

35  
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE PIGMENTOS  
ANTICORROSIVOS EN PINTURAS DE  
POLIURETANO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
COLIN SOTO SALOMON



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

1997



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.

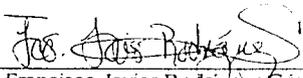
**Jurado asignado :**

**Presidente :** Prof. FARRERA GAMBOA LUIS F.  
**Vocal :** Prof. RAMOS MEJIA AURORA DE LOS ANGELES  
**Secretario :** Prof. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER  
**1er. suplente :** Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS  
**2do. suplente** Prof. GONZALEZ SANCHEZ JORGE ANTONIO

**Sitio donde se desarrolló el tema :** Laboratorio de corrosión 211

Edificio " D " F.Q. , U.N.A.M.

**Asesor del tema :**

  
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

**Nombre del sustentante :**

  
Colin Souza

**AGRADECIMIENTOS**

**Y**

**DEDICATORIAS**

**A MIS PADRES :**

**Gracias porque han sido ejemplo de todo cuanto soy**

**A MIS HERMANOS :**

**Gracias por su apoyo y cariño**

**Gracias a todos mis familiares y amigos porque han llenado de amor mi vida**

**A MI ASESOR : Dr. Francisco Javier Rodríguez G.**

**Gracias por su sabia conducción**

**Gracias al personal y compañeros del lab. de corrosión por su valiosa ayuda**

**Especial Dedicatoria al grupo de amigos : " FORZA PERRY "**

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
1.1.- OBJETIVOS	1.1
1.2.- RESUMEN	1.2
1.3.- INTRODUCCIÓN	1.3
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO</b>	
2.1.- CORROSIÓN	
2.1.1.- ASPECTOS GENERALES	2.1
2.1.2.- FORMAS DE CORROSIÓN	2.3
2.2.- TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN	
2.2.1.- PÉRDIDA DE PESO	2.5
2.2.2.- RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	2.5
2.2.3.- EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	2.6
2.2.4.- IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	
2.2.4.1.- RESEÑA	2.7
2.2.4.2.- DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA	2.9
2.3.- PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS	
2.3.1.- DESCRIPCIÓN	2.12
2.3.2.- FALLAS EN LOS RECUBRIMIENTOS	2.13
2.3.3.- CLASIFICACIÓN	2.13

## ÍNDICE

<b>2.4.- POLIURETANO</b>	
2.4.1.- GENERALIDADES	2.14
2.4.2.- VENTAJAS DEL USO DE POLIURETANOS SOBRE OTRAS PINTURAS	2.15
2.4.3.- PRECAUCIONES	2.16
2.4.4.- PIGMENTOS EMPLEADOS EN SU ELABORACIÓN	2.17
2.5.- PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	2.18
<b>CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1.- MATERIAL Y REACTIVOS	3.1
3.2.- TÉCNICA EXPERIMENTAL	
3.2.1.- PROBETAS INTACTAS	3.3
3.2.2.- PROBETAS RANURADAS	3.6
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS</b>	
4.1.- PROBETAS INTACTAS	
4.1.1.- DESCRIPCIÓN	4.1
4.1.2.- GRÁFICAS	4.2
4.2.- PROBETAS RANURADAS	
4.2.1.- DESCRIPCIÓN	4.8
4.2.2.- GRÁFICAS	4.9

## ÍNDICE

### **CAPÍTULO V ANÁLISIS DE RESULTADOS**

#### **5.1.- PROBETAS INTACTAS**

**5.1.1.- EVALUACIÓN VISUAL** 5.1

**5.1.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA** 5.2

**5.1.3.- GRÁFICAS** 5.4

#### **5.-2- PROBETAS CON INCISIÓN**

**5.2.1.- EVALUACIÓN VISUAL** 5.13

**5.2.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA** 5.14

**5.2.3.- GRÁFICAS** 5.16

### **CONCLUSIONES**

### **BIBLIOGRAFÍA**

## **CAPÍTULO I**

### **1.1.- OBJETIVOS :**

**Probar la eficiencia de la técnica de impedancia electroquímica en la caracterización de las interfases .**

**Aportar información que ayude a seleccionar el mejor pigmento inhibidor de la corrosión en recubrimientos de poliuretano .**

## **1.2.- RESUMEN :**

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo evaluar seis diferentes pigmentos inhibidores de la corrosión en pinturas de poliuretano . Se utilizaron seis probetas para igual número de pigmentos , en cada una de ellas se fijó un tubo de metacrilato , el cual se llenó con una solución agresiva de cloruro de sodio 0.5 molar . Para conocer la evolución de las probetas se utilizó la técnica de impedancia electroquímica .

Las mediciones se realizaron a diario , durante la primer semana , en las siguientes semanas las mediciones fueron espaciadas .

La respuesta del sistema se obtiene en forma de diagramas de impedancia : Nyquist , Bode y ángulo de fase .

Para correr una segunda prueba , se fijó un segundo tubo de metacrilato en cada probeta , a las cuales se les hizo previamente una ranura de dos centímetros de longitud , con el objetivo de dejar el metal al descubierto y observar el comportamiento del inhibidor en esta situación .

Finalmente se obtuvieron resultados que permitieron seleccionar al mejor pigmento inhibidor de la corrosión en pinturas de poliuretano .

### **1.3.- INTRODUCCIÓN :**

Un recubrimiento es una barrera que protege al sustrato ( material a proteger - metal , madera , concreto , etc. - ) del medio ambiente . Actualmente se requieren recubrimientos altamente específicos , ya que debido a los altos costos de mano de obra , un recubrimiento será barato en la medida de su durabilidad . Para el caso del presente trabajo , su utilización es para proporcionar una protección económica y eficiente contra la corrosión del metal , esto implica el uso de pigmentos inhibidores de la corrosión .

Los pigmentos inhibidores de la corrosión forman una barrera protectora sobre la superficie del metal protegiéndolo contra el electrólito y/o los agentes corrosivos.

La contaminación atmosférica es un factor que influye , en forma importante , tanto en la aplicación del recubrimiento como en el desempeño del mismo .

Los recubrimientos pueden ser de tipo vinílico , acrílico , epóxico , alquídico y de poliuretano . Los recubrimientos de poliuretano han tenido gran auge desde principios de los años setentas ya que comparados con otros productos similares , estos presentan características superiores de resistencia a los productos químicos ( álcalis , ácidos ) y a la abrasión , además de conservar su brillo y tonos originales . Las principales industrias consumidoras son la mueblera , de calzado , de construcción y metálica .

Para que un recubrimiento pueda cumplir , en forma adecuada , con los requerimientos del cliente se debe tener una preparación del sustrato adecuada , así como una buena aplicación .

Los recubrimientos se usan en los más diversos ambientes desde la utilización en los hogares hasta los medios más agresivos en la industria .

Un problema crítico en la industria de las pinturas en el presente tiempo , es la necesidad de reemplazar los cromatos y compuestos de plomo como inhibidores de la corrosión . Ambos tipos de materiales están catalogados como peligrosos y la tendencia a sustituirlos por otras formulaciones es creciente .

Mediante el empleo de la impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en una interfase electroquímica o proceso de corrosión y asignar valores de resistencias y capacitancias a ellos .

La principal característica de esta técnica es la facilidad que tiene para discriminar los procesos y mostrar que ocurre momento a momento en el sistema al efectuar un barrido de frecuencias ( de altas a bajas ) .

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1.- CORROSIÓN

##### 2.1.1.- Aspectos generales :

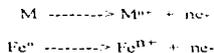
El término corrosión en un medio acuoso , se puede definir como la destrucción de un metal mediante una reacción electroquímica con su medio ambiente , perdiendo el metal sus propiedades mecánicas . Los metales por lo general , son inestables en su estado puro , tendiendo a convertirse en combinaciones más estables - tomando como punto de estabilidad su AG - .

El acero y el hierro se corroen en presencia de oxígeno y agua , y el fenómeno de corrosión no se lleva en ausencia de cualquiera de estos dos compuestos . Por ejemplo , la corrosión del acero no se da en el aire seco y es mínima cuando la humedad relativa es menor al 60% a temperatura ambiente y si se logra eliminar el oxígeno disuelto en el agua , se considera que esta es prácticamente no corrosiva - exceptuando la presencia de bacterias y ácidos - .

La Electroquímica puede explicar satisfactoriamente el fenómeno de corrosión acuosa . En la oxidación de metales , el ánodo es la zona en donde el sustrato sufre una reacción de oxidación , produciéndose así iones metálicos y un flujo de electrones que se dirige al cátodo ; en la región catódica se lleva a cabo la reacción de reducción ; dicha reacción generalmente es la reducción de oxígeno o iones hidrógeno presentes en la disolución electrolítica formándose normalmente hidrógeno molecular .

Esta formación de hidrógeno molecular , genera una película muy delgada e invisible . Si esta película permaneciera adherida, la corrosión se detendría por completo ; de igual forma si el producto de la disolución del metal fuera insoluble , se formaría un estrato en el ánodo , impidiendo el contacto con el electrolito y la reacción terminaría . Mas esto no siempre ocurre , dado que los productos de la disolución del metal - en el caso del acero y del hierro - son solubles y la reacción se lleva a cabo si la película de hidrógeno es removida.

Si se analiza un caso típico de corrosión , por ejemplo el contacto de una pieza de hierro metálico con un electrolito , la reacción anódica sería :



Los costos sociales que tiene la corrosión son los siguientes :

- gastos de recursos naturales .
- condiciones de inseguridad para el ser humano que pueden llegar a ser fatales .
- pérdidas en la producción por corrosión en los equipos .
- costos altos de mantenimiento .
- pérdida en la calidad del producto en la planta debido a la corrosión provocada en los materiales usados en la línea de producción .
- altos costos de combustible y energía para alimentar tuberías corroídas con vapor , combustible , agua .
- daños al medio ambiente por posibles derrames en ductos corroídos [10,12].

### **2.1.2.- Formas de corrosión :**

Es conveniente clasificar al fenómeno de corrosión de acuerdo a las formas en que se manifiesta y a la apariencia del metal atacado . Muchas formas pueden identificarse por mera observación visual y algunas pueden ser únicas , pero muchas otras pueden estar interrelacionadas . A temperatura ambiente las formas más comunes son [9] :

- A.- CORROSIÓN UNIFORME
- B.- CORROSIÓN GALVÁNICA
- C.- CORROSIÓN EN HENDIDURA
- D.- CORROSIÓN BAJO PELÍCULA
- E.- CORROSIÓN POR PICADURA
- F.- CORROSIÓN INTERGRANULAR
- G.- CORROSIÓN SELECTIVA
- H.- CORROSIÓN -EROSIÓN
- I.- CORROSIÓN POR BAJO TENSIÓN -"STRESS CORROSION CRACKING"-
- J.- CORROSIÓN POR HIDRÓGENO
- K.- CORROSIÓN BIOLÓGICA.

## CORROSIÓN UNIFORME:

Este tipo de corrosión es el más común , normalmente se caracteriza por una reacción electroquímica que procede uniformemente sobre la superficie expuesta ; el metal se va desgastando uniformemente y eventualmente falla . Sin embargo desde el punto de vista técnico este tipo de ataque por ser relativamente fácil de predecir , causa menos problemas que los otros .

## CORROSIÓN BAJO PELÍCULA

Esta forma de corrosión es un tipo de corrosión en resquicio ; en muchos casos este tipo de ataque puede ocurrir bajo películas protectoras ( pinturas y recubrimientos ) . Se trata de un ataque muy especial , ya que solo afecta el área superficial del sustrato metálico . La variable más importante para que dicho fenómeno se lleve a cabo es la humedad atmosférica . Este tipo de ataque ocurre preferentemente cuando la humedad relativa está entre 65 % y 90 % ; cuando esta es menor el metal no se ve afectado y cuando es mayor la corrosión se manifiesta por medio de ampollamientos [9].

## 2.2.- TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN :

**2.2.1.- Pérdida de peso .** Esta técnica , que no es electroquímica , consiste en someter la pieza metálica a un medio corrosivo por un periodo determinado de tiempo . La norma ASTM 631 presenta la ecuación :

$$VELOCIDAD. DE. CORROSION(mpy) = \frac{PERDIDA. DE. PESO(g) * 3.45EG}{AREA(cm^2) * TIEMPO(hrs) * DENSIDAD(g / cm^3)}$$

Es muy sencillo el método pero tiene muchas limitantes entre ellas que el ataque sufrido debe ser uniforme , y no da información sobre los mecanismos de corrosión .

**2.2.2.- Resistencia a la polarización ( Rp ) .** Se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión ( Ecorr ) . En una reacción sencilla la icorr (corriente de corrosión ) está relacionada con la Rp por la ecuación de STERN Y GEARY :

$$i_{corr} = \frac{b_a * b_c}{2.303 (b_a + b_c)} * \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

DONDE :

ba , bc = pendientes de Tafel de la reacción anódica y catódica .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

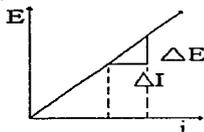


Fig.2.1. Resistencia a la polarización

La principal ventaja es : la posibilidad de conocer la velocidad de corrosión instantánea .

La desventaja : el factor "B" debe permanecer constante [10,12].

**2.2.3.- Extrapolación de Tafel .** La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica , permite determinar la densidad de corriente de corrosión (  $i_{corr}$  ) en el potencial de corrosión (  $E_{corr}$  ) ver figura [10,12].

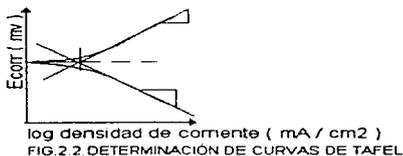


FIG. 2.2 DETERMINACIÓN DE CURVAS DE TAFEL

$$\text{Rapidez de corrosión (mpy)} = \frac{0.13 * i_{corr} * p.e.}{d}$$

mpy = milipulgadas por año .

p.e = peso equivalente en gramos

d = densidad en gramos / cm<sup>3</sup>

icorr = densidad de corriente en A / cm<sup>2</sup>

RECTAS DE TAFEL :

$$\eta = \frac{b}{i c o r r} \cdot \log ( i ) \quad \text{o} \quad \eta = b ( \log i - \log i_{c o r r} )$$

b = pendiente ;  $\eta$  = sobrepotencial

## 2.2.4.- IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

**2.2.1.- RESEÑA** . En un circuito de corriente directa ( continua ) , se define a la resistencia como la característica del circuito que se opone al paso de la corriente eléctrica y el equivalente de la resistencia en un circuito de corriente alterna es la **impedancia** .

La resistencia puede expresarse de acuerdo a la ley de Ohm :

$$R = dE / dI \quad \text{o} \quad V = R \cdot I .$$

Para los circuitos puramente resistivos , es decir , que no tienen la capacidad de almacenar energía ( al contrario de los elementos inductivos y capacitivos ) .

En un circuito inductivo o capacitivo la corriente y el voltaje no son constantes . Debido a esto se utilizan fasores . De este modo la impedancia se expresa de la siguiente forma:

$$Z = V_o / I_o ;$$

Z = impedancia ;

V<sub>o</sub> = fásor de voltaje ;

I<sub>o</sub> = fásor de corriente

La impedancia es un vector . Tiene un módulo  $| Z |$  y un ángulo de fase  $\theta$  siendo éstas las coordenadas polares .

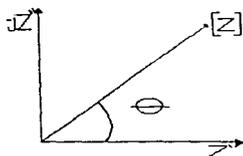
Si se desea manejar el vector en el plano complejo :

$$Z = Z' + jZ''$$

$$Z' = | Z | \cos \theta \text{ ( componente real )}$$

$$Z'' = | Z | \sin \theta \text{ ( componente imaginario )}$$

gráficamente se tiene :



### 2.3. DIAGRAMA DE ARGAND

( REPRESENTACIÓN DEL VECTOR IMPEDANCIA )

$$| Z | = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \theta = \frac{\tan Z''}{Z'}$$

Mediante el empleo de la impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en una interfase electroquímica e proceso de corrosión y asignar valores de resistencias y capacitancias a ellos .

La principal característica de esta técnica es la facilidad que tiene para discriminar los procesos y mostrar que ocurre momento a momento en el sistema al efectuar un barrido de frecuencias ( de altas a bajas frecuencias ). No le afecta la resistencia del electrólito porque puede distinguirlo a altas frecuencias , mientras que a bajas frecuencias , puede mostrar la resistencia a la transferencia de carga [2,3,12,13].

#### 2.4.2.- DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

La respuesta en frecuencia se presenta usualmente en forma de diagramas :

a).- Diagrama de Nyquist . En él se representa la parte real contra la parte imaginaria de la impedancia , dando como gráfica comúnmente una curva de forma semicircular correspondiente al circuito eléctrico de Randles .

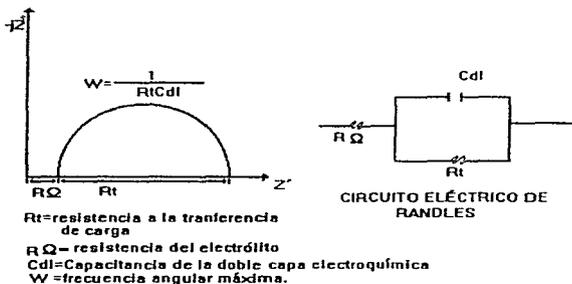


FIG 2.4. DIAGRAMA DE Nyquist

El diagrama de Nyquist es una extensión del diagrama de Argand , usando la frecuencia como variable [4,10,13].

b).- Diagrama de Bode.- En él se representa el logaritmo del módulo de la impedancia contra el logaritmo de la frecuencia (  $\log [ z ]$  v.s.  $\log [ f ]$  ). Las mesetas horizontales son provocadas por la presencia de resistencias , las pendientes negativas son debidas a la presencia de capacitores . Las capacitancias se obtienen por extrapolación de las pendientes hasta  $\omega = 1$  , donde se lee el valor del recíproco de  $Cdl$  [12].

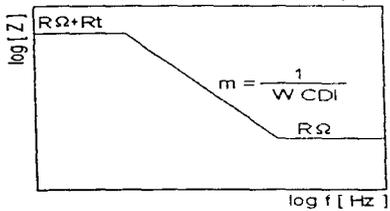


FIG.2.5.DIAGRAMA DE BODE

c).- Diagrama de fase.- Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia (  $\log f$  v.s.  $\phi$  ). Los máximos son debidos a la presencia de inductancias y los mínimos a la de capacitores [13].

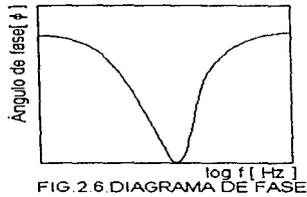


FIG. 2.6. DIAGRAMA DE FASE

## **2.3.- PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS**

### **2.3.1.- DESCRIPCIÓN :**

Un recubrimiento es una barrera que protege al sustrato ( material a proteger - metal , madera , concreto , etc. -) del medio ambiente . Actualmente se requieren recubrimientos altamente específicos , ya que debido a los altos costos de mano de obra , un recubrimiento será barato en la medida de su durabilidad . Para el caso del presente trabajo , su utilización es para proporcionar una protección económica y eficiente contra la corrosión .

Básicamente un recubrimiento es una dispersión de pigmentos finamente divididos en un líquido compuesto de una resina o aglutinante y un disolvente volátil .a esta parte líquida se le llama vehículo .

Los pigmentos que componen al recubrimiento generalmente son de tres tipos (puede faltar alguno de ellos dependiendo del tipo de recubrimiento ) :

Pigmento inhibidor de la corrosión .- Su función es la de reaccionar con el sustrato dando una superficie pasiva .

Pigmentos inertes y reforzantes .- Son adicionados frecuentemente para mejorar la resistencia a la corrosión , el espesor y densidad de los recubrimientos .

Pigmentos colorantes .- Básicamente su función es la de proveer a la superficie un color agradable y decorativo , además de proteger a la resina primaria de la acción de los rayos solares [9].

### **2.3.2.- FALLAS EN LOS RECUBRIMIENTOS :**

**Caleo** .- Es una pulverización progresiva de la película de la pintura en su superficie y es causada por la oxidación continua y destructiva del aceite después del secado original de la pintura .

**Hojuelación** .- Llamada en inglés "Flaking" , se debe a una unión pobre de la pintura a la superficie cubierta y esto se atribuye normalmente al polvo o la grasa en la superficie del sustrato o al agua que se introduce en el recubrimiento .

**Escamación** .- Es una forma de desprendimiento en la cual la porción central de la sección que se comienza a despegarse permanece unida a la superficie .

**Agrietamiento** .- Describe un tipo muy fino de rompimiento de la superficie .

**Ampollamiento** .- Son regiones locales donde el recubrimiento ha perdido adherencia . Se presenta principalmente en ambientes húmedos y contaminados .

### **2.3.3.- CLASIFICACIÓN :**

Los recubrimientos se pueden clasificar en tres categorías :

- 1.- Recubrimientos metálicos : protegen mediante la aplicación de metales más activos y/o más nobles que el sustrato .
- 2.- Recubrimientos inorgánicos : son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos .
- 3.- Recubrimientos orgánicos : son aquellos que por lo general se pueden aplicar en forma líquida sobre una superficie y después secarse para dar como resultado una capa sólida y continua [12].

## **2.4.- POLIURETANO**

### **2.4.1.- GENERALIDADES :**

Los recubrimientos de poliuretano son relativamente nuevos , poseen muchas cualidades deseables y de no haber sido por el hecho de que originalmente tenían un peligro bastante elevado debido a los vapores de isocianato , además de ser de dos componentes , el desarrollo comercial hubiera sido mucho más rápido . En la actualidad ya se están haciendo poliuretanos base agua y 100% sólidos para proteger al medio ambiente .

Los barnices y recubrimientos de poliuretano se presentan por lo general en dos formas : transparentes y pigmentados ; los primeros son conocidos como barnices y se pueden aplicar tanto en interiores como en exteriores ; los segundos son productos pigmentados en una diversa gama de colores y su uso es de igual forma que los barnices . Tienen una gran aplicación en metales , madera , piel y concreto .

Los principales componentes de los barnices de poliuretano son : los isocianatos , los polioles y determinados solventes . Para los recubrimientos se utilizan estos mismos componentes y posteriormente se añaden los pigmentos .

Los barnices y recubrimientos de poliuretano , cuando son expuesto a la luz solar , tienden hacia el amarillamiento , esto se evita usando aditivos en un pequeño porcentaje para protegerlos de la luz ultravioleta , así como también un antioxidante que evite el amarillamiento por los cambios de clima . Los productos de poliuretano tienen poca fluidez , pero al agregar un agente fluidizante su aplicación mejora .

Los recubrimientos de poliuretano tienen propiedades físicas como son la resistencia al desgaste , una gran resistencia química a los ácidos , álcalis , detergentes , lubricantes , grasas , aceites y productos químicos , además tienen una gran resistencia a los cambios

climatológicos conservando su brillantez .

Los barnices y recubrimientos de poliuretano deben de ser rebajados con solventes grado uretano o que estén completamente secos y exentos de agua . Una vez que el envase haya sido abierto , deberá usarse completamente de no ser así la humedad del medio ambiente reaccionará con el material . Deberán usarse en un máximo de tres días para evitar su gelación .

La aplicación de poliuretanos sobre metales requiere una superficie completamente limpia , sin grasa , óxidos ni polvo para que se logre una buena adherencia . El metal se lija perfectamente para eliminar la grasa y óxidos contenidos en la superficie , después se limpia con un solvente y se deja secar . Se puede aplicar una primera mano y sobre ésta el poliuretano o se puede aplicar nada más el poliuretano hasta obtener la película deseada .

#### **2.4.2.- VENTAJAS DE LOS POLIURETANOS SOBRE OTRAS PINTURAS :**

Los poliuretanos tienen gran resistencia al uso , a la abrasión , a los ataques de productos químicos como solventes , álcalis y ácidos . Tienen gran resistencia a las condiciones climatológicas y a los rayos ultravioleta , su secado es rápido y adquieren una dureza extraordinaria . Forman películas tan fuertes y resistentes que se pueden usar para recubrir pisos , puertas , estructuras metálicas , aeropuertos , plásticos , autos , madera , piel sintética etc.. además son retardantes del fuego , tienen gran resistencia a la abrasión y si bien es cierto que el precio de los poliuretanos es alto , todas estas ventajas y muchas otras hacen que el costo beneficio de estos recubrimientos sea bueno .

Por el contrario las pinturas epóxicas , que son las más similares , tienen la desventaja de que pierden su color y brillo y tienden hacia el amarillamiento .

Las pinturas alquídicas tienen propiedades importantes aunque solo se usan en los acabados por horno , ya que su secado al aire es demasiado rápido , pero su endurecimiento muy lento [1,6,8].

#### **2.4.3.- PRECAUCIONES :**

La mayor parte de los poliuretanos están hechos de sustancias altamente tóxicas , por lo tanto hay que tomar todas las medidas de seguridad en su manejo y sobre todo evitar la contaminación ambiental . Ecológicamente la reacción de los poliuretanos puede ser contaminante cuando los uretanos de una reacción mal elaborada son desechados al drenaje .

El tolueno diisocianato , utilizado en la fabricación de los poliuretanos , es el más tóxico de los isocianatos y debe manejarse con mucho cuidado , ya que la inhalación de los vapores por un tiempo prolongado puede producir enfermedades pulmonares graves . El compuesto es tóxico para la piel , ojos y mucosas ; el estar expuesto constantemente a estos vapores puede causar asma y desórdenes bronquiales . El asma por lo general desaparece al dejar de tener contacto con estos compuestos .

La máxima concentración permitida de este compuesto es de 0.02 p.p.m. , se recomienda tener una buena ventilación en el medio y utilizar mascarilla contra vapores de tipo orgánico , así como guantes para evitar el contacto con la piel .

Debido a esto los proveedores hacen resaltar tanto en las etiquetas de los envases como en la literatura comercial , que el contacto con la piel o los ojos así como la respiración de los vapores de isocianato debe evitarse [6,8].

#### **2.4.4.- PIGMENTOS EMPLEADOS EN SU ELABORACIÓN :**

La mayor parte de los pigmentos e inertes se pueden usar con resultados satisfactorios en recubrimientos de poliuretano . Sin embargo , debe tenerse cuidado cuando se usen pigmentos básicos , tales como los que se necesitan para la formulación de recubrimientos anticorrosivos . Estos pigmentos básicos , por ejemplo el cromato de zinc , funcionan como catalizadores y en consecuencia reducen la vida de la laca en el envase .

No deben usarse tampoco pigmentos que contengan elevada proporción de agua , pues esta tiene el efecto de reducir la vida de la laca en el envase . Además consume isocianato con el resultado de que la resina no quedará suficientemente curada ; el recubrimiento quedará en consecuencia , con propiedades de resistencia inferiores [6].

## **2.5.- PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN**

En un recubrimiento el componente más importante es el formador de película ; pero para propósitos de protección contra la corrosión existen otros componentes de suma importancia : los pigmentos inhibidores de la corrosión .

Los pigmentos inhibidores son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas . Son usados ampliamente en la industria para controlar la corrosión .

Estos compuestos generalmente son pigmentos que poseen capacidad para impedir o retardar el ataque corrosivo del medio ambiente a un determinado sustrato metálico . Los pigmentos inhibidores de la corrosión más comunes son [10.11] :

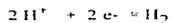
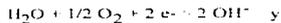
- MINIO ( ÓXIDO DE PLOMO )
- CROMATO DE ZINC
- POLVO DE ZINC METÁLICO
- CROMATO DE ESTRONCIO
- FOSFATO DE ZINC

Se piensa que los pigmentos inhibidores de la corrosión en un recubrimiento orgánico funcionan de manera idéntica a aquéllos adicionados en un medio líquido . Los inhibidores de la corrosión usados en pinturas incluyen agentes oxidantes tales como el cromato , sales inorgánicas que funcionan de la misma forma que los benzoatos , los cationes metálicos de plomo fueron los más ampliamente usados y componentes orgánicos .

Todos los recubrimientos orgánicos son permeables al agua y el contenido de agua de muchas pinturas al 100 % de humedad relativa está en el rango de 0.1 a 3 % . De éste modo cuando un recubrimiento está húmedo , alguna porción del inhibidor es solubilizada y puede ser transportada a la superficie del metal . La pintura simplemente sirve como un reservorio para el inhibidor .

Son seis los requerimientos técnicos para un inhibidor ideal de la corrosión para ser usado en recubrimientos orgánicos . se describen en seguida :

- 1.- El inhibidor será más efectivo a pH's en el rango de 4 a 10 e idealmente en el rango de 2 a 12 .
- 2.- El inhibidor deberá reaccionar con la superficie del metal de tal modo que el producto formado tenga una solubilidad mucho más baja que la del inhibidor sin reaccionar .
- 3.- El inhibidor podrá tener baja pero suficiente solubilidad .
- 4.- El inhibidor deberá formar una película en la intere cara sustrato/pintura que no reduzca la adhesión del revestimiento .
- 5.- El inhibidor más efectivo funcionará como un inhibidor anódico y catódico .
- 6.- El inhibidor deberá ser efectivo contra las dos importantes reacciones catódicas :



Un problema crítico en la industria de las pinturas en el presente tiempo , es la necesidad de reemplazar los cromatos y compuestos de plomo como inhibidores de la corrosión . Ambos tipos de materiales están catalogados como peligrosos y la tendencia a sustituirlos por otras formulaciones es creciente .

El cromato de zinc comercial ha ganado justa fama como anticorrosivo eficaz . La acción protectora del pigmento tiene lugar en la zona en la que el revestimiento orgánico está en contacto con el metal . Actúa a la vez como inhibidor anódico y catódico . Tiene la desventaja de ser un agente cancerígeno , por lo que actualmente la tendencia es sustituirlo por otros pigmentos , como se mencionó anteriormente [5].

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **3.1.- MATERIAL Y REACTIVOS :**

- Electrolito.- solución salina de cloruro de sodio 0.5 M.
- Balanza analítica OERTLING modelo NA164 , precisión hasta de diezmilésima de gramo.
- 12 tubos de metacrilato
- Silicon
- Matraz aforado de 1 litro
- Vasos de precipitados
- Electrodo de referencia (calomel )
- Electrodo auxiliar ( grafito )
- Equipo de impedancia ACM.INSTRUMENTS V3 , 1995 VERS.3
- Computadora HP
- Microscopio
- Navaja
- 6 probetas de trabajo con las siguientes características :  
material : acero al carbón  
dimensiones : 22.5 cm \* 7.5 cm  
recubrimiento : poliuretano

**pigmentos inhibidores en el recubrimiento :**

**probeta 1.- CROMATO DE ZINC**

**probeta 2.- SILICA AMORFA INTERCAMBIADORA DE ION CALCIO**

**probeta 3.- SAL AMINA DEL ( 2-BENZOTIAZOL ) ÁCIDO SUCCÍNICO EN XILENO**

**probeta 4.- FOSFOSILICATO DE CALCIO , ESTRONCIO Y ZINC**

**probeta 5.- 2-AMINO-2-METIL-1PROPANOL**

**Probeta 6.- METABORATO DE BARIO**

Para que no sea tedioso el referirse a los pigmentos por su nombre **completo** , a lo largo del presente trabajo , se utilizará una simplificación , inclusive en los gráficos , quedando la nomenclatura de la siguiente forma :

**CROMATO DE ZINC = CROMATO**

**SILICA AMORFA INTERCAMBIADORA DE ION CALCIO = SILICA**

**SAL AMINA DEL ( 2-BENZOTIAZOL ) ÁCIDO SUCCÍNICO EN XILENO =  
BENZOTIAZOL**

**FOSFOSILICATO DE CALCIO , ESTRONCIO Y ZINC = FOSFOSILICATO**

**2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL = 2-AMINO**

**METABORATO DE BARIO = METABORATO**

### 3.2.- TÉCNICA EXPERIMENTAL

#### 3.2.1.- PROBETAS INTACTAS

1.- Se preparó una solución salina de cloruro de sodio 0.5 M . Para esto se pesaron en la balanza analítica 29.25 g de NaCl y se disolvieron en el matraz aforando a un litro con agua destilada .

P.M. del NaCl = 59.5 g / gmol

M = moles / l

M = 0.5

l = 1 litro

moles = 0.5 gmol

masa = 59.5 g / gmol \* 0.5 gmol = 29.25 g NaCl

La solución así preparada se guardó en un frasco con tapa .

2.- Se fijó un tubo de metacrilato en cada probeta y se selló con silicon .

área = 8 cm<sup>2</sup> .

3.- Se llenó cada tubo con la solución salina , ver figura 3.1.

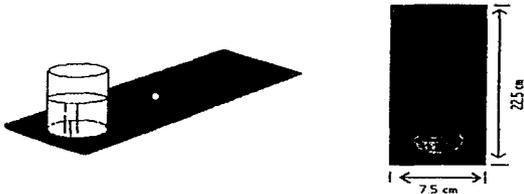


Fig.3.1 Probetas de poliuretano intactas

4.- Para realizar la medición se montó el equipo como se muestra en la figura 3.2.

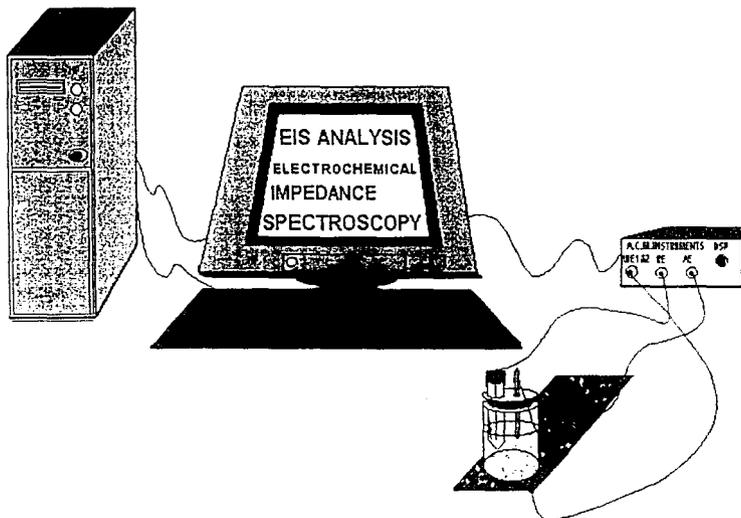


Fig 3.2. Montaje del experimento

En el tubo de metacrilato (lleno con la solución) se introducen los dos electrodos (el de calomel y el de grafito) soportados en el tapón de plástico, teniendo cuidado de que ambos queden bien sumergidos en la solución y al mismo tiempo evitar que rayen el recubrimiento.

A cada probeta ( electrodo de trabajo ) se le quita el recubrimiento en un extremo para que haga buen contacto con el equipo de impedancia .

El equipo ACM.INSTRUMENTS se conecta a una fuente de corriente eléctrica y a la computadora .

Los tres electrodos ( trabajo , referencia y contraelectrodo ) se conectan al equipo .

Para seguir el comportamiento de las probetas se utilizó la técnica de Impedancia Electroquímica utilizando el equipo mencionado y quedando registrados los datos en el programa :

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY ( EIS ANALYSIS ) . Dicho programa registra los valores de la frecuencia , impedancia y ángulo de fase .

Las condiciones experimentales fueron :

Barrido de frecuencia desde 10 KHz a 0.1 Hz

Amplitud = 20 mv

# de puntos por prueba = 30

Área expuesta = 8 cm<sup>2</sup>

El comportamiento de las probetas se siguió a diario durante la primera semana ; en la segunda semana las mediciones fueron cada tercer día , en la cuarta semana se midieron dos veces y a partir de la quinta semana sólo una vez se tomó la lectura , hasta que se completaron los 40 días ( mínimo ) en que debían estar expuestas las probetas a la solución .

### 3.2.2.- PROBETAS RANURADAS

1.- Se les hizo una incisión de 2 cm de longitud a las probetas , con el objetivo de dejar el metal al descubierto , esto se verificó observando la incisión a través de un microscopio . Una vez realizada debidamente la incisión se procedió a fijar un segundo tubo de metacrilato en cada probeta . Se llenó con la solución salina como se muestra en la figura 3.3.

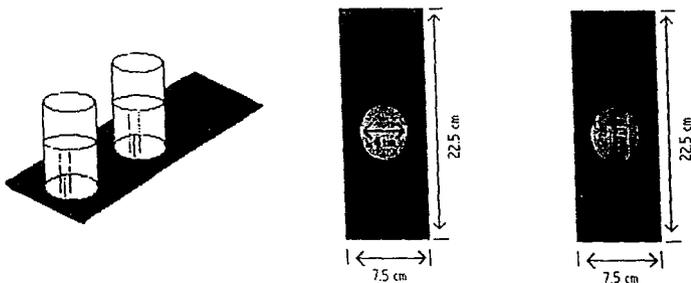


Fig.3 3 Probetas de poliuretano ranuradas

2.- De igual modo que en la prueba anterior , la respuesta de las probetas fue seguida por medio del equipo de impedancia ACM.INSTRUMENTS , quedando registrados los datos en el citado programa .

3.- El seguimiento de las probetas a lo largo de los 40 días ( mínimo ) se realiza igual que en la prueba anterior .

Las condiciones experimentales fueron:

Barrido de frecuencia desde 10,000 Hz hasta 0.01 Hz

Amplitud = 10 mv

# de puntos = 30

Área expuesta = 13 cm<sup>2</sup>

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS**

Los resultados obtenidos a lo largo de las 1000 horas de experimentación , para las seis probetas en las dos condiciones de trabajo ( intactas y con incisión ) , son muy abundantes - más de 450 gráficos - de tal manera sería poco práctico anexarlos completamente . Por tal motivo para este apartado se han escogido sólo los resultados más representativos .

#### **4.1. PROBETAS INTACTAS**

##### **4.1.1.- DESCRIPCIÓN :**

En las figuras 4.1 a 4.6 concernientes a las probetas intactas , se representa por medio de diagramas de Bode la respuesta de frecuencia de cada probeta . Se observa que todas las curvas muestran prácticamente el mismo comportamiento , su forma se aproxima a la de una " s " invertida , dicha forma es típica de los diagramas de Bode para los circuitos eléctricos RC

# DIAGRAMA DE BODE

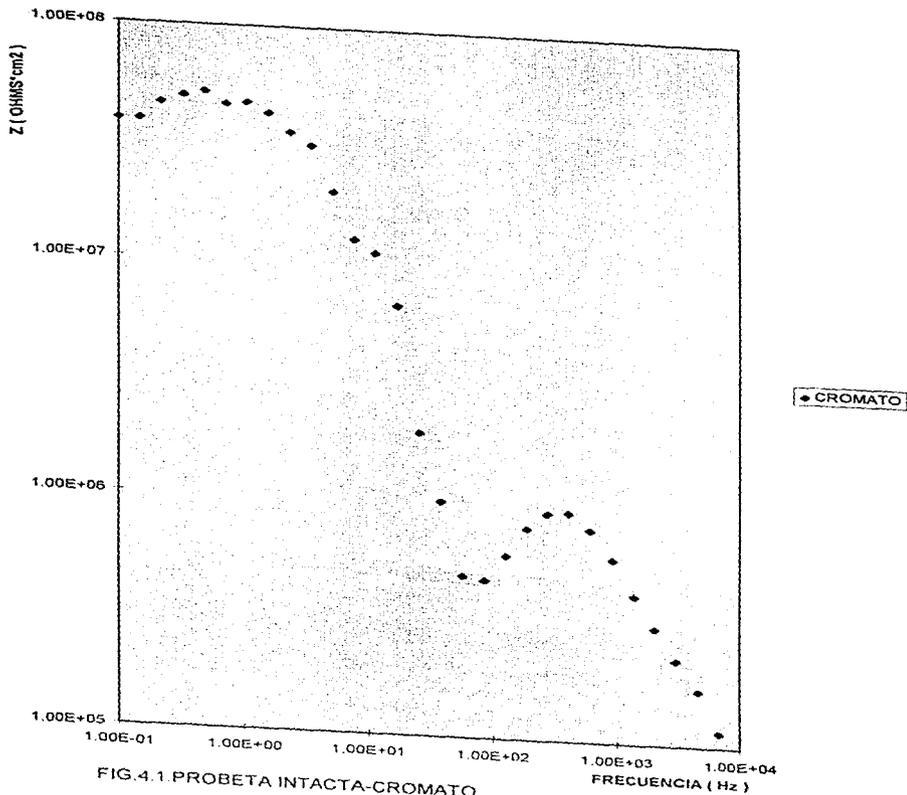


FIG.4.1 PROBETA INTACTA-CROMATO

DIAGRAMA DE BODE

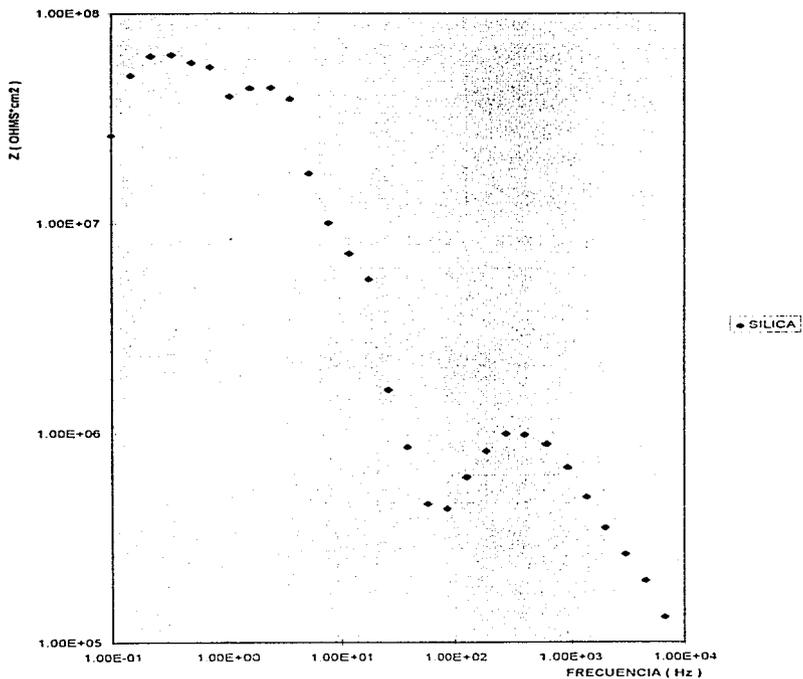


FIG 4 2. PROBETA INTACTA-SILICA

DIAGRAMA DE BODE

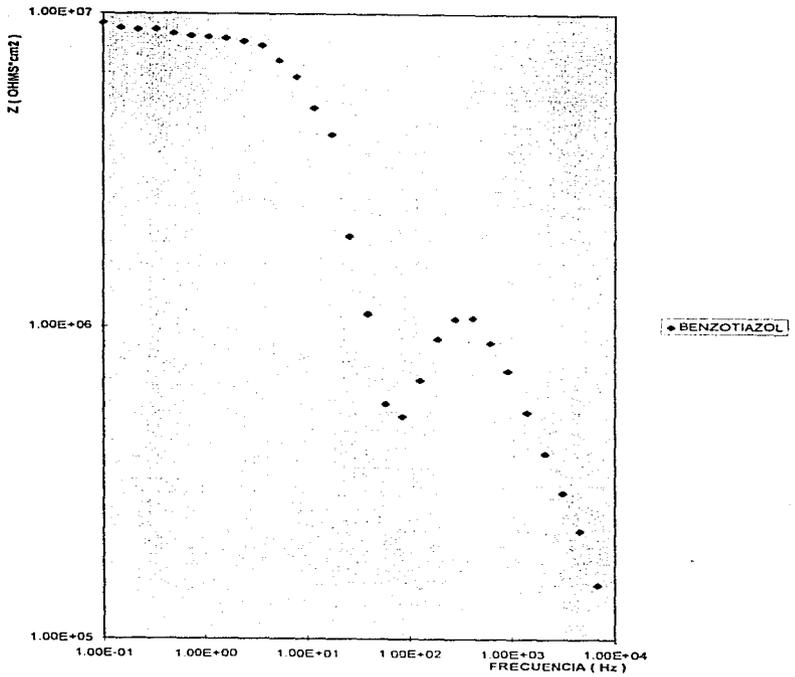


FIG. 4.3 PROBETA INTACTA-BENZOTIAZOL

DIAGRAMA DE BODE

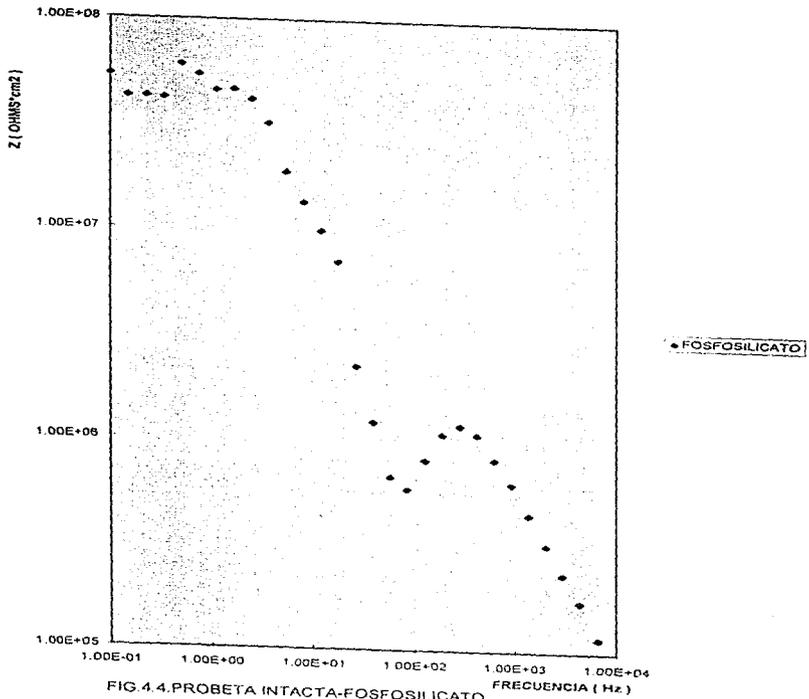


FIG.4.4.PROBETA INTACTA-FOSFOSILICATO

DIAGRAMA DE BODE

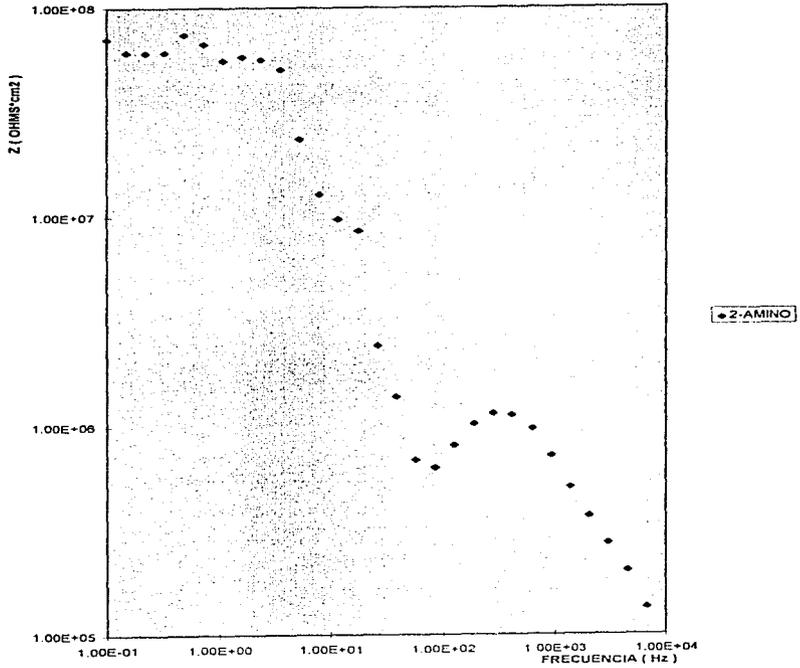


FIG.4.5.PROBETA INTACTA-2-AMINO

DIAGRAMA DE BODE

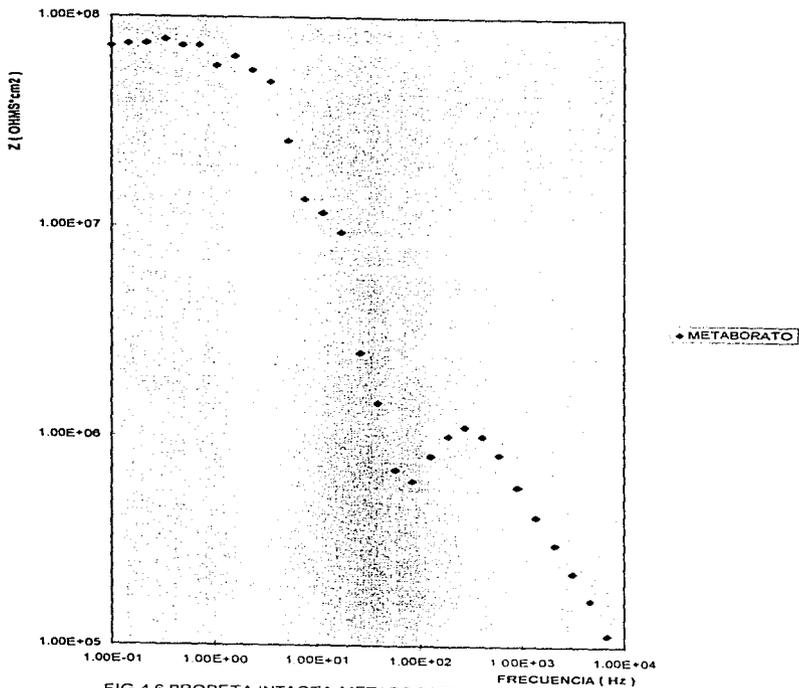


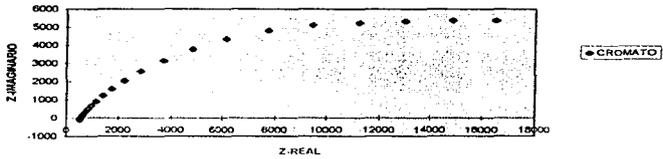
FIG.4.6 PROBETA INTACTA-METABORATO

## **4.2. PROBETAS RANURADAS**

### **4.2.1.- DESCRIPCIÓN :**

Las figuras 4.7 a 4.12 muestran el comportamiento de las probetas con el recubrimiento dañado , a través de los diagramas de : Bode , ángulo de fase y Nyquist . Los diagramas de Bode y ángulo de fase se presentan en una forma fusionada en una sola gráfica , dado que el logaritmo de la frecuencia es común a ambos . Los seis recubrimientos ensayados manifiestan un comportamiento similar , en el sentido de que presentan arcos capacitivos , como se puede apreciar claramente en los diagramas de Nyquist , cuya tendencia semicircular es evidente . Todos los diagramas aquí mostrados son los más representativos y corresponden al último día de experimentación , es decir , a las 1000 horas - mínimo - de exposición de las probetas .

DIAGRAMA DE Nyquist



BODE Y ÁNGULO DE FASE

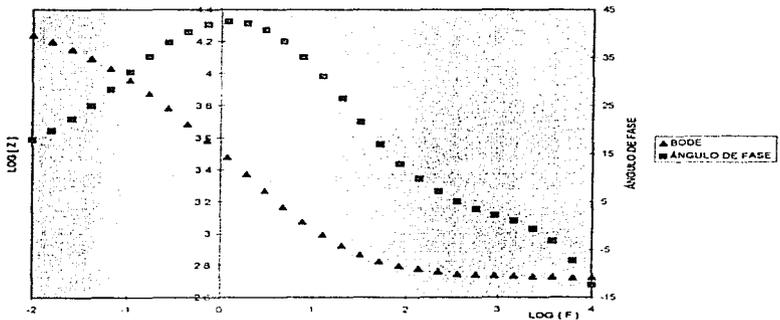
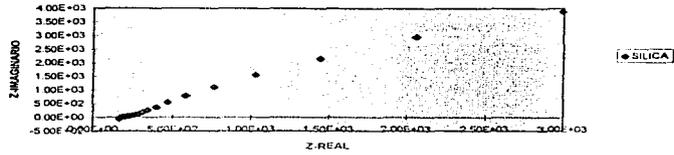


FIG.4.1 PROBETA RANURADA-CROMATO

DIAGRAMA DE Nyquist



BODE Y ÁNGULO DE FASE

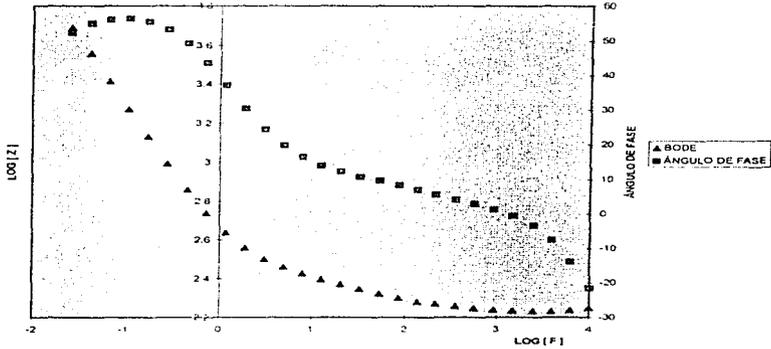


FIG. 4.8 PROBETA RANURADA-SILICA

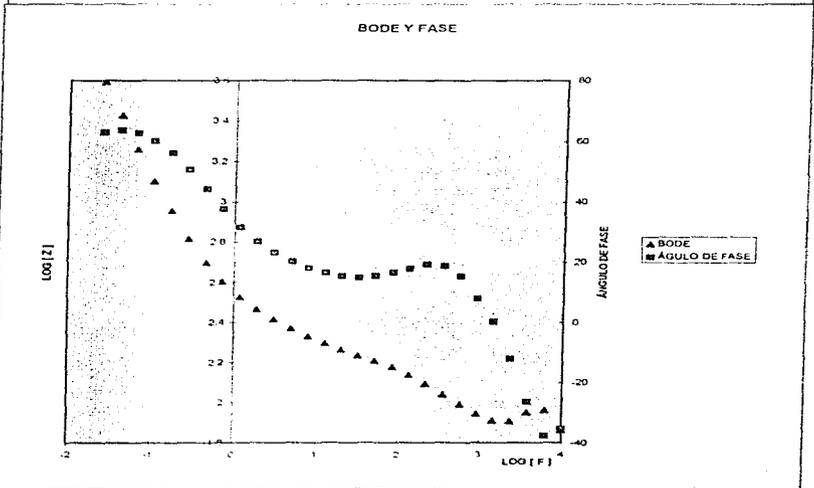
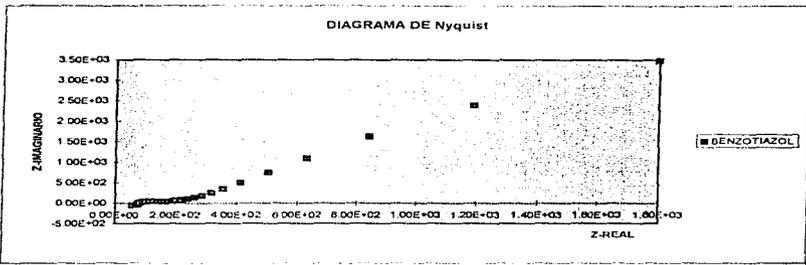
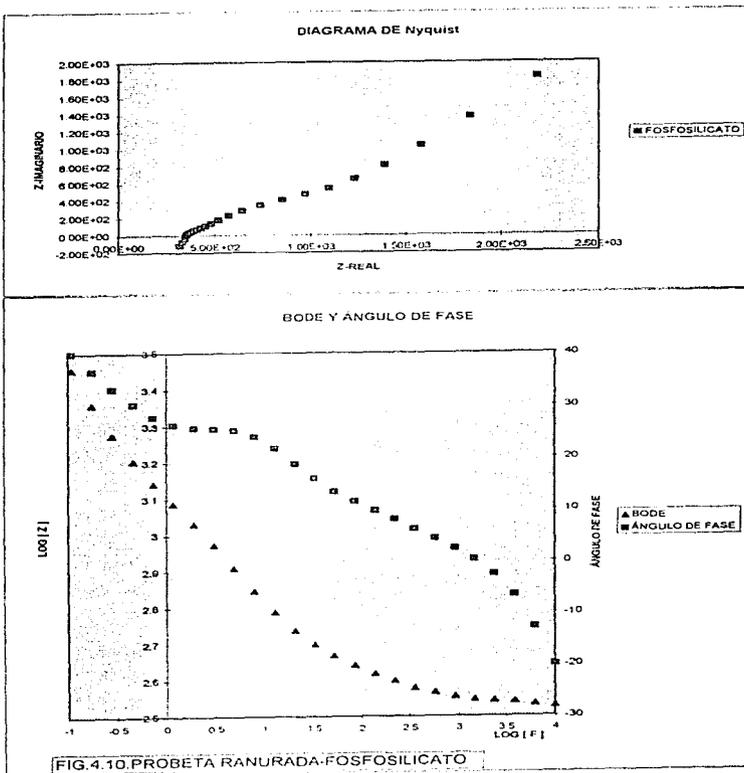
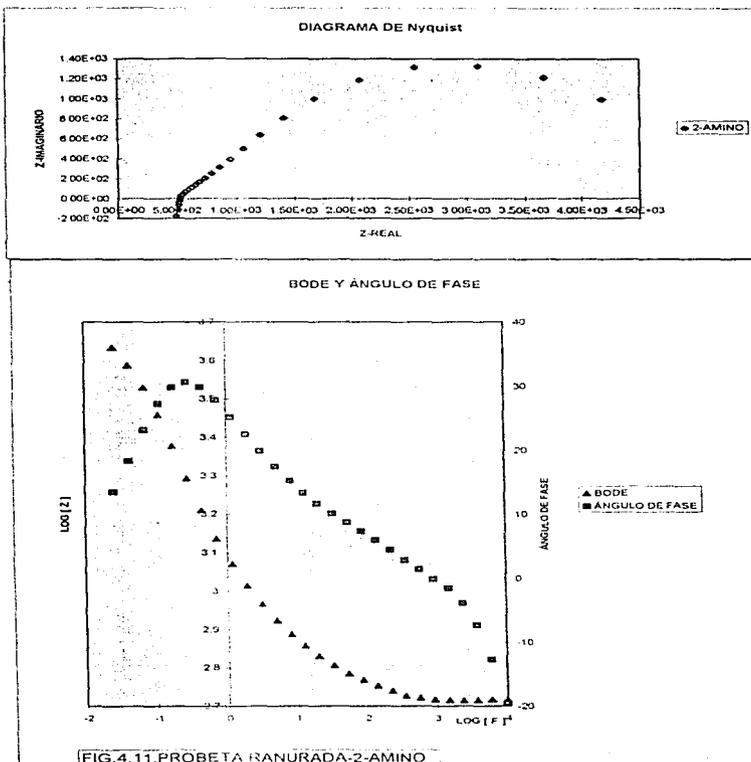
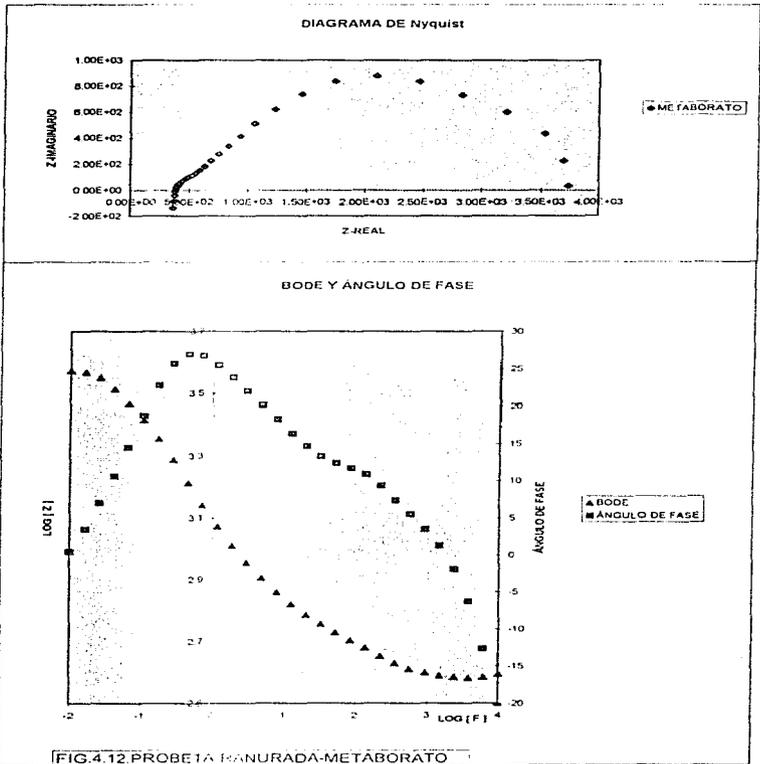


FIG 4 9 PROBETA RANURADA-BENZOTIAZOL







## **CAPÍTULO V**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Se trabajaron las probetas a dos condiciones de superficie , en ambas se realizaron dos diferentes evaluaciones :

#### **5.1.- Probetas intactas**

##### **5.1.1.- Evaluación visual**

##### **5.1.2.- Evaluación electroquímica**

#### **5.2.- Probetas con incision**

##### **5.2.1.- Evaluación visual**

##### **5.2.2 - Evaluación electroquímica**

### **5.1.- PROBETAS INTACTAS**

#### **5.1.1.- EVALUACIÓN VISUAL :**

Con el fin de conocer el efecto de los pigmentos inhibidores en una forma más inmediata se llevó a cabo una evaluación visual a lo largo de las mil horas de exposición , prestando atención a la presencia de herrumbre y fallas en la pintura - ampollamiento , deslaminación , etc - encontrándose que las seis probetas se mantienen intactas durante toda la experimentación , sin sufrir daño alguno y tampoco hay presencia de herrumbre de acuerdo a las normas ASTM D-714-87 que evalúa el grado de ampollamiento en las pinturas y recubrimientos , mediante cuatro parámetros que son el tamaño , la frecuencia , la distribución y la forma. ASTM D-610-85 que establece un método estándar - mediante fotografías - asignando una escala para evaluar el grado de corrosión .

### 5.1.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA :

Los seis recubrimientos analizados manifiestan un comportamiento común , en el sentido de que presentan arcos capacitivos en todo el intervalo de experimentación ( 1000 horas ) .

Para interpretar los resultados se ha elaborado un estudio , en el cual se utilizó una técnica consistente en determinar la capacitancia a frecuencias altas , a partir de arcos capacitivos mediante la siguiente ecuación [5]:

$$C = 1 / 2\pi f Z_{imag} \text{ ; donde :}$$

C = capacitancia

$\pi = 3.1416$

f = frecuencia

Z<sub>imag</sub> = impedancia imaginaria

Por otra parte se sabe que la capacitancia se define como [7]:

$$c = dq / dv \dots (1)$$

dq / dv = relación de carga aceptada y el voltaje a la cual la acepta

o también :

$$C = \epsilon \epsilon_0 A / l \dots (2)$$

$\epsilon$  = cte. dieléctrica del aislante

$\epsilon_0$  = permisividad al vacío

A = área expuesta

l = separación entre placas

Se puede considerar que :  $\Lambda$  ,  $\epsilon_0$  y  $l$  son constantes . Por lo tanto resulta que la única forma de que la capacitancia varíe es por medio de la constante dieléctrica puesto que las demás son constantes (  $\epsilon_0$  ,  $l$  ,  $\Lambda$  ) ; la constante dieléctrica varía al absorber agua el recubrimiento y en función de los pigmentos que éste contenga .

Ahora bien la ecuación ( 1 ) muestra que un recubrimiento será mejor en la medida en que su capacitancia sea pequeña , dado que esto significa que la transferencia de carga está impedida , por el contrario si su capacitancia es alta implica que tiene poca capacidad aislante , lo cual nos dice que el recubrimiento es malo o está siendo degradado .

Los valores de la capacitancia para un metal desnudo en un electrolito están en el orden de los microfaradios (  $1.0 \text{ E}-6 \text{ f}$  ) esto es , para una capacitancia de doble capa , pero para un aislante los valores son del orden de los nano faradios (  $1.0 \text{ E}-9 \text{ f}$  )

En las gráficas obtenidas se aprecia que los valores están en el orden de los nanofaradios para las seis probetas ( ver figura 5.1 ) , lo que confirma las buenas prestaciones del recubrimiento de poliuretano , que es conocido por trabajar bien en condiciones de inmersión .

Los gráficos de los seis pigmentos presentan variaciones durante los 43 días de ensayo , sin embargo , hay tendencias claras en todos ellos .

En la figura 5.2 perteneciente al cromato de zinc se observa que el logaritmo de la capacitancia tiene una tendencia a aumentar , los valores se encuentran entre -9.7 y -9.65 lo cual indica una tendencia mínima pero existente , esto quizá sea debido a la retención de agua por parte del recubrimiento .

TIEMPO V.S. LOG CAPACITANCIA

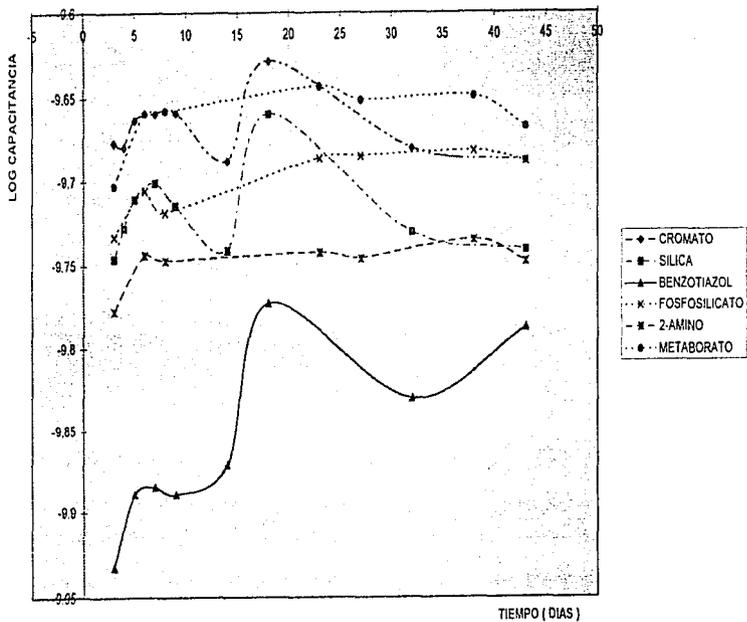


FIG 5 1. GRAFICO COMPARATIVO DE LOS SEIS PIGMENTOS. PROBETAS INTACTAS

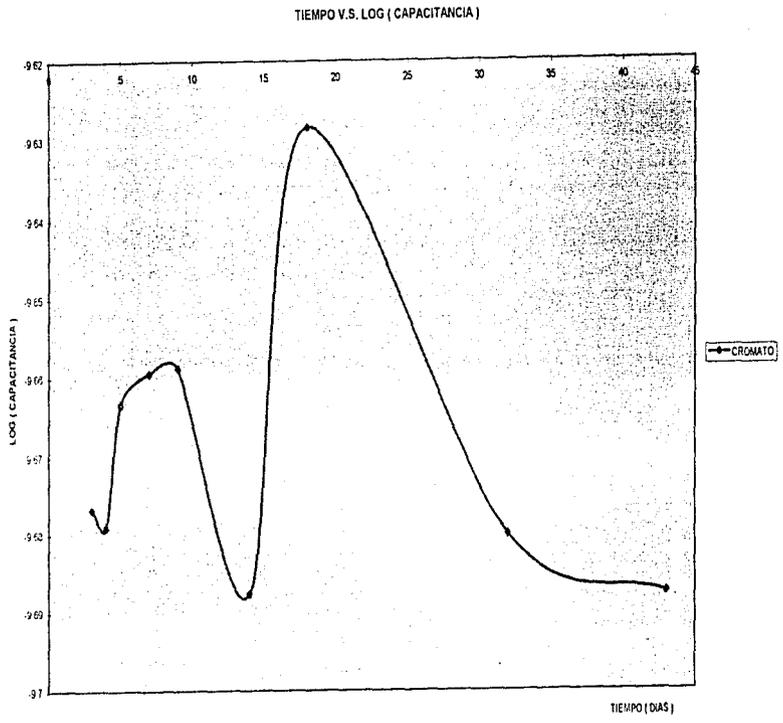


FIG 5 2 PROBETA INTACTA-CROMATO

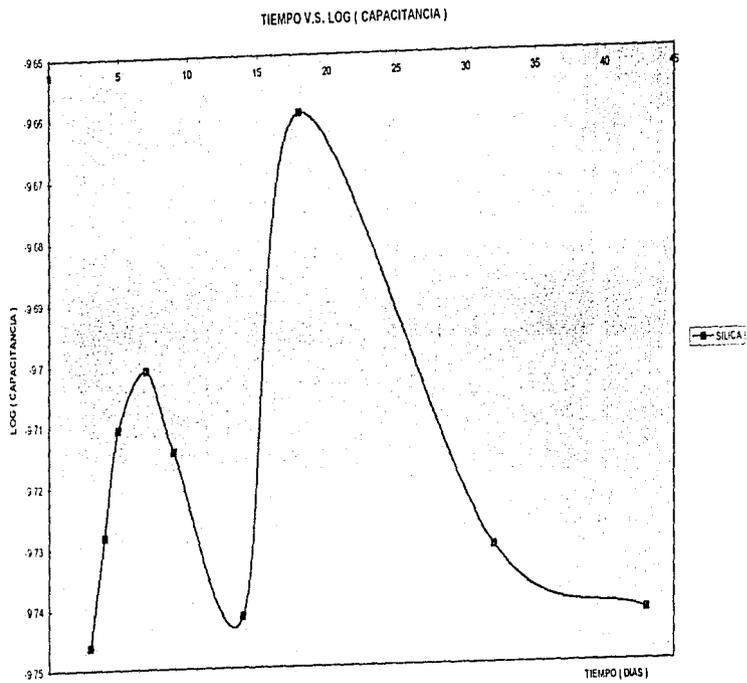


FIG. 5.3 PROBETA INTACTA-SILICA

TIEMPO V.S. LOG (CAPACITANCIA)

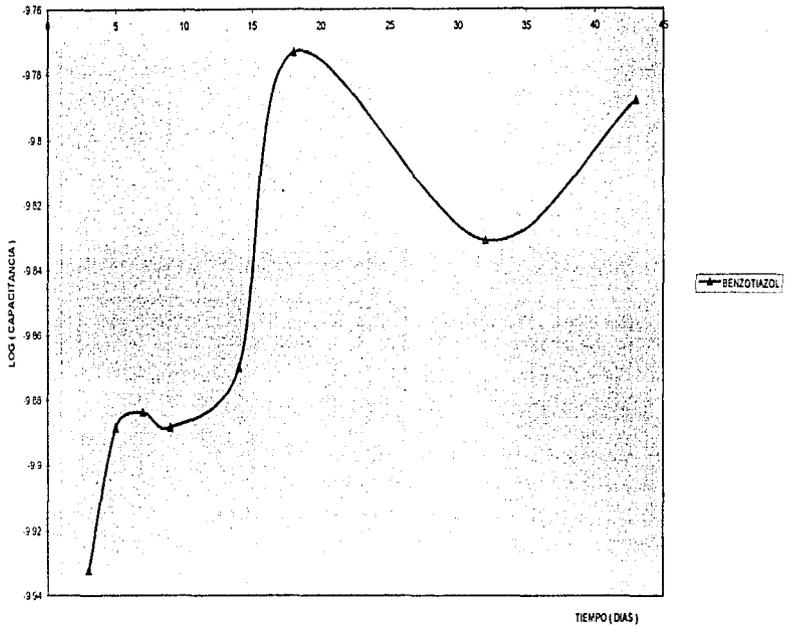


FIG.5 4 PROBETA INTACTA-BENZOTIAZOL

**Para la Silica también es notoria la tendencia de aumento en los valores del logaritmo de la capacitancia que van de -9.75 a -9.7, figura 5.3.**

**En el caso del benzotiazol, se aprecia la misma proclividad que en las dos gráficas anteriores; de hecho, los gráficos de estos tres pigmentos son muy similares, teniendo el benzotiazol valores más pequeños, entre -9.9 y -9.8, fig. 5.4.**

**El gráfico del fósforico contrario al de los tres pigmentos anteriores parece estabilizarse alrededor del día 20 y prácticamente no presenta variación en los últimos días como se muestra en la fig. 5.5**

**El gráfico del 2-amino es muy semejante al del fósforico variando solo en los valores del logaritmo de la capacitancia, teniendo el 2-amino valores más chicos que van de -9.8 a -9.74, fig. 5.6.**

**Al igual que en el 2-amino y el fósforico, en el metaborato se observa una propensión a incrementarse dentro de los primeros 10 días del experimento, lo cual reflejaría que la retención de agua ocurre muy rápido y posteriormente disminuye estabilizándose a partir del día 20, permaneciendo así hasta el fin de la experimentación, fig. 5.7.**

**Si con estos resultados se desea evaluar la capacidad protectora de estos inhibidores en poliuretano entonces se resumiría que**

- todos los inhibidores presentan buen comportamiento**
- las capacitancias más bajas son para el benzotiazol y las más altas para el metaborato.**

TIEMPO V.S. LOG (CAPACITANCIA)

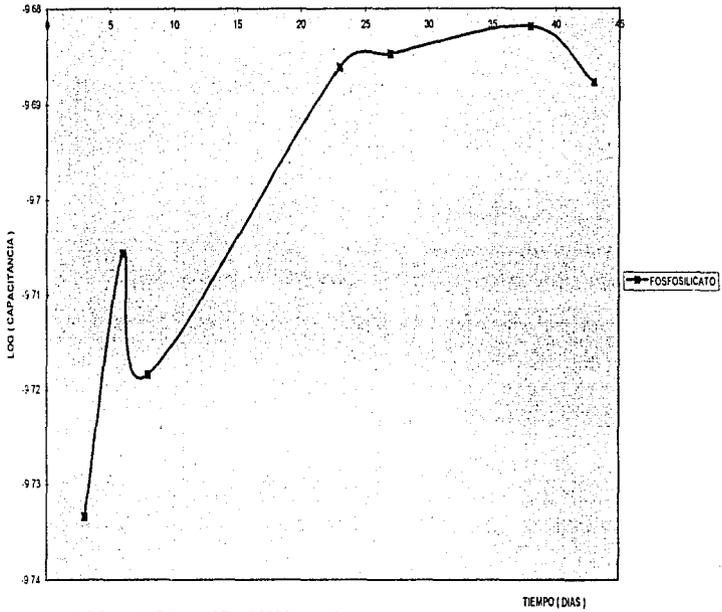


FIG 5 5 PROBETA INTACTA-FOSFOSILICATO



TIEMPO V.S. LOG (CAPACITANCIA)

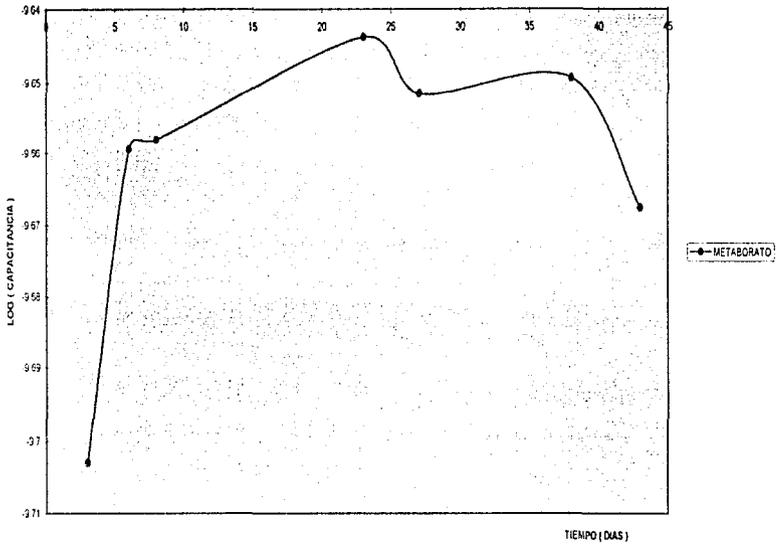


FIG 5 7. PROBETA INTACTA-METABORATO

Si se desea calificar de mayor a menor capacidad de inhibición , aunque todos funcionan bien , el mejor sería el benzotiazol y el peor el metaborato

Las variaciones experimentales son mínimas debido a la alta calidad del polímero de poliuretano , que es el que ofrece la mayor parte de la protección anticorrosiva .Debe recordarse en este momento que el objetivo de utilizar pigmentos de nueva generación es para eliminar el cromato de zinc por cuestiones ecológicas , de modo que lo deseable será que los nuevos pigmentos trabajen por lo menos igual que el pigmento que se desea eliminar . Como ya se dijo anteriormente ; el poliuretano parece enmascarar el efecto inhibitor , por lo cual no resulta fácil comparar el efecto de los seis pigmentos inhibidores de la corrosión . Por tal motivo se realizó una segunda prueba , utilizando , la misma técnica experimental con el recubrimiento ranurado .

## **5.2.- PROBETAS RANURADAS**

### **5.2.1.- EVALUACIÓN VISUAL:**

Esta prueba es importante para conocer el efecto de los pigmentos inhibidores de la corrosión cuando el recubrimiento se encuentra dañado , encontrándose lo siguiente :

Para el cromato se observa que se mantiene intacto a través de la prueba sin mostrar traza alguna de ampollamiento o de cualquier otra falla en la pintura . En cuanto a la presencia de herrumbre , esta es evidente en el corte y no hay señales fuera de esta zona , el óxido suspendido en la solución tiende a decantarse formando una capa sobre la superficie del recubrimiento

Probeta con Silica ,en el cuarto día aparece una sola ampolla en torno a la hendidura y en el transcurrir del tiempo su tamaño aumenta gradualmente y para el día 43 ( ultimo día ) abarca la totalidad del área expuesta . La herrumbre en esta probeta es mayor que en la del cromato y de igual forma se percibe un estrato de óxido sobre la superficie del recubrimiento .

En la probeta con benzotiazol el ampollamiento se hace visible en el tercer día de exposición , también ocurre sobre la zona adyacente a la ranura y de igual modo su crecimiento es progresivo hasta ocupar la totalidad del área expuesta . La herrumbre sedimentada en la superficie de esta probeta es mayor que en las dos anteriores .

El caso del fosfosilicato es el que presenta un mayor detrimento del recubrimiento , ya que el ampollamiento ocurrió desde el segundo día y terminó deslaminándose totalmente en el día 43 , lo cual se pudo deber a una mala aplicación del recubrimiento ; la presencia de óxido es notablemente mayor que en el resto de las probetas .

Para los pigmentos 2-amino y metaborato se verificó un comportamiento semejante al exhibir ambos una cantidad de herrumbre abundante , solo menor a la del fosfosilicato , y la ampolla surgida desde el día tres de experimentación tendió hacia la deslaminación , mas esta no fue total .

De acuerdo con estos resultados se puede decir que el pigmento que mejor se comporta es el cromato ya que no presento ampollamiento ni falla alguna el recubrimiento y la cantidad de herrumbre fue mínima . Por el contrario el fosfosilicato resulta ser el pigmento menos eficiente , porque la cantidad de óxido fue la más abundante de todas las probetas y además el recubrimiento sufrió una deslaminación total

Concluido el examen se procedió a realizar una estimación visual mas exhaustiva , para lo cual se levanto , con la ayuda de una navaja , la capa de recubrimiento correspondiente al área expuesta . En esta evaluación se corroboró el mejor funcionamiento del cromato sobre los demas pigmentos , debido a que la presencia de herrumbre fuera de la incision , fue nula , quedando la superficie metálica intacta y conservando su brillo , lo que muestra el poder inhibitor del cromato , y por contrapartida el fosfosilicato es el que funciona menos bien al mostrar una superficie corroida por entero , por tanto cuando el recubrimiento esta dañado el efecto inhibitor del fosfosilicato es mínimo .

### **5.2.2.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA :**

En todos los casos se aprecian semicírculos , simulados con el software provisto por A.C.M. INSTRUMENTS de tal forma que de aqui se obtienen valores de capacitancia y resistencia para los seis diferentes pigmentos empleados . Se elaboraron

## ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

gráficos de tiempo , en días , contra capacitancia , en faradios /  $\text{cm}^2$  , y tiempo , en días , contra resistencia , en  $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$  , estos se presentan a continuación en las figuras 5.8 y 5.9 , respectivamente .

Antes de realizar el análisis cabe mencionar el hecho de que para ciertos pigmentos inhibidores ( cromato , Silica , benzotiazol ) se tuvo registro a partir del día 15 de exposición , puesto que las mediciones anteriores no arrojaron información alguna , mientras que el resto de las probetas mostraron datos fehacientes desde el quinto día .

Analizando los valores de resistencia , llama la atención el intervalo en el que se encuentran y se tiene duda de si esta resistencia puede interpretarse como la resistencia de una película de óxido , dado que este se presenta en todas las probetas después del tercer día , como se apreció durante la evaluación visual , o bien se podría pensar que esta resistencia es la correspondiente a la transferencia de carga y si así fuese , entonces estos valores coincidirían muy bien con los resultados de la estimación visual . Es perfectamente conocido el hecho de que la resistencia a la transferencia de carga es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión , de tal suerte que entre más elevada sea la magnitud de la resistencia menor será la velocidad de corrosión y en contrapartida valores bajos de la resistencia reflejan una velocidad de corrosión alta y efectivamente los pigmentos fosfosilicato , 2-amino y metaborato presentan valores de la resistencia más bajos que los otros tres pigmentos restantes y en la evaluación visual fueron los que presentaron peor desempeño , en tanto que el cromato no presentó corrosión subpelicular y el comportamiento de los pigmentos Silica y benzotiazol fue regular .

TIEMPO V.S. CAPACITANCIA

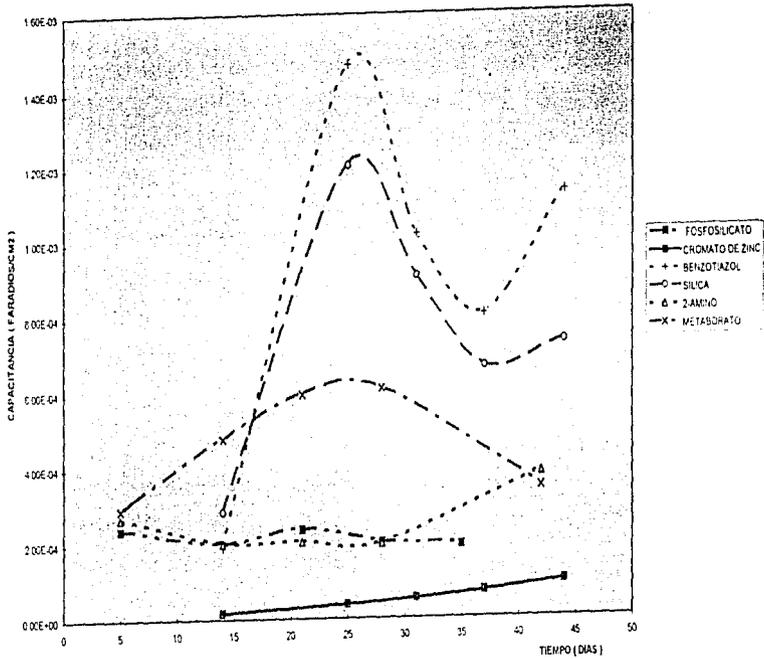


FIG. 5.8 GRÁFICO COMPARATIVO DE LOS SEIS PIGMENTOS: PROBETAS RANURADAS

TIEMPO V.S. RESISTENCIA

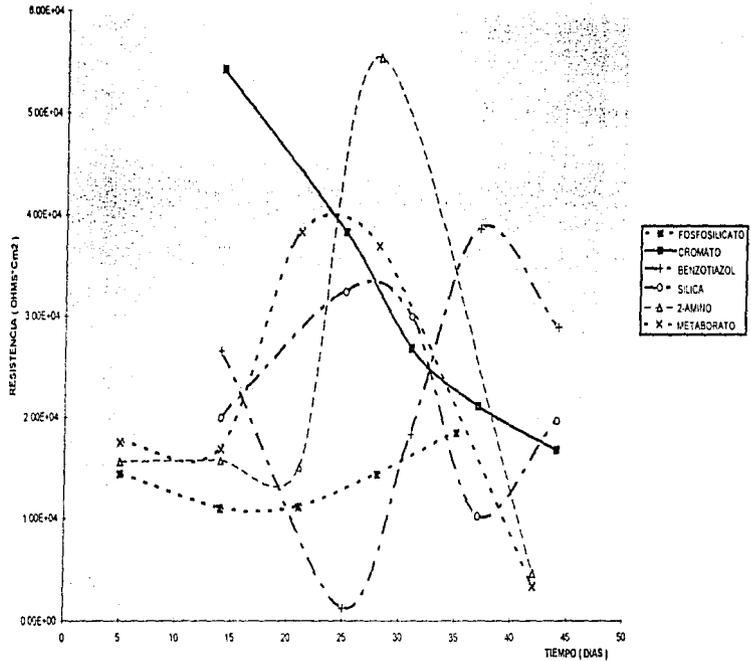


FIG.5.9.GRAFICO COMPARATIVO DE LOS SEIS PIGMENTOS . PROBETAS RANURADAS

En cuanto a la capacitancia , el caso del cromato es muy especial al tener valores de  $1.0e^{-5}$  , lo que seguramente sería una capacitancia de doble capa , pero el resto muestra valores altos , entonces se podría pensar que no se trata de la doble capa . Recordando la ecuación ( 2 ) se asumía que los cambios en la capacitancia solo dependían de la constante dieléctrica , sin embargo , durante la examinación visual se encontró un gran ampollamiento , es decir , el área de contacto metal - electrolito también cambia , de tal manera que la tendencia al aumento de la constante dieléctrica y el área , en la ecuación ( 2 ) es evidente . Esto se ve reflejado en el aumento de la capacitancia - recuérdese que el cromato no sufrió ampollamiento alguno de ahí su capacitancia en el orden esperado -

Se encuentran valores análogos para el fosfósilicato , 2-amino y metaborato que son los que sufren una mayor deslaminación , no obstante los valores más altos de capacitancia son para el Silica y el benzotiazol - no se olvide que al término de la prueba , se llevó a cabo la evaluación visual de corrosión subpelicular y se encontró poca herrumbre en estos casos - Acaso se podría decir , con estos valores y la estimación visual , que esta capacitancia es en realidad una pseudo capacitancia que conjunta la presencia de óxido , la doble capa y la adsorción de especies inhibitorias provenientes del recubrimiento .

Si se desea ordenar los pigmentos con base en su capacidad protectora , habría duda entre los pigmentos de desempeño intermedio , mas no existe duda alguna respecto al mejor y al peor de los ensayados , siendo estos el cromato y el fosfósilicato , respectivamente .

## **CONCLUSIONES**

- **Quedó probada la eficiencia de la técnica de impedancia electroquímica en la caracterización de las interfases .**
- **La técnica de impedancia electroquímica permitió seguir y simular el comportamiento de los seis diferentes pigmentos inhibidores de la corrosión en pinturas de poliuretano .**
- **La diferencia entre los seis pigmentos inhibidores de la corrosión cuando el recubrimiento se encuentra intacto es mínima - dadas las bondades del polímero de poliuretano - funcionando todos bien .**
- **El cromato de zinc mostró ser el mejor pigmento inhibidor en poliuretano , sobre todo cuando el recubrimiento se encuentra dañado , que es una situación muy común .**
- **De acuerdo con los resultados obtenidos , los pigmentos de nueva generación que podrían usarse como alternativos al cromato de zinc son la sílica amorfa intercambiadora de ion calcio y la sal amina del ( 2- benzotiazol ) ácido succínico en xileno .**

## BIBLIOGRAFIA

### ARTICULOS :

1.- Cortés Macías Raquel

“ Química de los poliuretanos y su aplicación en la industria de las pinturas “ .

En “ Apuntes del diplomado en tecnología de pinturas “ .

F.Q. , U.N.A.M.

2.- British Corrosión Journal

“ Corrosion Rates From Impedance “

Measurements : An Introduction

K.Hladky , L.M. Callow and J.L.Dawson

1980

3.- Corrosión Science .

“ A Review Of Impedance

Measurements : An introduction “

G.W.Walter

vol.26 , # 9 , pp. 681-703 . 1986

4.- Corrosión Science .

“ The Charge Transfer Reaction In Nyquist Diagrams Of Painted Steel “

S.Feliu , J.C.Galván and M.Morcillo

vol.30 , # 10 , pp. 989-998 , 1990

5.- 21 Course

“ Corrosion and it's control by organic coatings ”

Richard D. Granata , mayo 1997 .

Lehigh University , Bethlchem , PA .

Libros :

6.- Blanco Matas , Alberto

“ Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos ”

Ed. Química S.A.

vol. I y II

México D.F. , 1974

7.- Villareal Domínguez Enriqe

“ Fuentes Electroquímicas de Corrientes ”

Ed. Limusa Wiley .

México D.F.

Tesis :

8.- Aguilar Lozano Enrique I.

“ Estudio técnico económico de barnices y recubrimientos de poliuretano ”

Tesis , de licenciatura

F.Q. , U.N.A.M.-1990

9.- Belausteguigoitia Rius Francisco Javier

“ Desarrollo y formulación de un recubrimiento inhibidor de la corrosión 100 % inorgánico ” .

Tesis , de licenciatura

F.Q. , U.N.A.M.-1987

10.- Gómez Viveros Pedro

“ Comportamiento del  $Zn_3(PO_4)_2$  como sustituto de  $PbCrO_4$  como inhibidor de la corrosión en pinturas ”.

Tesis , de licenciatura

F.Q. , U.N.A.M.-1992

11.- López Zavala Luis H.

“ Comparación de inhibidores de tipo filmico ”

Tesis , de licenciatura

F.Q. , U.N.A.M.-1995

12.- Muzquiz Díaz Alejandro

“ Evaluación de la corrosión promovida por nitratos en la intercara metal-pintura por métodos electroquímicos ” .

Tesis , de licenciatura

F.Q. , U.N.A.M.-1995

13.- Valverde Valdés José M.

“ Impedancia electroquímica de la galena en las condiciones de flotación “ .

Tesis , de licenciatura

F.Q. , U.N.A.M.-1992