandes construcciones como una planta petroquímica, siendo vital profundizar en el estudio de este fenómeno.

El estudio e investigación de la corrosión es sin duda una gran disciplina, en la que participan diferentes tipos de químicos, metalurgistas, físicos e ingenieros que unen sus habilidades para proponer nuevos métodos de prevención y control. El desarrollo de productos como los recubrimientos y pinturas necesitan de métodos de limpieza o preparación de superficies metálicas que en algunos casos, son altamente tóxicos debido a los contaminantes que generan repercutiendo así, en importantes riesgos a la salud y deterioro del medio ambiente.

Actualmente, se han introducido nuevos productos, los cuales tratan de reemplazar a los métodos tradicionales de preparación de superficies. La aparición de los transformadores de herrumbre ó convertidores de óxido, pretenden ser la solución a estos problemas. Sin sofisticada preparación, se puede aplicar este producto transformador de herrumbre directamente en la superficie aprovechando las características del óxido metálico responsable de la pasivación. La reacción química entre el producto transformador y el óxido producen una capa protectora entre el metal y el medio disminuyendo la acción de la corrosión.

En este trabajo de tesis, se evalúa la capacidad de protección contra la corrosión, de un transformador de herrumbre comercial conocido con el nombre de "NOVEROX" utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, permitiendo concluir si esta gama de productos novedosos combaten eficazmente al fenómeno de la corrosión.

En el capítulo I se describen los aspectos teóricos que fundamentan el siguiente trabajo destacando los diferentes métodos existentes en el combate de la corrosión, técnicas de preparación de superficie más empleadas en la actualidad, un panorama teórico de los transformadores de herrumbre, y por último una detallada explicación del método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

En el capítulo II Se plantean los objetivos que sustentan la experimentación.

En el capítulo III se describe la técnica experimental empleada.

En el Capítulo IV se muestran los resultados más representativos obtenidos de la experimentación.

En el Capítulo V se realiza el análisis de los resultados presentando los diferentes gráficos que respaldan dicha discusión. Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones experimentales el transformador de herrumbre comercial no logra disminuir los efectos de la corrosión como en el caso de una pintura.

En el Capítulo VI se presentan las conclusiones y sugerencias producto de la investigación y experimentación realizada.

CAPÍTULO I :

ANTECEDENTES TEÓRICOS

**Los tres fundamentos del
aprendizaje son: mirar
mucho, estudiar mucho y
sufrir mucho.**

-Catherall

1.1 FENÓMENO DE LA CORROSIÓN.

La mayoría de los textos definen a la corrosión como "...La degradación de un metal debido a una reacción electroquímica entre éste y el medio que lo rodea." ¹

Existe también la definición de la mayoría de las personas asociando a la corrosión con la palabra "óxido"; efectivamente, la oxidación del metal es la causante del fenómeno destructivo de los materiales metálicos.

Al ingresar un átomo metálico a un proceso corrosivo se convierte en un ión debido a la reacción que se lleva a cabo con las especies presentes en el medio. Utilizando el símbolo M para un átomo contenido en una estructura sólida, como lo es el metal se puede representar al fenómeno de la corrosión con la siguiente ecuación general:



En la mayoría de los casos este tipo de reacción es puramente de naturaleza electroquímica, lo cual implica, que existan ciertas circunstancias que favorezcan la reacción de transferencia de electrones.

¹ SMITH N. DONALD. "Corrosion". (EE.UU. 1978) p. 18

Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica de corrosión, es necesario contar con los siguientes elementos:

- (a) **Ánodo.**
- (b) **Cátodo.**
- (c) **Electrólito.**
- (d) **Conexión eléctrica.**

(a) **El Ánodo.** Elemento que pierde electrones. Los átomos metálicos se transforman en iones llevándose a cabo el fenómeno de la corrosión.

(b) **El Cátodo.** El cátodo, no es corroído. En la superficie catódica los electrones producidos por el ánodo se combinan con especies presentes en el electrólito.

(c) **Electrólito.** Sustancias capaces de conducir electricidad.

(d) **Conexión Eléctrica.** El ánodo y el cátodo, deben estar en contacto eléctrico para que pueda existir un flujo de electrones en la celda. (obviamente la conexión física no es necesaria cuando el ánodo y el cátodo son parte del mismo metal.)

En la figura 1.1 se representan los cuatro componentes de una celda electroquímica en la que se lleva a cabo una reacción de corrosión.

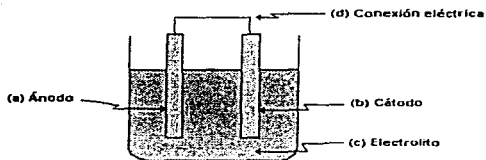


fig. 1.1 Los cuatro elementos de la corrosión electroquímica

Es importante destacar que la remoción de cualquiera de estos elementos frenaría el proceso corrosivo, pero en la mayoría de los casos esto es imposible sin la aplicación de un método de control de la corrosión.

1.2 MÉTODOS PARA COMBATIR A LA CORROSIÓN.

Los metales son utilizados en la elaboración de una gama impresionante de productos. La construcción de barcos, aviones, tuberías, tanques etc., son algunos ejemplos importantes de productos que necesitan de diferentes tipos de tratamientos para minimizar los efectos de la corrosión haciendo a estos mucho más duraderos.

Los métodos más utilizados en el combate a la corrosión y sus efectos son los siguientes:

- (a) Selección de Materiales.
- (b) Protección Anódica y Catódica.
- (c) Inhibidores.

(d) Recubrimientos y Pinturas.

(e) Convertidores de óxido.

Cada uno de estos métodos de protección serán discutidos más ampliamente en esta sección.

1.2.1 Selección de los Materiales y Diseño.

Al realizar un diseño es vital tomar en cuenta las características del material con el que se pretende construir cualquier tipo de estructura metálica de tal manera, que se pueda hacer una buena selección de los materiales a emplear.

Cuando se realiza un diseño en ingeniería es importante cumplir con ciertos parámetros. Resistencia mecánica, disponibilidad de materiales y datos de diseño suficientes, son algunos ejemplos representativos que engloban un buen diseño y por consiguiente, una adecuada selección.

La resistencia a la corrosión es un parámetro de suma importancia, aunque no con esto se pretende que el diseño y la selección de los materiales sea un medio de control de sus efectos. Sin embargo, al tomarlo en cuenta, se pueden discutir los mecanismos de protección que se emplearán en dichos materiales.

Una buena selección será el resultado final de un sin número de comparaciones de tipo técnico-económicas realizadas en la etapa de diseño.

1.2.2 Protección Catódica.

"Si el potencial del metal susceptible de ser corroído se disminuye por debajo del valor del potencial reversible de la reacción anódica, el proceso corrosivo es detenido".²

Esto quiere decir, que al aplicar una cierta cantidad de corriente catódica el potencial del material que actúa como ánodo se desplazará, a una región donde éste se comportará como cátodo; esto se logra mediante la conexión eléctrica de otro metal más susceptible a la corrosión que el material que se protege. En la figura 1.2 se muestra un esquema representativo de la protección catódica.

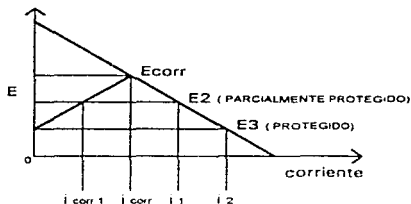


Fig 1.2 Protección catódica. Al aplicar una corriente i , el valor de la corrosión disminuye así como el potencial dejando protegido al metal al hacer el valor de la corrosión prácticamente nulo.

En este método de protección se permite que en la totalidad de la superficie del metal se efectúe solamente una reacción de tipo catódica, llevándose a cabo una reacción de reducción del oxígeno. El balance de la

² J. C. SCULLY "The Fundamental of Corrosion" (Oxford, 1966) p. 134

reacción anódica se cumple mediante la contribución de electrones del metal instalado. Esta es la base de la protección catódica.

La conexión eléctrica de un metal más fácilmente corroible permite que el material quede inmunizado. El metal protegido no pierde directamente sus electrones por la acción de los agentes oxidantes, recibiendo electrones por medio de la conexión con el metal más activo quedando éste intacto, mientras que el metal que actúa como ánodo prácticamente desaparece. A este metal se le conoce también como ánodo de sacrificio.

La protección catódica se concentra en minimizar los efectos de la corrosión en el hierro, siendo éste, el constituyente más importante en la elaboración de estructuras que se encuentran bajo tierra o inmersas en agua, por ejemplo; tuberías, cimentaciones, muelles, barcos etc

El magnesio es el metal más utilizado alrededor del mundo como ánodo de sacrificio. Existen otro tipo de ánodos de sacrificio que son menos utilizados como el zinc, el manganeso y el aluminio.

En la figura 1.3 se muestra un esquema de la instalación de ánodos de sacrificio en tuberías subterráneas.

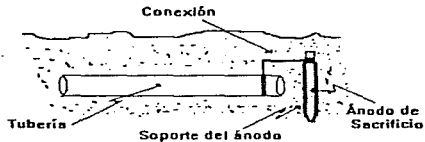


Fig. 1.3 Esquema de colocación de un ánodo de sacrificio en tuberías.

1.2.3 Protección Anódica.

"Se entiende como protección anódica, a la permanencia del metal en condiciones de pasivación".³

Este método es de uso limitado. Además, es potencialmente peligroso debido a que pueden existir rupturas de la protección en alguno de los puntos, y si no es rápidamente restablecida la pasivación, la corrosión será aún más rápida que si no existiera protección alguna. El uso de la protección anódica requiere de una cuidadosa planeación. La planta debe ser monitoreada constantemente para detectar cualquier ruptura y en el caso de que exista, la reparación debe ser inmediata.

La protección anódica no es adecuada para soluciones que contengan iones altamente agresivos como los cloruros que son capaces de destruir la película de óxido pasivante.

³ HOLLAD D. ROBERT "Electrochemical Protection to Corrosion" (E.E.UU 1985) p. 197

Aunque el método de la protección anódica ofrece ventajas al aprovechar el fenómeno natural de la reacción entre contenedor y el contenido formando una capa de óxido pasivante, presenta también desventajas de tipo económico. La utilización de materiales que poseen este tipo de propiedades son caros y por consiguiente, elevan los costos de construcción de una planta. El acero inoxidable es un ejemplo típico de este tipo de materiales. Desde que se realiza un diseño de equipo se debe contemplar el material a emplear para poder llevar a cabo una protección anódica.

1.2.4 Inhibición.

La protección anódica y catódica son métodos electroquímicos que se emplean para reducir la corrosión en los metales mediante una polarización externa. Existe otro tipo de método, en el que se modifican las condiciones del medio que actúan sobre el metal adicionando agentes químicos que reducen la corrosión.

"El efecto que se observa al adicionar agentes químicos que reducen la velocidad con la que se corroen los metales, se llama inhibición".⁴

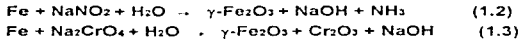
Los inhibidores al entrar en contacto con uno de los electrodos de una celda de corrosión, forman una película de alta resistencia eléctrica en las superficies de estos electrodos o precipitando compuestos insolubles en las zonas de reacción anódica inhibiendo el proceso de corrosión, de tal manera, que el electrodo queda polarizado. Este tipo de tratamiento es utilizado principalmente en metales que se encuentran inmersos.

Existen dos tipos de inhibidores que son nombrados dependiendo de su comportamiento electroquímico. Los inhibidores anódicos son compuestos inorgánicos generalmente, que promueven la formación de compuestos de hierro, por ejemplo, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ insoluble.

⁴ KENNETH R. TRETHERWEY "Corrosion for Students of Science and Engineering" Edit. Horwood (Reino Unido 1990) p. 287

Algunos compuestos utilizados como inhibidores anódicos son: aniones oxidantes, cromatos y nitratos, fosfatos, molibdatos, tungstenatos, silicatos y benzoatos entre otros.

Dos ejemplos típicos de las reacciones de inhibición, para formar compuestos insolubles que actúan como protectores son:



Los inhibidores catódicos son compuestos que forman películas altamente resistentes al paso de la corriente eléctrica. Estos compuestos que se forman en la superficie del metal son menos eficientes en el combate a la corrosión en comparación con los inhibidores anódicos, debido a que esta película que se ha formado en el metal es mucho más inestable y vulnerable a la acción de los agentes oxidantes, por lo cual su duración como método anti-corrosivo es mucho menor. Algunos ejemplos de inhibidores catódicos son sulfatos y bicarbonatos.

El uso de inhibidores de la corrosión tiene sus problemas, por ejemplo, existen soluciones que no pueden ser contaminadas por ningún otro agente químico, un ejemplo de esto es la industria farmacéutica. Si en una planta tenemos este tipo de situación es importante recurrir a otro tipo de método de control que ayuda a combatir eficazmente a la corrosión sin necesidad de contaminar el fluido.

1.2.5 Recubrimientos Metálicos.

En este método, el material es recubierto con otro metal. El acero, por ejemplo, es frecuentemente sumergido en zinc o estaño derretido, o en algunos otros casos calentado junto con polvos de zinc. Cuando la temperatura es alta, el recubrimiento metálico se difunde en la base del metal obteniéndose fases intermedias dificultando así, la producción de un recubrimiento perfectamente

continuo. Los recubrimientos son utilizados para garantizar la resistencia contra la corrosión de un metal.

El zinc es anódico al acero, por lo cual este se sacrifica al corroerse, mientras que el acero queda intacto. El zinc es casi siempre utilizado para proteger al acero de los ambientes húmedos, de tal forma que el zinc reacciona con el oxígeno formando una capa de hidróxido de zinc precipitado que crea una barrera contra la reacción de reducción del oxígeno.

Otros materiales como el cobre, son recubiertos con zinc ó níquel dando resultados tan satisfactorio como el acero. También son utilizados recubrimientos metálicos de cadmio y cromo

1.2.6 Recubrimientos Químicos.

Los recubrimientos químicos son la aplicación de capas gruesas de compuestos orgánicos. Los plásticos, el caucho, cementos y cerámicos, son algunos tipos de recubrimientos producidos mediante una reacción química o electroquímica.

Los recubrimientos electroquímicos son producidos por anodizado. En este proceso un óxido se produce en una superficie metálica induciendo al metal a comportarse como ánodo en una celda que contiene un electrolito especial seleccionado cuidadosamente. El aluminio es el que más se trata por este método electroquímico.

Los recubrimientos químicos son más prácticos debido a que pueden ser manejados fácilmente, como las pinturas y las resinas que al aplicarlos en la superficie del metal se adiciona a este una propiedad de inhibición. La mayoría de la producción de acero en el mundo es protegida mediante este tipo de recubrimientos excepto el aluminio que es tratado con soluciones de cromatos.

Este tipo de recubrimientos funcionan como aislantes eléctricos que al aplicarse forman una barrera protectora que impide el contacto del metal con el medio ambiente agresivo que lo rodea.

1.2.7 Pinturas.

Los metales al ser pintados quedan protegidos, y a la vez son visualmente atractivos. El primer paso para poder pintar una estructura metálica es preparar la superficie, lo cual es muy importante (este punto se discutirá en la sección siguiente), se debe desprender al material de cualquier tipo de agente contaminante que pueda impedir la adherencia de la pintura al material para tal efecto, se utilizan métodos de limpieza como el cepillado mecánico y el desengrasado. La limpieza del material con productos químicos que en la mayoría son de naturaleza alcalina, pretende eliminar de la superficie cualquier tipo de contaminante o grasa.

1.2.8 Convertidores de Óxido.

Existen productos que aprovechan las características misma del óxido, que al ser aplicados sobre la superficie del metal forman compuestos estables e insolubles, que tienen como función crear una barrera protectora entre el metal y el ambiente agresivo causante de la corrosión.

Algunos ácidos como el fosfórico han sido propuestos como eficaces transformadores de óxido, que al entrar en contacto con el metal sano forma una capa de fosfato de hierro bivalente que presenta una estructura cristalina compatible con el metal presentando una buena adherencia metal-fosfato. Este proceso de transformación de óxido presenta algunas desventajas, siendo necesario después de haberse llevado a cabo la reacción química entre el ácido y el metal un lavado intenso de la superficie protegida para eliminar cualquier impureza soluble y residuos de acidez, lo cual provocaría problemas posteriores, por ejemplo, impedir la adherencia de pinturas a base de plomo.

Desde años atrás, han salido al mercado un sin número de productos convertidores de óxido que garantizan el control de la corrosión. De fácil aplicación y sin necesidad de llevar a cabo una limpieza exhaustiva del metal estos convertidores, también llamados transformadores de herrumbre, son capaces de formar una película protectora, producto de la quelación de los átomos de hierro evitando el progreso de la corrosión en el metal. Estos productos transformadores de herrumbre están compuestos principalmente de ácido tánico que parece lograr el objetivo de pasivar al metal.

Debido a su importancia, y siendo el tema principal de esta tesis, los trataremos con más detalle en el punto 1.4.

1.3 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE SUPERFICIE PARA MATERIALES OXIDADOS.

La oxidación de hierro ocurre, como ya se ha mencionado, al estar expuesto el metal con el oxígeno y la humedad. A través de una reacción electroquímica se forma hidróxido de hierro, llevándose a cabo una serie de reacciones corrosivas posibles.

En el caso de un metal profundamente oxidado la limpieza por chorro de abrasivos ("sandblasting") proporciona una superficie espléndida para pintar, pero esa superficie es altamente reactiva oxidándose rápidamente al contacto con la humedad atmosférica, al rocío o la lluvia, a menos que sea pintada inmediatamente. Por otra parte el uso del "sandblasting" muchas de las veces es descartado debido a su alto costo, protección a la salud, protección al medio ambiente y por ser una fuente de polvo y partículas.

Con los tratamientos mecánicos es prácticamente imposible retirar la herrumbre de las cavidades existentes, y la sola presencia de esta herrumbre residual fomentará la continuación del proceso corrosivo debajo de cualquier película de pintura que se haya aplicado.

Los pre-tratamientos de superficies basados en ácidos han mostrado ventajas muy limitadas, resultando extremadamente difícil retirar la herrumbre debido a las condiciones existentes al aire libre. Así en numerosas ocasiones, los residuos de sales que han quedado atrapados en los poros de la herrumbre ocasionan la formación de una "ampolla osmótica"⁵.

El uso de tratamientos químicos convencionales basados en ácido fosfórico a condiciones atmosféricas favorables han resultado ser ineficientes.

⁵ una ampolla osmótica es la formación de una cúpula en la intercara del metal-recubrimiento por la acción del oxígeno.

Tales productos no consiguen una verdadera pasividad de la superficie del metal, y su reacción con las diferentes capas de herrumbre en ninguna forma resulta ser heterogénea.

Como se ha mostrado, las técnicas de preparación de superficies para materiales oxidados son de tipo mecánico, a chorro de abrasivo o químico. Los de tipo mecánico tienen como función remover el óxido no adherente y una parte del óxido adherente, empleando para ello, herramientas como los cepillos metálicos, raspadores o lijas, mientras que los tratamientos de tipo químico están compuestos por ácidos o detergentes especiales que se utilizan como pretratamientos pasando por el uso de ácido fosfórico, hasta la utilización de transformadores de herrumbre.

La técnica de limpieza a chorro de abrasivo resulta ser la más eficiente en la eliminación de las capas de óxido formadas en las superficies metálicas. Aplicando mezclas a presión de aire-abrasivo u aire-abrasivo-agua, este último conocido como "hydrosandblasting", se puede retirar la totalidad de óxido de la superficie del metal, y a la vez proporciona la rugosidad necesaria para el buen anclaje de la pintura. Sin embargo, es vital recubrir la superficie inmediatamente debido a la alta reactividad del metal al entrar en contacto con el medio ambiente.

1.3.1 Desengrasado de Superficies Metálicas.

Este proceso de limpieza consiste principalmente de la utilización de solventes orgánicos o detergentes especiales que retiran de la superficie del metal películas de aceite o grasa formadas. La importancia de eliminar los aceites o las grasas de la superficie del material se debe principalmente a la dificultad que existe en el anclaje de la pintura con la superficie metálica al estar presentes partículas de grasa. Estas películas de grasa o aceites en la mayoría de los casos ácidos carboxílicos, impiden que la pintura que es a base de agua penetre en los poros y se adhiera eficientemente al metal.

Los productos desengrasantes son principalmente de naturaleza alcalina. Estos se aplican de forma manual o a presión, este último método consiste en la aplicación de una mezcla agua-detergente que al entrar en contacto con la superficie desprende la película de grasa formada por el impacto que proporciona la corriente alimentada a presión.

Es importante destacar que se debe tener especial cuidado en la utilización de estos productos desengrasantes ya que algunos presentan riesgos importantes a la salud siendo precursores de enfermedades como dermatitis, y en algunos casos de intoxicaciones severas por inhalación.

Es importante que la utilización de estos productos se realice en áreas despejadas y con una buena circulación de aire para evitar este tipo de problemas.

1.3.2 Técnicas de limpieza manual.

Después de llevado a cabo un desengrasado de la superficie metálica oxidada, se realizan diferentes tratamientos de tipo manual para retirar la mayor cantidad posible de óxido. Discos raspadores, pulidoras y lijas, son algunos ejemplos de las herramientas utilizadas para tal efecto.

Al utilizar las herramientas manuales para eliminar el óxido de la superficie metálica se debe de tener un especial cuidado, ya que el excesivo raspado de estos materiales provocaría una superficie metálica muy lisa que representaría un problema posterior, el anclaje de la pintura. Es importante hacer mención que el metal al observar una mayor rugosidad la pintura se adhiere más eficientemente que en una superficie lisa.

Este tipo de limpieza mecánica de forma manual no es muy recomendable para áreas de metal de grandes dimensiones, ya que su aplicación requiere de mucho tiempo y esfuerzo, que en algunas ocasiones, la parte que ya ha sido

liberada del óxido recomienza el proceso antes de terminar de limpiar la totalidad de la superficie.

Existen otros dos tipos de limpieza mecánica muy sofisticados, el "sandblasting" y el "hydrosandblasting". Estos métodos de limpieza tienen como base eliminar en la totalidad de la superficie metálica las diferentes capas de óxido formado. Para tal efecto, el "sandblasting" utiliza una corriente alimentada a presión de aire-abrasivo que al chocar con el metal desprende los óxidos formados dejando libre a la superficie del metal. El "hydrosandblasting" funciona de igual forma, alimentando una corriente a presión de agua, aire y abrasivo, donde el agua tiene la función de evitar la proliferación excesiva de polvos.

Algunos especialistas afirman que: "Es más efectivo una buena preparación de la superficie y usar una pintura de regular calidad, que utilizar la mejor pintura en un metal preparado ineficientemente." ⁶

1.3.3 Técnicas de limpieza a chorro de abrasivo. "Sandblasting" e "Hydrosandblasting".

El sistema "sandblasting" presenta dos modalidades :

(a) Limpieza a chorro de abrasivo por gravedad. Este técnica consiste en la caída por gravedad de abrasivo que se encuentra almacenada en tanque elevados que se mezcla con una corriente de aire a presión, la mezcla es descargada a través de una boquilla, dando como resultado un patrón de rocío amplio que al golpear al metal remueve las diferentes capas de óxido formado. Este método presenta problemas de tipo práctico, ya que al tener los tanque elevados el almacenamiento del abrasivo se torna difícil.

⁶ GANELLI G ROBERTO "Novedosa alternativa para el Mantenimiento de Superficies corroídas." Revista Corrosion Vol 5 (México, 1986) p 2

(b) Limpieza a chorro de abrasivo por presión directa. Esta técnica es más utilizada, presentando algunas ventajas sobre el sistema por gravedad. El abrasivo se encuentra almacenado en tanque a presión, el abrasivo es alimentado directamente a la línea de aire comprimido que al descargar proporciona una limpieza uniforme y da a la superficie del metal una rugosidad adecuada para ser pintado posteriormente.

Limpieza a chorro de abrasivos húmedo ("hydrosandblasting"). Esta técnica de limpieza tiene el mismo principio que el chorro de abrasivos por presión directa, solo que la variante consiste en conectar una línea de agua que humedece al abrasivo evitando la proliferación de polvo altamente contaminantes. Esta línea de agua puede ser alimentada directamente en el tanque de almacenamiento del abrasivo con el debido cuidado para evitar el asentamiento del abrasivo o directamente en la boquilla dosificadora

Estas técnicas de preparación de superficie por chorro de abrasivo han presentado problemas de tipo ecológico. Siendo principalmente en las áreas pobladas donde el uso de estos métodos ha encontrado mayor cantidad de detractores, básicamente por los problemas de insalubridad que causaba. Las personas expuestas pueden presentar enfermedades como la silicosis (enfermedad pulmonar). También se ha tomado en cuenta la posibilidad de chispas ante materiales de combustión, el daño que puede causar a la maquinaria y equipo, o simplemente la dificultad operativa frente a la excesiva humedad, sin mencionar el elevado costo de estos métodos.

1.4 TRANSFORMADORES DE HERRUMBRE.

Debido a los problemas que representan la mayor parte de las técnicas de preparación de superficie, se ha tratado de innovar y crear nuevos productos donde se aprovechen las características mismas del óxido. La aparición de los transformadores de herrumbre pretenden ser la solución a estos problemas.

Estos productos al entrar en contacto con el óxido formado en las superficies metálicas producen una reacción química de quelación de los átomos de hierro, lo cual depende en gran medida de las características y composición de estos compuestos transformadores. En los últimos años se han conseguido progresos en la calidad y la técnica de aplicación de las capas para la protección del hierro.

Los problemas asociados con la preparación de las superficies antes de pintar han ido empeorando debido a la introducción de productos de protección a base de resinas altamente intrincadas y de un peso molecular elevado. Con estos sistemas modernos, la duración eficaz de la capa protectora depende más de la preparación de la superficie que de la agresividad del medio ambiente, incluso la mejor pintura no asegura una completa protección si la aplicación se realiza sobre hierro que no está totalmente libre de herrumbre.

Puesto que la herrumbre residual puede ser capaz de estimular la formación de una nueva herrumbre debajo de la película y dado que el tratamiento por el ácido para quitarla no es muy efectivo y poco recomendable, la solución ideal es hacer que la capa de herrumbre que se ha formado se vuelva totalmente pasiva impidiendo así, que dicha capa pueda participar en una corrosión posterior, es decir neutralizándola.

El óxido no se puede definir como una fórmula química única, a menudo la herrumbre está formada por varias capas superpuestas de composición química diferente. Para poder resolver ese problema con eficacia, un tratamiento satisfactorio debe vencer la naturaleza heterogénea de la herrumbre, lo cual pretende lograr un transformador de herrumbre.

1.4.1 Productos comerciales.

Existen desde hace algunos años productos que químicamente dan solución parcial a los problemas, y reducen de manera significativa las diferentes críticas que se realizan con base en estos productos.

Las investigaciones se guiaron bajo el criterio de obtener algo que lograse detener el proceso corrosivo pasivando las superficies de los metales, buscando impedir que las moléculas de óxido extensas o microscópicas pudiesen participar en una corrosión posterior. Bajo esa premisa se fueron presentando en el mercado diferentes productos que ofrecían llevar a cabo este proceso de pasivación, rapidez al realizar el trabajo y economía. Pero la gran mayoría de estos fracasaron. Ello dio lugar a una serie de polémicas que aseguraban el fracaso de este tipo de productos comerciales, debido a la incompatibilidad de gran número de ellos con las diferentes capas de óxido formadas en las superficies motivadas por la naturaleza química distinta, y la mayoría de los inhibidores reaccionan de forma diferente según los diferentes tipos de herrumbre presentes en el metal. No cualquier producto puede ligar al mismo tiempo el hierro bi y trivalente, de tal manera que la herrumbre transformada es dejada en la superficie sin tener ligazón con el metal.

Un transformador convencional no puede garantizar una pasivación satisfactoria del sustrato ni una buena adherencia a las pinturas ulteriores. Acotando el problema, los especialistas trabajaron tratando de lograr un elemento que pudiese vencer la naturaleza heterogénea de la herrumbre. Parece que ese objetivo ha sido logrado poniendo a punto un determinado tipo de ácido tánico. Ahora, la presencia de este ácido en los transformadores comerciales ha permitido el renacimiento de productos que se creían muertos que nuevamente ofrecen un compuesto capaz de eliminar el proceso corrosivo sobre las superficies metálicas.

El ácido tánico, principal compuesto utilizado en la transformación de la herrumbre presenta una teoría química muy importante, la cual se tratará con más profundidad en el punto 1.4.3 de esta misma sección.

Existen diversas revistas científicas con mensajes publicitarios destacando las propiedades de los diferentes transformadores de herrumbre comerciales, por ejemplo, el transformador de herrumbre Chesterton.

"¿PARA QUE ARENAR? TRANSFORMADORES DE ÓXIDO CHESTERTON. CONVIERTE LA HERRUMBRE EN UNA BARRERA PROTECTORA" ⁷

1.4.2 Características de los Transformadores de Herrumbre.

Debido a su alto peso molecular y a su particular estructura los transformadores de herrumbre pueden quelatar (envolver) varios átomos de hierro. El resultado de esa quelación significa que las moléculas de un transformador de herrumbre envuelve al óxido a nivel atómico, desarrollando una capa neutra que impide la migración de iones impidiendo la reacción química en la superficie del metal.

⁷ Mensaje Publicitario. Revista "Corrosion Science". (Reino Unido. 1989). p. 21.

Los transformadores de herrumbre son polímeros aglutinantes de poca viscosidad que son puesto a punto para aplicarse en compuestos oxidados evitando el proceso corrosivo en los metales. No con esto, se está tratando de decir que todos los transformadores de herrumbre, sobre todo los de tipo comercial son capaces de eliminar la corrosión, ello dependerá en gran parte de la naturaleza química del transformador así que el resultado final estará limitado por estos factores.

La mayoría de los transformadores de herrumbre están compuestos de ácido tánico e inhibidores de corrosión, que al entrar en contacto con el óxido forma un compuesto metal-orgánico estable que tiene la propiedad de crear una barrera protectora entre el metal y el medio ambiente agresivo

Al descubrir las propiedades pasivantes del ácido tánico se dio un gran giro conceptual, pasando de la total eliminación del óxido a su aprovechamiento. Es obvio, que al aprovechar esas características deben modificarse otras indeseables, por ejemplo: su pobre adherencia al metal base, su gran inestabilidad, la que se debe a la tendencia del metal a continuar el proceso de oxidación, que finalmente se traducirá en la pérdida de metal transformándose a iones.

1.4.3 Química de los Transformadores de Herrumbre.

Los taninos naturales, igualmente llamados polifenoles, están presentes en el reino vegetal, las hojas, las cortezas y en ciertos frutos. Se distinguen dos tipos:

- (a) Los taninos Catequínicos o condensados en los que la formula de base es la catequina.
- (b) Los taninos poligállicos o hidrolizables, que son generalmente glucósidos del ácido gálico.

El ácido tánico que contiene la mayoría de los transformadores de herrumbre, es un tanino perteneciente al grupo b, que se caracteriza por un gran número de funciones activas (23) y un peso molecular muy elevado (superior a 1,500). Dependiendo de la calidad del ácido, este tiene un poder de quelación del hierro realmente excepcional. El origen y los proceso de extracción y purificación, son las características que le confieren sus propiedades estabilizadoras. Es importante destacar que un paro del proceso de la corrosión a base de tanino catequínico lo mismo que de ciertos tipos pirogálicos, no permitiría una quelación satisfactoria del hierro. Un tanino condensado, la catequina, por ejemplo, solamente tiene un peso molecular de 290 y no contiene más que dos funciones hidroxiladas fenólicas, susceptibles de complejar un átomo de hierro. En estas condiciones la construcción de una red polimérica reticular no es posible.

El poder anticorrosivo de un ácido tánico está ligado también a sus propiedades reductoras. El ácido gálico del tipo pirogálico puede absorber de 200 a 250 ml de oxígeno por gramo. Por otra parte, un ácido tánico pirogálico insuficientemente purificado, contiene impurezas generalmente insolubles (gomas, azúcares y resinas vegetales) que son inhibitoras de la reacción de quelación del hierro.

Los resultados que se mencionan no son debidos únicamente a la elevada actividad del ácido tánico. Los aditivos especialmente agregados, están destinados a acelerar la reacción entre el polifenol y la superficie metálica oxidada.

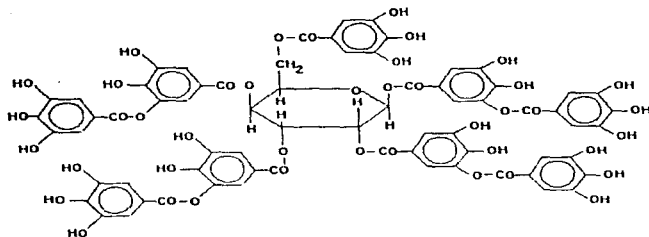


Fig 1.4 fórmula química del transformador de herrumbre comercial "Noverox"

1.4.3.1 Teoría de la Quelación por Puente de Hidrógeno

La palabra "quelato" proviene del griego y su raíz es "chele" (pinza de cangrejo), con este término se conocen compuestos orgánicos capaces de formar enlaces muy fuertes, ya sea en interior de una molécula o entre moléculas distintas.

Ejemplo de un compuesto capaz de formar uniones quelato es el aldehído salicílico. Utiliza los pares de electrones no compartidos del oxígeno para formar una unión de tipo covalente coordinada (un átomo aporta un par de electrones a la unión en tanto que el otro no aporta ninguno) aprovechando su gran afinidad con el hidrógeno de un grupo funcional vecino

En cambio cuando la unión por enlace de hidrógeno se efectúa entre los grupos que pertenecen a carbonos compuestos, la unión producida será intermolecular. Cuando la unión es intramolecular, el compuesto presenta

propiedades características: gran volatilidad y consecuentemente bajo punto de ebullición. Esto es una consecuencia lógica de la falta de unión entre moléculas, producidas por el enlace dentro de las mismas y no entre ellas.

En cambio, la quelación o la unión por puente de hidrógeno entre moléculas, da lugar a compuestos de gran estabilidad, más alto punto de ebullición y menor volatilidad

La unión producida por puente de hidrógeno es muy fuerte, y por consiguiente, muy estable. La característica interesante en este caso, es la posibilidad de formación de uniones quelato entre moléculas orgánicas y átomos metálicos, compuestos conocidos como órgano-metálicos. Existe variedad de ejemplos de compuestos de este tipo, entre los que se puede mencionar el tetraetil de plomo conocido aditivo de la gasolina.

La característica más importante de estos compuestos mixtos es su pobre estabilidad, pues tienen la tendencia a descomponerse aun a bajas temperaturas. Esta regla tiene una notable excepción, las uniones producidas utilizando el concepto descrito de puente de hidrógeno o enlace quelato.

propiedades características: gran volatilidad y consecuentemente bajo punto de ebullición. Esto es una consecuencia lógica de la falta de unión entre moléculas, producidas por el enlace dentro de las mismas y no entre ellas.

En cambio, la quelación o la unión por puente de hidrógeno entre moléculas, da lugar a compuestos de gran estabilidad, más alto punto de ebullición y menor volatilidad

La unión producida por puente de hidrógeno es muy fuerte, y por consiguiente, muy estable. La característica interesante en este caso, es la posibilidad de formación de uniones quelato entre moléculas orgánicas y átomos metálicos, compuestos conocidos como organo-metálicos. Existe variedad de ejemplos de compuestos de este tipo, entre los que se puede mencionar el tetraetilo de plomo conocido aditivo de la gasolina.

La característica más importante de estos compuestos mixtos es su pobre estabilidad, pues tienen la tendencia a descomponerse aun a bajas temperaturas. Esta regla tiene una notable excepción, las uniones producidas utilizando el concepto descrito de puente de hidrógeno o enlace quelato.

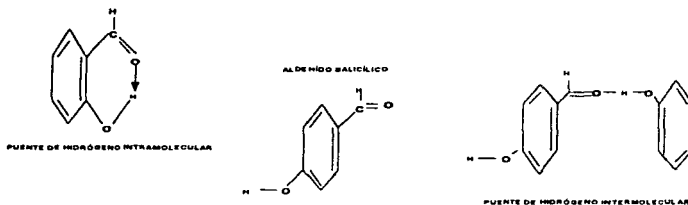


Fig. 1.5 Molécula de aldehído salicílico y los enlaces de hidrógeno

1.4.3.2 Quelación del Óxido de Hierro.

El principio que genera la unión entre el ácido tánico y el óxido de hierro, es el mismo que prima en la unión por puente de hidrógeno.

En este caso particular, la asociación se logra debido a la formación de una unión covalente coordinada entre el oxígeno, presente en la molécula de ácido tánico y el óxido de hierro.

La mayor parte de los productos que se habían ofrecido para preparar superficies corroidas contenían un máximo de tres grupos hidroxilados. Estos no podían formar compuestos más que con un pequeño número de moléculas de hierro, y además moléculas relativamente pequeñas.

Para obtener una capa protectora lo más insoluble posible, es necesario utilizar una materia rica en grupos reactivos capaz de formar una gran cantidad de uniones quelato, asegurándose así, la estabilidad del complejo. El ácido tánico que logra este propósito es del tipo pirogálico, compatible con el agua y el alcohol, caracterizándose por un peso molecular muy elevado (mayor a 1,500) y por 23 grupos oxhidrilos.

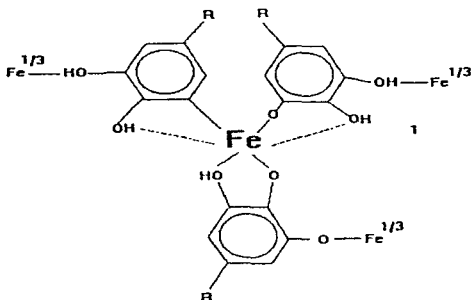


Fig. 1.6 Fórmula química del complejo organometálico, producto de la reacción de ácido tánico y el óxido.

La adherencia y resistencia al agua del complejo ferrotánico, aumenta progresivamente hasta valores máximos después de algunas horas de su aplicación. Luego la capa protectora es prácticamente insoluble puesto que el ácido tánico y el hierro forman una verdadera red plana. Cada molécula de ácido tánico puede quelatar muchos átomos de hierro y un átomo de hierro puede ser ligado por tres moléculas diferentes de ácido tánico. El compuesto así obtenido tendrá características particulares. En primer lugar hay que destacar su gran estabilidad y en el seguro término el mantenimiento de la estructura microscópica del óxido. Esto es muy importante pues esa porosidad e irregularidad superficial permitirá el buen agarre de la pintura que se aplique.

La reacción de quelación del hierro puede propagarse en la totalidad de la superficie donde ha sido aplicado obteniéndose el compuesto ferrotánico de un color característico negro. Al aplicase el transformador de herrumbre, este reacciona con el óxido trivalente, mientras en el caso de los óxidos bivalentes y los hidróxidos de hierro, forman un complejo intermedio inestable que casi de manera inmediata se transforma en complejo ferrotánico.

1.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

1.5.1 Impedancia.

En circuitos que no son puramente resistivos, es decir que son capaces de almacenar energía (inductivos o capacitivos), la relación que guarda entre el voltaje y la corriente aplicados es diferente, variando conforma las propiedades del elemento. Esta relación se denomina impedancia, representada al igual que la resistencia, siendo la capacidad de un circuito a impedir el paso de la corriente.

La impedancia puede ser expresada con la siguiente relación matemática:

$$Z = V_0 / I_0 \quad V_0 = \text{fasor de voltaje} ; I_0 = \text{fasor de corriente}$$

Los fasores son utilizados para representar las funciones con respecto al tiempo, con la diferencia de que son empleados para reducir el análisis trigonométrico de las funciones matemáticas de este tipo.

Al desarrollar la función matemática, encontramos que la impedancia es un vector de módulo $|Z|$ y ángulo Φ . El vector impedancia puede ser representado como sigue:

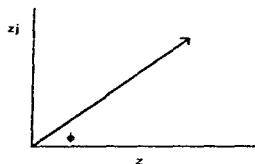


Fig. 1.7 representación del vector impedancia

donde: $z_j = [Z] \text{ Sen } \Phi$ y $z = [Z] \text{ Cos } \Phi$. El valor z_j representa el valor de la impedancia en el plano complejo, mientras que z representa el valor en el plano de los números reales.

Si se analiza un circuito eléctrico donde circula corriente alterna podemos establecer que:

$$Z = R + Xj \quad \begin{array}{l} j = \text{valor en el plano complejo} \\ R = \text{resistencia} ; X = \text{reactancia} \end{array}$$

La reactancia, que es la equivalencia a la resistencia en el plano complejo, produce un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente produciendo los siguientes efectos:

"Si X presenta un signo negativo, el elemento que lo provoca es un capacitor. Si el signo es positivo, el elemento que lo provoca será un inductor".⁶

| | | |
|---------------------|----------------------|--------------------------------|
| De tal manera que : | $XR = R$ | R : resistencia. |
| | $Xc = 1 / j\omega C$ | C : capacitancia. |
| | $XL = j\omega L$ | L : inductancia. |
| | | ω : frecuencia angular. |

Cuando es aplicada una frecuencia se obtendrá un valor de impedancia, y por consiguiente afectando a las demás propiedades del circuito. Al realizar un barrido de frecuencia se producirá un espectro conocido con el nombre de "Respuesta de frecuencia". Este barrido de impedancias es representado por los diagramas de Nyquist, Bode y Ángulo de fase.

⁶ RIVERA GONZÁLEZ ERNESTO "Electricidad Básica" (México, 1980) p. 39

1.5.2 Diagrama de Nyquist.

A una frecuencia aplicada ω corresponderá un vector de impedancia, que como se recordará, contiene un componente real y uno imaginario.

Si se grafican valores de z y z_j para cada una de las frecuencias aplicadas a un circuito eléctrico, se obtiene un diagrama que consiste de una curva semicircular a la fusión de dos o más semicírculos, donde es posible visualizar los elementos resistivos, capacitivos e inductivos.



Fig. 1.8 Diagrama de Nyquist

1.5.3 Diagrama de Bode.

En este diagrama se representa la variación de $\log[Z]$ con respecto al logaritmo de la frecuencia, obteniéndose un gráfico donde es posible observar los mismos elementos que un diagrama de Nyquist.

Analizando, la presencia de una meseta horizontal es debido al efecto de elementos resistivos, pendientes negativas por efectos de elementos capacitivos y pendientes positivas por elementos inductivos. En la figura 1.9 se muestra el diagrama de Bode para un barrido de impedancias.

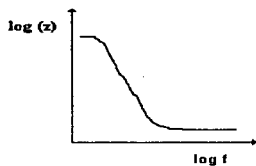


Fig. 1.9 Diagrama de Bode

1.5.4 Diagrama de Fase.

Es la representación gráfica de la variación del ángulo de fase con respecto a la frecuencia, de forma que es posible establecer la presencia de capacitores e inductores. Los máximos de la función representan a los inductores y los mínimos a los capacitores.

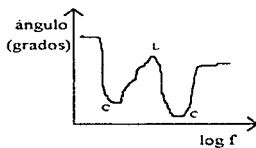


Fig. 1.10 Diagrama de Fase

1.5.5 Método de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.E).

El método de E.I.E permite realizar un barrido de impedancias de altas frecuencias a bajas frecuencias, mostrando los tres diagramas antes descritos. Pudiendo observar a bajas frecuencias fenómenos como la adsorción o la difusión, que a altas frecuencias serían imposible visualizar. Este método realiza una perturbación al sistema mediante una onda de voltaje senoidal para obtener una respuesta de corriente de la misma naturaleza. Cada una de estas condiciones permite observar paso a paso el fenómeno electroquímico estudiado, dejando distinguir las diversas resistencias implicadas en el sistema, permitiendo al mismo tiempo que se realiza una medición de impedancia, caracterizar el fenómeno que se observa.

Esta técnica es compleja y de uso limitado, pero sin embargo, sus ventajas con respecto a otros métodos electroquímicos de corriente continua son apabullantes debido a su gran flexibilidad en el estudio de los procesos de corrosión.

CAPÍTULO II : OBJETIVOS

**La meta de la vida esta fijada
por objetivos.**

-Anónimo

OBJETIVOS

- **Evaluar el comportamiento de la corrosión en un acero al carbón oxidado.**
- **Evaluar el comportamiento de la corrosión en un acero al carbón oxidado y recubierto con un transformador de herrumbre comercial.**
- **Verificar el buen desempeño del transformador de herrumbre comercial comparando los resultados del estudio de impedancias entre el acero al carbón oxidado y el acero al carbón recubierto con el transformador comercial de herrumbre**

CAPÍTULO III : DESARROLLO EXPERIMENTAL

**Es mucho más importante la
imaginación que el
conocimiento**

-A. Einstein

3.1 SUSTRATO.

Se utilizó como sustrato una placa de acero al carbón 10/18 (10/18 indica que el contenido máximo de carbón es de 0.18%) calibre 1 mm con una medida de 15 cm de largo por 10 cm de ancho, que permaneció expuesta por un año a las condiciones atmosféricas predominantes en Ciudad Universitaria.

Las características físicas del sustrato, mostraron que el proceso de corrosión en el metal no fue tan agresivo, debido a la atmósfera rural que predomina en Ciudad Universitaria. Como se ha demostrado en trabajos anteriores,⁹ este tipo de atmósfera es menos corrosiva que una de tipo urbana o industrial, permitiendo realizar una preparación de la superficie de tipo manual debido a las características del óxido formado en la superficie metálica.

3.2 PREPARACIÓN DE SUPERFICIE.

El sustrato fue seccionado en 10 partes iguales para obtener placas con una medida de 10 cm x 1.5 cm. Posteriormente, se realizó un cepillado manual a cada una de ellas para despojar al metal del óxido formado en la superficie.

Protegiendo los bordes de cada una de las placas utilizando un barniz, se procedió a la aplicación del transformador de herrumbre comercial a dos de estas por medio de una pequeña brocha, cubriendo la superficie del metal por ambos lados hasta una altura de 4 cm como lo muestra la figura 3.1.

⁹ RODRIGUEZ RIVERA CARLOS.

"Caracterización de la atmósfera predominante en Ciudad Universitaria." (México, 1990)

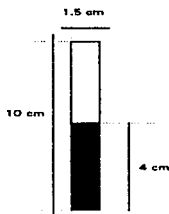


Fig. 3.1 Dimensiones de las placas metálica y área de aplicación del Transformador de Herrumbre.

El fabricante recomienda un tiempo de reposo de tres horas para que se lleve a cabo completamente la reacción entre el producto transformador y el óxido. Como ya se ha mencionado, la reacción entre el óxido y el transformador producen un complejo ferro-tánico, impidiendo el progreso de la corrosión en las superficies metálicas.

Dos placas preparadas con el transformador de herrumbre y dos placas cepilladas, fueron utilizadas para evaluar el comportamiento de la corrosión, utilizando para este caso, el Método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

3.3 CARACTERÍSTICAS DEL TRANSFORMADOR DE HERRUMBRE COMERCIAL UTILIZADO.

La característica más importante de este transformador de herrumbre comercial "Noverox", consiste en la capacidad de llevar a cabo una reacción de pasivación química del sustrato (acción del ácido tánico), utilizando las características mismas del óxido metálico para producir una película protectora que impida el progreso de la corrosión. A continuación se enumeran las características físicas y químicas de este producto:

- (a) **Apariencia:** Es un líquido de baja viscosidad de color gris, que al contacto con el metal forma un compuesto de color negro característico del complejo ferro-tánico.
- (b) **Peso específico:** 1.03.
- (c) **Viscosidad:** 10 cps.
- (d) **Tiempo de reacción:** 3 horas.
- (e) **Rendimiento en superficie:** 25 m² por litro
- (f) **Temperatura de aplicación:** 0°C- 40°C.
- (g) **pH:** 1.3 (ácido)
- (h) **Flash point:** Superior a 100°C.
- (i) **Conservación:** 1 año
- (j) **Método de aplicación:** Brocha o pistola automática.
- (k) **Composición química:** Ácido tánico y aditivos inhibidores de corrosión.

Debido a estas características, el transformador de herrumbre comercial "Noverox", ha encontrado una infinidad de usos, concentrándose en giros industriales como la industria petroquímica, la industria química, la construcción de buques, construcción de estructuras metálicas etc. debido a esto es importantísimo evaluar si efectivamente representa una buena alternativa en la preparación de superficies corroídas, ya que el empleo de estos productos se ha extendido al paso de los años debido a los inconvenientes y limitaciones que presentan otros métodos de preparación de superficie como el "sandblastig".

3.4 MATRIZ EXPERIMENTAL.

a) Construcción de celdas electroquímicas.

Se construyeron cuatro celdas electroquímicas conteniendo las siguientes características:

Tabla 3.1

| Número de Celda | Tipo de Placa | Clave asignada |
|-----------------|------------------------------|----------------|
| 1 | oxidada | Cox1 |
| 2 | oxidada | Cox2 |
| 3 | Recubierta con transformador | Crec1 |
| 4 | Recubierta con transformador | Crec2 |

en cada una de las celdas, se utilizó el arreglo de electrodos siguiente:

Tabla 3.2

| Clave de celda | Electrodo de trabajo | Electrodo de referencia | Contra electrodo |
|----------------|---|-------------------------|------------------|
| Cox1 | placa oxidada sin ningún recubrimiento | CALOMEL | GRAFITO |
| Cox2 | placa oxidada sin ningún recubrimiento | CALOMEL | GRAFITO |
| Crec1 | placa oxidada y recubierta con transformador de herrumbre | CALOMEL | GRAFITO |
| Crec2 | placa oxidada y recubierta con transformador de herrumbre | CALOMEL | GRAFITO |

El electrolito empleado en cada una de las celdas fue Na_2SO_4 0.1 M.

En la figura 3.2 se esquematiza el tipo de celda empleada para llevar a cabo la experimentación en el equipo de espectroscopía de impedancia electroquímica.

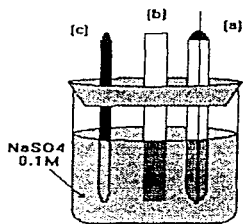


Fig. 3.2 Esquema de celda electroquímica empleada. (a) electrodo de referencia calomel, (b) electrodo de trabajo, (c) contra electrodo.

b) Condiciones Experimentales.

Cada una de las placas metálicas permanecieron en contacto con el electrolito durante 40 días, permitiendo de esta forma evaluar el avance del proceso de corrosión en la superficie, realizando mediciones de impedancia cada 24 horas.

La tabla 3.3 muestra las condiciones establecidas para la evaluación del progreso de la corrosión en las placas metálicas por acción directa del electrolito.

| Clave | Tipo de placa | Días de inmersión | Electrolito |
|-------|------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Cox1 | Placa oxidada | 40 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Cox2 | Placa oxidada | 40 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Crec1 | Placa recubierta | 40 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Crec2 | Placa recubierta | 40 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |

3.5 Preparación del electrolito.

Se utilizó una solución de Na₂SO₄ 0.1 M, debido a que la corrosión que se lleva a cabo en la superficie por acción de este electrolito se realiza de manera uniforme atacando a todas las partes del metal inmersas en la solución, ya que al utilizar sales como el NaCl, provocan una corrosión de tipo localizada, es decir, el efecto observado se concentra.

La preparación del electrolito se llevo a cabo de la forma siguiente:

Se pesaron 14.20 g de Na₂SO₄ grado Q.P, se disolvieron en agua desmineralizada, aforando a un litro, obteniéndose una solución 0.1 M de Na₂SO₄. El cálculo efectuado se muestra a continuación:

$$M \text{ electrolito} = (14.20 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 / 1\text{litro}) \times (1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 / 142.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ M}$$

3.6 Condiciones Establecidas en el Equipo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Mediciones de impedancia.

La mediciones de impedancia se realizaron cada 24 hrs durante 40 días para evaluar el avance del proceso de corrosión sobre las superficies metálicas estudiadas.

Las condiciones establecidas para las mediciones de impedancia en el equipo AUTO AC DSP de la marca ACM instruments, fueron las siguientes:

- a) Frecuencia inicial : 1000 Hz
- b) Frecuencia final : 0.1 Hz
- c) Compensación de Corriente Directa (DC offset) : 0 mV
- d) Amplitud de onda : 10 mV
- e) Factor de integración : Alto
- f) Ciclos de integración Máximos : 10
- g) Lecturas : 30
- h) Área de Electrodo : 7.5 cm² (2.5 cm x 1.5 cm, ambas caras)

CAPÍTULO IV :
RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ya sea que pienses que algo se puede o que no se puede hacer, lo más seguro es que se cumpla lo que pensaste.

-Anónimo

4.1 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales a partir de los diagramas de Nyquist. Para este caso, estos, proporcionan una mayor información por encima de los diagramas de Bode y Ángulo de Fase para interpretar los resultados obtenidos.

Debido a la extensión de los resultados (160 en total) se muestra un juego de diagramas de Nyquist para los días 1,7,11,15; siendo los resultados más representativos de la experimentación en cada una de las placas de acero utilizadas.

4.2 PLACAS OXIDADAS; Cox1 Y Cox2.

De la figura 4.1 a la figura 4.8, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para cada una de las placas oxidadas Cox1 y Cox2 respectivamente. En estos diagramas, es posible visualizar el avance del proceso electroquímico y los arcos capacitivos que se forman para cada uno de los casos.

Fig 4.1 Diagrama de Nyquist para Placa 1 Oxidada
"Día 1"

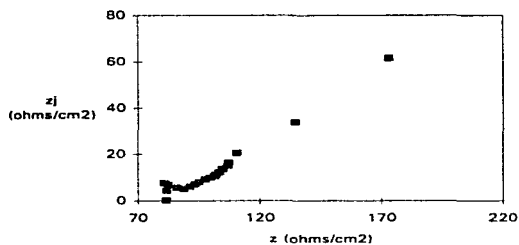


Fig. 4.2 Diagrama de Nyquist para Placa 1 Oxidada
"Día 7"

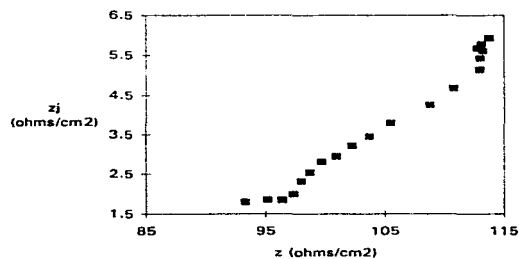


Fig. 4.3 Diagrama de Nyquist de Placa 1 Oxidado "Día 11"

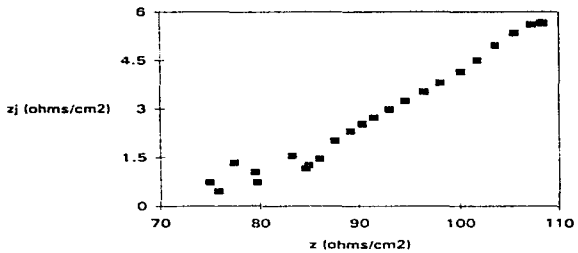


Fig. 4.4 Diagrama de Nyquist de Placa 1 Oxidado "Día 15"

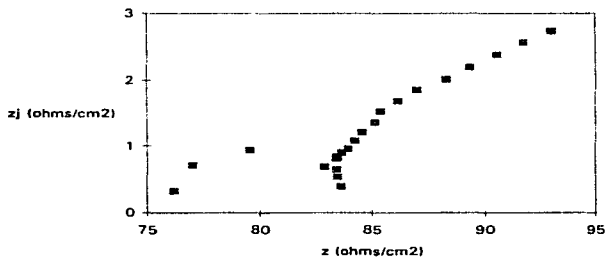


Fig. 4.5 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Oxidada "Día 1"

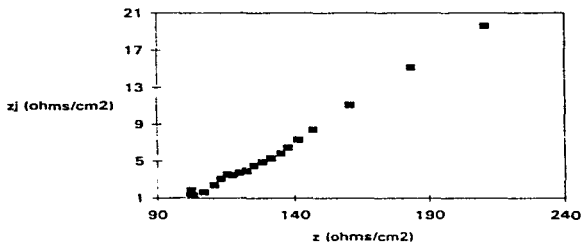


Fig. 4.6 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Oxidada "Día 7"

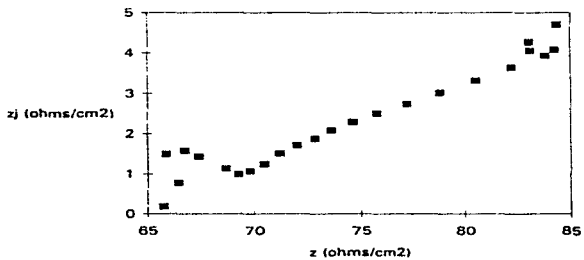


Fig. 4.7 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Oxidada "Dia 11"

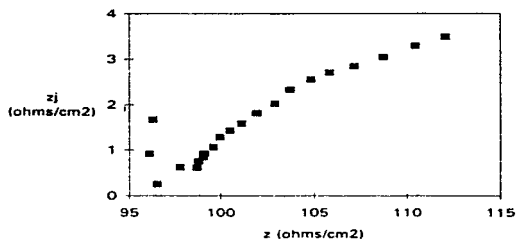
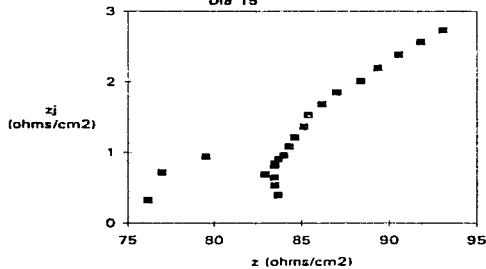


Fig. 4.8 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Oxidada "Dia 15"



4.3 PLACAS RECUBIERTAS CON TRANSFORMADOR DE HERRUMBRE; CREC1 Y CREC2.

De la figura 4.9 a la figura 4.16. se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para las placas recubiertas con transformador de herrumbre, CreC1 y CreC2. En estos diagramas, se observa la construcción de líneas rectas, las cuales permiten plantear la hipótesis de la presencia de impedancias de Warburg que describen los proceso difusivos.

Fig. 4.9 Diagrama de Nyquist de Placa 1 Recubierta con Transformador de Herrumbre "Día 1"

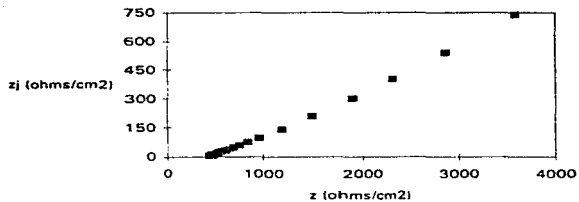


Fig. 4.10 Diagrama de Nyquist de Placa 1 Recubierta con Transformador de Herrumbre "Día 7"

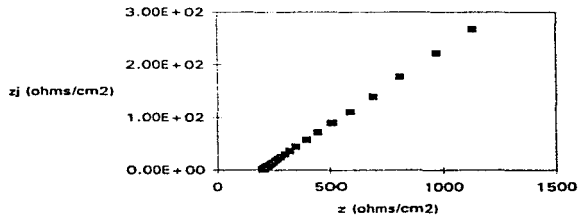


Fig. 4.11 Diagrama de Nyquist de Placa 1 Recubierta con
 Transformador de Herrumbre "Día 11"

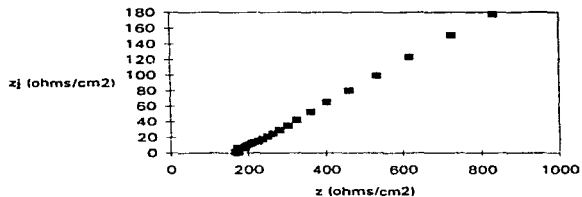


Fig. 4.12 Diagrama de Nyquist de Placa 1 Recubierta con
 Transformador de Herrumbre "Día 15"

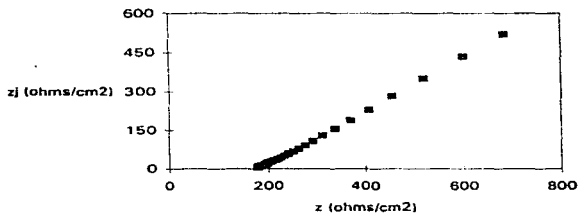


Fig. 4.13 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Recubierta con Transformador de Herrumbre "Día 1"

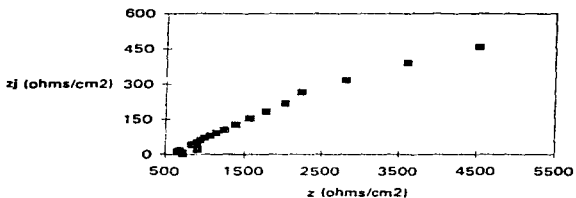


Fig. 4.14 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Recubierta con Transformador de Herrumbre "Día 7"

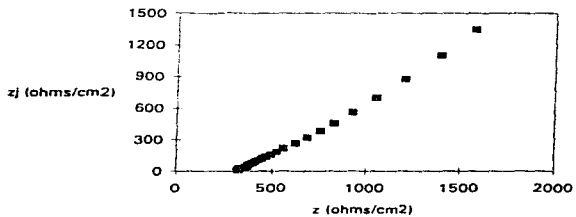


Fig. 4.15 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Recubierta con Transformador de Herrumbre "Día 11"

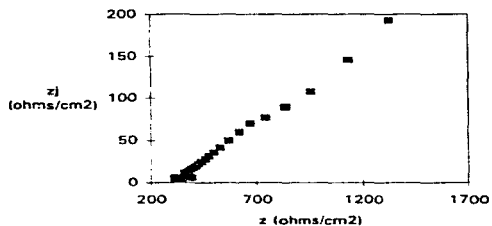
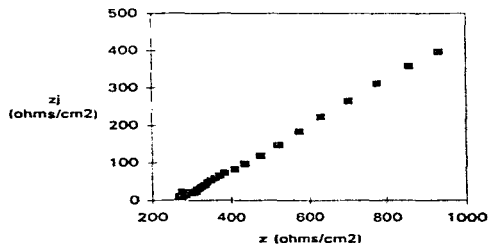


Fig. 4.16 Diagrama de Nyquist de Placa 2 Recubierta con Transformador de Herrumbre "Día 15"



**CAPÍTULO V:
ANÁLISIS DE RESULTADOS**

**El resultado lógico de
una discusión lógica es
el éxito de lo discutido.**

-A. Hillard

5.1 PLACAS OXIDADAS. Cox1 y Cox2.

Con los resultados experimentales obtenidos, se procedió a llevar a cabo una simulación empleando un "software" desarrollado por Bernard Boukamp donde es posible obtener el circuito eléctrico equivalente. Para este caso, se obtuvo un circuito eléctrico de Randles del tipo R-R-C como lo muestra la figura 5.1.

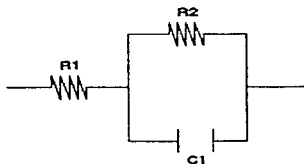


Fig. 5.1 Circuito Eléctrico de Randles R1-R2-C1

Este tipo de circuito eléctrico permite realizar las siguientes hipótesis:

- R1 es la resistencia del electrolito.
- R2 es la resistencia a la transferencia de carga.
- C1 es la capacitancia de la doble capa.

Con la ayuda de estas hipótesis es posible analizar las resistencias y las capacitancias involucradas en la experimentación realizando una interpretación lógica de los resultados obtenidos y pudiendo concluir exitosamente sobre la tarea realizada.

5.1.1 ANÁLISIS DE RESISTENCIAS (R1).

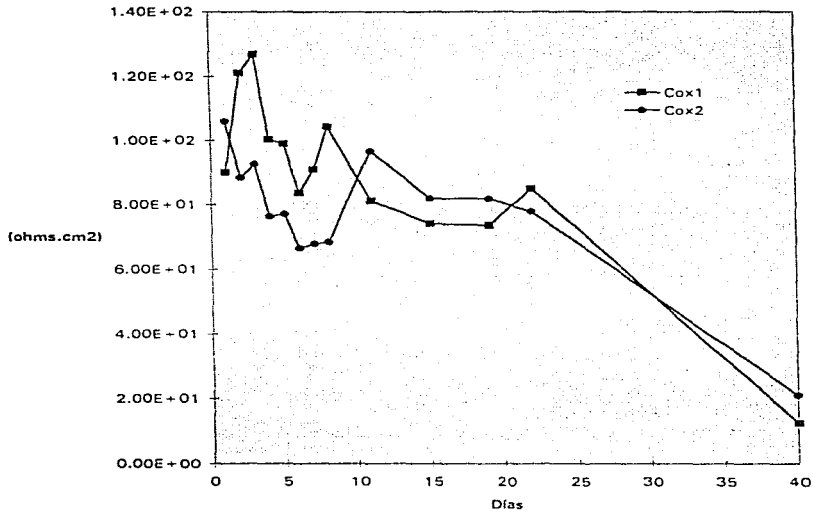
En la figura 5.2 se presentan los resultados de las resistencias (R1) con respecto al tiempo de Experimentación (40 días) para Cox1 y Cox2.

En este gráfico es posible observar una disminución drástica de los valores de la resistencia (R1) por más de un orden de magnitud para ambas placas, donde se aprecian valores iniciales de resistencias de **centenas de $\Omega \cdot \text{cm}^2$** hasta valores finales en el día 40 de **deconas de $\Omega \cdot \text{cm}^2$** . No obstante que estos valores de resistencia son muy bajos comparados con otros reportados en la literatura, permiten pensar que los valores tan bajos de resistencia no se deben solamente a la naturaleza pura del electrolito, pudiendo ser afectado el valor de la R1 por la presencia de un óxido poroso formado en la superficie metálica promoviendo una caída en la resistencia por acción de este más que de el electrolito que permanece constante a lo largo de la experimentación, de tal forma, que se puede definir que la resistencia R1 es la suma de $R_{\text{electrolito}} + R_{\text{óxido poroso}}$, como lo muestra la ecuación 5.1.

$$R_1 = R_{\text{electrolito}} + R_{\text{óxido poroso}}$$

(5.1)

Figura 5.2 Comparación de Resistencias (R1) para Cox1 y Cox2



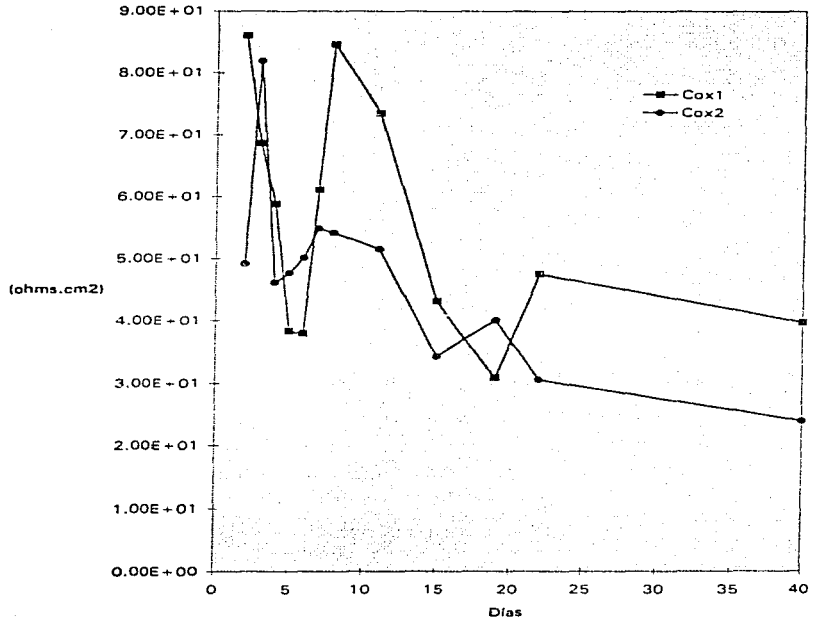
5.1.2 ANÁLISIS DE RESISTENCIAS (R2).

Si la R2 se define como la resistencia a la transferencia de carga es posible interpretar los resultados obtenidos para ambos casos: Cox1 y Cox2.

En la figura 5.3 se observa el comportamiento de R2 con respecto al tiempo de experimentación, pudiéndose apreciar una clara tendencia a disminuir de valores de $90 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $28 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual se traduciría en una disminución en la resistencia a la transferencia de carga, y por lo tanto el proceso corrosivo aumenta al permitir un mayor flujo de corriente eléctrica.

Los valores que se aprecian para R2 alcanzan máximos de **decenas de $\Omega \cdot \text{cm}^2$** . Sin embargo, estos valores de resistencia son bajos, como ya se ha discutido, debido a la presencia de un óxido de tipo poroso formado en la superficie del metal que es incapaz de pasivarla, este efecto se puede observar los primeros días de experimentación (1 a 4) donde se aprecia una disminución drástica de los valores de la resistencias para ambas probetas que posteriormente recuperan valores altos entre los días 5 y 7 quizá debido al intento del óxido de pasivar la superficie, pero los valores decrecientes de la resistencia R2 indican que no lo consiguen finalmente, continuándose el proceso de corrosión del metal.

Fig. 5.3 Comparación de las Resistencias (R2) para Cox1 y Cox2



5.1.3 ANÁLISIS DE CAPACITANCIAS (C1).

En la figura 5.4 se muestra gráficamente el comportamiento de las capacitancias con respecto al tiempo de experimentación.

En esta figura se aprecia que los valores de la capacitancia C1 son bajos con una clara tendencia a aumentar conforme avanza el tiempo de la experimentación, con valores iniciales cercanos a 0.02 F/cm^2 y valores finales en el día 40 de 0.28 F/cm^2 para Cox1 y 0.13 F/cm^2 para Cox2. Lo que llama la atención en este caso, es la magnitud de los valores de la capacitancia que se encuentran por muy encima de los valores de la capacitancia de la doble capa reportados en la literatura, encontrándose estos entre valores de decenas y centenas de μF . Este efecto parecería indicar que no se trata solamente de la capacitancia de la doble capa sino de una pseudo-capacitancia, siendo la suma de la capacitancia de la doble capa y la capacitancia del óxido poroso de tipo gelatinoso formado en la superficie del metal que de alguna manera está contribuyendo a elevar el valor de la capacitancia por encima del que se podría esperar de manera ideal.

Es posible explicar los valores tan grandes de la capacitancia que se obtuvieron para este caso mediante el uso de las ecuaciones 5.2 y 5.3.

$$C = dQ/dV$$

Q : Carga eléctrica

V : Voltaje

(5.2)

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon \times A / L$$

ϵ_0 : Permitibilidad del vacío.

(5.3)

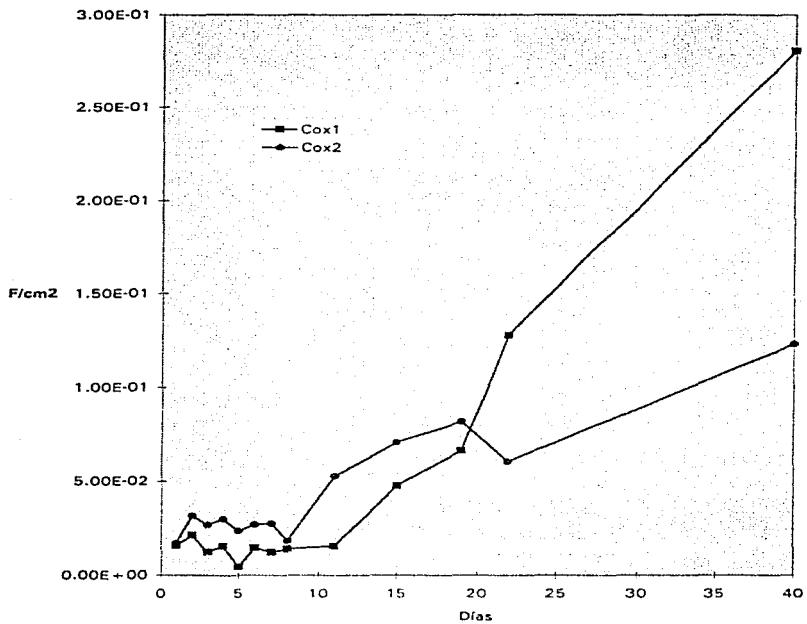
ϵ : Cte. dieléctrica del aislante.

A : Área del aislante.

L : Separación entre placas del capacitor

Estas ecuaciones características de la capacitancia pueden describir de manera clara el comportamiento que se observa en este caso. La capacitancia es en primer término, la capacidad de almacenar energía como lo indica la ecuación 5.2 que sugiere que la presencia de valores tan altos de capacitancia son debidos a la contribución del óxido poroso que se forma en la superficie metálica que presenta un valor grande de capacitancia. En la ecuación 5.3 se observan los siguientes parámetros: ϵ siendo la constante dieléctrica del óxido poroso que actúa como aislante eléctrico puede pensarse que es muy pequeña debido a la naturaleza porosa e irregular del óxido, mientras que aún si el área del óxido fuera demasiado grande no ofrecería ninguna ventaja como aislante, ya que al existir este tipo de óxido formado en la superficie del metal este sería muy inestable y tendría indudablemente, un espesor L microscópico que no ofrecería una gran barrera protectora entre el metal y el medio implicando también que al existir infinidad de poros microscópicos no ofrece una gran oposición al paso de la corriente eléctrica. De tal forma, que la capacitancia tendrá un valor alto para el óxido, lo cual explicaría la presencia de estos valores tan grandes de capacitancia para los dos casos aquí estudiados.

Fig. 5.4 Comparación de las Capacitancias (C1) para Cox1 y Cox2



5.2 PLACAS RECUBIERTAS CON TRANSFORMADOR DE HERRUMBRE. Crec1 Y Crec2.

Como se observó en el capítulo anterior, la totalidad de los diagramas de Nyquist encontrados a través de la experimentación tienden a formar líneas rectas de aproximadamente 45° con respecto al eje horizontal, lo cual obliga a pensar en fenómenos de difusión que están estrechamente ligados con la presencia de impedancias de Warburg que explican este tipo de situaciones.

Debido a esto, se llevó a cabo un análisis de estos resultados utilizando el método de Randles para verificar si efectivamente estos efectos observados eran originados por la presencia de impedancias de Warburg obteniendo los coeficientes de difusión de Warburg así como la resistencia a la transferencia de carga R_t , de esta forma es posible interpretar los resultados obtenidos para el caso de las placas metálicas tratadas con el transformador de herrumbre comercial.

5.2.1 IMPEDANCIA DE WARBURG.

Aunque pocas ocasiones se presentan procesos de corrosión que se encuentran controlados por proceso de difusión, hubo que definir un elemento nuevo para los circuitos eléctricos llamado impedancia de Warburg. La figura 5.5 representa un diagrama de Randles conteniendo el término de la impedancia de Warburg.

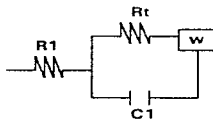


Fig. 5.5 Circuito Eléctrico de Randles modificado

La impedancia de Warburg define la presencia de procesos difusionales y de concentración. La ecuación 5.4 representa el número complejo de la impedancia de Warburg.

$$W = \sigma/\omega^{0.5} - j \sigma/\omega^{0.5} \quad \omega: \text{frecuencia angular } (2\pi f) \quad (5.4)$$

σ : coeficiente de difusión de Warburg

En un diagrama de Nyquist este tipo de impedancia se presenta como una diagonal de 45 grados con respecto a los ejes. Debido a la dependencia de la frecuencia y la impedancia de Warburg, se observa que a frecuencias altas w es muy pequeña y describe los procesos de transferencia de masa que involucran transferencia iónica, por lo cual sólo se aprecian a frecuencias bajas.

5.2.2 MÉTODO DE RANDLES.

El método de Randles para evaluar resultados involucrados con impedancias de Warburg consiste en la construcción de gráficas de Z real versus el inverso de la raíz cuadrada de la frecuencia angular¹⁰. La construcción de esta gráfica permite evaluar si efectivamente se trata de un proceso donde gobierna la impedancia de Warburg obteniéndose como resultado una línea recta con un factor de correlación alto indicando de esta manera, que se trata de un proceso difusional donde se obtienen datos del coeficiente de transferencia de Warburg (σ) y resistencia a la transferencia de carga (R_t). La figura 5.6 muestra el tipo de gráfica que es construido así como los datos obtenidos a partir de esta.

¹⁰ G. W. WALTER. " A review of Impedance Plot Methods Used For Corrosion Performance Analysis of Painted Metals". Corrosion Science. Vol. 26, No 9. (Gran Bretaña, 1984) p. 681.

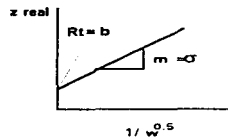


Fig. 5.6 Método de Randles

Como se puede observar en la Figura 5.6 el valor de la pendiente asociada a la línea recta corresponde al valor del coeficiente de difusión de Warburg σ en ohms $s^{0.5}$, mientras que el valor de la ordenada al origen corresponde al valor de la resistencia a la transferencia de carga R_t en ohms.

De la figura 5.7 a la figura 5.16, se muestran los resultados obtenidos mediante el uso de este método de análisis de Randles para los días 1,7,11,15 y 40 de experimentación para ambas placas recubiertas con transformador de herrumbre comercial.

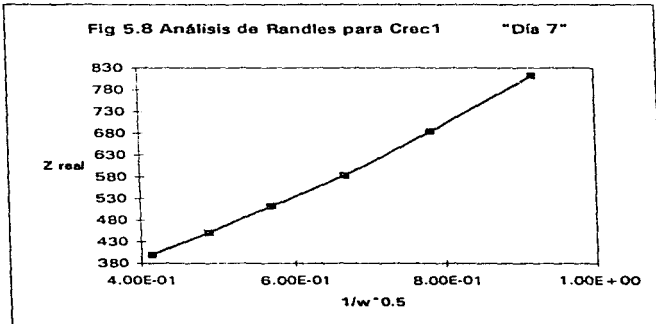
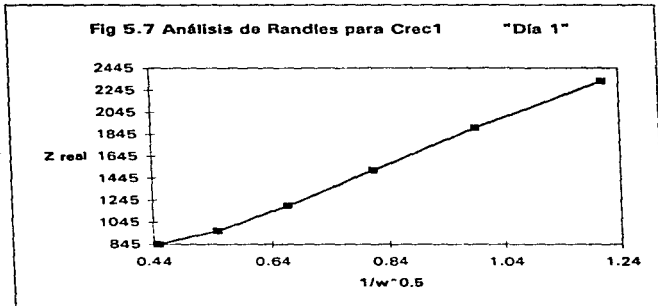


Fig 5.9 Análisis de Randles para Crec1 "Día 11"

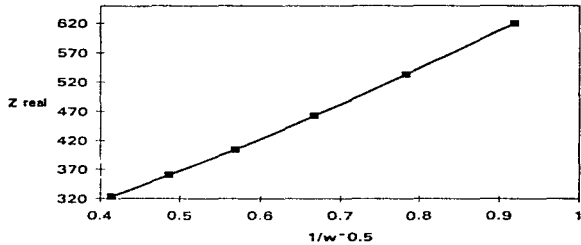
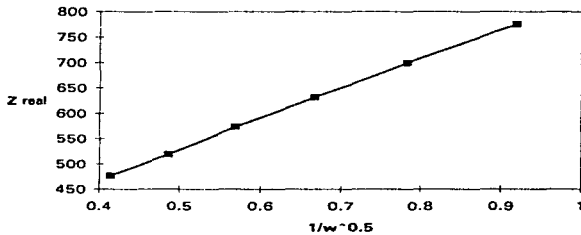


Fig. 5.10 Análisis de Randles para Crec1 "Día 15"



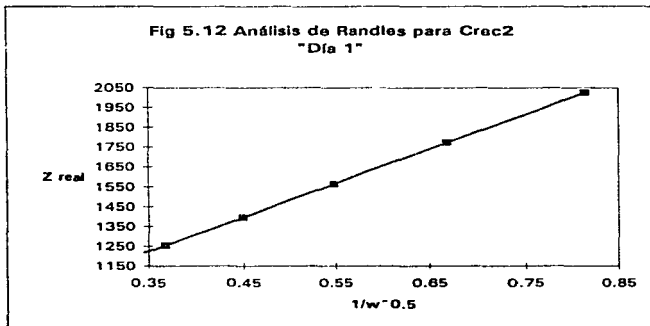
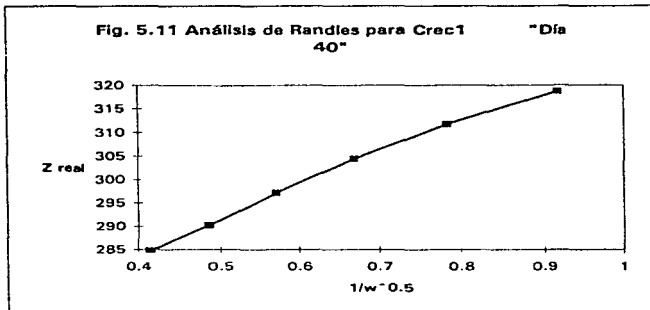


Fig. 5.13 Análisis de Randles para Crec2 "Día 7"

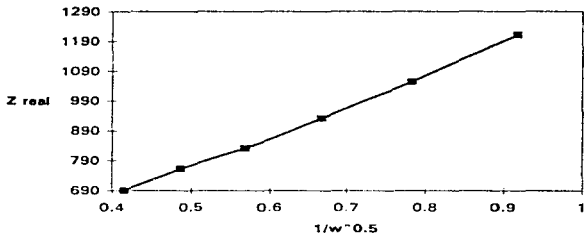
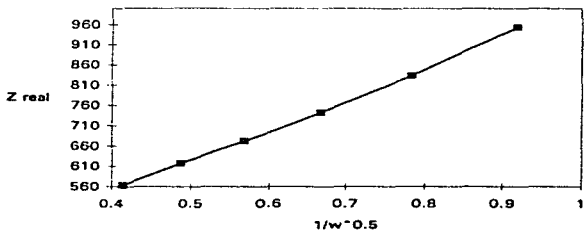
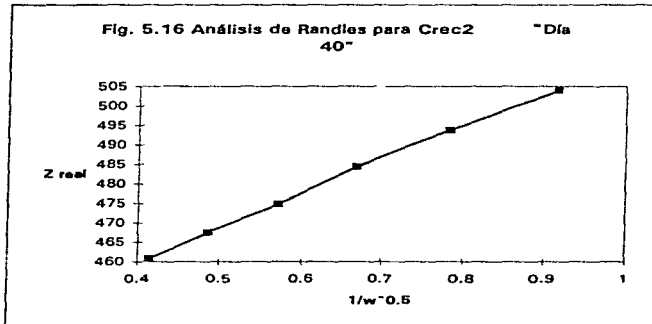
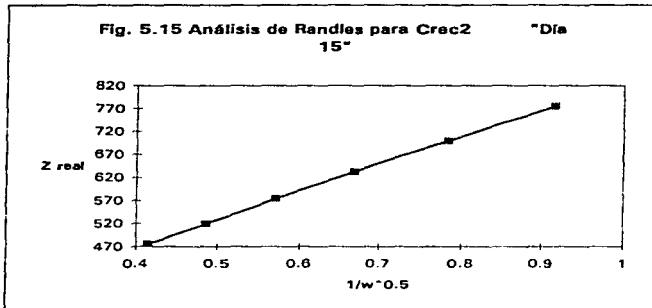


Fig. 5.14 Análisis de Randles para Crec2 "Día 11"





5.2.3 ANÁLISIS DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE WARBURG.

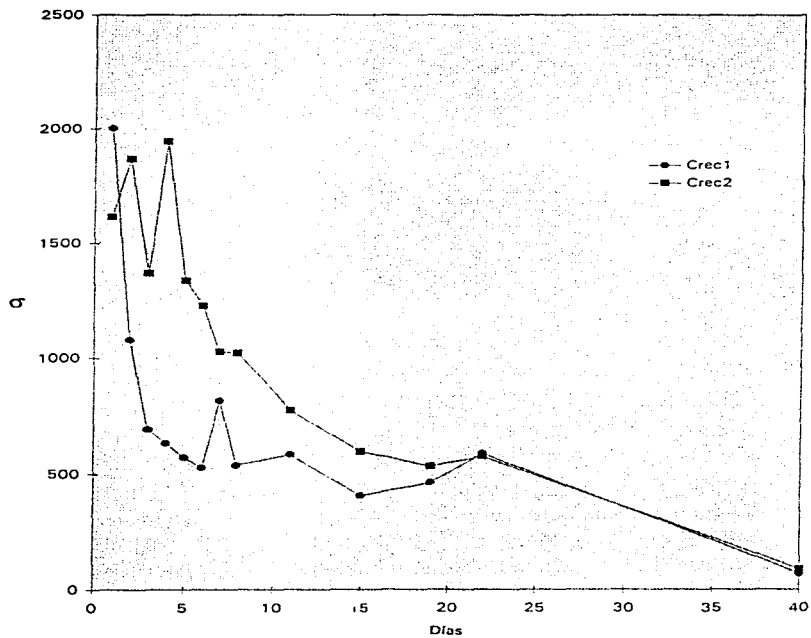
En la tabla 5.1 se muestran los valores de los coeficientes de Warburg obtenidos a lo largo de la experimentación.

Tabla 5.1. Resultados de Coeficientes de difusión de Warburg y Factores de correlación.

| Día | Crec1 | Ajuste de Recta | Día | Crec2 | Ajuste de recta |
|------------|-------------------------|------------------------|------------|-------------------------|------------------------|
| | Coef. de Warburg | Correlación | | Coef. de Warburg | Correlación |
| 1 | 2001.67 | 0.9966 | 1 | 1614.7856 | 0.998 |
| 2 | 1077.14 | 0.9915 | 2 | 1867.6651 | 0.996 |
| 3 | 691.793 | 0.9989 | 3 | 1368.48 | 0.995 |
| 4 | 632.5757 | 0.9998 | 4 | 1943.49 | 0.9983 |
| 5 | 571.7791 | 0.9979 | 5 | 1337.1952 | 0.998 |
| 6 | 526.3185 | 0.9995 | 6 | 1226.466 | 0.9992 |
| 7 | 813.8353 | 0.9979 | 7 | 1025.6482 | 0.9985 |
| 8 | 536.7038 | 0.9993 | 8 | 1022.1717 | 0.9988 |
| 11 | 584.1638 | 0.9988 | 11 | 772.4022 | 0.9932 |
| 15 | 405.2349 | 0.9987 | 15 | 596.3032 | 0.9997 |
| 19 | 463.7525 | 0.9981 | 19 | 532.7946 | 0.9988 |
| 22 | 587.6875 | 0.9995 | 22 | 575.6518 | 0.9963 |
| 40 | 68.3132 | 0.9963 | 40 | 87.18 | 0.9976 |

Estos valores permiten realizar un análisis de los resultados experimentales para el caso de las placas recubiertas con transformador de Herrumbre Crec1 y Crec2. En la figura 5.17 se muestra el comportamiento del coeficiente de difusión de Warburg con respecto al tiempo de experimentación.

Fig. 5.17 Comportamiento de los coeficientes de difusión de Warburg



El comportamiento que se puede apreciar inmediatamente, es la disminución del coeficiente de Warburg a medida que avanza el tiempo, teniendo valores iniciales de alrededor de $2000 \Omega s^{1/2}$ para finalizar con valores pequeños de alrededor de $60 \Omega s^{1/2}$; esta caída tan drástica del valor del coeficiente de difusión permite pensar que al paso del tiempo se acentúa el proceso de corrosión en la placa recubierta, aunque efectivamente, los coeficientes de difusión de Warburg disminuyen indicando que la impedancia de Warburg disminuye de la misma forma ofreciendo poca resistencia al paso de la corriente, y el proceso electroquímico continua aún con el transformador de herrumbre aplicado, tal vez debido a la poca estabilidad del compuesto organo-metálico presente en la superficie del metal o la degradación del mismo por acción de las especies cargadas al encontrarse éste en inmersión continua.

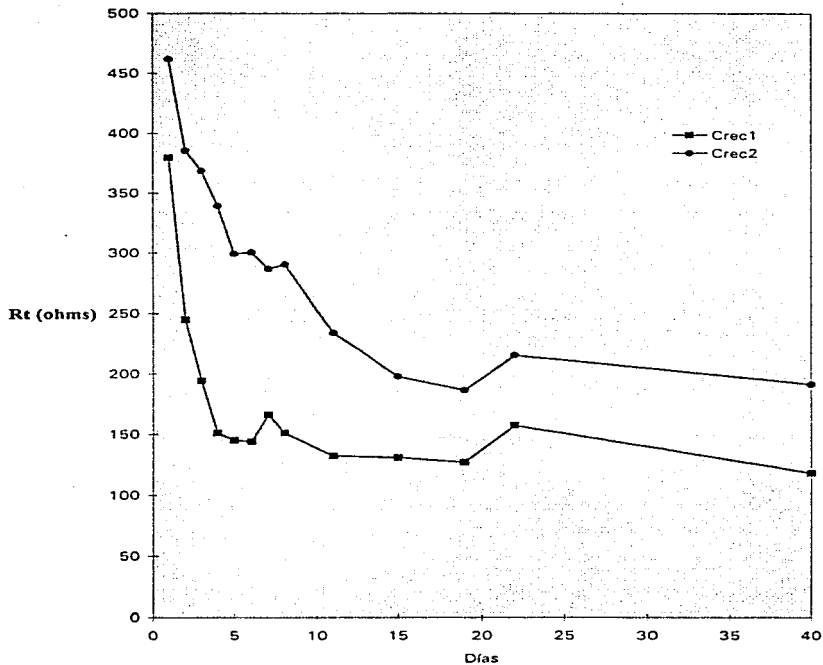
5.2.5 ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE CARGA R_t

En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para R_t mediante la utilización del método de Randles de análisis para ambas placas Crec1 y Crec2 respectivamente.

Tabla 5.2 valores de R_t para Crec1 y Crec2

| Días | R_t | R_t |
|------|----------|----------|
| | Crec1 | Crec2 |
| 1 | 379.8686 | 462.1 |
| 2 | 244.9474 | 385.7895 |
| 3 | 194.0659 | 368.6798 |
| 4 | 150.9392 | 339.5083 |
| 5 | 144.8523 | 299.234 |
| 6 | 143.8523 | 300.6163 |
| 7 | 165.7707 | 286.8599 |
| 8 | 150.8889 | 290.4595 |
| 11 | 132.2433 | 233.8315 |
| 15 | 130.786 | 197.583 |
| 19 | 126.9692 | 186.3731 |
| 22 | 157.278 | 215.5013 |
| 40 | 118.2108 | 191.2179 |

Fig 5.18 Comportamiento de R_t para Crec1 y Crec2



En la figura 5.18 se muestra el comportamiento de R_t con respecto al avance de la experimentación. En esta gráfica es posible visualizar una clara disminución en la resistencia a la transferencia de carga, verificando valores iniciales de alrededor de 480Ω para Crec1 y 380Ω para Crec2 hasta valores finales en el día 40 de alrededor de 125Ω para Crec1 y 210Ω para Crec2. Esta drástica disminución en los valores de la resistencia es posible que se deba a la presencia, como ya se ha mencionado, de un óxido poroso y a la misma degradación de la película de compuesto orgánico producto de la reacción del óxido y el transformador de herrumbre comercial que inmediatamente permite el contacto de la superficie del metal con el medio agresivo permitiendo que siga llevando a cabo de forma rápida el proceso corrosivo en el metal, indicando de esta manera, que el proceso continúa aún con el tratamiento empleado en las placas oxidadas.

**CAPÍTULO VI:
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS**

No hay algo más satisfactorio que cosechar los frutos de un trabajo arduo y a la vez hermoso.

- R. Tamayo

CONCLUSIONES

- Es evidente que el transformador de herrumbre comercial "Noverox" no cumple con la función de pasivar al metal mediante la creación de una barrera aislante de un compuesto ferro-tánico estable bajo las condiciones desarrolladas en esta investigación.

- Bajo estas condiciones experimentales, el uso de este transformador de herrumbre comercial no ofreció una gran ventaja en el combate a la corrosión por encima del tratamiento mecánico de cepillado utilizado en las placas oxidadas.

- En el circuito eléctrico de Randles que se obtuvo en este caso, y con la ayuda de las hipótesis establecidas, es posible encontrar el comportamiento de las diferentes resistencias y capacitancias involucradas en un proceso corrosivo, pudiendo determinar las causas que provocan el pobre desempeño del transformador de herrumbre empleado como método de prevención de la corrosión.

- El método de espectroscopia de impedancia electroquímica se ofrece como una excelente alternativa en el estudio de la corrosión, ya que los resultados obtenidos permitieron realizar un análisis confiable, pudiendo establecer los parámetros que gobiernan a este tipo de procesos electroquímicos.

SUGERENCIAS

• Este estudio no es del todo concluyente. Esta investigación, pudiera ser una primera de múltiples estudios sobre el comportamiento de estos productos comerciales transformadores de la herrumbre, donde es posible llevar a cabo diversas investigaciones que involucren el desempeño de estos productos al adicionarle una capa de pintura protectora bajo las mismas condiciones experimentales o con modificaciones bien definidas a partir de estudios previos. Este tipo de argumentos dejan al aire muchas respuestas que permitan concluir de una manera definitiva acerca de estos productos tan novedosos y que día a día se utilizan mucho más debido a factores negativos que presentan las técnicas de limpieza a chorro de abrasivo "Sandblasting" que ofrecía ser el método más efectivo en el combate de la corrosión.

• Hay mucho que investigar todavía esperando ser este trabajo de una gran ayuda para generaciones entrantes interesadas en el estudio de este tipo de productos transformadores de la herrumbre que tal vez en un futuro no muy lejano ofrezcan ventajas apabullantes por encima de otros métodos contaminantes, poco prácticos y de costos muy elevados.

• Con respecto a la parte experimental es importante destacar que se debe tener un especial cuidado en la preparación de la superficie de las placas metálicas utilizadas en este estudio. Es importante proteger perfectamente los bordes de las placas mediante la aplicación de un barniz, y a su vez poner un especial cuidado en la aplicación del transformador de herrumbre, el cual se realiza mediante la ayuda de un brocha.

Por otra parte, al mantener la placa metálica en contacto continuo con la solución provoca la formación de óxido precipitado. Este óxido indudablemente afecta a la conductividad de la solución electrolítica, por lo cual es necesario cambiar la solución al observarse una gran cantidad de óxido, ya que al realizar estudios de impedancia electroquímica con la presencia de óxido precipitado provocará problemas y desviaciones en los resultados experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

Con excepción de las criaturas, no hay cosa más maravillosa que un libro. Es un mensaje para nosotros de personas que nunca habíamos conocido, pero a pesar de todo nos levantan, nos asustan, nos enseñan, nos confortan y abren sus corazones como si fuéramos hermanos.

- Kingsley

1. SMITH H. DONALD
Corrosion. Edit. J Wiley. (EE.UU., 1978).
2. J. C. SCULLY
The Fundamental of Corrosion. Edit. Pergamon Press.
(Oxford, 1966).
3. KENNETH R. TRETHERWEY
Corrosion for Students of Science and Engineering. Edit. Horwod.
(Reino Unido, 1990).
4. HOLLAD D. ROBERT
Electrochemical Protection of Corrosion. Edit. Mc Millan.
(EE.UU. 1985).
5. GALLI G. ROBERTO
**Novedosa Alternativa para el Mantenimiento de las Superficies
corroidas**. Revista Corrosión. Vol. 5 (México, 1986).
6. RIVERA GONZÁLEZ ERNESTO
Electricidad Básica. Edit. Mc Graw Hill-Interamericana.
(México, 1980).
7. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS
**Caracterización de la Atmósfera Predominante en Ciudad
Universitaria**. Ediciones UNAM. (México, 1990).
8. G.W. WALTER
**A Review of impedance Plot Methods Used for Corrosion
Performance Analysis of Painted Metals**. Corrosion Science. Vol. 26
No. 9 (Reino Unido, 1984).

- **LECTURAS COMPLEMENTARIAS**

9. MAURIN ALEXANDRE J.
Manual de Anticorrosión. Edit. URMO (Bilbao, 1966).
10. RIGGS OLEN L.
Anodic Corrosion. Edit. Plenum. (Nueva York, 1981).
11. PHILP A. SCHWITZER.
Corrosion and Corrosion Protection. Edit. M. Dekker.
(Nueva York, 1989).
12. SHERIR L. L.
Corrosion. Edit. Newnes-Butterworths. (Londres, 1976).
13. TOMASHOV N. D.
Theory of Corrosion and Protection of Metals. Edit. Mc. Millan.
(Nueva York, 1977).
14. FONTANA MARSELIO GUIDO.
Corrosion Engineering. Edit. Mc Graw Hill. (EE.UU. 1984).