

00579



Universidad Nacional Autónoma de
México

Facultad de Química

*Evaluación electroquímica de
un surfactante fosfatado y su
desempeño en recubrimientos
vinil-acrílicos base agua*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA EN
EL ÁREA DE PROCESOS

P R E S E N T A

Yuri Reyes Mercado

Directores: Dr. Flavio S. Vázquez Moreno
Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez

México, Distrito Federal

Septiembre 2004





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **YURI REYES MERCADO** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Procesos Campo Disciplinario Catálisis e Ingeniería de Reacciones (Clave 4039), con la tesis **"EVALUACION ELECTROQUIMICA DE UN SURFACTANTE ANTICORROSIVO Y SU FUNCIONAMIENTO EN RECUBRIMIENTOS VINIL-ACRILICOS BASE AGUA"**, ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Juan Mendoza Flores (IMP)
Vocal:	M. en C. Carlos Guzmán de las Casas (FQ)
Secretario:	Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Esteban Miguel Garcia Ochoa (IMP)
Segundo Suplente:	Dr. José Manuel del Río Garcia (IMP)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., 12 de abril de 2004.

El Coordinador


DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

Es que la gente nunca se da cuenta de que quien acaba una cosa nunca es aquél que la empezó aunque ambos tengan nombre igual, que es sólo eso lo que se mantiene constante, nada más.

El año de la muerte de Ricardo Reis

José Saramago

El camino subía y bajaba: según se va o se viene. Para el que va, sube; para el viene, baja.

Pedro Páramo

Juan Rulfo

A mi tío, Félix Mercado y
A mi Abuelita, Agapita Téllez

Mi gratitud y aprecio a los doctores **Mónica Corea, José Manuel del Río, Flavio Vázquez y Francisco J. Rodríguez** por haberme invitado a participar en el proyecto. A cada uno de Uds les agradezco el tiempo que invirtieron en el desarrollo del trabajo y, de igual manera, la atención y la ayuda que me brindaron y el haber compartido conmigo un momento en su vida.

A los compañeros de los diferentes lugares donde se desarrolló el trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haber brindado el apoyo económico para el desarrollo de los estudios de posgrado.

A mi mamá y a mi hermano, una vez más...

Y a Patricia.

Actualmente, los metales tienen un papel muy importante en nuestra civilización, por lo que es necesario protegerlos para evitar la disminución de sus propiedades debido a las reacciones de corrosión. El estudio de los procesos de corrosión ha recibido especial atención por parte de científicos y tecnólogos con el objetivo de disminuir la rapidez con que se llevan a cabo dichos procesos. Dentro de los métodos que se pueden emplear para prevenir la pérdida de las propiedades de los metales por la corrosión se encuentran: la alteración del ambiente, el uso de materiales específicos, la protección catódica, el uso de inhibidores, el aislamiento del metal por medio de concreto, madera, polímeros o recubrimientos protectores, por mencionar solo algunos. La elección entre los diferentes métodos de protección toma en cuenta factores como el costo, la eficiencia, el impacto ambiental, etc. Además, se puede incrementar la eficiencia de los sistemas de protección al combinar dos o más de los métodos mencionados. Desafortunadamente, algunos de los sistemas de protección hacen uso de materiales que son muy agresivos con el ambiente, como son los inhibidores de corrosión que contienen metales pesados o los recubrimientos protectores con alto contenido de solventes orgánicos, por lo que es necesario desarrollar tecnologías de control de la corrosión amigables con el medio.

Los inhibidores de corrosión son compuestos que se agregan en pequeñas cantidades con el objeto de alterar uno o más elementos en el sistema para disminuir la rapidez con que se desarrollan las reacciones de corrosión. Para obtener el máximo desempeño de los inhibidores generalmente es necesario conocer el mecanismo por el cual actúan, si se adsorben, si reaccionan con el sustrato, o si los productos de reacción forman una película protectora, por ejemplo. A su vez, los inhibidores pueden ser insertados en la formulación de un recubrimiento orgánico, con lo cual la película orgánica no solo actúa como una barrera física entre el sustrato y medio, sino que además funciona como una reserva de inhibidor. Más aún, es posible eliminar el uso de solventes orgánicos en los recubrimientos protectores si se emplea agua como medio dispersante. Lo

anterior se logra mediante la síntesis de polímeros en emulsión, que provee una ruta adecuada para la síntesis de recubrimientos orgánicos protectores.

En el presente trabajo, se realizó la caracterización electroquímica de una molécula orgánica fosfatada, que además se usó como surfactante en la síntesis de una serie de recubrimientos vinil-acrílicos vía polimerización en emulsión.

Se determinó el efecto de la concentración de inhibidor en una disolución de NaCl al 3% en peso mediante la técnica de pérdida de peso. En dicho electrolito y en Na₂SO₄ al 0.5% en peso se realizaron mediciones de resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar la concentración de inhibidor adecuada. De los resultados obtenidos mediante las técnicas mencionadas, se determinó que la mejor concentración de inhibidor se encuentra entre 0.6 y 1.0 g/L. Además, se obtienen mejores resultados cuando el medio agresivo contiene cloruros.

En un reactor por lotes se realizó la síntesis de un copolímero en emulsión (usando la molécula orgánica fosfatada como surfactante) con 20% de sólidos y una relación de monómeros: acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo (AV/A2EH) 50/50 en peso a 70° C. En la gráfica de conversión en función del tiempo de reacción se observaron las etapas dos y tres de la polimerización en emulsión. En un reactor semicontinuo se realizó la síntesis de una serie de emulsiones con mayor contenido de sólidos variando la composición AV/A2EH 75/25, 50/50 y 25/75 en peso a la misma temperatura de reacción. El diámetro de partícula en las emulsiones aumentó conforme transcurrió el tiempo de adición, sin embargo, se observó una pequeña disminución en número de partículas. Todas las emulsiones obtenidas fueron altamente monodispersas.

Las dispersiones fueron pos-estabilizadas con una concentración de inhibidor de 1.0 g_{surfactante}/L_{emulsión}. La presencia de la molécula fosfatada en las películas

poliméricas obtenidas a partir de las emulsiones sintetizadas se confirmó por medio de espectroscopia de infrarrojo.

Al determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero sintetizado en el reactor por lotes se identificó la formación de secuencias largas de homopolímeros, es decir, se formó un copolímero que tiende a la bloquicidad. Por otra lado, a partir de las determinaciones de la T_g de los copolímeros sintetizados en el reactor semicontinuo operando en condiciones de defecto de monómero, se determinó una configuración al azar.

Los recubrimientos obtenidos a partir de las emulsiones sintetizadas se mantuvieron en inmersión continua en NaCl al 3% en peso para determinar sus propiedades electroquímicas en función del tiempo, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. A partir de estas mediciones se determinó que el mejor recubrimiento se obtuvo a partir de la emulsión sintetizada con una relación de monómeros de AV/A2EH 50/50 en peso.

Nowadays, metals play an important role in our civilization, hence it is necessary to protect them to avoid the diminution of their properties by corrosion reactions. The study of corrosion processes have gained the attention of scientists and technologists in order to develop methods that decrease the corrosion rates. Among the methods that can be employed to diminish the damage of metal properties by corrosion reactions are: the alteration of the environment, the use of specific materials, cathodic protection, use of corrosion inhibitors, insulating of the metal by concrete, wood, polymers or protective coatings, as examples. The selection of the protective system is a function of the economical cost, efficiency, environmental impact, etc. More over, the efficiency of the protective method can be increased by combining two or more methods already mentioned. Unfortunately some of the protective systems use materials that have a high impact to the environment, as the inhibitors based in heavy metals and the protective coatings with an elevated level of organic solvents. Due to these reason is necessary to develop clean and efficient techniques.

The corrosion inhibitors are compounds that are added in small quantities in order to alter one or more elements in the system with the objective of decreasing the velocity of the corrosion reactions. To obtain the best performance of the inhibitors is desirable to know the mechanisms by which they act, if they adsorb over a substrate or react with the metal or if the corrosions products form a film that increases de corrosion resistance. Often, the inhibitors can be added in the formulation of an organic coating, so the film does not only act as a physical barrier between the substrate and the environment, but also the coating already acts as a reservoir of the inhibitor. More over, it is possible to eliminate the organic solvents if the water is used as a vehicle for the coating. This can be done by the synthesis of emulsion polymers, that is an adequate route for the synthesis of protective organic coatings.

In the present work, the electrochemical characterization of an organic phosphated-based molecule was done; because these molecule also has a

tensoactive behavior, it was employed in the synthesis of a series of vinyl-acrylic coatings via emulsion polymerization.

The effect of the inhibitor concentration in a NaCl 3% wt electrolyte was studied by weight loss technique. In the same electrolyte and Na₂SO₄ 0.5% wt, polarizations resistance, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy measurements were carried out to determine the inhibitor concentration at which the corrosion velocity was diminished. From the results of the techniques already mentioned, the best inhibitor concentration was determined between 0.6 and 1.0 g/L. Also, the inhibitor is more efficient in NaCl electrolyte.

In a batch emulsion polymerization reactor an emulsion copolymer (using the organic phosphated-based molecule as a surfactant) with 20% of solids was synthesized with a monomer ratio of vinyl acetate/2-ethylhexyl acrylate (VA/2EHA) 50/50 wt at 70° C. In the graph of conversion versus reaction time the stages two and three of the emulsion polymerization is observed. In a semicontinuous emulsion polymerization reactor a series of three latex with more solid content was carried out with a monomer ratio VA/2EHA 75/25, 50/50 and 25/75 wt at the same reaction temperature. The particle diameter in the emulsions increases with the feeding time, however a decrease in the number of particles was observed. All the dispersions synthesized were highly monodisperse.

The emulsions were post-stabilized with a concentration of 1.0 g_{surfactant}/L_{emulsion} and then neutralized. The presence of the phosphated molecule in the films obtained from the dispersions was confirmed via infrared spectroscopy.

The glass transition temperature (T_g) determinations reveled the tendency of forming a copolymer with long secuencias of each homopolymer in the batch reactor; however, in the semicontinuous reactor operating in monomer starved feed conditions a random copolymer was synthesized according to T_g determination.

The coatings obtained from the emulsions were maintained in continuous immersion using a NaCl 3% wt solution as electrolyte, in order to obtain the evolution of their electrochemical properties as a function of time with the aid of electrochemical impedance spectroscopy technique. From these results it was established that the best coating performance was reached from the copolymer synthesized with a monomer ratio VA/2EHA 50/50 wt.

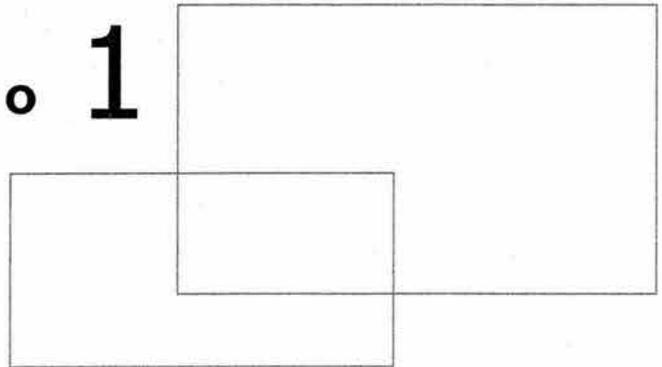
Resumen	I
Summary	IV
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 Corrosión	2
1.1.1 Termodinámica de la corrosión	2
1.1.2 Cinética de la corrosión	8
1.1.3 Teoría del potencial mixto	12
1.1.4 Técnicas para determinar la rapidez de corrosión	15
1.1.4.1 Resistencia a la polarización (R_p)	15
1.1.4.2 Curvas de polarización	18
1.1.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	19
1.1.5 Métodos para controlar la velocidad de corrosión	22
1.1.5.1 Uso de inhibidores para el control de la corrosión	24
1.1.5.2 Uso de recubrimientos orgánicos	28
1.2 Polimerización en emulsión	35
1.2.1 Cinética vía radicales libres	35
1.2.2 Cinética de la copolimerización	39
1.2.3 Mecanismos de la polimerización en emulsión	42
1.2.4 Tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula	47
1.2.5 Proceso de formación de película	48

Capítulo 2. Materiales y métodos.	53
2.1. Reactivos	54
2.2. Métodos de caracterización electroquímica	56
2.2.1. Pérdida de peso	56
2.2.2. Electrodo secundario	57
2.2.3. Resistencia a la polarización (R_p)	58
2.2.4. Curvas de polarización	59
2.2.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica	61
2.3. Síntesis de polímeros en emulsión	64
2.3.1. Reactor por lotes	64
2.3.2. Reactor semicontinuo	66
2.4. Caracterización del sistema polimérico	68
2.4.1. Espectroscopia de infrarrojo	68
2.4.2. Dispersión Cuasi-elástica de Luz	69
2.4.3. Calorimetría Diferencial de barrido	72
Capítulo 3. Resultados y discusión	78
3.1. Métodos de caracterización electroquímica	79
3.1.1. Pérdida de peso	79
3.1.2. Resistencia a la polarización (R_p)	81
3.1.3. Curvas de polarización	87
3.1.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica del inhibidor	89

3.2. Síntesis de polímeros en emulsión	92
3.2.1. Reactor por lotes	92
3.2.2. Reactor semicontinuo	94
3.3. Caracterización del sistema polimérico	99
3.3.1. Espectroscopia de infrarrojo	99
3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido	101
3.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica del recubrimiento	104
Capítulo 4. Conclusiones	113
Anexo 1	117



Capítulo **1**



A n t e c e d e n t e s

1.1 Corrosión

1.1.1 Termodinámica de la corrosión

El oro y la plata fueron los primeros metales que el hombre empezó a usar debido a que era posible encontrarlos en la naturaleza en forma relativamente pura y no era necesario llevar a cabo procesos de extracción complicados. Sin embargo, conforme las necesidades de las sociedades fueron cambiando se hizo necesaria la búsqueda de metales con mayor abundancia y dureza. El siguiente metal que fue ampliamente explotado fue el cobre, ya que su extracción era sencilla, no requería gran cantidad de energía y los yacimientos eran accesibles. Su uso intensivo tuvo lugar en la llamada Edad del Cobre aproximadamente 4 000 años a. C. en la cultura egipcia. Posteriormente, se explotó el bronce, que es una aleación de cobre y estaño, con la cual se produjeron muchas de las herramientas que se siguen usando hoy día; la Edad de Bronce se ubica hace 3 000 años a. C.¹.

En esa época, el hierro era un metal que literalmente caía del cielo en forma de meteoritos. Aunque se intentó su extracción aún no se contaba con la tecnología de hornos capaz de llevar a cabo tal proceso. Fue hasta 1 500 a. C. que se presenta la Edad de Hierro, dando como resultado una revolución en los utensilios que se podían fabricar con este metal².

A través de los siglos el uso de los metales se fue incrementando y hoy por hoy tienen un papel fundamental en muchos ámbitos de nuestra civilización. Por este motivo, se han diseñado procesos de extracción más eficientes, así como la generación de nuevas aleaciones con propiedades específicas.

Sin embargo, a la par del desarrollo de la obtención de los metales, el hombre se dio cuenta de que entre más energía suministraba en el proceso de extracción, mayor era la tendencia de éstos a regresar al estado en que son encontrados en la naturaleza, esto es, en forma de óxidos, sulfuros, cloruros, etc. Al reaccionar

con el medio ambiente, el metal pierde muchas de sus propiedades. A este proceso se le denomina corrosión. Estos procesos generan cuantiosas pérdidas económicas, y además representan serios riesgos en la operación de grandes estructuras metálicas donde se manejan sustancias o procesos peligrosos.

Cuando la corrosión se lleva a cabo en presencia de gases o vapores que por su temperatura no condensan sobre la superficie metálica, o bien por líquidos no conductores de electricidad, se le denomina corrosión química. Por otra parte, cuando la corrosión se desarrolla por el ataque de aire húmedo, suelos, sales fundidas y en general por electrolitos, se nombra corrosión electroquímica³.

Toda reacción electroquímica implica la transferencia de carga eléctrica entre las reacciones de oxidación y reducción. Por ejemplo, la reacción del zinc con el ácido clorhídrico es



donde el Zn se ioniza y sufre un aumento en el número de oxidación, pasando de Zn^0 a Zn^{2+} , y los iones de hidrógeno se reducen por la ganancia de electrones. La reacción anterior se puede separar en la semirreacción de oxidación como



y la semirreacción de reducción, que es



Para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas es necesario que una celda electroquímica esté completa. Dicha celda se compone de:

1. **Ánodo.** Es la región del sistema electroquímico donde se desarrolla la reacción de oxidación.
2. **Cátodo.** En este lugar tienen lugar las reacciones de reducción.
3. **Electrolito.** Es una sustancia que tiene la capacidad de conducir carga eléctrica a través de iones (conductor iónico).
4. **Contacto eléctrico.** Este componente se encarga de transportar los electrones de la región anódica a la región catódica (conductor electrónico).
5. **Fuerza electromotriz (FEM).** Esta fuerza obliga a los electrones a migrar del ánodo a el cátodo.

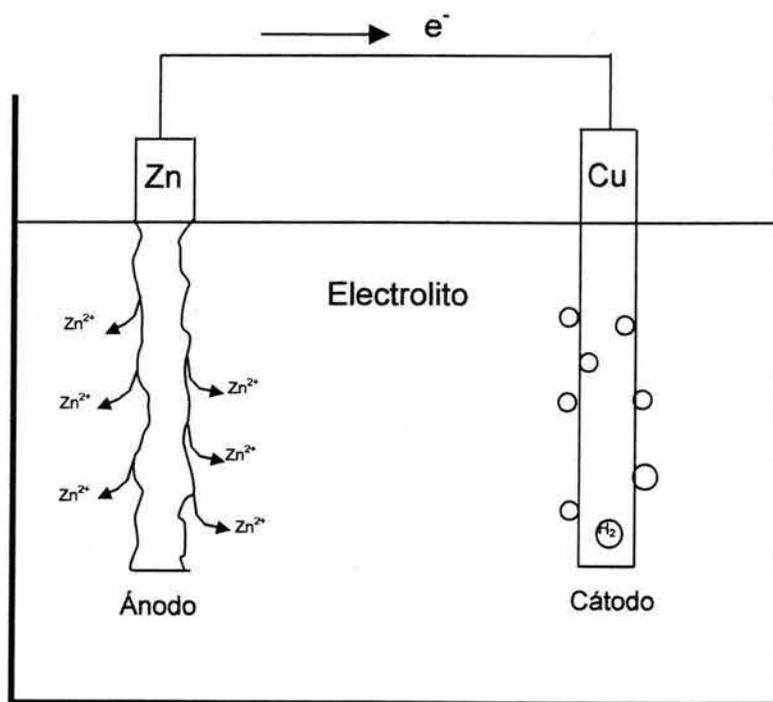


Fig. 1.1. Representación de una celda electroquímica de Zn/Cu.

La celda electroquímica de la figura 1.1 muestra los componentes de una celda de Zn/Cu. La reacción de oxidación del zinc es la misma que la reacción (1.2); sin embargo, en el cátodo pueden ocurrir la reacción (1.3) o bien las siguientes reacciones





Para saber cuál es la reacción de reducción que se realiza en el sistema, se hace uso del cambio de la energía de Gibbs. Si la transformación se realiza reversiblemente, el trabajo eléctrico producido es igual al cambio de energía libre, es decir

$$\Delta G = -nFE \quad (1.6)$$

donde n es el número de equivalentes intercambiados en la reacción y F es la constante de Faraday. El producto nF se puede considerar como un factor de conversión entre las unidades de carga y las unidades de energía. E es el potencial electroquímico de la celda, el cual se obtiene de la suma algebraica del potencial de la reacción anódica E_a y catódica E_c , respectivamente, es decir

$$E = E_a + E_c \quad (1.7)$$

Comúnmente a E_a y E_c se les denomina potenciales de media celda. Debido a que no es posible medir el valor absoluto de potencial de una media celda, el sistema se completa al hacer uso de un electrodo de referencia. Arbitrariamente, se le asignó al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) el potencial de cero. Este electrodo consiste en una placa de platino platinado inmersa en una solución ácida de actividad unitaria, en la cual se burbujea hidrógeno molecular (H_2) a una atmósfera de presión. Ya que este electrodo puede actuar como ánodo o cátodo al momento de medir el potencial de la celda E , se obtiene directamente el potencial de media celda de la reacción de interés.

Para facilitar el estudio de las reacciones electroquímicas, éstas se ordenan en una lista de acuerdo al potencial de media celda que tienen, lo que da lugar a la Serie de Fuerza Electromotriz (FEM). Cuando los metales son introducidos en una solución de sus iones de actividad unitaria a $25^{\circ} C$, lo que se obtiene son los

potenciales estándar de la semirreacción. Algunos de estos valores se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Potenciales estándar de la Serie de Fuerza Electromotriz en forma de reducción⁴.

Reacción	E°, (V) vs ENH a 25° C
$K^+ + e^- = K$	- 2.925
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	- 2.363
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	- 1.662
$2H_2O + 2e^- = H_2 + OH^-$	- 0.828
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	- 0.763
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	- 0.744
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	- 0.440
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+ 0.337
$Ag^+ + e^- = Ag$	+ 0.799
$2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^-$ (pH = 7)	+ 0.820
$Pt^{3+} + 3e^- = Pt$	+ 1.200
$4H^+ + O_2 + 4e^- = 2H_2O$ (pH = 0)	+ 1.229
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+ 1.498

Es fácil observar que los metales cuya reacción tiene un potencial de reducción positivo son los más nobles, por lo que son materiales con alta resistencia a los procesos electroquímicos; es por esta razón que es posible encontrar oro o plata en estado puro y también es posible usar el platino en el ENH ya que es inerte en el sistema. Por otro lado, las reacciones con potencial negativo involucran metales con alta electroactividad, tal es el caso del potasio cuya reacción es explosiva al contacto con el agua. Otra ventaja de la Serie de Fuerza Electromotriz es que las reacciones que involucran la mayor diferencia entre los potenciales estándar, son

las reacciones que se llevan a cabo en la celda electroquímica; esto se puede comprobar mediante la ecuación (1.6).

Cuando el proceso electroquímico se lleva a cabo fuera de las condiciones estándar, se debe tomar en cuenta el efecto de la concentración y la temperatura.

Al considerar la siguiente reacción



y considerando actividad unitaria para todas especies, la constante de equilibrio será

$$K_{eq} = \frac{[B]^b [H_2O]^d}{[A]^a [H^+]^m} \quad (1.9)$$

Para cualquier reacción química el cambio en la energía de Gibbs se expresa como

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K_{eq} \quad (1.10)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.6), ambos lados de la ecuación anterior se dividen por el factor nF , quedando

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (1.11)$$

La ecuación (1.11) es la Ecuación de Nernst, que relaciona el potencial de una celda electroquímica con un potencial estándar así como con las actividades de los componentes presentes en el sistema. Otra característica de la Ecuación de Nernst es que se puede relacionar el potencial y el pH para determinar cuál o cuáles son las especies que se forman en un sistema, lo que se conoce como los

diagramas de Pourbaix. La principal limitación de estos diagramas es que no pueden dar información sobre la rapidez de los procesos que se llevan a cabo. El hecho de que un par de reacciones electroquímicas tengan una diferencia de potencial grande, no quiere decir que el proceso se realizará de manera rápida, ya que el potencial es un parámetro termodinámico, no cinético.

1.1.2 Cinética de la corrosión

Como se mencionó, cuando un metal se oxida, pasa a formar iones en solución, por lo que el metal pierde masa. Bajo esta premisa, un método que ha sido ampliamente usado para determinar la rapidez de corrosión es la pérdida de peso. En esta técnica, muestras del metal de interés se colocan en contacto con el medio agresivo y la rapidez de corrosión se calcula como la diferencia entre el peso inicial de la muestra y el peso final, considerando el área de la misma. Sin embargo, esta técnica no proporciona información sobre los mecanismos que intervienen en el proceso de corrosión.

Por otra parte, ya que en las reacciones electroquímicas interviene un flujo de electrones, al cuantificar el número de éstos que se generan o se consumen en las reacciones, es posible determinar la rapidez de las mismas. El flujo de electrones se puede medir como corriente eléctrica, y su unidad es el Ampere (A). La proporcionalidad entre la corriente y la masa que reacciona está dada por la Ley de Faraday, que dice

$$m_M = \frac{I t PM}{nF} \quad (1.12)$$

donde m_M es la masa de metal, I es la corriente eléctrica, t es el tiempo y PM es el peso atómico de la muestra, en unidades consistentes. Al dividir ambos lados de la ecuación (1.12) por el tiempo y el área de la muestra se puede obtener la rapidez de corrosión como

$$V_{corr} = \frac{m_M}{t \text{ \textit{área}}} = \frac{PM}{nF} i \quad (1.13)$$

donde i es la densidad de corriente. Por lo tanto, la rapidez de corrosión tiene unidades de masa / tiempo área. Es por esta ecuación, que las técnicas electroquímicas se proponen calcular la densidad de corriente que interviene en el proceso de corrosión.

Al analizar la siguiente reacción en equilibrio



las rapidezces de oxidación y reducción son las mismas, dadas por la densidad de corriente de cada una, i_a para la reacción anódica e i_c para la catódica, por lo que

$$i_a = i_c = i_o \quad (1.15)$$

donde i_o es la densidad de corriente de intercambio. Este parámetro cinético equivale en importancia a los potenciales de media celda en el tratamiento termodinámico.

Cuando a una reacción no se le aplica ningún potencial por una fuente externa, como un potencióstato u otra reacción en la misma superficie, ésta tendrá su potencial de media celda; sin embargo, cuando al sistema se le aplica un potencial externo que lo desplaza del equilibrio se dice que está polarizado. Cuando se polariza en sentido catódico se alimentan electrones a la superficie, haciendo que la rapidez de reducción aumente y se obtenga un potencial negativo por la presencia de las cargas negativas. Para la polarización anódica sucede lo mismo, pero con signo opuesto.

Si la reacción de media celda se ve limitada por el flujo de carga, se dice que la reacción está controlada por activación o por transferencia de carga. La relación que existe entre la polarización por activación anódica y catódica, η , y la densidad de corriente neta, viene dada por la ecuación de Butler-Volmer, que es

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.16)$$

donde α es el coeficiente de simetría o coeficiente de transferencia de carga que está relacionado con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo. Esta ecuación provee la base para las técnicas de polarización electroquímica que se aplican a un electrodo. La deducción de la ecuación (1.16) implica la presencia de barreras energéticas en la reacción, que deben ser sobrepasadas para que ésta se realice⁵.

Una consideración de la ecuación (1.16) se da cuando la polarización en sentido anódico o catódico es muy grande, por lo que es posible despreciar la rapidez de reducción u oxidación, respectivamente, obteniendo las siguientes ecuaciones

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (1.17)$$

$$i_c = -i_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \quad (1.18)$$

que describen la evolución de la densidad de corriente anódica (1.17) y catódica (1.18) a altas polarizaciones. En coordenadas semilogarítmicas las ecuaciones (1.17) y (1.18) son dos líneas rectas, que describen la región de Tafel, como se muestran en la figura 1.2.

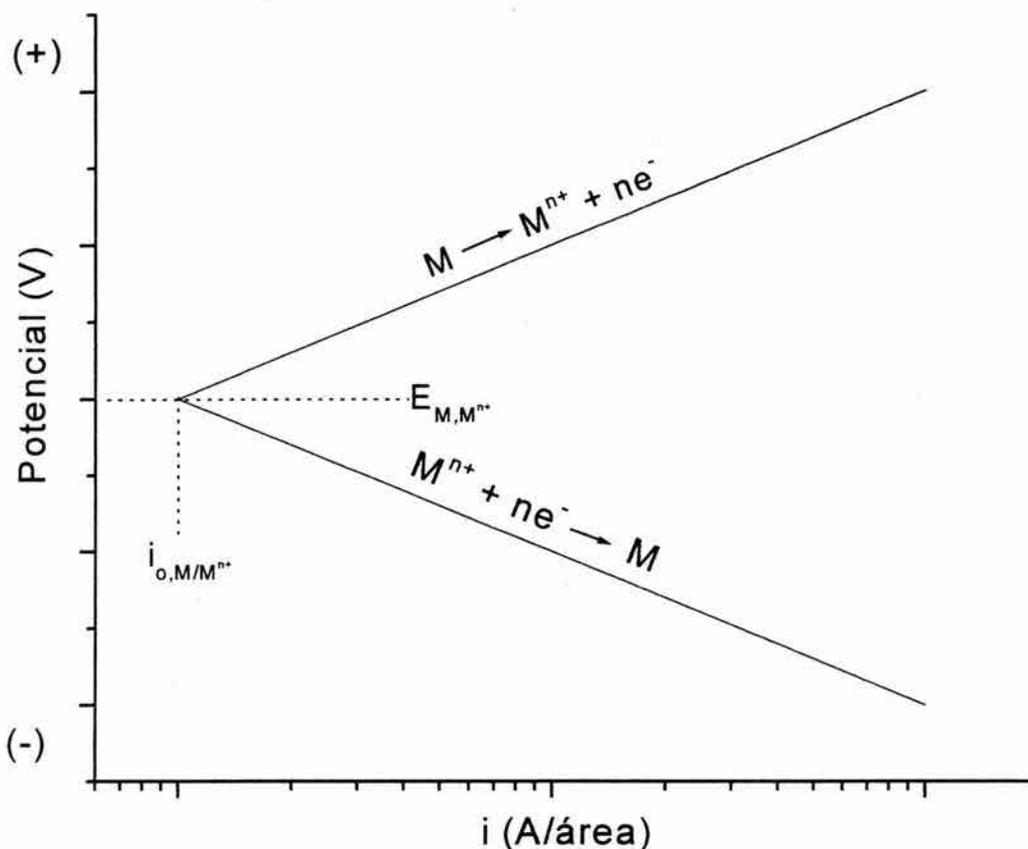


Fig. 1.2. Polarización por activación.

La polarización por concentración se presenta cuando la reacción se ve limitada por migración de los reactivos hacia la superficie del electrodo. En este caso, la reacción es rápida, pero se ve limitada por la difusión de los reactivos. Existe una distancia desde el electrodo hacia el seno de la solución donde se observa un perfil de concentración. La activación por concentración está dada por

$$\eta_{conc} = \frac{2.3RT}{nF} \log \left[1 - \frac{i_c}{i_L} \right] \quad (1.19)$$

donde i_L es la densidad de corriente límite, que se define como

$$i_L = \frac{nFD_s C_s}{\delta} \quad (1.20)$$

donde D_z es el coeficiente de difusión de la especie reaccionante z , C_s es la concentración de la solución y δ es el espesor de la capa donde se forma el gradiente de concentración. Las reacciones catódicas son las que tienen este tipo de polarización, ya que los reactivos tienen que llegar a la superficie del electrodo para poder reaccionar⁶.

1.1.3 Teoría del potencial mixto

Cuando dos reacciones electroquímicas se presentan en una superficie conductora, los potenciales de media celda no pueden existir independientemente. Ya que se presentan dos potenciales de media celda, uno polariza al de la otra reacción hasta alcanzar un potencial intermedio, denominado potencial mixto. Se le denomina potencial mixto ya que es la combinación de los potenciales de media celda de cada una de las reacciones presentes.

Se consideran las siguientes reacciones:



cada una con su potencial de media celda. La densidad de corriente neta de cada reacción se puede describir mediante la ecuación (1.16). Si el proceso es no competitivo, es decir, si las reacciones se llevan a cabo simultáneamente en un mismo sitio activo del electrodo, la densidad de corriente neta es la suma de las densidades de corriente de cada reacción involucrada, es decir⁷

$$i = i_{M1} + i_{M2} \quad (1.23)$$

Cuando el sistema se encuentra en estado estacionario la rapidez de ambas reacciones es igual, por lo que $i=0$. En el caso de un sistema de corrosión, la celda

se encuentra en estado estacionario en el potencial mixto, que para este caso se denomina E_{corr} .

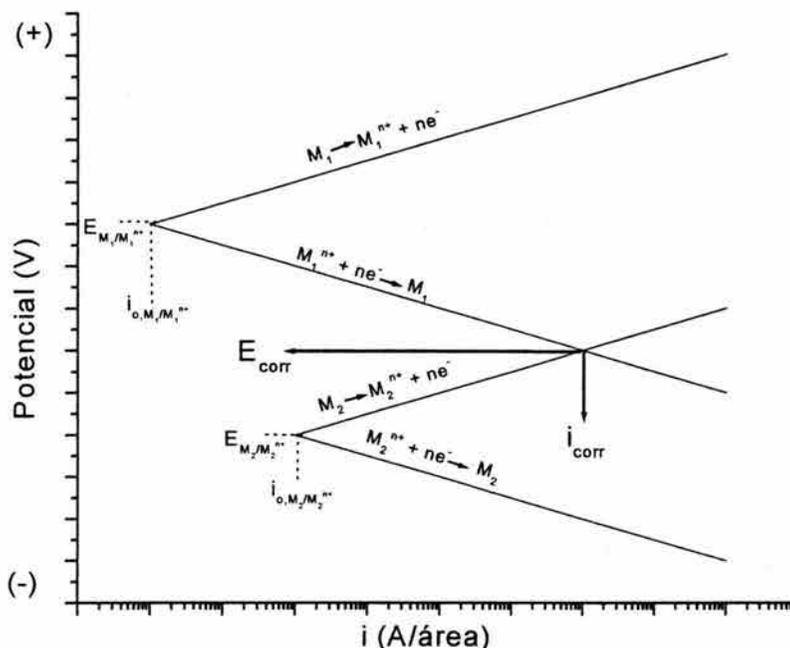


Fig. 1.3. Polarización de las reacciones catódica y anódica para dos metales, M_1 y M_2 . También se muestran los parámetros E_{corr} y i_{corr} .

Como se puede observar en la figura 1.3, la densidad de corriente que se obtiene en el E_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} . El potencial de media celda y la densidad de corriente de intercambio para cada reacción juegan un papel importante en la obtención de i_{corr} , así como las pendientes anódicas y catódicas correspondientes.

Cuando se alimentan electrones al electrodo y el potencial se hace más negativo que E_{corr} , la densidad de corriente de la reacción catódica de la especie M_1 aumenta y por consiguiente, la rapidez de esta reacción se vuelve mucho mayor que la reacción de oxidación de la especie M_2 , y esta última puede llegar a ser despreciable. El mismo fenómeno ocurre cuando existe una deficiencia de electrones en el metal, lo que hace que la polarización sea positiva con respecto a E_{corr} . Esto hace que la densidad de corriente de la reducción de la especie M_1 sea

mucho menor que la rapidez de reacción de la oxidación de M_2 , como se observa en la figura 1.4.

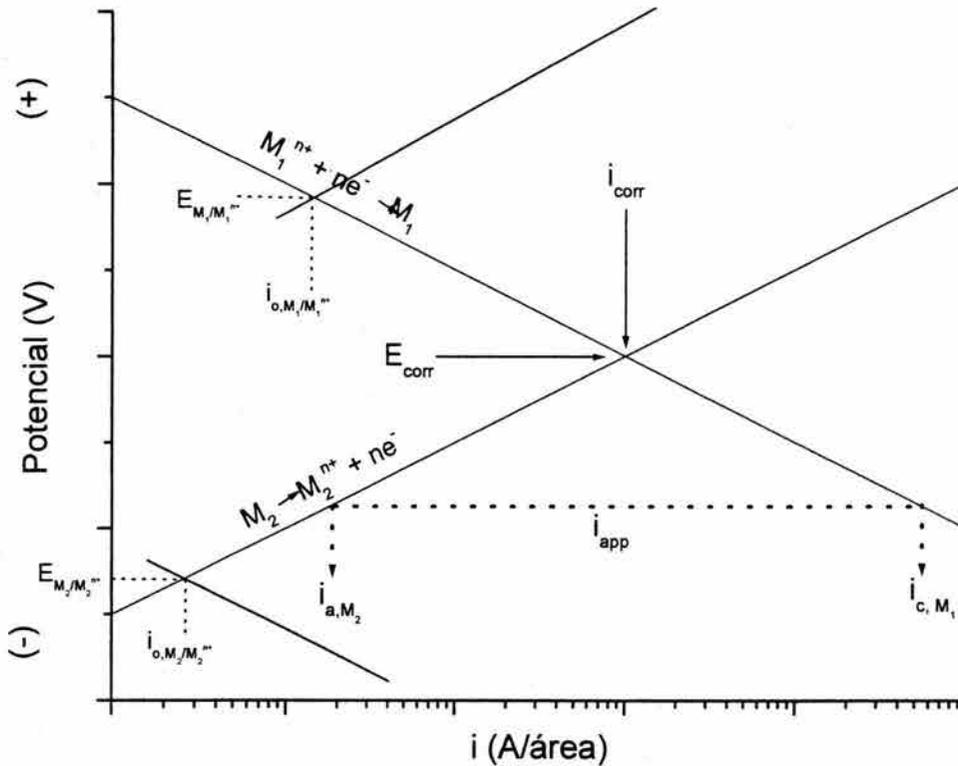


Fig. 1.4. Comportamiento de i_{a,M_2} e i_{c,M_1} al polarizar catódicamente.

Por lo tanto, la densidad de corriente que se puede medir al polarizar es

$$i = i_{M_1} + i_{M_2} = (i_{a,M_1} + i_{c,M_1}) + (i_{a,M_2} + i_{c,M_2}) \quad (1.24)$$

Por otra parte, cada uno de los procesos parciales se pueden ajustar a las siguientes expresiones⁸

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (1.25)$$

$$i_c = -i_{corr} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (1.26)$$

para el proceso anódico y el proceso catódico, respectivamente. Cuando se polariza el electrodo, se puede medir una corriente externa que resulta de la suma algebraica de las densidades de corriente de cada proceso, es decir

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_c\right) \right] \quad (1.27)$$

que se conoce como la ecuación de Wagner y Traud, y describe el comportamiento de la densidad de corriente que fluye en una celda de corrosión al variar la polarización del electrodo. Cuando se aplica una polarización positiva, el proceso catódico se puede despreciar y viceversa, obteniendo las ecuaciones que describen las rectas de Tafel, cuyas pendientes están dadas por

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (1.28)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \quad (1.29)$$

1.1.4 Técnicas para determinar la rapidez de corrosión

1.1.4.1 Resistencia a la polarización (Rp)

Esta técnica que se basa en la consideración de bajo campo de la ecuación de Wagner y Traud (la polarización aplicada es pequeña), ha sido empleada en la determinación de rapidez instantáneas de corrosión, lo cual permite la caracterización de aleaciones, de inhibidores de corrosión y agresividad de medios. En lo que respecta a la caracterización de recubrimientos orgánicos éstos pueden tener resistencias muy altas, lo cual podría llevar a determinar valores incorrectos de Rp, por lo que no es la mejor técnica para evaluar estos sistemas⁹.

Esta técnica se fundamenta en que, cerca del potencial de corrosión, E_{corr} , se observa linealidad de la curva potencial – densidad de corriente. Tomando en cuenta las ecuaciones (1.27), (1.28) y (1.29), se puede obtener la siguiente ecuación para la densidad de corriente neta en una celda de corrosión

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \right] \quad (1.30)$$

Ambos términos entre paréntesis se pueden linealizar al expandir en series los términos exponenciales y considerar hasta el segundo término, dando la siguiente forma simplificada

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{corr}} = 2.3i_{corr} \left(\frac{b_a + b_c}{b_a b_c}\right) \quad (1.31)$$

donde $b = 2.303\beta$, por el cambio de logaritmo natural a base 10. De esta ecuación se puede observar que ciertamente, la variación de la densidad de corriente con respecto al potencial cerca de E_{corr} se puede considerar como una función lineal. La pendiente de la curva de polarización lineal es llamada resistencia a la polarización, R_p , cuya definición es

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{i \rightarrow 0} \quad (1.32)$$

o bien

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_{corr}} \quad (1.33)$$

Finalmente, se pueden combinar las ecuaciones anteriores para obtener la ecuación de Stern-Geary, que es

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (1.34)$$

donde

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (1.35)$$

El valor de la R_p se obtiene al polarizar 20 mV anódica y catódicamente a partir del potencial de corrosión, obteniendo para cada valor de polarización la densidad de corriente neta que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar, como se verá más adelante.

Para obtener el valor de la constante B se pueden obtener curvas de polarización en un experimento aparte en idénticas condiciones que las mediciones de la R_p . Por otra parte, en la literatura se reporta que los valores de las pendientes de Tafel para metales desnudos oscilan entre 60 y 120 mV/década; asumiendo que las pendientes tuvieran el segundo valor, se puede obtener un valor para $B = 26$ mV. Si en los cálculos de i_{corr} se utiliza este valor, se pueden obtener densidades de corriente y por consiguiente, rapidez de corrosión comparables entre sí y que sirven como valores indicativos del verdadero.

Dentro de las ventajas de esta técnica para determinar la rapidez de corrosión se pueden mencionar:

- Al tratarse de una técnica que utiliza una polarización pequeña no es destructiva, por lo que puede aplicarse en función del tiempo.
- Proporciona una rapidez de corrosión instantánea.
- El experimento puede llevarse a cabo con un simple potenciostato de manera potencioestática o potenciodinámica, por lo que no requiere de instrumentación sofisticada que por lo general tiene alto costo.

Para su aplicación es necesario que el potencial sea estable y usar una rapidez de barrido adecuada (10 mV/min, según recomienda ASTM G 59-91). Este método es una técnica incluyente que no tiene la capacidad de discernir entre las diferentes contribuciones resistivas que pueden estar presentes en el sistema.

1.1.4.2 Curvas de polarización (Extrapolación de Tafel)

Como se ha mencionado, la relación que existe entre la densidad de corriente neta que circula en el sistema y la polarización está descrita por la ecuación de Wagner y Traud, ecuación (1.30). Se dice que existe una región de Tafel (rectilínea) anódica cuando

$$\frac{\eta_a}{\beta_a} \gg 1 \quad (1.36)$$

por lo que la ecuación (1.30) se simplifica a

$$i = i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad (1.37)$$

Esta ecuación se puede presentar como

$$\eta_a = a_a + b_a \log i \quad (1.38)$$

donde

$$a_a = -2.3\beta_a \ln i_{corr} \quad (1.39)$$

$$b_a = -2.3\beta_a \quad (1.40)$$

De igual manera, existe una región de Tafel catódica, la cual se presenta a un potencial más negativo que E_{corr} alto, dando como resultado una recta descrita por

$$\eta_c = \beta_c \ln i_{corr} - \beta_c \ln |i| \quad (1.41)$$

Las ecuaciones (1.38) y (1.41) describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Wagner y Traud, que en coordenadas semilogarítmicas son dos líneas rectas. Cuando la polarización es pequeña, en las proximidades de E_{corr} , las curvas de polarización no siguen el comportamiento descrito por la Ley de Tafel, ya que las dos reacciones se influyen mutuamente. Además, si un sistema de corrosión se encuentra en estado estacionario, no es posible medir la densidad de corriente de corrosión, ya que la densidad de corriente anódica y catódica tienen la misma magnitud pero de signo opuesto, por lo que se eliminan. Sin embargo, es posible determinar la i_{corr} si se extrapola cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a potenciales altos hasta $E = E_{corr}$ o $\eta = 0$.

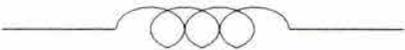
Por medio del análisis de los diagramas de corriente contra potencial es posible determinar el mecanismo que sigue el proceso de corrosión. Por otra parte, ya que se trata de una técnica que requiere polarizaciones elevadas, esta técnica es destructiva. Cabe mencionar que algunos sistemas no presentan las rectas de Tafel debido a fenómenos tales como la pasivación o los procesos donde existe control difusional, por lo que dichos datos deben ser tomados con precaución.

1.1.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las dos técnicas ya mencionadas, resistencia a la polarización y curvas de polarización, se basan en el flujo de corriente directa para analizar el sistema de corrosión. Sin embargo, también es posible el uso de la corriente alterna para estudiar los sistemas electroquímicos, siendo estas técnicas complementarias entre sí.

Teniendo en cuenta la Ley de Ohm, al aplicar una diferencia de potencial de corriente continua a un sistema, y conociendo el valor de la resistencia o la corriente que circula, es posible determinar el valor del tercer componente. Cuando se aplica corriente alterna a un circuito eléctrico, no sólo los componentes resistivos ofrecen oposición al flujo de electrones, sino que también los elementos capacitivos e inductivos tienen esta característica. El término de resistencia en los métodos de corriente directa es sustituido por la impedancia cuando se usa corriente alterna. La impedancia de un circuito es la oposición combinada al flujo de electrones de los elementos resistivos, capacitivos e inductivos; cabe mencionar que los dos últimos componentes no solo afectan la magnitud de la corriente alterna, sino que también modifican las propiedades que dependen del tiempo, por ejemplo el ángulo de fase, θ . Este ángulo muestra el desplazamiento del máximo de la onda con respecto a la señal de entrada característico de cada componente¹¹.

Tabla 1.2. Ecuaciones de impedancia para elementos de circuitos eléctricos, así como el desplazamiento del ángulo de fase. $j^2 = -1$ y $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia en Hz.

Componente	Ecuación	Ángulo de fase
<p>R</p> 	$Z = R + 0j$	0°
<p>C</p> 	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	-90°
<p>L</p> 	$Z = 0 + j\omega L$	90°

Existe una clara analogía entre los elementos eléctricos mostrados en la tabla 1.2 y un sistema electroquímico. Por ejemplo, es posible considerar la doble capa eléctrica como un capacitor de placas paralelas, o bien, la resistencia a la transferencia de carga se puede suponer como un elemento resistivo. Es por ello que se pueden proponer circuitos eléctricos equivalentes que simulen un sistema

electroquímico, y por ende, se puede obtener información mecanística valiosa sobre los fenómenos que se llevan a cabo. Esta técnica ha recibido mucha atención en los últimos años, ya que provee información importante para el estudio de sistemas de corrosión, evaluación de propiedades de películas e inhibidores, así como la caracterización de aleaciones y en general, para sistemas electroquímicos.

En el caso en que el proceso es controlado por difusión en el electrolito, en una película superficial o en un recubrimiento, se añade un elemento resistivo denominado impedancia de Warburg, Z_W , que se puede considerar como una resistencia dependiente de la frecuencia, cuya ecuación es¹²

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}} \quad (1.42)$$

donde σ es el coeficiente de Warburg.

Cabe mencionar que el o los circuitos eléctricos equivalentes que se propongan para el análisis de los datos experimentales deben simular el sistema electroquímico en estudio, es decir, se puede proponer un circuito que ajuste perfectamente los datos experimentales, pero si este arreglo de elementos eléctricos no representa los procesos del sistema en estudio, la información que se obtenga no tiene ningún valor.

Ya que se trata de una técnica que utiliza polarizaciones pequeñas (del orden de 20 mV) se considera no destructiva. El análisis de las propiedades se puede hacer con respecto al tiempo de exposición y así obtener información sobre las propiedades electroquímicas de un sistema al ser sometido a diferentes condiciones para evaluar las propiedades del mismo.

Existen diferentes formas de analizar los resultados de impedancia. Los más comunes son el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode. Al primero de ellos también se le denomina diagrama plano complejo, ya que se grafican el componente imaginario de la impedancia en función de la parte real. En el diagrama de Bode, el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de fase se grafican con respecto al logaritmo de la frecuencia. El análisis de los datos de impedancia se facilita si se hace uso simultáneo de ambas representaciones, ya que ambas gráficas son complementarias.

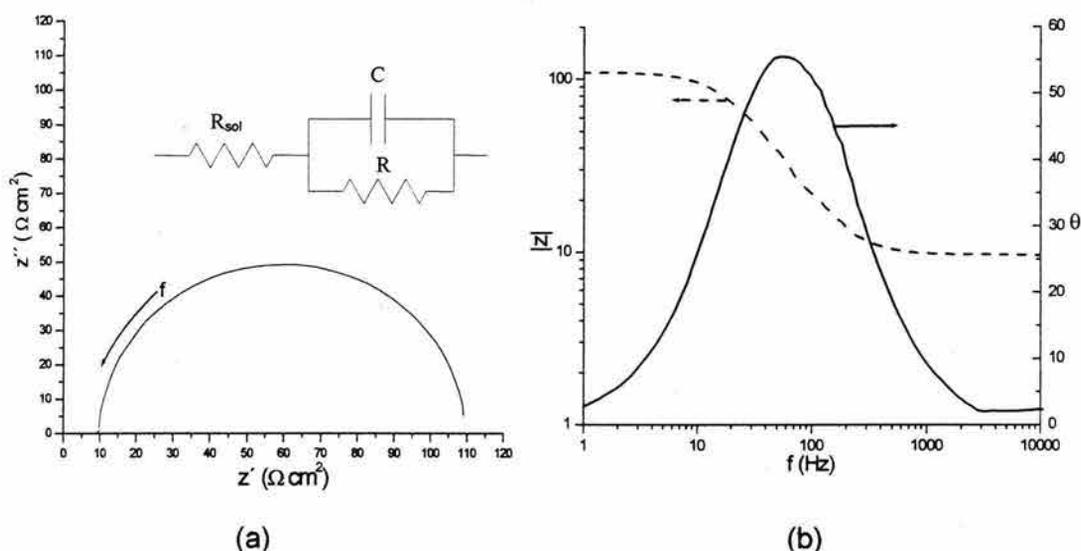


Fig. 1.5. a) Diagrama de Nyquist para el circuito eléctrico equivalente mostrado. b) Diagrama de Bode para el mismo circuito.

La obtención de los valores de los diferentes componentes del circuito eléctrico se puede hacer directamente de los diagramas, o bien, es posible hacer un ajuste de los datos experimentales de impedancia a las ecuaciones que describen el circuito eléctrico equivalente¹³.

1.1.5 Métodos para controlar la rapidez de corrosión

El conocer el comportamiento termodinámico y cinético de un sistema de corrosión sienta las bases para proteger los equipos y estructuras metálicas que sufren el

ataque de medios agresivos, así como alargar y/o calcular la vida útil de las mismas. Por ejemplo, si uno o más elementos que componen la celda electroquímica son eliminados, el progreso de las reacciones se puede detener, aunque esto muchas veces resulta inviable en sistemas donde ocurre la corrosión; o bien, si el problema es severo, es posible combinar métodos de protección para disminuir la rapidez de oxidación, como los mostrados en la tabla 1.3. Elegir entre alguna de estas técnicas depende de varios factores como eficiencia, costo, impacto ambiental, etc.

Tabla 1.3. Comparación entre los diferentes métodos de control de la corrosión.

Método	Ejemplo	Ventajas	Desventajas
Alteración del ambiente	Cambiar el proceso, la humedad o la temperatura. Uso de inhibidores.	Generalmente son cambios pequeños. Puede ser económico.	Puede no solucionar completamente el problema. Actualmente se deben usar inhibidores con bajo impacto ambiental..
Uso de materiales específicos	Aleaciones especiales con propiedades específicas. Uso de materiales poliméricos.	Larga vida de uso. Aplicable a problemas específicos.	Alto costo inicial.
Protección catódica	Estructuras metálicas en inmersión o enterradas (barcos o ductos).	Simple. Efectiva en un buen electrolito	No puede ser usada en áreas secas. Se requiere de inmersión.
Barreras físicas	Forros de concreto, madera, plástico etc. Recubrimientos protectores, hojas plásticas.	Altamente efectivas y versátiles. Costo razonable.	Caracterización adecuada del problema de corrosión. Se debe tener especial cuidado en la preparación de la superficie y aplicación.

1.1.5.1 Uso de inhibidores para el control de la corrosión

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que al ser añadidos en pequeñas cantidades al sistema tienen la capacidad de disminuir la rapidez de corrosión¹⁴. Ya que las reacciones electroquímicas involucran al menos dos reacciones, los inhibidores pueden retardar la reacción de reducción, la oxidación o ambas, por lo que se pueden clasificar a los inhibidores como catódicos, anódicos o mixtos, respectivamente. Otra clasificación toma en cuenta la naturaleza química de este tipo de moléculas, siendo orgánicos o inorgánicos. También se pueden dividir por el tipo de medio donde actúan, en medios ácidos, neutros o alcalinos.

Se han determinado diferentes mecanismos de acción de los inhibidores, según su naturaleza química y medio donde son adicionados; en general, si los inhibidores se adsorben en la interfase de un metal, se pueden presentar los siguientes mecanismos¹⁵:

1. La formación de barreras físicas entre el sustrato y el medio debido a la adsorción de las moléculas sobre extensas áreas del metal.
2. El bloqueo de lugares activos del metal debido a la adsorción del inhibidor en lugares específicos alcanzando un bajo grado de cubrimiento.
3. Evolución de una reacción química o electroquímica entre el sustrato y el inhibidor, dando lugar a la formación de productos que protegen al metal o haciendo más difícil la reacción anódica.

La primera etapa es la adsorción del inhibidor en la superficie del metal expuesto al medio agresivo. Este proceso se ve afectado por varios factores, como son la naturaleza y carga superficial del metal, la estructura química del inhibidor y tipo de electrolito. La adsorción del inhibidor ocurre debido a que la energía de interacción entre la superficie del metal y las moléculas del inhibidor es mayor que la interacción del metal con las moléculas de agua que rodean al electrodo. Esto

da lugar a cambios en la estructura y composición de la doble capa eléctrica que rodea al metal, afectando los fenómenos que se pueden desarrollar en la superficie del mismo.

Si el inhibidor es una molécula orgánica, la adsorción física es resultado de las fuerzas atractivas entre los iones del inhibidor orgánico o los dipolos de la molécula y la superficie cargada del metal. Este tipo de adsorción requiere menor energía de activación que otras, además las moléculas de inhibidor pueden ser removidas fácilmente de la superficie metálica. Este fenómeno es relativamente independiente de la temperatura.

La adsorción química es un proceso más lento, requiere más energía, depende de la temperatura, no es completamente reversible y es más eficiente que la adsorción física. En general, lo que se forma es un enlace de coordinación entre la molécula de inhibidor y el metal, por lo que es necesaria la presencia de grupos en la molécula capaces de formar tales enlaces. La fuerza del enlace de coordinación de este tipo de fenómenos depende de la densidad electrónica del átomo donador y de la polarizabilidad del grupo funcional presente en la molécula; por ejemplo, para una serie homóloga de inhibidores orgánicos que difieren en el átomo donador de electrones, la eficiencia de inhibición tiene la siguiente secuencia¹⁶



Por otro lado, el peso molecular, el área molecular, la conformación y configuración de la molécula juegan un papel primordial en la eficiencia de un inhibidor. Por ejemplo, en una serie homóloga de aminas, nitrilos y mercaptanos se observó que el incremento de la longitud de la cadena hidrocarbonada aumentaba la eficiencia del inhibidor, lo que representa un aumento en el peso molecular y en el efecto hidrófobo.

Muchos inhibidores son moléculas anfifílicas, donde una parte de la molécula es altamente polar y la otra no, por ejemplo, $R-NH_3^+$ o $RC-OO^-$, donde R es una cadena hidrocarbonada. Es muy conocido que estas moléculas cuando están presentes a bajas concentraciones, tienden a migrar a las interfases, lo cual es adecuado para que se adsorban en las superficie metálicas. Sin embargo, al aumentar la concentración se alcanza una concentración crítica en la cual éstas moléculas se ensamblan en agregados moleculares denominados micelas; tal concentración se denomina Concentración Micelar Crítica (CMC). Si el inhibidor está a concentraciones mayores que la CMC, entonces el exceso de moléculas no se adsorberá en las interfases, sino que se adicionará a las micelas. Se ha observado que la eficiencia de los inhibidores de este tipo aumenta al incrementar el número de átomos de carbono en la cadena, como se muestra en la figura 1.6.

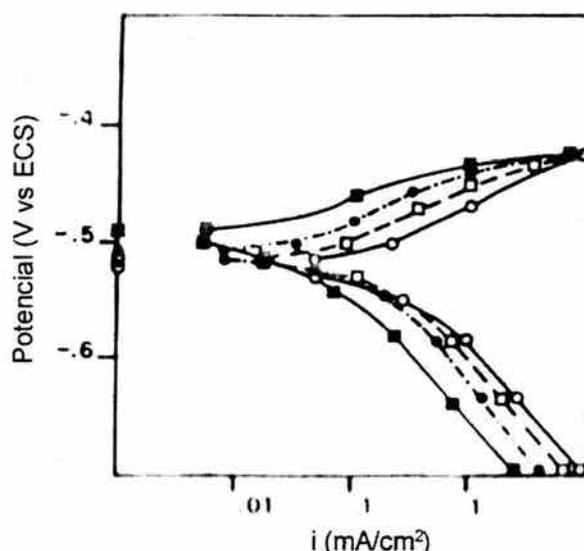


Fig. 1.6. Curvas de polarización en ácido sulfúrico 1 N a 25° C en presencia de diferentes nitrilos. Círculos = 1 N H_2SO_4 ; cuadros = 10^{-2} M C_2-CN ; círculos llenos = 10^{-2} M C_3-CN ; cuadros llenos = 10^{-2} M C_5-CN .

Cuando la superficie metálica ha sido cubierta por las moléculas de inhibidor, éstas pueden interactuar entre sí, aumentando o disminuyendo la eficiencia contra la corrosión. Este efecto se ha observado en moléculas con cadenas hidrocarbonadas muy largas, donde las fuerzas de atracción aumentan el efecto

inhibidor. En presencia de iones o moléculas con dipolos, se pueden tener interacciones repulsivas, lo que disminuye la adsorción y por consiguiente la eficiencia.

El hecho de que un inhibidor funcione bien en un medio ácido, no quiere decir que éste tenga la misma eficiencia en un medio neutro o alcalino, ya que el mecanismo de corrosión no es el mismo. En soluciones acuosas casi neutras se tiene la formación de productos insolubles sobre la superficie metálica, tales como óxidos, hidróxidos o sales.

Si las películas de estos productos de corrosión son estables, es posible que tengan baja conductividad eléctrica contribuyendo a la disminución del paso de corriente en la celda de corrosión; más aún, si estas películas son capaces de disminuir la cantidad de oxígeno que pasa a través de ellas, se presentará el mismo fenómeno, debido a la baja rapidez de la reacción de reducción, por lo que son llamados inhibidores catódicos.

Por otro lado, si el inhibidor tiene la capacidad de formar películas pasivantes sobre la superficie del metal y disminuye la disolución del mismo, o bien afecta directamente la reacción de oxidación, se les denomina inhibidores anódicos. Los mecanismos por los cuales este tipo de compuestos pueden actuar son los siguientes:

- Estabilización de la película pasivante al disminuir la rapidez de disolución del sustrato.
- Regeneración de la película pasivante al promover la formación de óxido.
- Reparación de la película de óxido al generar compuestos insolubles que sellan los poros de la película.
- Prevención de la adsorción de iones agresivos, debido a la preferencia por la adsorción del inhibidor.

Algunos inhibidores tienen la capacidad de disminuir la rapidez de ambas reacciones, de reducción y oxidación, al formar películas que disminuyen la solubilización del metal e impidiendo la difusión del oxígeno.

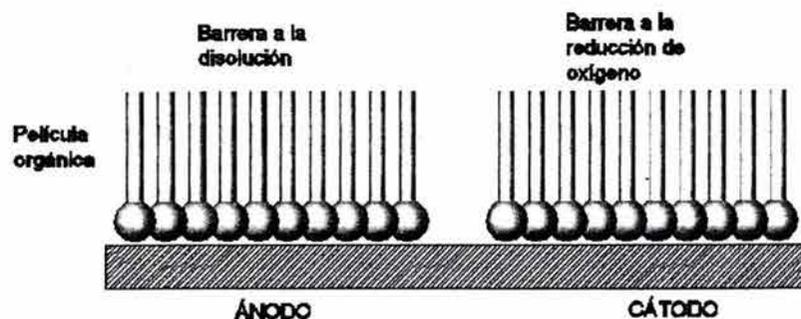


Fig. 1.7. Moléculas de inhibidor de acción mixta.

Por ejemplo, se ha demostrado que la protección del hierro por una mezcla de compuestos fosfatados y zinc, se lleva a cabo por la formación de una película sobre la superficie del metal que atenúa la difusión de las especies reaccionantes en la vecindad de la superficie del metal, afectando ambas reacciones.

1.1.5.2 Uso de recubrimientos orgánicos

El uso de recubrimientos orgánicos para el control de la corrosión ha sido uno de los métodos más empleados debido a su alta efectividad y costo razonable. Anteriormente se pensaba que los recubrimientos orgánicos funcionaban sólo como una barrera física entre el sustrato y el medio, sin embargo se ha determinado que existen diferentes mecanismos por los cuales actúan estos materiales¹⁷.

Aunque el uso de recubrimientos para adornos data de muchos siglos, fue hasta principios de siglo XX que se empieza la exploración de su uso como materiales para el control de la corrosión. La Primera Guerra Mundial marca el comienzo de la aplicación extensiva de estos materiales para la protección de estructuras metálicas; posteriormente, durante la Segunda Guerra Mundial se obtuvieron

importantes avances en este campo. Durante este período surge la ciencia de los polímeros que favoreció el desarrollo de nuevas resinas sintéticas capaces de brindar recubrimientos de alto desempeño. Sin embargo, algunos de los polímeros que habrían podido funcionar de manera adecuada como recubrimientos anticorrosivos, no pudieron ser utilizados hasta que se encontró el o los solventes apropiados, lo que condicionó el progreso en el área de recubrimientos protectores.

Un recubrimiento orgánico protector es un material compuesto esencialmente por una resina sintética, que cuando se aplica sobre el sustrato forma una película continua capaz de resistir un medio agresivo. La formulación de un recubrimiento incluye muchos componentes, por lo que se considera un sistema complejo.



Fig. 1.8. Esquema de la formulación típica de un recubrimiento¹⁸.

Los componentes esenciales de un recubrimiento se muestran en la figura 1.8. Los aditivos se añaden en pequeñas cantidades, del orden del 3 % en volumen, para dar cierta funcionalidad especial al recubrimiento, como protección a la corrosión, agentes espesantes, fungicidas, etc. Los pigmentos constituyen cerca del 7% en volumen de la formulación; su principal función es brindar opacidad y color al recubrimiento, aunque también puede desempeñar otras funciones como la de inhibidores de corrosión. La resina es la parte del recubrimiento que forma la película continua sobre el sustrato; este es el componente clave en la formulación, ya que muchas propiedades dependen de la naturaleza de la resina.

Generalmente se agrega del 30 al 40% en volumen, aunque existen pinturas 100% sólidos, que son usadas en la industria automotriz, entre otras. Por último, se tiene el disolvente(s) o medio dispersivo que tiene la función de dar fluidez al recubrimiento para su fácil aplicación. Como se puede ver, éste componente ocupa la mitad o más de la formulación¹⁹.

Desafortunadamente, la gran mayoría de los recubrimientos protectores hacen uso de solventes orgánicos, ya sea en la síntesis o en la aplicación final, por lo que son materiales con alto impacto ambiental. Se ha reportado que el 25% de la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) se debe al manejo de solventes orgánicos y un tercio de este porcentaje se genera por la aplicación industrial de recubrimientos²⁰. Por ello se busca el desarrollo de tecnologías que tengan bajo impacto ambiental como los recubrimientos base agua y los de alto contenido de sólidos, lo cual también ayuda a mejorar la seguridad en la aplicación.

Como se mencionó, los recubrimientos no sólo actúan como un aislante entre el medio y el sustrato, aunque esta propiedad denominada efecto barrera, juega un papel fundamental. Esta propiedad tiene como objetivo no permitir el contacto directo de agua, vapores, oxígeno y iones que promuevan la formación de una celda electroquímica, así como disminuir el flujo de corriente de las zonas anódicas a las catódicas.

El agua en forma de líquido o vapor y otros gases, están constituidos por moléculas pequeñas que tienen la capacidad de difundirse a través de los espacios intermoleculares de las cadenas poliméricas. Este proceso se lleva a cabo en diferentes etapas, las cuales son: absorción de las especies penetrantes en la superficie polimérica; solubilización en la matriz del polímero; difusión a través de la película debido a un gradiente de concentración; y desorción en la superficie opuesta. La permeabilidad de los gases tales como oxígeno o dióxido

de carbono generalmente está dominada por los fenómenos difusivos, mientras que para el caso del agua, la solubilidad es el paso limitante²¹.

Otro factor que afecta la resistencia al paso de agua, vapores y gases es la presencia de grupos polares en las cadenas del polímero, ya que si en la configuración de la cadena se encuentran grupos polares, éstos interactuarán con los solventes polares (como el agua) y repelerán a las moléculas como el O₂ y CO₂. Lo opuesto también ocurre, si en las cadenas del polímero no se encuentran grupos polares, la película resistirá el paso de agua, pero su efecto barrera será pobre con respecto a los gases mencionados.

El paso de estas especies a través del recubrimiento polimérico puede ser disminuido mediante el uso de polímeros que puedan formar fases cristalinas, ya que estas fases tienen cierto orden tridimensional que no se altera con la presencia las moléculas pequeñas; también se pueden usar polímeros entrecruzados que dificulten el paso de las especies reaccionantes a través de la película. O bien, ya que se requiere del movimiento cooperativo de cadenas completas, al hacer más rígidas las cadenas poliméricas se disminuye el movimiento de las especies agresivas, lo que se logra aumentando la Temperatura de Transición Vítrea (T_g). Sin embargo, se deben preservar las propiedades viscoelásticas del polímero para evitar rompimientos de la película.

La absorción de agua se refiere a la cantidad de agua que puede ser contenida en la película. Una vez que se obtiene la película, la cantidad de agua alcanza el equilibrio con sus alrededores. Si la película tiene buena adherencia al sustrato, entonces el agua absorbida no se desorberá en la intercara formada entre sustrato y la película, lo cual ayuda a prevenir las reacciones de corrosión. Es por esta razón que la adherencia es muy importante en el desempeño de los recubrimientos anticorrosivos. Existen aditivos que promueven la adherencia de las películas al sustrato; dado que uno los mecanismos de la adherencia se debe a la interacción electrostática, la presencia de grupos polares en el polímero

promoverá su adherencia al sustrato, tal es el caso del ácido acrílico, que al introducirse en la formulación en pequeñas cantidades puede aumentar la adhesión de manera significativa.

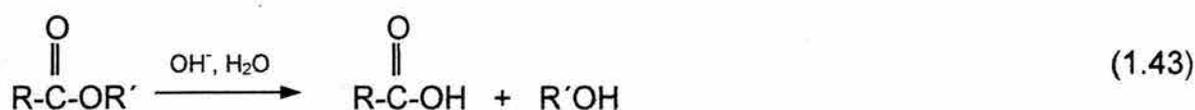
La cantidad de agua en una película puede ser determinada gravimétricamente, por calorimetría diferencial de barrido o espectrofotometría de infrarrojo. Sin embargo, en sistemas en inmersión se puede relacionar la cantidad de agua con mediciones de las propiedades dieléctricas, determinadas principalmente mediante espectroscopia de impedancia electroquímica²².

En el caso de ambientes con alta humedad, los vapores pueden condensar sobre la película y penetrarla; sin embargo, es posible que se de la penetración de vapores debido a la diferencia de presión de vapor entre ambas superficies de la película. Si el recubrimiento tiene una fuerte adherencia entonces no hay diferencia de la presión de vapor, y la película alcanza un equilibrio entre las moléculas de vapor que entran a la película y las que salen. Por otro lado, al tener baja adhesión al sustrato, ya sea por la naturaleza intrínseca del polímero o por algún tipo de contaminación de la superficie del metal, se presentará la transferencia de vapores. El vapor atrapado en estas zonas puede condensar o alcanzar la temperatura de vaporización, lo que favorece la formación de defectos en la película que se denominan ampollas.

Otro mecanismo por el cual se presenta la transferencia de solventes a través de una película se debe a la ósmosis. Este fenómeno es el paso de solvente a través de una membrana semipermeable (la película) de una solución de baja concentración hacia una solución de alta concentración. Este proceso tiene lugar si en la intercara metal/recubrimiento existe contaminación que de lugar a la formación de soluciones de alta concentración. De igual manera, las ampollas también se pueden formar y crecer por medio de este mecanismo.

Otro factor importante es la propiedad dieléctrica de la película, ya que ésta actúa como un aislante que evita el flujo de corriente a través de ella de las zonas anódicas a las zonas catódicas. Sin embargo, conforme en la película aumenta la presencia de agua y otros iones, la conductividad de la misma aumenta, por lo que promueve la formación de la celda de corrosión.

La resistencia química del recubrimiento es la habilidad que tiene la resina de soportar el ataque de agentes químicos agresivos. Ya que una de las reacciones de reducción en presencia del oxígeno es la reacción (1.4), donde se tiene la generación de grupos OH⁻ en el cátodo, la resina debe resistir la reacción de saponificación, que es la hidrólisis de ésteres. Esta reacción se lleva a cabo en medio ácido o básico, por ejemplo la reacción (1.36). Cabe recordar que debido a la poca cantidad de agua que encuentra en la película, la zona catódica puede alcanzar un pH muy elevado, y es aquí donde la película pierde adherencia debido a la degradación de las cadenas poliméricas.



Dentro de otras propiedades que debe tener un recubrimiento protector, se encuentran la habilidad que tenga ésta de soportar la expansión y contracción del sustrato debida a la dilatación por los ciclos de temperatura. Si los coeficientes y rapidez de expansión son muy diferentes entre el sustrato y el recubrimiento, éste último puede fracturarse. También se deben tener en cuenta la presencia de agentes biológicos que pueden inducir fallas en la película. De igual manera, es necesario que las cadenas poliméricas resistan los efectos adversos de la radiación.

Como se puede ver, no existe ningún material polimérico que cumpla con todas las características antes mencionadas, sino que se debe llegar a un balance entre

todo el conjunto de propiedades para maximizar el desempeño del recubrimiento²³.

Otra forma de protección que tienen las películas orgánicas es que éstas pueden servir como reservas de inhibidores de corrosión, es decir, en la formulación se pueden agregar los inhibidores que serán liberados conforme se vayan requiriendo. Par tal efecto, las propiedades que debe tener un inhibidor para ser introducido en la formulación de un recubrimiento son²⁴:

1. El inhibidor debe ser efectivo en un rango amplio de pH, idealmente de 2 a 12, ya que el volumen de agua es muy pequeño y se pueden presentar valores de pH extremos.
2. Los productos de la reacción entre el metal y el inhibidor deben tener menos solubilidad que el inhibidor. Por ejemplo, la baja solubilidad del fosfato férrico ayuda a explicar la inhibición del hierro por fosfatos en soluciones aireadas.
3. El inhibidor debe tener baja, pero suficiente solubilidad. La baja solubilidad se requiere para que no todo el inhibidor sea extraído de la película en una sola vez; sin embargo es necesaria la solubilidad para que sea transportado a las zonas de reacción.
4. Ya que la adherencia es una de las propiedades clave en el efecto barrera, la película formada en la intercara metal/recubrimiento, a partir de los productos de reacción entre el metal y el inhibidor, no debe disminuir la adhesión del recubrimiento.
5. El inhibidor debe reducir la rapidez de reacción de oxidación y reducción.
6. El inhibidor de corrosión debe disminuir las dos reacciones catódicas importantes, la evolución de hidrógeno y la reducción del oxígeno.

De nueva cuenta, es importante mencionar que ningún inhibidor de corrosión cumple exhaustivamente con todas las propiedades mencionadas, por lo que se

puede usar una mezcla de inhibidores para cumplir con la mayoría de estos requerimientos.

1.2 Polimerización en emulsión

Como se ha mencionado, muchos de los recubrimientos protectores hacen uso de solventes orgánicos, por lo que son materiales de alto impacto ambiental. Además, muchas de las sustancias que se han usado ampliamente para controlar la corrosión están basadas en metales pesados, lo que genera residuos peligrosos al momento de eliminar el recubrimiento. Ambas situaciones elevan los costos de síntesis, aplicación y en su caso confinamiento de estos materiales. Es por esta razón que desde hace algunos años se han desarrollado tecnologías que permiten la obtención de recubrimientos de alto desempeño con el menor impacto ambiental posible.

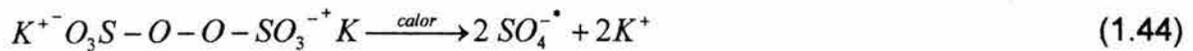
Esto puede ser logrado si el medio dispersivo que se usa es el agua, como es el caso de la polimerización en emulsión. Más aún, se ha desarrollado la síntesis de moléculas orgánicas que pueden actuar como inhibidores de corrosión y son compatibles con el medio de polimerización.

1.2.1 Cinética vía radicales libres

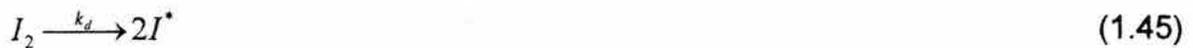
La polimerización en emulsión sigue una cinética de radicales libres. Los principales pasos que constituyen este mecanismo de reacción son: iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación.

La iniciación se divide en dos pasos. El primero es la generación de radicales libres mediante la adición de un iniciador, que tiene la habilidad de generar las especies reaccionantes mediante ruptura térmica o por la reacción de un par redox, entre otras. Los iniciadores térmicos ampliamente usados en polimerización en emulsión son los persulfatos, ya que una de las condiciones de este método de

polimerización es la generación de los radicales libres en la fase acuosa, como se verá más adelante. La reacción del persulfato de potasio es



Para una reacción en general se puede escribir



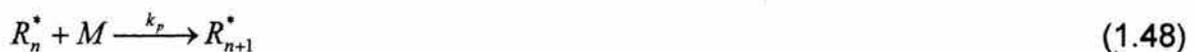
Debido a que no todos los radicales libres son capaces de reaccionar para generar una cadena en crecimiento, en la ecuación cinética se agrega un factor de eficiencia f para compensar este efecto. La segunda parte de la iniciación se presenta cuando un radical libre reacciona con una molécula de monómero para generar una cadena en crecimiento, es decir



Sin embargo $k_{pi} \gg k_d$, por lo que el paso que limita esta etapa es la descomposición del iniciador. Por lo tanto, la ecuación cinética para esta etapa es

$$r_i = \frac{d[IM^{\cdot}]}{dt} = -2fk_d[I_2] \quad (1.47)$$

El siguiente paso en la cinética de radicales libres es la propagación de la cadena, que es la reacción fundamental en cualquier polimerización. Esta reacción consiste en la adición de moléculas de monómero al radical en crecimiento, como se ve en la siguiente reacción



para la cual, su ecuación cinética es

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][R^*] \quad (1.49)$$

donde $[R^*]$ es la concentración de radicales libres en el sistema. La terminación se puede presentar por dos mecanismos. El primero es la reacción entre dos cadenas en crecimiento con n y m unidades repetitivas en la cadena, es decir



La otra reacción de terminación involucra la abstracción de un átomo; por ejemplo, un átomo de hidrógeno es transferido de un radical a otro, por lo que una cadena termina con un enlace saturado (la que recibe el átomo de hidrógeno) y la otra con un doble enlace. La reacción de terminación por dismutación es



Aunque energéticamente la terminación por combinación está favorecida, y en general la terminación se ve afectada por procesos de difusión, muchas veces es difícil discernir cuál de las dos reacciones domina, por lo que en general se toma una constante de terminación $k_t = k_{tc} + k_{td}$ para la siguiente reacción



cuya ecuación cinética es

$$r_t = \frac{d[R_m^*]}{dt} = \frac{d[R_n^*]}{dt} = -2k_t[R^*]^2 \quad (1.53)$$

El uso del factor 2 sigue la convención generalmente aceptada de que la terminación involucra un par de radicales en crecimiento.

Si en el sistema se alcanza el estado estacionario de la concentración de radicales libres, es decir, las rapidezces de iniciación y terminación son iguales, se puede conocer la concentración de radicales libres por la siguiente ecuación

$$[R^*] = \sqrt{\frac{fk_d[I_2]}{k_t}} \quad (1.54)$$

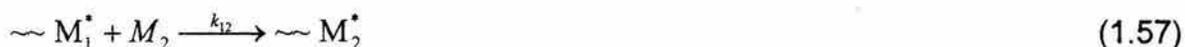
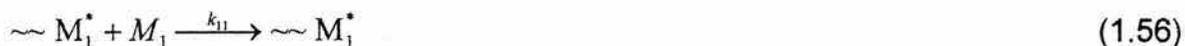
El valor de la concentración de radicales libres se introduce en la ecuación cinética de la propagación para obtener la rapidez de polimerización.

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I_2]}{k_t}} \quad (1.55)$$

Esta ecuación es válida para cualquier homopolimerización vía radicales libres, sin embargo, se pueden presentar fenómenos que alteren el valor de los coeficientes de reacción y por lo tanto modifiquen la rapidez de reacción. El efecto de autoaceleración, efecto Trommsdorf o efecto gel es un aumento repentino en la rapidez de reacción debido a la disminución de la rapidez de terminación por la reducción de la movilidad de las cadenas poliméricas al incrementar la viscosidad del medio reaccionante. Algunas veces, este fenómeno da lugar a un incremento descontrolado de la temperatura²⁵ que puede representar un riesgo en la operación de un reactor. Por otro lado, el efecto vítreo se la relaciona con una disminución de la rapidez de propagación, ya que las moléculas de monómero no tienen la movilidad suficiente para llegar a un sitio reactivo y por tanto, no se alcanza el 100% de conversión. Este efecto se ha relacionado con polimerizaciones que se llevan a cabo a temperaturas de reacción menores que la temperatura de transición vítrea del polímero²⁶.

1.2.2 Cinética de la copolimerización

Aunque actualmente existe toda una gama de monómeros cuyos polímeros tienen propiedades especiales, la cantidad de materiales poliméricos puede ser casi ilimitada al sintetizar un polímero a partir de dos o más monómeros, lo que se conoce como copolimerización. Las propiedades del copolímero dependen de la naturaleza de los monómeros, la cantidad de los mismos, la localización en las cadenas, etc. La etapa de iniciación es la misma que para la homopolimerización. Considerando dos monómeros M_1 y M_2 , las reacciones que se pueden llevar a cabo son



Entonces, las rapidezces de consumo de los monómeros son

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\sim M_1^*][M_1] + k_{21}[\sim M_2^*][M_1] \quad (1.60)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[\sim M_1^*][M_2] + k_{22}[\sim M_2^*][M_2] \quad (1.61)$$

Durante la copolimerización es importante conocer cómo se modifica la composición del copolímero al variar la mezcla de monómeros. Esto se hace al considerar que el monómero se consume al momento de reaccionar para adicionarse a la cadena, por lo que cualquier cambio en la composición de la mezcla de monómeros se reflejará en la composición del copolímero en cualquier instante de tiempo. El cambio relativo en la mezcla de monómeros se puede conocer por la ecuación de copolimerización instantánea²⁷, es decir

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[\sim M_1^*] + k_{21}[\sim M_2^*][M_1]}{k_{12}[\sim M_1^*] + k_{22}[\sim M_2^*][M_2]} \quad (1.62)$$

Una modificación de la ecuación (1.55) implica la definición de las razones de reactividad para cada monómero, como

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1.63)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.64)$$

Ambas definiciones indican la preferencia de cada monómero a reaccionar consigo mismo (homopolimerización) o con el otro monómero (copolimerización). Estas razones de reactividad están reportadas para una amplia gama de pares de monómeros²⁸.

Una limitación de la ecuación (1.55) es el uso de especies que contienen radicales libres; esta limitación puede eliminarse al considerar que la concentración de los radicales libres no cambia, es decir se alcanza un estado estacionario, por lo que se puede llegar a

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(r_1[M_1] + [M_2] \right)}{[M_2] \left([M_1] + r_2[M_2] \right)} \quad (1.65)$$

Ya que la rapidez relativa de desaparición del monómero es igual a la rapidez relativa de la incorporación del mismo a la cadena, es posible determinar la composición instantánea del copolímero mediante esta ecuación, cuando las razones de reactividad se conocen. De manera inversa, es posible determinar las razones de reactividad si se conocen la composición de la mezcla de monómeros y la composición del copolímero. Un tratamiento posterior de la ecuación (1.58)

incorpora la fracción mol del monómero 1 en la mezcla de monómeros f_1 , y la fracción mol del mismo monómero en el copolímero, F_1 , dando como resultado la siguiente ecuación

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_1 f_2^2} \quad (1.66)$$

Al analizar la ecuación (1.66) se puede observar que si $r_1=r_2=0$ la fracción mol del monómero 1 en el copolímero es 0.5, lo que indica la obtención de un copolímero perfectamente alternado independiente de la composición de la mezcla de monómeros. Por otra parte, si $r_1=r_2=1$ no existe una preferencia en la incorporación de cualquiera de los dos monómeros a la cadena en crecimiento, por lo que se obtiene un copolímero completamente al azar, lo que se denomina copolimerización ideal. Finalmente si $r_1>r_2$, por ejemplo, se consumirá primero el monómero 1, por su mayor reactividad, dando lugar a la formación de copolímeros en bloques o que tienden a la bloquidad. En la gráfica 1.9 se hace una representación de cada uno de los casos mencionados.

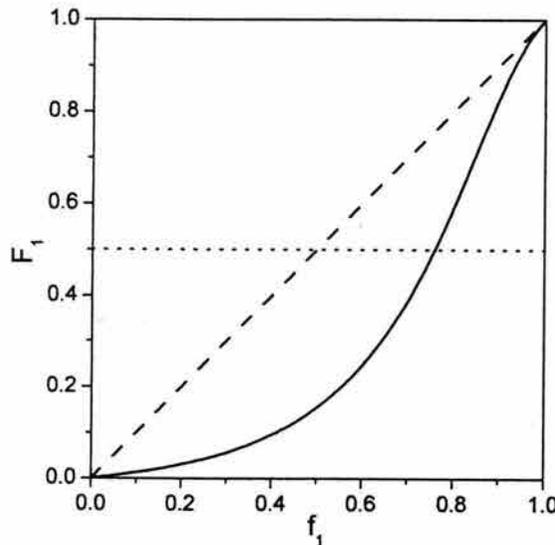


Fig. 1.9. Representación de la fracción mol del monómero 1 en el copolímero (F_1) como función de la fracción mol del mismo monómero en la alimentación para; (—) $r_1=r_2=0$; (---) $r_1=r_2=1$; y (—) $r_1=1$ y $r_2=10$.

1.2.3 Mecanismo de la polimerización en emulsión

Aunque la polimerización en emulsión sigue una cinética de radicales libres, la forma en que se lleva a cabo es más compleja que las reacciones que se llevan a cabo en una sola fase. Los componentes al inicio de la reacción son el o los monómeros, el o los surfactantes y el medio continuo, que es generalmente agua. Al momento en que se emulsifica el sistema se forman gotas de monómero rodeadas por el surfactante, micelas y micelas hinchadas con monómero; también quedan moléculas libres de surfactante y algo del monómero se solubiliza en la fase continua. Es importante mencionar que para que existan las micelas y las micelas hinchadas con monómero el surfactante debe estar presente por arriba de la Concentración Micelar Crítica. Al momento de agregar el iniciador, éste reacciona para generar los radicales libres en la fase acuosa.

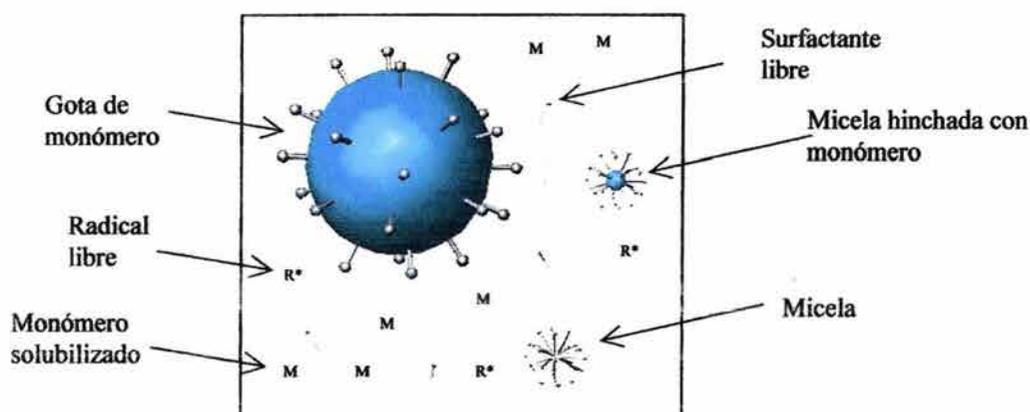


Fig. 1.10. Esquema de la primera etapa de la polimerización en emulsión. En este caso se ejemplifica la nucleación micelar.

Los radicales libres generados reaccionan con el monómero solubilizado en el agua hasta que alcanzan una longitud crítica. Una parte de este radical es altamente polar que está unido a una cadena orgánica con baja polaridad, por lo que adquiere un carácter de tensoactivo; es por este comportamiento que los radicales en crecimiento con longitud crítica tienden a migrar a las interfases, insertándose principalmente en las micelas hinchadas con monómero dando lugar

a la nucleación de una partícula polimérica estabilizada por el surfactante. El hecho de que los radicales en crecimiento entren a una micela hinchada con monómero y no a una gota de monómero se debe principalmente a la gran área interfacial de las micelas hinchadas, con respecto a las gotas de monómero. Al mecanismo anteriormente descrito se le denomina nucleación micelar.

De acuerdo al mecanismo de nucleación homogénea, los radicales libres generados en la fase acuosa reaccionan con monómero solubilizado dando lugar a la formación de radicales oligoméricos solubles en agua. Dicha especie reacciona con más monómero solubilizado para aumentar la longitud de la cadena hasta exceder el límite de solubilidad en la fase acuosa y precipitan de la solución. Los radicales oligoméricos precipitados forman partículas esféricas y adsorben moléculas de surfactante, en caso de estar presente, para formar partículas "primarias". Los radicales oligoméricos generados posteriormente pueden precipitar para formar más partículas primarias o pueden ser capturados por partículas ya formadas. Además, las partículas primarias pueden hincharse con monómero para dar lugar a la reacción de propagación o bien, flocular sobre sí mismas o con otras partículas en crecimiento. La floculación puede ser controlada mediante la adición de un surfactante que actúa como estabilizador de las partículas primarias. Sin embargo, la estabilización de las partículas poliméricas también es resultado de la presencia de fragmentos de iniciador, particularmente si están ionizados como el caso de los persulfatos²⁹.

El siguiente paso es el crecimiento de las cadenas poliméricas en las partículas nucleadas en la primera etapa. En esta etapa, la concentración de monómero dentro de las partículas poliméricas permanece constante, ya que el monómero es suplido de las gotas de monómero debido a un gradiente de concentración. Además, el surfactante que antes estaba libre y en forma de micelas ha migrado a la superficie de la partícula en crecimiento para estabilizarla. Los radicales que aún se generan en el sistema entran a las partículas donde puede suceder que

terminen por reacción con otro radical o bien inicien la reacción de propagación en la partícula³⁰.

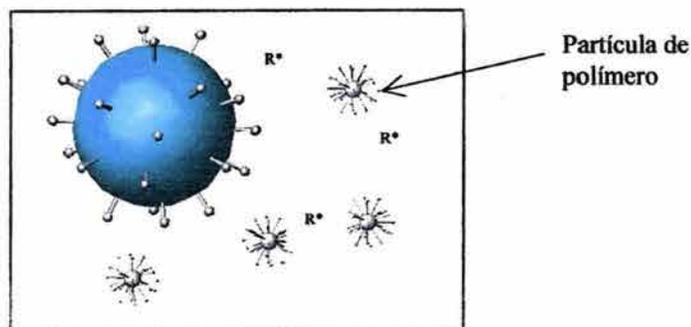


Fig. 1.11. Representación esquemática de la segunda etapa de la polimerización en emulsión.

Finalmente, cuando las gota de monómero se han terminado, la rapidez de polimerización disminuye y la reacción se desarrolla a expensas del monómero que se localiza en la misma partícula. El producto final de una reacción de polimerización en emulsión es la dispersión de partículas poliméricas dispersadas en un medio continuo estabilizadas por el surfactante, denominado látex.

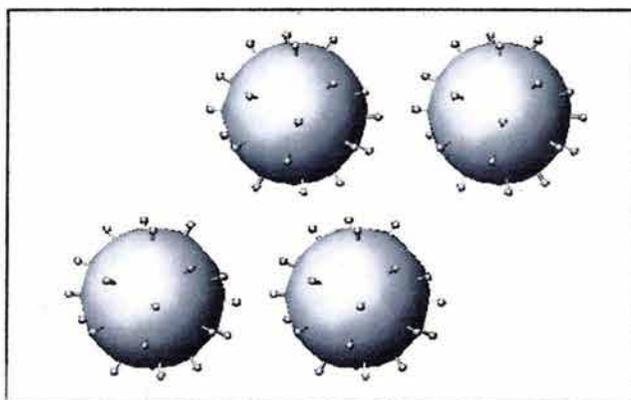


Fig. 1.12. Representación de las partículas poliméricas estabilizadas por el surfactante, que es el producto final de la reacción de polimerización.

El análisis de la rapidez de reacción con respecto a la conversión del monómero se muestra en la figura 1.13. Al inicio se presenta la elevación de la rapidez de reacción ya que es en este momento donde se determina el número de partículas en el sistema³¹. En la siguiente etapa, que la rapidez de reacción permanezca

constante se debe a que la razón polímero/monómero permanece casi sin cambio dentro de la partícula y el monómero que es consumido proviene de las gotas de monómero. Finalmente, en la última etapa la rapidez de reacción disminuye como consecuencia de la falta de monómero para seguir la reacción de propagación.

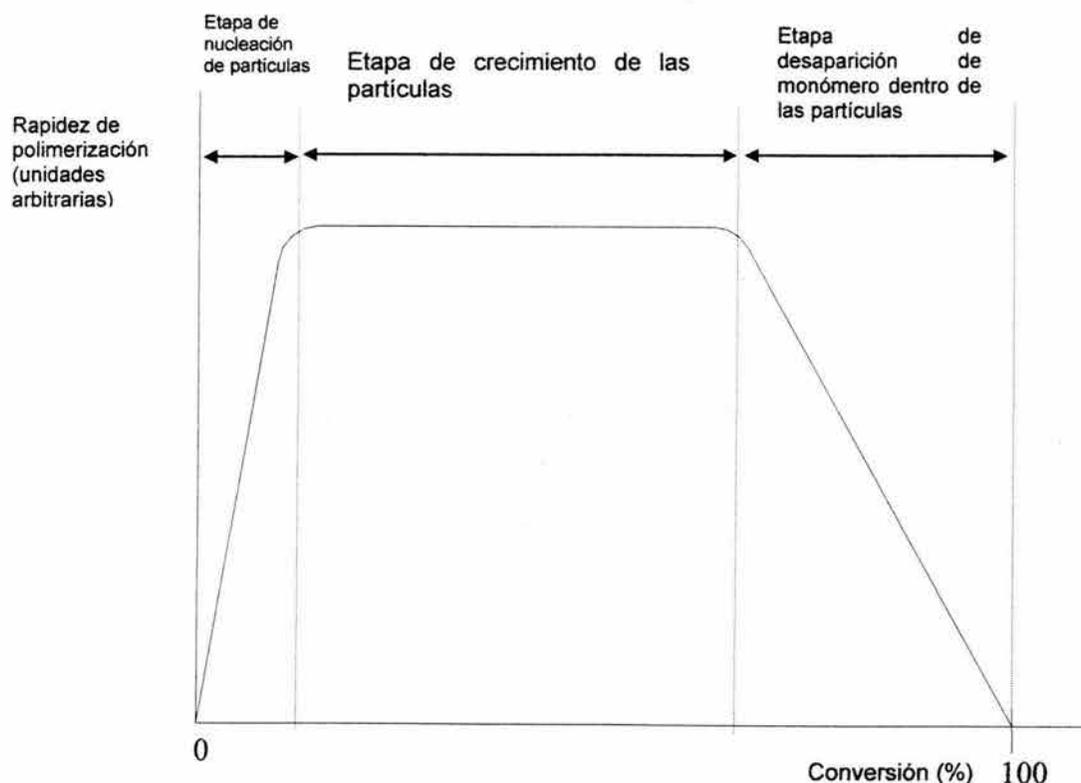


Fig. 1.13. Comportamiento de la rapidez de reacción en función de la conversión.

Algunos parámetros que intervienen en el mecanismo de polimerización en emulsión se muestran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Parámetros que intervienen en la polimerización en emulsión. C_p se refiere a la concentración de monómero en la partícula.

Etapa	Rango de conversión (%)	Micelas	Gotas de monómero	Número partículas N_c	Tamaño de partículas	Comentarios
I	0 – 10	Presentes	Presentes	Creciente	Creciente	Nucleación
II	10 – 40	Ausentes	Presentes	Constante	Creciente	Difusión de monómero y C_p constante
III	40 – 100	Ausentes	Ausentes	Constante	Constante	C_p decreciente

Algunas de las ventajas que tiene la polimerización en emulsión son³²:

- El calor generado durante la reacción de polimerización puede ser absorbido por el agua, que tiene alta capacidad calorífica, y disipado con facilidad.
- La rapidez de polimerización generalmente es más alta que la de otras técnicas de polimerización.
- En general se obtienen pesos moleculares considerablemente mayores en comparación con otras técnicas de síntesis de polímeros; la distribución de pesos moleculares también cambia y puede ser ajustada al introducir agentes de transferencia de cadena.
- La viscosidad de la dispersión polimérica es casi la misma que la de la fase continua, lo que no sucede cuando el polímero está en solución con la misma tasa de sólidos.
- El monómero residual es menor que el obtenido con otras técnicas de síntesis.
- En el caso de pinturas, barnices, adhesivos, etc. el látex es utilizado casi sin tratamiento posterior.

Si se requiere el polímero sólido, entonces se debe llevar a cabo la separación, el lavado y secado del material, lo que aumenta los costos. Quizá esta sea la mayor desventaja de esta técnica de polimerización.

1.2.4 Tamaño de partícula y distribución de tamaños de partícula

Dos parámetros que tienen mucha influencia en las propiedades de los sistemas dispersos son el tamaño y la distribución de los tamaños de la fase dispersa. En el caso de polímeros en emulsión, ambos parámetros tienen efecto sobre las propiedades mecánicas, opacidad, viscosidad³³ e impermeabilidad, entre otras.

Debido a que no todas las partículas alcanzan el mismo tamaño al final de la reacción, se habla de una distribución de tamaños de partícula y, como toda distribución, ésta puede ser descrita por diferentes diámetros promedio. Las ecuaciones para calcular algunos de los diámetros promedio son:

$$Dp_n = \frac{\sum_i N_i Dp_i}{\sum_i N_i} \quad (1.67)$$

$$Dp_w = \frac{\sum_i N_i Dp_i^2}{\sum_i N_i Dp_i} \quad (1.68)$$

$$Dp_z = \frac{\sum_i N_i Dp_i^3}{\sum_i N_i Dp_i^2} \quad (1.69)$$

donde N es el número de partículas con diámetro de partícula Dp. Al igual que una distribución de pesos moleculares, el Dp_n es el diámetro de partícula promedio en número, que es el primer promedio de la distribución y corresponde a la media geométrica. Dp_w es el diámetro de partícula promedio en peso, que corresponde al segundo promedio, siendo éste más sensible a partículas de mayor tamaño. El diámetro de partícula promedio en z es el tercer promedio de la distribución. Para conocer que tan estrecha es la distribución se calcula el Índice de Polidispersidad (IDP) mediante³⁴

$$IDP = \frac{Dp_n}{Dp_w} \quad (1.70)$$

Ya que $Dp_n > Dp_w$, siempre se debe cumplir que el $IDP > 1$. Se dice que un látex es altamente monodisperso si el IDP es cercano a la unidad, de lo contrario, se le denomina un sistema polidisperso.

1.2.5 Proceso de formación de película

Una de las principales ventajas de la polimerización en emulsión es que al aplicar la dispersión sobre un sustrato, conforme se evapora el agua es posible obtener una película continua bajo ciertas condiciones descritas más adelante. El proceso de formación de la película a partir de una emulsión polimérica es diferente al proceso de secado de los recubrimientos base solvente, ya que en el primer caso la formación de la película se debe a la coalescencia de las partículas dispersas conforme se reduce el volumen de la fase continua; en el caso de los recubrimientos base solvente, la formación de la película se puede dar por reacciones de polimerización sobre el sustrato o por la simple evaporación del solvente.

El proceso de secado consta de varias etapas, que por simplicidad se dividen en tres³⁵. Al inicio, el agua se evapora a una rapidez constante que se representa por un comportamiento lineal de la pérdida acumulativa de agua con respecto al tiempo de secado; la presión de vapor del agua que se evapora es cercana a la del agua pura a la temperatura del recubrimiento. Esto hace que las partículas se acerquen, venciendo las fuerzas repulsivas debido al menor volumen de la fase continua que está presente. La primera etapa finaliza cuando el contacto entre las partículas es irreversible alcanzando una concentración de 60 al 74% en volumen.

Una vez que las partículas han hecho contacto, éstas se deforman para formar lo que se denomina "estructura de panal de abeja". La rapidez de evaporación

disminuye ya que las moléculas de agua tienen mayor dificultad para difundirse y llegar a la superficie de la película. En este paso la película está seca, sin embargo aún es posible distinguir las fronteras entre las partículas.

Finalmente, se presenta la interdifusión de las cadenas poliméricas, haciendo que las fronteras entre las partículas desaparezcan.

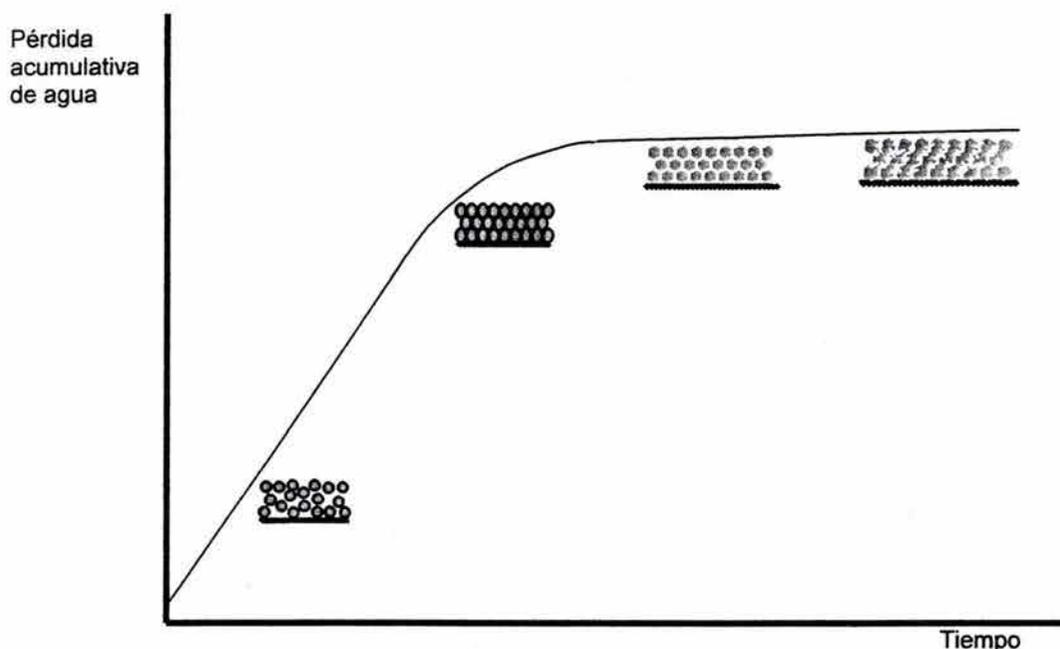


Fig. 1.14. Curva del comportamiento de secado de una emulsión polimérica.

Aunque el proceso de formación de película a partir de una dispersión polimérica ha sido ampliamente estudiado, aún no se cuenta con una descripción completa de las fuerzas que favorecen y que retrasan el fenómeno^{36,37}. Existen diferentes factores que afectan la rapidez de secado y la calidad de la película obtenida. Por ejemplo, para incrementar las propiedades mecánicas y de impermeabilidad es necesario que la dispersión sea altamente monodispersa. Cabe mencionar que si el sistema es polidisperso, la probabilidad de que se formen defectos en la película aumenta por la separación que existe entre las partículas de diferente tamaño³⁸ y por la carencia de orden en este tipo de sistemas³⁹, lo que disminuye el comportamiento protector de la misma.

El tipo y cantidad de surfactante utilizado durante la síntesis también tiene influencia sobre las propiedades de la película, ya que este puede permanecer en la matriz polimérica o bien migrar a la superficie, modificando el desempeño de la película y el mecanismo de secado⁴⁰.

Uno de los parámetros que tiene mayor efecto sobre las propiedades de la película es la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de secado. Para los látex existe una temperatura a la cual las fuerzas que favorecen la deformación de las partículas poliméricas exceden las resistencias a la deformación de las mismas, lo que se denomina temperatura mínima de formación de película. Por arriba de dicha temperatura el látex secará y lo que se obtiene es una película polimérica transparente y uniforme. La temperatura mínima de formación de película se puede relacionar con la Tg del polímero, aunque no de una manera sencilla y se ve afectada por parámetros como el tipo de polímero, la composición del copolímero, la presencia de plastificantes, agentes coalescentes y el tamaño y la distribución de tamaño de partícula⁴¹.

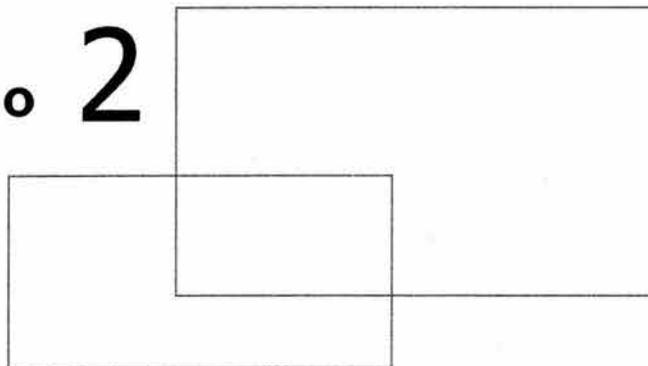
- ¹ Belas, R. Hoijer, H. "Introducción a la antropología". Ed. Aguilar. España, 1972.
- ² T. Williams. "Historia de la tecnología, desde la antigüedad hasta 1750". Ed. Siglo veintiuno editores. 13ª ed. México, 1991.
- ³ J. Genescá. "Más allá de la herrumbre, corrosión y medio ambiente". Ed. Fondo de Cultura Económica. México, 1994.
- ⁴ D. A. Jones. "Principles and prevention of corrosion". Ed. Macmillan Publishing Company. EU, 1992.
- ⁵ Y. Meas en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". J. Genescá (editor). Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.
- ⁶ D. A. Jones Ibidem.
- ⁷ Ibidem Y. Meas.
- ⁸ J. Genescá en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". J. Genescá (editor). Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.
- ⁹ F. J. Rodríguez en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". J. Genescá (editor). Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.
- ¹⁰ Ibidem J. Genescá en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión".
- ¹¹ J. M. Bastidas, S. Feliu, M. Morcillo. *Rev. Metal.* **1986**, 22, 2.
- ¹² Gamry Instruments. EIS Primer. www.gamry.com
- ¹³ J. Mendoza, R. Durán y J Genescá en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". J. Genescá (editor). Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.
- ¹⁴ L. S. Zamudio-Rivera, A. Estrada, A. Benavides, A. Estrada-Buendía, J. L. Benítez. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2002**, 46, 335-340.
- ¹⁵ V. S. Sastri. "Corrosion inhibitors, principles and applications". Ed. John Wiley & Sons. EU, 1998.
- ¹⁶ G. TrabANELLI en "Corrosion mechanisms". F. Mansfield (editor). Ed. Marcel Dekker, Inc. EU, 1987.
- ¹⁷ G. P. Bierwagen en "Organic coatings for corrosion control". G. P. Bierwagen (editor). Ed. American Chemical Society. EU, 1998.
- ¹⁸ N. R. Roonol. "Industrial painting, principles and practices". Ed. Hanser Gardner Publications. EU, 1997.
- ¹⁹ Z. W. Wieks Jr, F. N. Jones y S. P. Pappas. "Organic coatings, science and technology". Ed. John Wiley & Sons. 2a ed. EU, 1999.
- ²⁰ H. A. Mohamed, B. M. Badran, H. A. Aglan. *J. App. Polym. Sci.* **2001**, 80, 286-296.
- ²¹ N. I. Thomas. *Progress in Organic Coatings.* **1991**, 19, 101-121.
- ²² A S. Castela, A. M. Simoes. *Progress in Organic Coatings.* **2003**, 46, 55-61.
- ²³ C. G. Munger. "Corrosion prevention by protective coatings". Ed. National Association of Corrosion Engineers. 2a ed. EU, 1984.
- ²⁴ H. Leidheiser Jr. *Paint Research Institute.* **1981**, 53,29-36.
- ²⁵ B. O'Shaughnessy, J. Yu. *Macromolecules* **1994**, 27, 5067-5078.
- ²⁶ E. Hans, P. Wolff, A. N. René Bos. *Ind. Eng. Che. Res.* **1997**, 36, 1163-1170.
- ²⁷ J. R. Fried. "Polymer Science and Technology". Ed. Prentice Hall. EU, 1995.
- ²⁸ J. Bandrup, E. H. Immergut. "Polymer Handbook". Ed. Wiley-Interscience. EU, 1989.
- ²⁹ F. K. Hansen en "Polymer latexes. Preparation, characterization and applications". E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser (editores). Ed. American Chemical Society. EU, 1992.
- ³⁰ R. M. Fitch. "Polymer colloids: a comprehensive introduction". Ed. Academic Press. EU, 1997.
- ³¹ R. G. Gilbert. "Emulsion polymerization, a mechanistic approach". Ed. Academic Press. EU, 1995.
- ³² H. Warson en "Applications of synthetic resin latices". Vol. I. H. Warson, C. A. Finch (editores). Ed. John Wiley & Sons, Ltd. EU, 2001.
- ³³ V. Liotta, C. Georgakis, E. D. Soudol, M. S. El-Aasser. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 3252-3263.
- ³⁴ E. A. Collins en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell, M. S. El-Aasser (editores). Ed. John Wiley & Sons, Ltd. UK, 1997.
- ³⁵ E. Arda, V. Bulmus, E. Piskin y O Pekcan. *J. Coll. Int. Sci.* **1999**, 213, 160-168
- ³⁶ S. Rakers, L. F. Chi, H. Fuchs. *Langmuir* **1997**, 13, 7121-7124.
- ³⁷ R. Micheletto, H. Fukuda, M. Ohtsu. *Langmuir* **1995**, 11, 333-336.
- ³⁸ M. Antonietti, J. Hartmann, M. Neese, U. Seifert. *Langmuir* **2000**, 16, 7634-7639.

³⁹ M. A. Winnik en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell, M. S. El-Aasser (editores). Ed. John Wiley & Sons, Ltd. UK, 1997.

⁴⁰ J. L. Keddie. *Mater. Sci. Eng.* **1997**, 30, 101-107.

⁴¹ R. M. Pashley, M. E. Karaman, B. W. Ninham. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, 211,285-293.

Capítulo 2



**M a t e r i a l e s y
M é t o d o s**

2.1 Reactivos

En el presente trabajo se realizó la caracterización electroquímica de un surfactante aniónico como inhibidor de corrosión, formado por una cadena de poli(óxido de etileno) y un éster fosfatado. A su vez, este tensoactivo se utilizó durante la síntesis de una serie de recubrimientos vinil-acrílicos de diferente composición.

Algunas de las características de los tensoactivos que contienen fósforo en su estructura son la buena solubilidad que tienen en soluciones salinas, pueden ser insensibles al agua dura y pueden actuar como inhibidores de corrosión¹. Las estructuras generales de los mono y diésteres de poli(óxido de etileno) del ácido fosfórico se muestran a continuación.

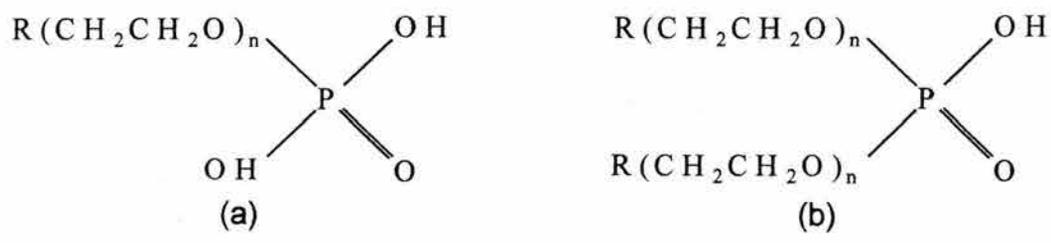


Fig. 2.1. Estructuras del mono (a) y diéster (b) de poli(óxido de etileno) del ácido fosfórico. R puede ser un grupo alquil o fenilalquil y puede estar entre 8 y 18.

El surfactante aniónico es un nonilfenol etoxilado de un éster fosfatado (9 mol de OE), denominado

- Cernai 45

La primera y segunda concentración micelar crítica de este surfactante se ubican aproximadamente en 0.1 g/L y 0.6 g/L, respectivamente².

En las reacciones de polimerización en emulsión, también se empleó el surfactante denominado

- Cernai 43

que es un nonilfenol etoxilado sulfatado de amonio (9 mol de OE). Para este surfactante, la primera concentración micelar crítica se ubica aproximadamente³ en 0.16 g/L.

Ambos surfactantes fueron donados por la empresa Rhodia y usados sin tratamiento posterior.

Los monómeros utilizados en la síntesis de los recubrimientos fueron:

- Acetato de vinilo (AV)
- Acrilato de 2-etilhexilo (A2EH)

Estos monómeros fueron donados por National Starch and Chemical S. A. y fueron almacenados en frascos ámbar a temperatura menor de 5° C.

Como iniciador de las reacciones de polimerización se empleó

- Persulfato de amonio (APS)

de la casa comercial J. T. Baker. Del mismo distribuidor se emplearon

- Cloruro de sodio
- Sulfato de sodio

para la determinación de las propiedades anticorrosivas del surfactante aniónico y del recubrimiento. En todos los experimentos se usó agua destilada.

2.2 Métodos de caracterización electroquímica

2.2.1 Pérdida de peso

Cuando un metal se corroe pierde masa porque pasa al electrolito en forma de iones. Por esta razón, uno de los métodos para determinar la rapidez de corrosión es conocer la cantidad de masa que pierde el metal en un medio específico. Para que los resultados obtenidos por esta técnica sean representativos, se deben simular las condiciones de operación del metal, tales como agresividad del medio, condiciones hidrodinámicas y de temperatura.

Este método permite evaluar la eficiencia de un inhibidor de corrosión, ya que se pueden comparar las rapidezces de corrosión obtenidas al someter a la muestra a un medio agresivo en diferentes concentraciones del inhibidor y en ausencia del mismo, con lo cual se puede determinar la concentración óptima de la sustancia inhibidora.

En el presente trabajo, muestras de acero AISI 1018 (UNS 10180) de 8 cm² de área se suspendieron en 700 mL de una disolución de NaCl al 3% en peso con diferentes concentraciones del surfactante aniónico, las cuales fueron 0.00, 0.30, 0.60 y 1.00 g/L.

Las placas se lavaron, lijaron con papel 600 y secaron con acetona. Cada una de ellas se pesó y se introdujo en el electrolito con la concentración de surfactante determinada. Se extrajeron muestras cada 7 días durante un total de 28 días.

Cada muestra extraída se colocó en una disolución de HCl 1:1 con 3.6 g/L de urotropina para eliminar los óxidos superficiales, se enjuagó con agua de la llave, después con agua destilada y finalmente se secó con acetona y se pesó. Este procedimiento (ciclos de lavado) se repitió hasta que la variación del peso de la muestra entre dos lavados sucesivos fue menor de ± 0.0004 g.

Cabe mencionar que esta técnica proporciona rapidez promedio de corrosión y no aporta información mecanística de los procesos que se realizan en el sistema electroquímico, aunque es posible observar la forma de corrosión que tiene lugar, por ejemplo corrosión uniforme, galvánica o por picadura. Por otro lado, si las rapidezces de corrosión son muy pequeñas la resolución de la técnica se verá limitada por la precisión el instrumento de medición, por lo que su aplicación algunas veces es limitada.

2.2.2 Electrodo secundarios

Cabe mencionar que en algunos casos, el uso de un Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) es difícil por las características de la configuración, seguridad, costo, etc., por lo que existe otros electrodos de referencia que se denominan electrodos de referencia secundarios. Aunque estos electrodos no tienen un valor de potencial cero, las mediciones pueden referirse a cualquiera de los electrodos listados en la tabla 2.1 o bien, recalculer los potenciales con respecto al ENH.

Tabla 2.1. Valores de potencial de electrodos secundarios comunes.

Nombre	Semi reacción	Potencial vs ENH (V)
Mercurio – sulfato mercurioso	$\text{HgSO}_4 + e^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+ 0.615
Cobre – sulfato de cobre saturado	$\text{CuSO}_4 + 2e^- = \text{Cu} + \text{SO}_4^{2-}$	+ 0.318
Calomel saturado	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.241
Plata – cloruro de plata (saturado)	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.222
ENH	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000

El Electrodo de Calomel Saturado consiste en cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2 , mezclado en una pasta de mercurio que está en contacto con una solución saturada de KCl. El contacto eléctrico esta formado por un alambre de platino

inmerso en el mercurio. En el presente trabajo se empleo el Electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia.

2.2.3 Resistencia a la polarización (R_p)

Por medio de esta técnica es posible determinar rapidezces instantáneas de corrosión, con lo cual se pueden caracterizar aleaciones, medios agresivos, eficiencia de inhibidores, etc.

Debido a que la perturbación que se aplica al sistema es pequeña, menor de 20 a 30 mV, se considera una técnica no destructiva, por lo que se pueden obtener las propiedades de un sistema electroquímico con respecto al tiempo. La aplicación de un potencial pequeño se debe a que cerca del potencial de corrosión la curva potencial – corriente se puede considerar lineal, lo que permite definir a la R_p como se muestra en las ecuaciones (1.32) y (1.33).

Finalmente, se puede determinar la densidad de corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern-Geary, definida en las ecuaciones (1.34) y (1.35)

En el presente trabajo se determinaron los valores de R_p mediante de un potencióstato Vimar. Las probetas fueron placas de acero AISI 1018 (UNS 10180), sobre las cuales se colocaron tubos de PVC de 1 3/4" de diámetro selladas con silicón para mantener la muestra en inmersión continua y controlar el área del electrodo de trabajo. Un Electrodo de Calomel Saturado (ECS) fue el electrodo de referencia y se usó grafito como electrodo auxiliar. Como electrolitos se usaron disoluciones de NaCl al 3% en peso y Na_2SO_4 al 0.5% en peso. La concentración de inhibidor fue de 0.00, 0.30, 0.60 y 1.00 g/L en ambos electrolitos.

La técnica consiste en determinar el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta que se mantenga estable (estado estacionario), ya que ésta es una de las limitaciones de la técnica de R_p . A partir de E_{corr} , se polariza en sentido catódico 20 mV y se

determina la corriente que fluye en el sistema hasta que permanezca estable, es decir, de manera potencioestática. El potencial se desplaza cada 5 mV hasta polarizar 20 mV en sentido anódico y se registra la corriente.

Tomando en cuenta el área delimitada por el contenedor del electrolito, que en este caso es de 11.40 cm^2 , se puede calcular la densidad de corriente en el electrodo de trabajo y, haciendo uso de la ecuación (1.32), la R_p se calcula como la pendiente de la curva de potencial en función de la densidad de corriente cuando la corriente es nula.

2.2.4 Curvas de polarización (Extrapolación de Tafel)

Se ha mencionado que la corriente neta que fluye en un sistema electroquímico bajo control activacional puede ser descrita por medio de la ecuación de Wagner y Traud, ecuación (1.30). Cuando las reacciones de reducción y oxidación están en equilibrio, el flujo de electrones de cada reacción está balanceado y no es posible medir la corriente eléctrica, es decir, los términos exponenciales en la ecuación (1.30) se anulan.

Experimentalmente, las curvas de polarización se obtienen al medir el potencial de equilibrio, y a partir de este valor se polariza en sentido catódico y luego anódico a cierta rapidez de barrido, registrando la densidad de corriente que se obtiene a cada valor de polarización. Sin embargo, cuando la polarización es pequeña se pierde la linealidad de cada región debido a que una reacción afecta a la otra y viceversa, por lo que no es posible determinar la i_{corr} directamente.

En lo que respecta a una celda de corrosión, para calcular la i_{corr} mediante las curvas de polarización, es necesario extrapolar las líneas descritas por las ecuaciones de Tafel, ecuaciones (1.28) y (1.29) a $\eta=0$ o $E=E_{\text{corr}}$, como se muestra en la figura 2.2.

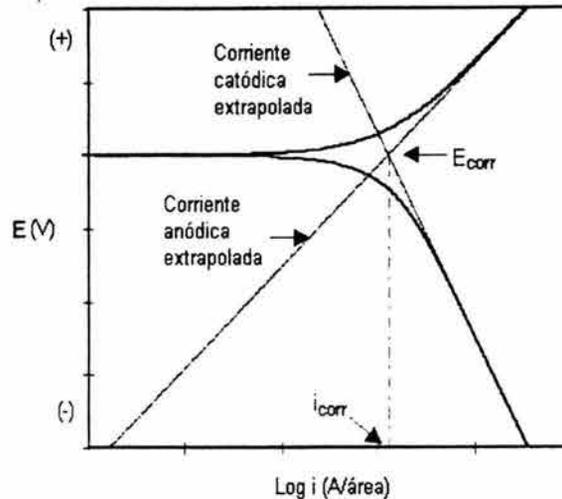


Fig. 2.2. Determinación de la i_{corr} mediante el método de extrapolación de Tafel.

En el presente trabajo, las curvas de polarización se obtuvieron empleando un equipo Gill ACM Instruments, con una rapidez de barrido de 1 mV/s. Para cada curva se empleó una placa de acero AISI 1018 (UNS 10180), lavada con detergente, lijada con papel 600 y desengrasada con acetona con un área expuesta de 1 cm². Se empleó un Electrodo de Calomel Saturado como electrodo de referencia y grafito como electrodo auxiliar. Los electrolitos (cambiados en cada experimento) y las concentraciones de inhibidor fueron las mismas que las usadas en la técnica de Resistencia a la Polarización.

Como toda técnica, existen desventajas para la aplicación de ésta. Por ejemplo, debido a que la muestra es sometida a altas polarizaciones anódicas la técnica es destructiva; se puede presentar activación por concentración en las reacciones catódicas; la generación de óxidos y en general la modificación de la superficie del metal pueden alterar el comportamiento de las curvas de polarización; la presencia de reacciones paralelas contribuyen a la complicación experimental para la extracción de resultados confiables. Finalmente, muchos sistemas de corrosión no presentan regiones lineales que aseguren una buena determinación de la i_{corr} , por lo que se prefiere ajustar los datos a la ecuación de Wagner y Traud para obtener los resultados necesarios⁴.

2.2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Esta técnica se emplea para la caracterización de sistemas electroquímicos como sistemas de corrosión, evaluación de recubrimientos anticorrosivos, estudio de pilas y electrodeposición, entre otros⁵.

Se basa en la aplicación de una pequeña perturbación (20 mV) de corriente alterna con un barrido de frecuencias para determinar las propiedades de resistencia, capacitancia e inductancia asociadas al sistema electroquímico.

En lo que respecta a la caracterización de inhibidores, por medio de ésta técnica se puede saber cómo actúa esta sustancia, si aumenta la resistencia a la transferencia de carga, si se adsorbe en la superficie del sustrato o bien, si modifica la estructura de la doble capa eléctrica. Por otro lado, esta técnica ha sido empleada con éxito para conocer las propiedades de protección de un recubrimiento, tarea que no es sencilla por todos los parámetros que influyen en la pérdida de dichas propiedades. Algunas de las ventajas de esta técnica son la rapidez con que puede ser aplicada, la economía, la aplicación en campo, etc. Además, si las muestras son sometidas a ciertas condiciones controladas se puede hacer el seguimiento de las propiedades del sistema metal/recubrimiento y determinar cómo afectan dichas condiciones en el desempeño de la película orgánica⁶. Por ejemplo, debido a que la capacitancia es directamente proporcional a la constante dieléctrica del aislante, es posible determinar la cantidad de agua contenida en un recubrimiento si se conoce el comportamiento de la capacitancia conforme transcurre el tiempo de inmersión⁷.

Las muestras usadas en el presente trabajo para caracterizar el inhibidor mediante EIE, fueron construidas de manera análoga a las empleadas en la técnica de R_p , con los mismos electrolitos y las mismas concentraciones de surfactante. Para obtener los espectros de impedancia se empleó un equipo Gill ACM Instruments con el arreglo de tres electrodos antes mencionado, usando una amplitud de 20

mV en un rango de frecuencias de 10 000 a 0.01 Hz . El circuito eléctrico equivalente usado en ésta parte se muestra en la figura 2.3, que representa un sistema electroquímico compuesto por la resistencia que ofrece el electrolito al paso de corriente, la presencia de la doble capa eléctrica simulada como un capacitor y la resistencia del sustrato a reaccionar o resistencia a la transferencia de carga. El ajuste de los espectros de impedancia se hizo por medio del paquete Z View 2.4 a.

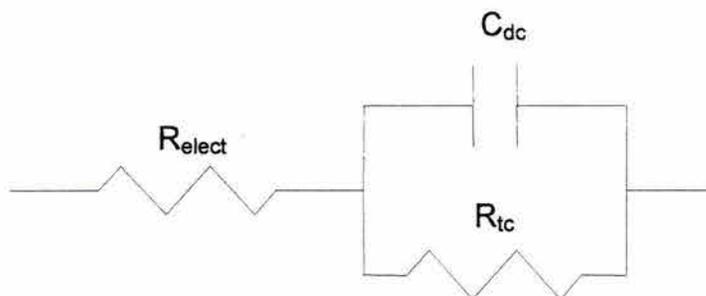


Fig. 2.3. Circuito eléctrico equivalente (Circuito de Randles) usado para determinar las propiedades del inhibidor. R_{elect} es la resistencia del electrolito, C_{dc} es la capacitancia de la doble capa eléctrica y R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga.

Para determinar las propiedades electroquímicas del recubrimiento, placas de acero AISI 1018 (UNS 10180) fueron cubiertas con las emulsiones previamente post-estabilizadas agregando surfactante aniónico en una concentración de $1 \text{ g}_{\text{surfactante}}/\text{L}_{\text{emulsión}}$; esto se hace con el objetivo de mejorar la estabilidad coloidal de la dispersión⁸. Las emulsiones fueron neutralizadas previamente a su aplicación. El espesor de la película estuvo entre 90 y 150 μm . El electrodo de referencia fue un Electrodo de Calomel Saturado y grafito como electrodo auxiliar. Un esquema de este dispositivo se muestra en seguida. Las placas se colocaron horizontalmente, sin corrientes de aire y se dejaron secar por 48 horas a temperatura y humedad ambiente, entre el 20 y 21 de abril de 2003. Para estos días, la temperatura se ubicó entre 20 y 30° C y la humedad relativa entre 60 y 80%⁹.

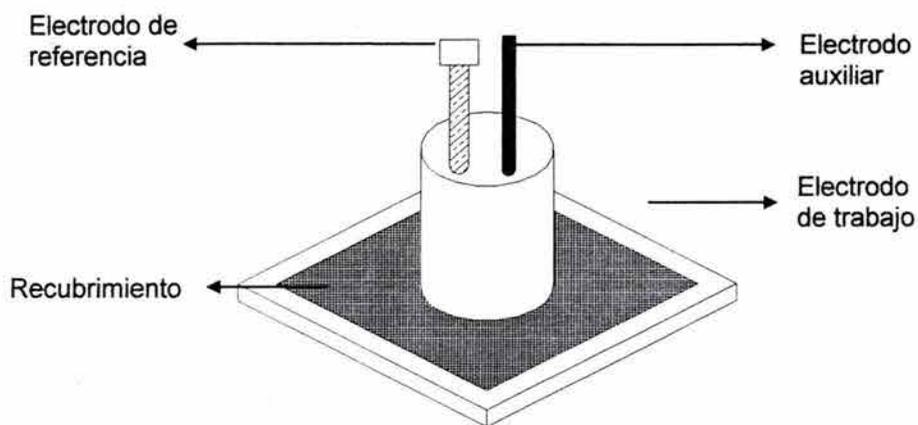


Fig. 2.4. Probeta usada para la determinación de las propiedades electroquímicas del recubrimiento mantenido en inmersión continua.

El equipo empleado para obtener los espectros de impedancia fue un Gill ACM Instruments en un rango de 10 000 a 0.01 Hz, con una perturbación de 20 mV. En el caso del recubrimiento, el electrolito fue una disolución de NaCl al 3% en peso.

La simulación del sistema metal/recubrimiento se hizo mediante un circuito eléctrico equivalente como el que se muestra en la figura¹⁰ 2.5. En este caso se inserta la resistencia del recubrimiento y su capacitancia, R_{rec} y C_{rec} , respectivamente, al circuito de Randles, que simula un proceso electroquímico de un metal desnudo.

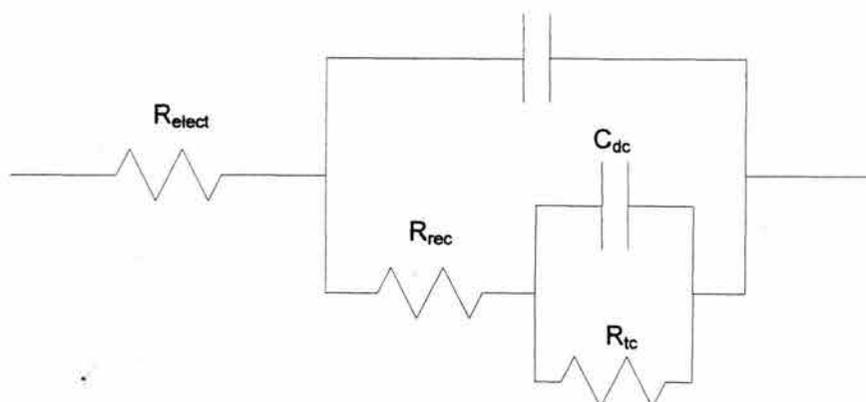


Fig. 2.5. Circuito eléctrico equivalente de un sistema metal/recubrimiento.

2.3 Síntesis de polímeros en emulsión

2.3.1 Reactor por lotes

Esta configuración de reactor no permite la entrada de corrientes de alimentación ni la salida de productos, por lo que la conversión de los productos depende del tiempo. Esto hace que la ecuación del balance de materia de esta configuración de reactor sea la misma que la ecuación cinética, si el volumen del sistema reaccionante es constante, por lo que determinar la cinética de una reacción es el principal uso de esta configuración. Una limitación de un reactor por lotes es que la reproducibilidad de las propiedades de un polímero en emulsión no siempre es posible, sobre todo a altas concentraciones de surfactante y de iniciador¹¹.

Por otro lado, las reacciones de polimerización por radicales libres tienen un calor de reacción entre -60 y -100 kJ/mol, por lo que son altamente exotérmicas; aunado a lo anterior, una polimerización en emulsión en un reactor por lotes tiende a tener altas rapidez de reacción, debido a que la concentración de monómero dentro de las partículas de polímero se encuentra en equilibrio cuando hay gotas de monómero en el sistema¹². Debido a estos dos fenómenos, el control térmico de un reactor por lotes algunas veces se vuelve muy difícil, por ello la cantidad de polímero sintetizada en este tipo de reactores es baja (aproximadamente 20% de sólidos).

En la síntesis de un copolímero las razones de reactividad pueden ser muy diferentes entre sí, lo que ocasiona una deriva en la composición del copolímero conforme transcurre la reacción, ya que el monómero con mayor reactividad se consumirá preferentemente. En un reactor por lotes no se puede controlar esta deriva de composición. Por lo anterior, un copolímero sintetizado en un reactor por lotes puede tener una distribución de composición amplia; dicha distribución depende de las razones de reactividad, de la composición de la mezcla inicial de monómeros, la temperatura, entre otros factores.

En un reactor por lotes para la síntesis de polímeros en emulsión se cargan todos los reactivos, excepto el iniciador. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico bajo una atmósfera inerte (se emplea N_2 , Infra) se añade el iniciador. Conforme transcurre la reacción, se van tomando muestras para determinar la conversión por gravimetría.

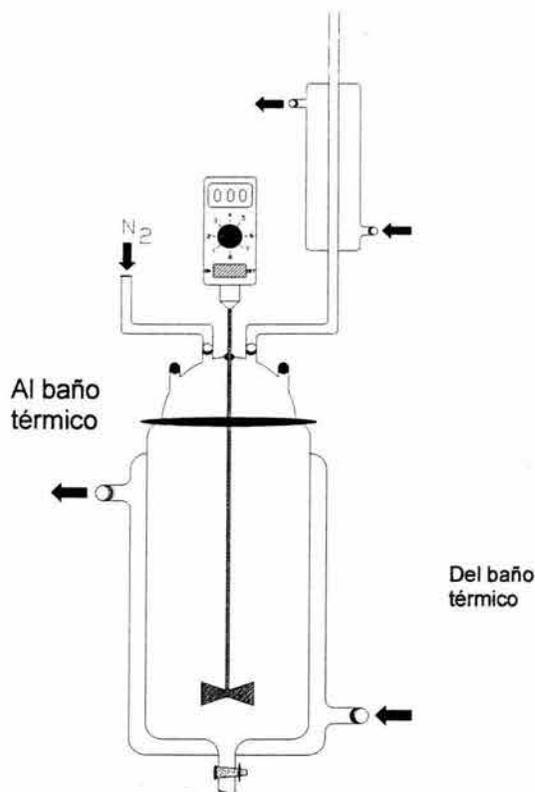


Fig. 2.6. Reactor por lotes.

En el presente trabajo se usó un reactor de vidrio de 1 L de capacidad, con una chaqueta de calentamiento por donde se hace circular agua a temperatura constante con ayuda de un baño térmico Cole Palmer[®]. La agitación se hace mediante un agitador de acero inoxidable, movido por un motor Caframo RZR-200[®] de aceleración variable; la agitación se mantuvo en 250 rpm. La formulación empleada para esta síntesis se muestra en la tabla 2.2.

Tabla. 2.2. Formulación para la síntesis de polímeros en emulsión 50/50 AV/A2EH con 20% de tasa de sólidos a 70° C.

Reactivo	Cantidad (g)
Acetato de vinilo (AV)	60
Acrilato de 2-etilhexilo (A2HE)	60
Solución de Cernai 45 al 0.24%	150
Solución de persulfato de amonio al 1.2%	50
Agua	280

2.3.2 Reactor semicontinuo

Algunas limitaciones de un reactor por lotes pueden ser eliminadas mediante el uso de un reactor semicontinuo, ya que esta configuración permite la presencia de corrientes de alimentación o la sustracción de productos conforme se realiza la reacción, lo que brinda una amplia gama de condiciones de operación. Por medio de esta configuración de reactor es posible desplazar reacciones que tienden al equilibrio y obtener una mayor conversión de los reactivos, además es posible lograr un mejor control térmico del sistema¹³. Por otro lado, si los tiempos de alimentación son largos, se eleva el costo de operación a grandes niveles de producción.

En lo que respecta a los reactores de polimerización semicontinuos, el control de la corriente de alimentación da lugar a la síntesis de copolímeros de configuración homogénea y reproducible. Para la polimerización en emulsión en particular, con el uso de esta configuración de reactor es posible la síntesis de dispersiones altamente monodispersas y con tamaño de partícula definido¹⁴. El dispositivo experimental del reactor semicontinuo empleado consiste en los mismos componentes de un reactor por lotes, al cual se le añaden una bomba de ¼ HP para la alimentación de la pre-emulsión y un tanque de adición donde se forma la pre-emulsión por medio de agitación (figura 2.7).

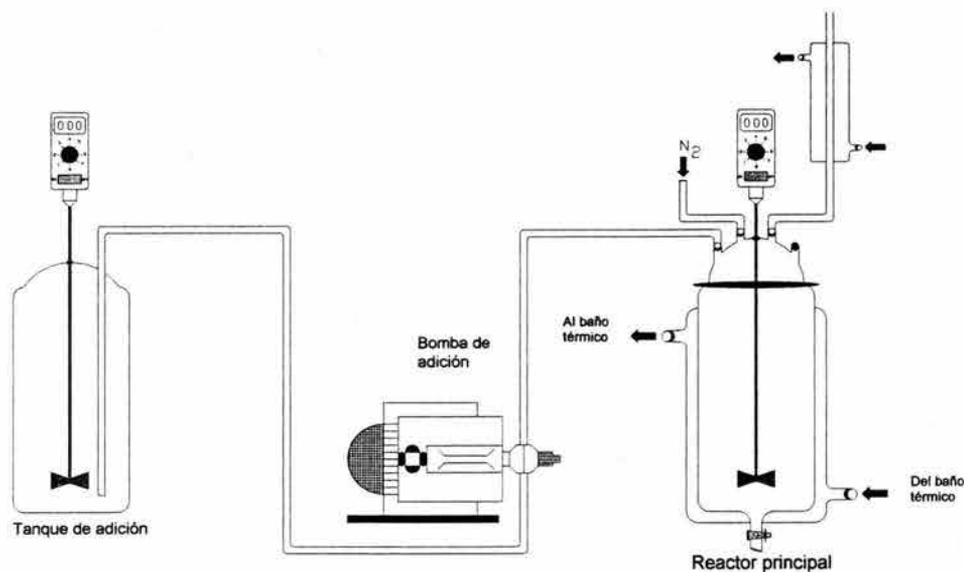


Fig. 2.7. Esquema de un reactor semicontinuo.

En este tipo de reactor se sintetizaron tres recubrimientos con la composición de monómeros AV/A2EH de 75/25, 50/50 y 25/75 en peso. Para obtener emulsiones de alta monodispersidad se forma una semilla en el reactor principal al cargar los reactivos mostrados en la tabla 2.3. Una vez que se ha obtenido la semilla, las partículas se hacen crecer al añadir los reactivos contenidos en los tanques de adición en forma de pre-emulsión.

Tabla 2.3. Formulación usada en la síntesis de recubrimientos en reactor semicontinuo.

Reactivos / Cantidad (g)	Reactor principal	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Mezcla de monómeros	3	163.5	163.5
Solución de persulfato de amonio al 2%	7	21	22
Solución de Cernai 43 al 0.2%	3.5	71.5	0
Solución de Cernai 45 al 0.2%	0	0	75
Agua	70	0	0

2.4 Caracterización del sistema polimérico

2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La interacción de cualquier tipo de radiación electromagnética con un material da lugar a una amplia gama de fenómenos que pueden contener mucha información sobre la estructura, la composición, el tamaño, etc de un material. La radiación electromagnética puede ser reflejada, absorbida, emitida, transmitida o dispersada, lo cual ha sido aprovechado para establecer diferentes técnicas espectroscópicas, cada una con diferentes aplicaciones e información en particular. En general, las moléculas o átomos emiten o absorben radiación electromagnética de cierta energía, es decir, las longitudes de onda absorbidas o emitidas dependen de los átomos y/o enlaces presentes en el material a caracterizar.

Se considera que la radiación infrarroja tiene un rango que va de 0.075 a 1000 μm , por lo que tiene menor energía que la radiación detectada por el ojo humano y no es capaz de producir excitaciones o transiciones electrónicas en las moléculas; sin embargo, su energía es suficiente para hacer vibrar los átomos de las mismas.

A menudo se hace la comparación de los átomos enlazados en una molécula con un sistema de una masa sujeta a un resorte, es decir, un oscilador mecánico. Cuando se le aplica energía al sistema, las masas vibran con una frecuencia que depende de las masas y del resorte, lo que se denomina frecuencias características. En la espectroscopia de IR, la energía que se suministra a la molécula por medio de una radiación electromagnética, hace que los átomos y grupos funcionales vibren en función de la masa de los mismos y de la fuerza del enlace. Un grupo funcional o átomo sólo vibra cuando se le aplica cierta energía, por lo que un espectro de IR muestra a qué energías se presentan las vibraciones y por consiguiente, se puede deducir la presencia de grupos funcionales

conociendo las frecuencias de vibración de éstos, ya que los valores están ampliamente reportados¹⁵.

Las bases de la espectroscopia IR para moléculas pequeñas son las mismas que para polímeros, y se puede deducir los grupos funcionales del polímero y la forma en que están unidos.

Para la obtención de un espectro IR se coloca una gota de la emulsión sobre una celda de bromuro de potasio y se deja evaporar completamente el agua para obtener una película polimérica sobre la celda o bien, se puede mezclar el polímero completamente seco (del orden de 5 a 10 mg) con KBr en polvo y formar una pastilla sometiendo la mezcla a una fuerte presión, la cual al no contener muestra sirve como blanco.

En el presente trabajo se empleo el segundo método; la muestra de polímero se obtuvo de una película formada sobre vidrio mantenida a 30° C por 48 h. Las mediciones de hicieron en un espectrofotómetro Nicolet modelo 510 FT-IR.

2.4.2 Dispersión Cuasi-elástica de luz

Debido a que uno de los parámetros más importantes en sistemas dispersos es el tamaño y la distribución de tamaños de la fase dispersa, es necesario contar con técnicas accesibles, rápidas y económicas para medir estos parámetros. En los polímeros en emulsión, algunas propiedades que se ven afectadas por éstos valores son la viscosidad, la estabilidad, así como las propiedades mecánicas y de impermeabilidad de las películas obtenidas a partir de las dispersiones¹⁶.

La dispersión de luz se presenta cuando un haz de radiación electromagnética incide en las partículas que se encuentran suspendidas en un medio. Dichas partículas absorben la energía de la onda y empiezan a oscilar, por lo que se

convierten en generadores de radiación (un dipolo eléctrico) que emiten la energía en todas direcciones.

En la Dispersión Estática de Luz se mide la intensidad dispersada promedio en el tiempo con respecto al ángulo de dispersión. En cambio, la Dispersión Dinámica de Luz mide la variación de la intensidad en el tiempo, por lo que contiene información sobre el desplazamiento de las partículas debido al movimiento browniano. Lo anterior permite el cálculo del coeficiente de difusión y por medio de la ecuación de Stokes-Einstein, determinar el diámetro hidrodinámico de las partículas dispersas.

A la técnica de Dispersión Dinámica de Luz también se le conoce como Dispersión Cuasi-elástica de Luz (DCEL), ya que los fotones sufren una dispersión cuasi-elástica cuando son dispersados por partículas en movimiento. Además, ya que la mayoría de los cálculos se obtienen mediante un correlacionador digital, también se le denomina Espectroscopia de Correlación de Fotones¹⁷.

En un experimento de DCEL un haz de luz láser, se hace incidir en una muestra compuesta por una suspensión diluida de las partículas y se mide la variación de la intensidad dispersada en el tiempo por medio de un detector. El coeficiente de difusión es determinado mediante el análisis de la fluctuación de la intensidad de la energía dispersada en un periodo corto de tiempo mediante una función de autocorrelación. Dicha función de autocorrelación se define como el producto de la intensidad I obtenida en un tiempo t por el valor de la intensidad promediado como función de un tiempo de retraso τ , es decir

$$C(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt \quad (2.1)$$

donde T es el tiempo total de la medición. Se puede demostrar que cuando τ es muy pequeño, el producto de las intensidades será tan alto que se puede obtener

$\langle I^2 \rangle$. El otro extremo de la función de autocorrelación se obtiene cuando el tiempo de retraso es muy grande, por lo que se obtiene el cuadrado de la intensidad promedio, $\langle I \rangle^2$. Entre estos dos límites la función de autocorrelación decae exponencialmente; el tiempo de decaimiento es característico del tamaño de las partículas, que depende del coeficiente de difusión¹⁸.

Si las partículas se encuentran en baja concentración y son monodispersas, la función de autocorrelación se puede escribir como

$$C(\tau) = A \exp(-2Dk^2\tau) + B \quad (2.2)$$

donde D es el coeficiente de difusión, A y B son constantes del equipo, y k es el vector de dispersión que depende de la óptica del instrumento, definido como

$$k = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \text{sen} \frac{\theta_{dis}}{2} \quad (2.3)$$

donde n es el índice de refracción del medio, λ_0 es la longitud de onda del haz y θ_{dis} es el ángulo de dispersión.

El coeficiente de difusión se obtiene mediante el ajuste de los datos experimentales a la función de autocorrelación, es decir, empleando las ecuaciones (2.8) y (2.9) para posteriormente calcular el diámetro de las partículas mediante

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_p} \quad (2.4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta a la que se realiza el experimento, η es la viscosidad del medio y D_p el diámetro de partícula.

En el caso de sistemas polidispersos, el decaimiento global es determinado colectivamente por la rapidez de decaimiento correspondiente a cada tamaño de partícula, por lo que función de autocorrelación se vuelve una suma de exponenciales¹⁹. El análisis de $C(\tau)$ en este caso se hace mediante un ajuste no lineal, que da como resultado un coeficiente de difusión para cada intervalo de tamaños de partícula y por consiguiente, su diámetro. Estos resultados proveen la distribución de tamaños de partícula, de la cual se pueden extraer los diámetros promedio mencionados anteriormente.

En el presente trabajo se usó un dispersor de luz Coulter 230 con el paquete LS32 versión 3.01. La medición se realiza al colocar una gota de la emulsión polimérica y el equipo la diluye automáticamente. El paquete informático realiza los cálculos y proporciona la frecuencia del número de partícula como función de su tamaño. Con estos datos se realizan los cálculos de los diferentes diámetros promedio de la distribución.

2.4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis térmico abarca todos los métodos donde una o más propiedades cambian con respecto a la temperatura. Al igual que la espectrofotometría, dependiendo de la propiedad que se mide se puede obtener cierta información sobre el material que se está caracterizando. Este tipo de análisis es importante porque las condiciones de fabricación de un producto polimérico, así como su historia y tratamientos térmicos son decisivos en las propiedades finales del material.

La temperatura de Transición Vítrea (T_g) es una de las transiciones más importantes que se observa en los polímeros amorfos y semicristalinos. La T_g afecta factores como²⁰:

- El coeficiente de expansión térmica de un polímero, que incrementa su valor cuando se alcanza la Tg, por lo que la rapidez de disminución de la densidad conforme aumenta la temperatura es mayor.
- La capacidad calorífica de un polímero amorfo, que cambia cuando el polímero experimenta la transición vítrea, siendo mayor arriba de la Tg.
- Las propiedades mecánicas se deterioran; por ejemplo, se pierde la rigidez estructural.
- La viscosidad del polímero por arriba de la Tg es menor, por varios órdenes de magnitud que cuando el material está por debajo de la Tg.

Aunque no existe una definición acertada de la Tg, se puede decir que la región de transición vítrea es aquella donde se presenta el principio del movimiento de largo alcance de segmentos moleculares, por lo que el polímero pasa del estado vítreo al viscoelástico.

Dentro de los factores que afectan la Tg de un polímero, por mencionar algunos, se encuentran:

- La rapidez con que se realiza la medición.
- La presencia de grupos que aumentan la densidad de energía cohesiva.
- La conformación de las cadenas poliméricas. La tacticidad de los polímeros vinílicos afecta fuertemente el valor de la Tg.
- El grado de entrecruzamiento. Cabe mencionar que el grado de entrecruzamiento de un polímero puede ser determinado por la variación de la Tg.
- El peso molecular.
- La presencia de aditivos, monómero residual, impurezas y plastificantes; estos últimos se adicionan con el objetivo de disminuir la temperatura de transición de algunos polímeros.
- La historia térmica

La estructura y composición de las cadenas poliméricas tienen un papel fundamental en la T_g . La presencia de grupos laterales altamente voluminosos en las cadenas da como resultado una disminución de la T_g , ya que estos grupos aumentan el volumen libre entre las cadenas, dando lugar al movimiento a menor temperatura. De igual manera, es posible modificar el valor de esta temperatura de transición si la cadena se compone de dos o más monómeros. Existe una relación con la cual se puede determinar la T_g de un copolímero a partir de los valores del polímero puro, que se conoce como Ecuación de Fox, que es

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{w_i}{T_{g_i}} \quad (2.5)$$

donde w_i es la fracción masa de cada monómero i .

Una de las técnicas muy empleada en la determinación de la T_g es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El instrumento consta de dos celdas, una de referencia y otra donde se coloca la muestra, como se muestra en figura 2.8.

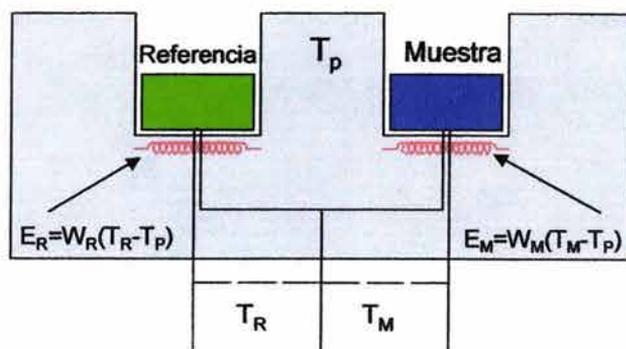


Fig. 2.8. Esquema de un DSC.

Ambas celdas cuentan con sensor de temperatura y dos resistencias eléctricas independientes entre sí. El objetivo de las resistencias es introducir energía para que las celdas estén a la temperatura programada T_p . Esta temperatura programada se especifica mediante una rapidez de barrido. La energía

suministrada a la celda de la referencia E_R y de la muestra E_M es función de la diferencia de temperatura entre la celda y la temperatura programada.

En el termograma se representa la diferencia de energía necesaria para mantener ambas celdas a T_P , es decir, $\Delta E = E_M - E_R$, en función de cualquiera de las temperaturas o del tiempo.

Como se mencionó, la capacidad que tiene el polímero para absorber calor antes y después de la T_g es diferente, es decir, existe un cambio en la capacidad calorífica del polímero cuando éste se encuentra en estado vítreo y pasa al estado viscoelástico, lo que permite determinar la T_g . En la figura 2.9 se muestra un termograma ideal, donde además se presenta la forma característica de otras transiciones.

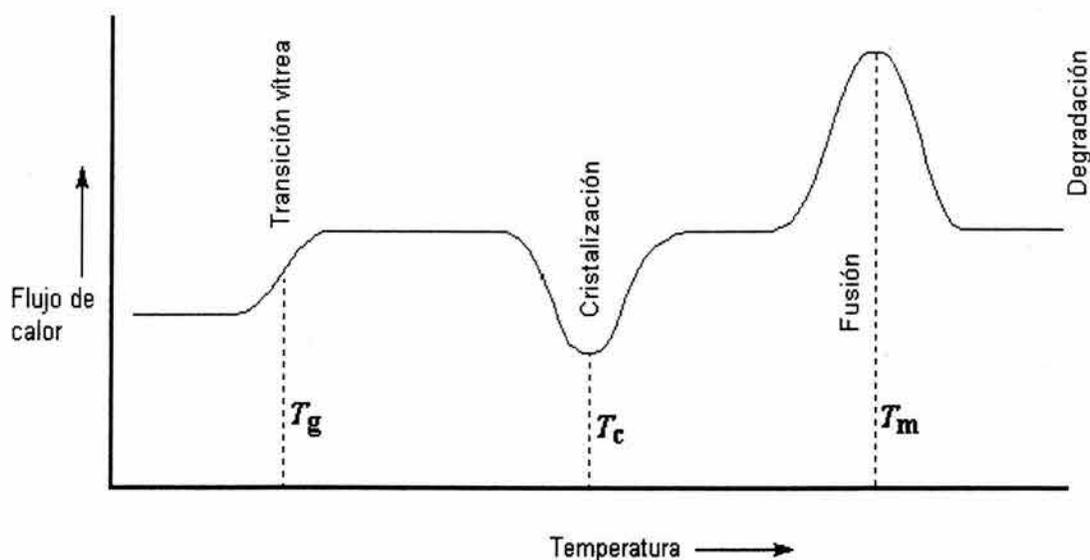


Fig. 2.9. Esquema ideal de un termograma donde se representan los diferentes cambios que pueden darse conforme cambia la temperatura.

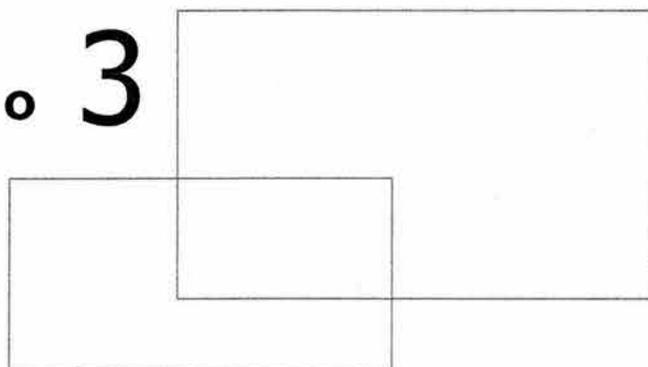
En lo que respecta a los recubrimientos obtenidos por medio de dispersiones, la T_g juega un papel muy importante en el proceso de filmificación. Es necesario que las cadenas poliméricas tengan suficiente energía para poder alcanzar la interdifusión y formar una película uniforme, lo cual se logra si la T_g del polímero

está por debajo de la temperatura de operación. También puede ser conveniente tener una Tg suficientemente alta para que el recubrimiento tenga buenas propiedades de impermeabilidad, sin disminuir las propiedades viscoelásticas. Para obtener el máximo desempeño del recubrimiento se debe llegar a un compromiso entre ambas propiedades.

En presente trabajo se empleó un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-7 de Perkin-Elmer, con Intra Cooler-2 integrado. La muestra de polímero completamente seco (aproximadamente 5.0 mg), obtenida de una película formada sobre vidrio mantenida a 30° C por 48 horas, se colocó en un charola de aluminio. La celda de referencia fue una celda vacía. Se utilizó una rapidez de barrido de 20 °C/min.

-
- ¹ W. Wascow en "Anionic surfactants: Organic Chemistry. Surfactant Science Series". H. W. Stache (editor). Ed. Marcel Dekker, Inc. EU, 1996.
- ² J. M. del Río, Y. Reyes, M. Corea, F. J. Rodríguez. "Physicochemical characterization and determination of the electrochemical properties of phosphorus-based anionic surfactant". Memorias de II International Applied Statistica Physics: Molecular Engineering Conference. Puerto Vallarta, México, 25 – 29 de agosto, 2003.
- ³ R. Reynoso. Tesis. UAEMéx. 2004.
- ⁴ J. Genescá en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". J. Genescá (editor) Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.
- ⁵ EG&G Princeton Applied Research. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Application Note AC-1.
- ⁶ C. G. Oliveira, M. G. S. Ferreira. *Corrosion Science*. **2003**, 45, 123-138.
- ⁷ A. S. Castela, A. M. Simoes. *Progress in organic coatings*. **2003**, 46, 55-61.
- ⁸ A. Klein. E. S. Daniels en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell y M. S. El-Aasser. Ed. John Wiley and Sons. UK, 1997.
- ⁹ Sistema Canadiense de Información Contra Incendios. <http://fsm.nofc.cfs.nrcan.gc.ca/mexico/index.html>
- ¹⁰ Walter. *Corrosion Science*. **1986**, 26, 681-703.
- ¹¹ M. S. El-Aasser, T. Makgawinata, S. Misra et al en "Emulsion polymerization of vinyl acetate". M. S. El-aasser y J. W. Vanderhoff (editores). Ed. Applied Science Publishers. UK, 1981.
- ¹² P. A. Lovell en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell y M. S. El-Aasser. Ed. John Wiley and Sons. UK, 1997.
- ¹³ H. S. Fogler. "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". Ed. Prentice Hall. 3a ed. México, 2001.
- ¹⁴ S. Sajjadi. *J. App. Polym. Sci*. **2001**, 82, 2472–2477.
- ¹⁵ K. A. Rubinson, J. F. Rubinson. "Análisis Instrumental". Ed. Prentice may. España, 2001.
- ¹⁶ N. Lazaridis, A. H. Alexopoulos, C. Kiparissides. *Macromol. Chem. Phys*. **2001**, 202, 2614-2622.
- ¹⁷ B. B. Weiner, en "Particle Size Analysis". N. G. Stanley-Wood (editor). Ed. Royal Society of Chemistry. UK, 1992.
- ¹⁸ E. A. Collins en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell y M. S. El-Aasser. Ed. John Wiley and Sons. UK, 1997.
- ¹⁹ P. C. Heimenz. "Principles of colloid and surface chemistry". Ed. M. Dekker. EU, 1997.
- ²⁰ J. Bicerano. "Prediction of polymer properties. Ed. Macerl Dekker, Inc. EU, 1993

Capítulo 3



Resultados y
Discusión

3.1. Métodos de caracterización electroquímica

3.1.1. Pérdida de peso

Mediante la determinación de la pérdida de peso se intentó conocer la efectividad del inhibidor, así como establecer la concentración óptima del mismo, es decir, fijar la cantidad de inhibidor que debe estar presente para obtener la menor rapidez de corrosión posible. En la figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos mediante esta técnica usando como electrolito NaCl 3% en peso.

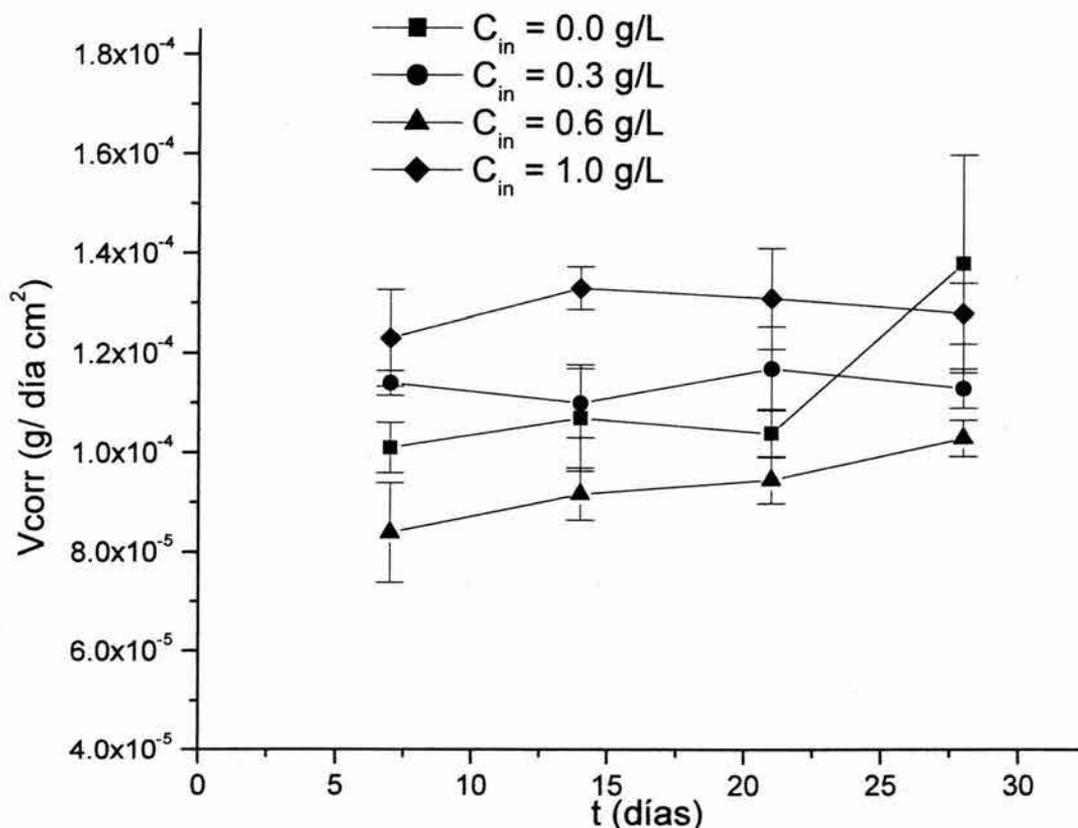


Fig. 3.1. Resultados de la pérdida de peso usando diferentes concentraciones de inhibidor.

Como se mencionó, este método proporciona rapidez promedio de corrosión y no aporta información sobre el mecanismo de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso electroquímico. Otra limitante es la resolución que tenga el

instrumento que se usa para hacer las mediciones; si la rapidez de corrosión es del orden de magnitud del error en la balanza, los datos obtenidos mediante esta técnica deben emplearse cuidadosamente.

En el presente estudio, no es posible observar una diferencia apreciable en la rapidez de corrosión en ausencia o con las diferentes concentraciones del inhibidor. La única excepción se presenta a una concentración de inhibidor de 0.60 g/L, a la cual se observa que la rapidez de corrosión disminuye. Estos resultados son una muestra fehaciente del hecho que se ha comentado ampliamente en la literatura de que la concentración de los inhibidores de corrosión es el parámetro crítico para su buen desempeño¹.

Muchos inhibidores orgánicos se adsorben sobre la superficie del sustrato o en lugares donde el metal es muy reactivo con el objetivo de disminuir la rapidez de alguna de las reacciones electroquímicas. Es posible determinar si el inhibidor se adsorbe mediante una isoterma de Langmuir, que en general tiene la forma

$$\frac{1}{m_{Ad}} = A + B \frac{1}{c} \quad (3.1)$$

donde m_{Ad} es la cantidad de sustancia adsorbida, A y B son constantes y c es la concentración. Para emplear los datos de pérdida de peso la cantidad de masa adsorbida se puede calcular como²

$$\frac{m_0}{m_0 - m} = A + B \frac{1}{c} \quad (3.2)$$

donde m_0 es la pérdida de masa por unidad de tiempo y área unitaria en ausencia de inhibidor y m es rapidez de pérdida de peso a cierta concentración c. Si los resultados siguen el comportamiento descrito por la ecuación (3.2) se dice que el inhibidor se adsorbe de acuerdo a una isoterma de Langmuir.

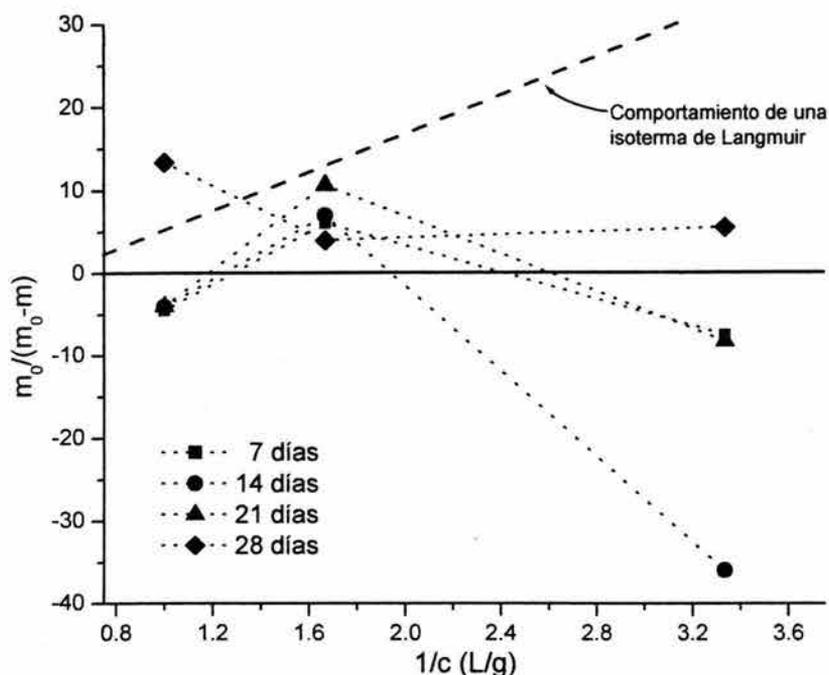


Fig. 3.2. Aplicación de la ecuación (3.2) a los datos de pérdida de peso en función del tiempo de inmersión.

De los resultados de pérdida de peso se puede observar que la adsorción del surfactante no sigue la isoterma de Langmuir, y sólo a la concentración de 0.60 g/L el inhibidor reduce la rapidez de corrosión, independientemente del tiempo en el que fue realizada extracción de la muestra. De acuerdo a la ecuación (3.2), sólo se obtienen valores negativos en la ordenada cuando la rapidez de corrosión es mayor en presencia del inhibidor que en ausencia del mismo, por lo que la concentración adecuada de inhibidor, según el método de pérdida de peso, es de 0.60 g/L.

3.1.2. Resistencia a la polarización (R_p)

Médiante ésta técnica que permite calcular rapidezces instantáneas de corrosión, se determinó la resistencia a la polarización en dos electrolitos, en una solución de NaCl al 3% en peso y en Na_2SO_4 al 0.5 % en peso en función del tiempo. En la primera gráfica se muestran los resultados obtenidos de la inmersión en cloruros.

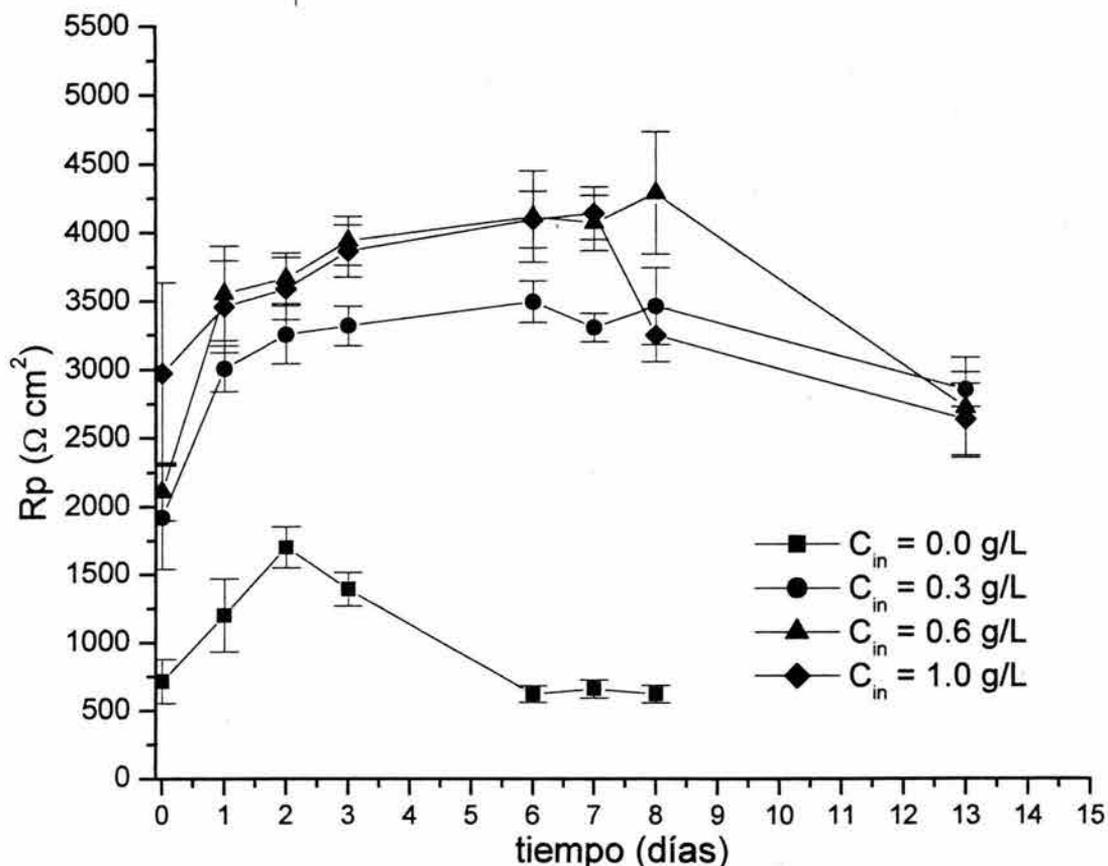


Fig. 3.3. Valores de resistencia a la polarización, R_p , como función del tiempo de inmersión en NaCl al 3% en peso.

Dado que la R_p se define como la pendiente de la curva de potencial en función de la densidad de corriente, al obtener varios puntos de dicha curva en la vecindad de E_{corr} , también se puede estimar el error absoluto de la pendiente al hacer una regresión lineal, que es como se calculan las barras de error de la gráfica anterior. Para hacer la determinación de la R_p y del error absoluto, se repitió el experimento al menos tres veces, usando siempre los mismos puntos de la polarización tanto anódica como catódica y registrando la densidad de corriente que fluye en la celda. Una vez que se ha construido la curva se aplica el método de mínimos cuadrados para determinar la pendiente (R_p) y el error absoluto de dicho parámetro.

Ya que la rapidez de corrosión es inversamente proporcional al valor de R_p , se puede observar que la presencia del inhibidor disminuye la rapidez con que se

degrada el metal, hasta aproximadamente el día 7. En los días posteriores la rapidez de corrosión aumenta, ya que la R_p disminuye.

Aunque al aumentar la concentración de inhibidor la rapidez de corrosión disminuye, la técnica no permite discernir qué concentración resulta más adecuada, si 0.60 o 1.00 g/L, ya que el error en los valores de R_p no permiten diferenciar el efecto de estas dos concentraciones.

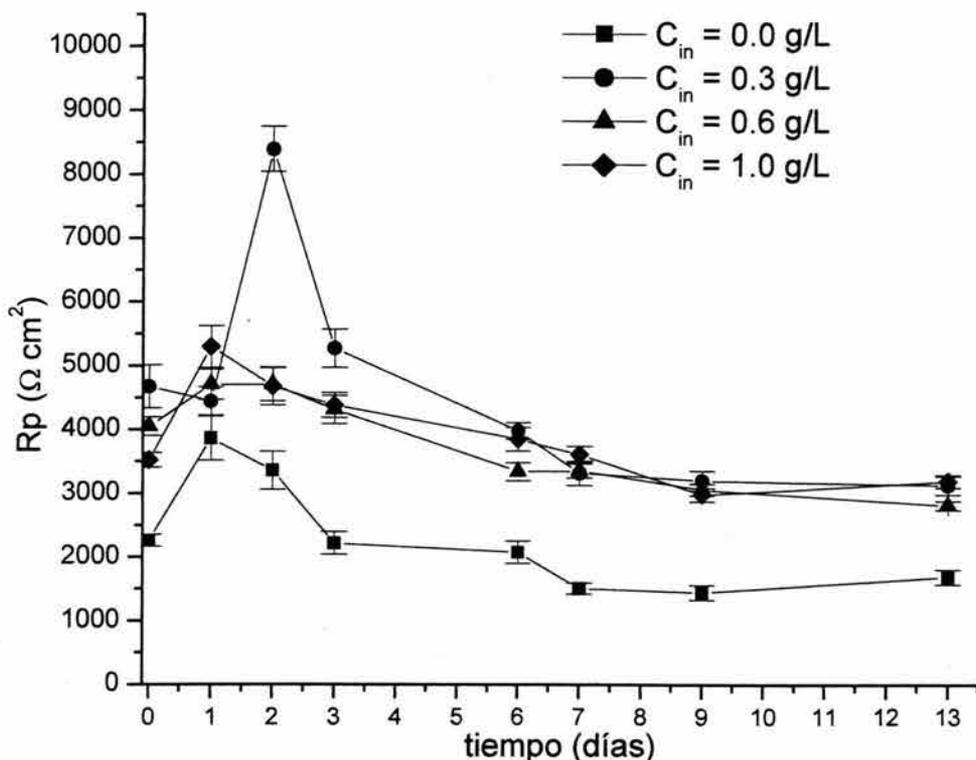


Fig. 3.4. Valores de resistencia a la polarización como función del tiempo de inmersión en Na_2SO_4 al 0.5% en peso.

El mismo comportamiento obtenido al usar NaCl como electrolito se observa cuando se emplea una solución de Na_2SO_4 al 0.5% en peso. Cuando el inhibidor se encuentra presente, la R_p es mayor que en ausencia de éste. En ambos electrolitos los valores de R_p aumentan al concluir un día de inmersión, esto debido a la presencia de las moléculas de inhibidor. Sin embargo, conforme

transcurre el tiempo la protección disminuye, ya que la R_p decrece, por lo que se obtienen rapidezces de corrosión mayores.

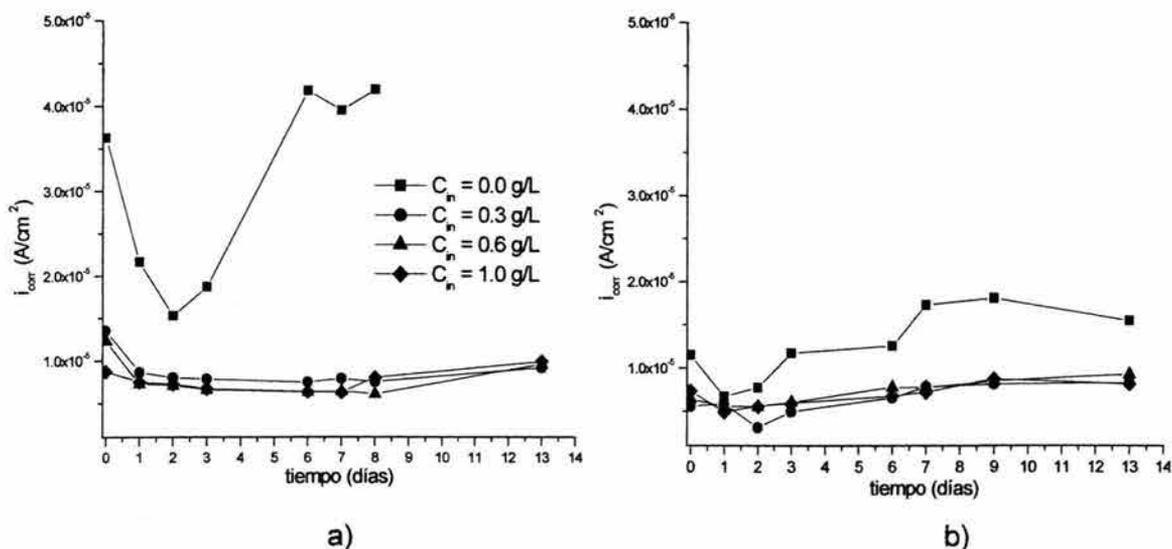


Fig. 3.5. Densidad de corriente de corrosión en ambos electrolitos. a) NaCl al 3% en peso y b) Na₂SO₄ al 0.5% en peso.

El cálculo de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , se hace mediante la ecuación de Stern-Geary, usando un factor de $B = 26$ mV (este valor proviene de la suposición de que ambas pendientes de Tafel, anódica y catódica, fueran iguales a 120 mV). Aunque es posible determinar las pendientes de Tafel mediante curvas de polarización, el asumir el valor mencionado para B proporciona el comportamiento de la i_{corr} para comparar el efecto de la concentración del inhibidor en la rapidez de corrosión. Como se puede apreciar en las gráficas anteriores, la rapidez de corrosión en ambos electrolitos es ligeramente mayor en ausencia del inhibidor, siendo más eficaz en la presencia de cloruros (disminuye de tres a cuatro veces la rapidez de corrosión, en tanto que en el sulfato cuando mucho la reduce a la mitad). Por otro lado, la rapidez de corrosión donde el electrolito es el sulfato es menor que en la presencia de cloruros, ya que este último es un medio más agresivo.

Al determinar la densidad de corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern-Geary se puede calcular la eficiencia del inhibidor como³

$$Eficiencia = 1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr,0}} \tag{3.3}$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión a una concentración c e $i_{corr,0}$ es la densidad de corriente de corrosión en ausencia de inhibidor. Los resultados se muestra a continuación.

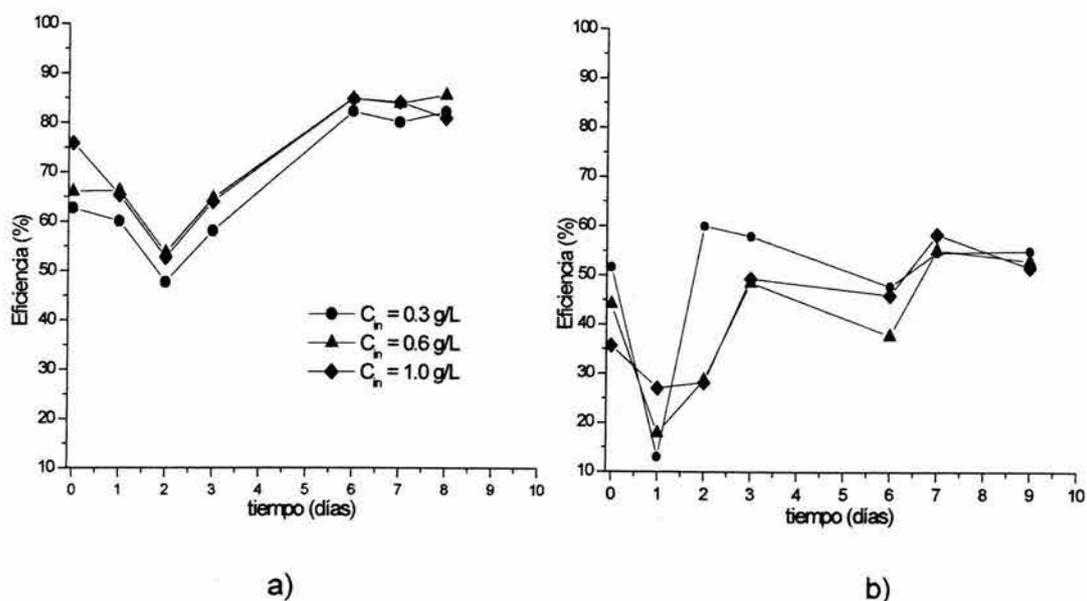


Fig. 3.6. Eficiencia del inhibidor calculada a partir de los datos de Rp en a) cloruros y b) en sulfatos.

De las gráficas anteriores se puede observar que la eficiencia del inhibidor es mayor en presencia de cloruros, además de que aumenta conforme transcurre el tiempo. Sin embargo, mediante los cálculos mostrados no es posible diferenciar el efecto de la concentración cuando se usa 0.6 y 1.0 g/L.

Ya que para llevar a cabo la técnica de Rp se necesita medir el potencial de corrosión, E_{corr} , al inicio del experimento, para que a partir de este potencial

polarizar en sentido anódico y catódico, se muestra el comportamiento de este parámetro como función del tiempo en la figura 3.7.

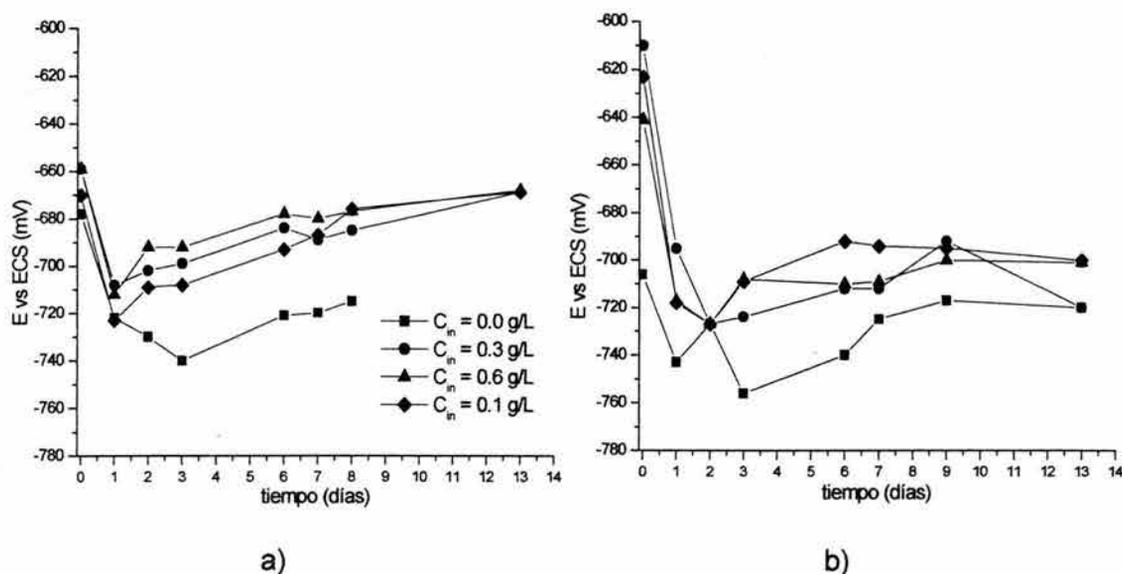


Fig. 3.7. Comportamiento del potencial de corrosión, E_{corr} , respecto al tiempo de inmersión en a) cloruros y b) en sulfatos.

El potencial de corrosión tiende a valores más positivos conforme pasa el tiempo de inmersión en ambos electrolitos, lo cual se debe a que sobre la superficie se está formando algún producto que vuelve al sustrato un material más noble. Este efecto es claramente benéfico en el caso de los cloruros, ya que se aprecia una tendencia mayor a aumentar. También se observa que aún en ausencia de inhibidor el potencial se vuelve más noble, pero esto puede ser atribuido sin duda a la presencia de productos de corrosión que, si bien no parecen ser muy protectores, sí forman una capa porosa de oxicloruros como ha sido mencionado en la literatura. De nueva cuenta, no se aprecia un efecto claro de la concentración del inhibidor. Cabe mencionar el hecho de que la tendencia a aumentar en el potencial de corrosión en presencia de inhibidor sea la misma que en ausencia de éste, lo que lleva a pensar que el producto orgánico se adsorbe sobre la superficie, pero no elimina totalmente la formación de óxido. De igual manera se debe tener presente que se trata de un ambiente sumamente agresivo.

Por otra parte, no puede decirse lo mismo en cuanto a la agresividad del ión sulfato, ya que éste es menos agresivo y ese factor se aprecia en la gráfica 3.5. b), donde las diferencias en la rapidez de corrosión son menores en presencia del inhibidor, pero muy menores en comparación con las medidas en presencia de cloruros. Una diferencia notable en la gráfica 3.7. b) es que después de aproximadamente 9 días, los potenciales de corrosión tienden a estabilizarse. No es extraño este comportamiento ya que los productos de corrosión del hierro en presencia de sulfatos son más estables que aquellos en presencia de cloruro.

3.1.3. Curvas de polarización

A partir de las curvas de polarización obtenidas se puede inferir el tipo de inhibidor que se está caracterizando, es decir, si afecta las reacciones catódica o anódica o ambas, así como su mecanismo de acción. En seguida se muestran los resultados de esta técnica.

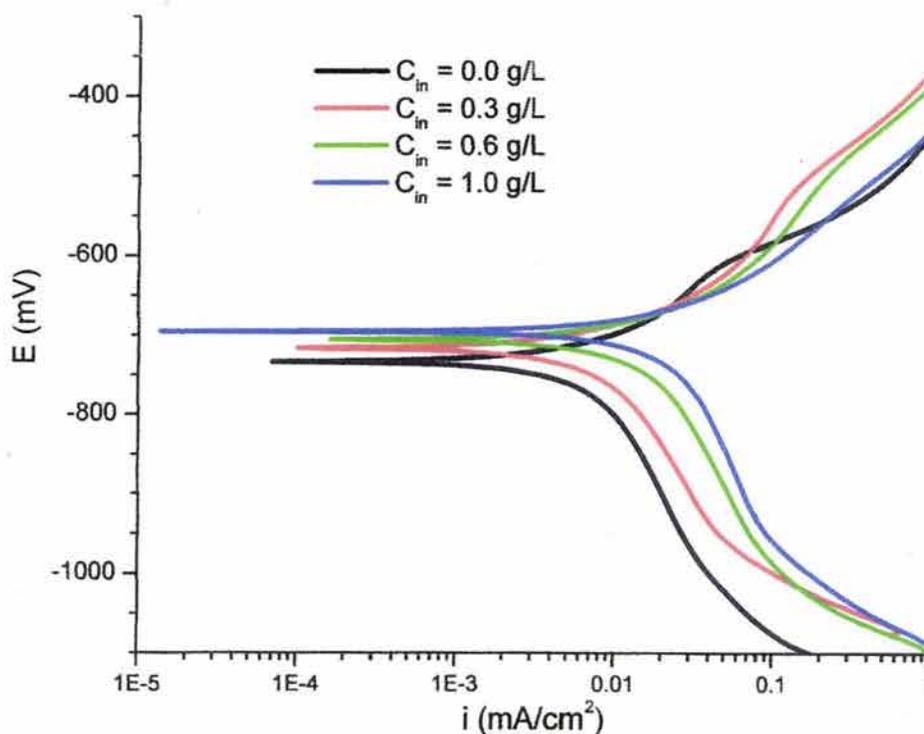


Fig. 3.8. Curvas de polarización obtenidas con diferentes concentraciones de inhibidor en una disolución de NaCl al 3% en peso.

En primer lugar se muestran los resultados obtenidos usando como electrolito cloruros. En lo que respecta a la zona catódica, la forma de las curvas y las pendientes de la región de Tafel son parecidas para todas las curvas, aunque hay un corrimiento hacia valores más altos de densidad de corriente conforme aumenta la concentración de inhibidor, lo que indica que las reacciones de reducción ocurren a rapidezces más altas. En la zona anódica se distingue una perturbación en la curva de polarización para las concentraciones de 0.30 y 0.60 g/L, con respecto a la curva obtenida para el electrolito en ausencia de inhibidor, por lo que se deduce que el inhibidor actúa sobre la reacción de oxidación o tiene carácter anódico⁴. Además, en la figura 3.8 se puede observar que los potenciales obtenidos en la zona donde las reacciones de reducción y oxidación se influyen mutuamente, tienden a valores más positivos conforme aumenta la concentración de inhibidor, de manera análoga al comportamiento mostrado en la figura 3.7.

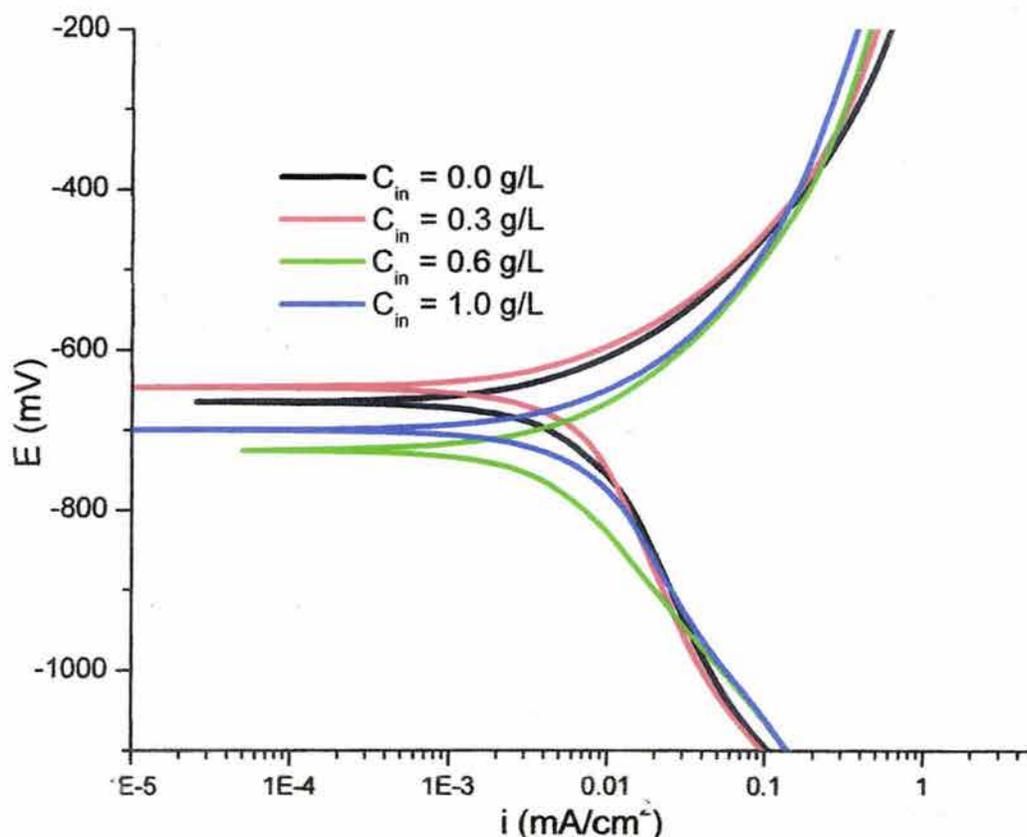


Fig. 3.9. Curvas de polarización obtenidas en Na_2SO_4 a diferentes concentraciones de inhibidor.

Al emplear sulfatos como medio agresivo no se distingue un cambio sustancial en las curvas de polarización al variar la concentración de inhibidor, tanto en la zona anódica como en la zona catódica. Sin embargo, se puede advertir una disminución en la rapidez de la reacción catódica al emplear una concentración de 0.6 g/L de inhibidor, lo que permite pensar que en sulfatos el inhibidor actúa sobre las reacciones de reducción. Sin embargo, a esta concentración se obtiene el potencial más negativo.

3.1.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica del inhibidor

A continuación se presentan los diagramas de impedancia obtenidos después de un día de inmersión en una solución de NaCl al 3% en peso a diferente concentración de inhibidor.

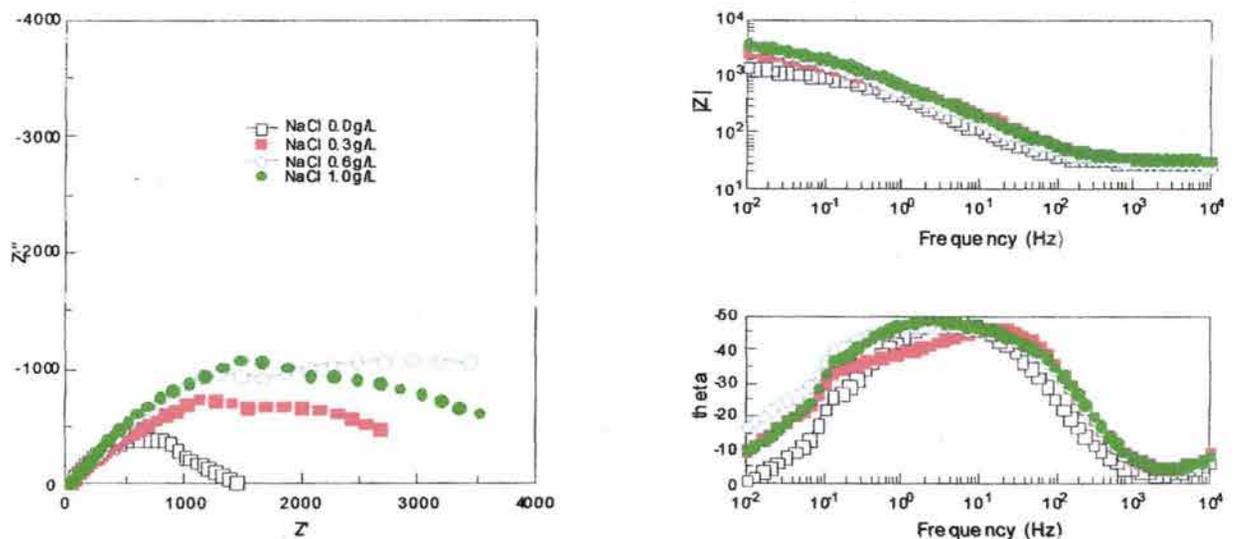


Fig. 3.10. Diagramas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en cloruros a diferentes concentraciones de inhibidor.

En los diagramas anteriores se puede observar la presencia de una sola constante de tiempo (un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist) correspondiente a la transferencia de carga del sistema electroquímico. Del diagrama de Nyquist se puede deducir que la presencia del inhibidor aumenta la resistencia a la

trasferencia de carga del metal, ya que los semicírculos correspondientes a las diferentes concentraciones de inhibidor tienen un diámetro mayor que el correspondiente al metal sin inhibidor. En el diagrama de Bode, se puede apreciar que el módulo de la impedancia es ligeramente mayor al aumentar la concentración de inhibidor⁵. Al simular dichos diagramas como un circuito de Randles se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 3.1. Valores de los componentes del circuito de Randles obtenidos a partir de la simulación.

Concentración de inhibidor (g/L)	R_{elect} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dc} (F/cm ²)	Impedancia a 1 Hz ($\Omega \text{ cm}^2$)
0.0	120	700	4.32E-04	398
0.3	251	1190	4.46E-04	575
0.6	169	1590	4.79E-04	512
1.0	200	1490	2.81E-04	653

En la tabla 3.1 se puede observar que la presencia del inhibidor aumenta la resistencia a la transferencia de carga aproximadamente al doble al usar concentraciones de 0.6 y 1.0 g/L, con respecto al valor obtenido en ausencia de inhibidor. De igual manera, el módulo de la impedancia, tomado a la frecuencia de 1 Hz aumenta, es decir, la rapidez de corrosión disminuye cuando el inhibidor está presente; idealmente se debería tomar una frecuencia más baja para hacer esta comparación, sin embargo, no se hizo debido a que los diagramas tienen ruido por debajo de la frecuencia considerada. En la misma tabla se puede observar que los valores de capacitancia determinados mediante la simulación para las diferentes concentraciones de inhibidor son del orden de magnitud de la doble capa eléctrica, por lo que se puede inferir que ésta no se ve afectada en gran medida por la presencia de las moléculas del inhibidor.

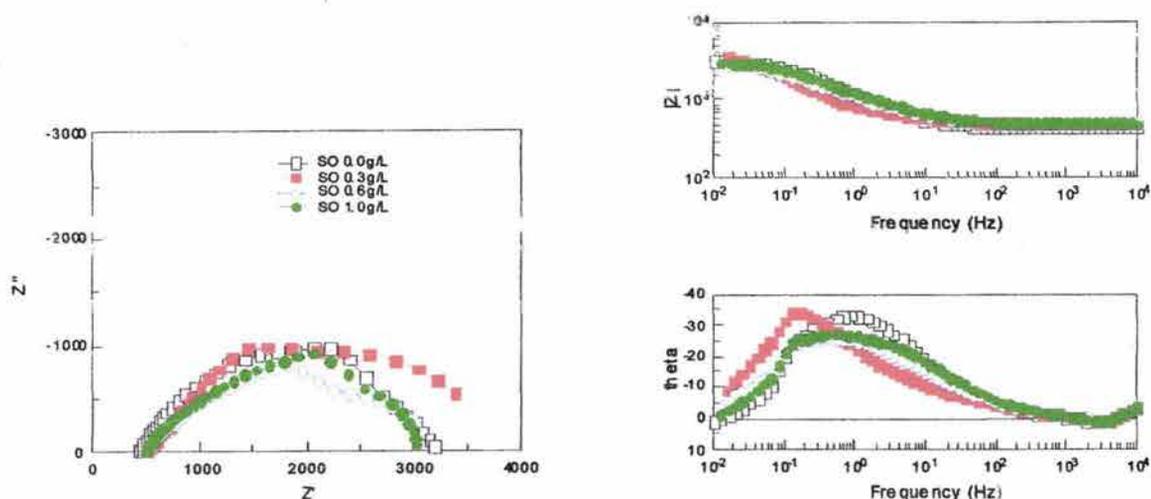


Fig. 3.11. Espectros de impedancia a diferentes concentraciones de inhibidor usando Na_2SO_4 al 0.5% en peso como electrolito.

Como se puede observar en la figura 3.11, correspondiente a los espectros de impedancia obtenidos al usar sulfatos como electrolito, no existe una diferencia apreciable al modificar la cantidad de inhibidor, ya que la magnitud del semicírculo que corresponde a la transferencia de carga no aumenta conforme se incrementa la cantidad de inhibidor. De igual manera, el módulo de la impedancia se mantiene constante en las diferentes concentraciones de inhibidor y en ausencia del mismo, por lo que el inhibidor caracterizado funciona mejor cuando el medio corrosivo está formado por cloruros. Este resultado coincide con lo observado en las curvas de polarización, donde no se encontró que el inhibidor tuviera efectos importantes en presencia de sulfatos al variar la concentración.

Cabe destacar que a diferencia de los espectros obtenidos en cloruros, los semicírculos interceptan al eje de la parte real de la impedancia en un valor de aproximadamente $500 \Omega \text{ cm}^2$ a altas frecuencias, que es la resistencia del electrolito; esto indica que la resistencia del electrolito compuesto por sulfatos tiene mayor resistencia que la disolución de NaCl , que es un medio más agresivo.

3.2. Síntesis de polímeros en emulsión

3.2.1. Reactor por lotes

Ya que el inhibidor estudiado es una molécula anfifílica, es decir, tiene una parte que es altamente polar y otra que no lo es, dicha molécula tiene el comportamiento de un tensoactivo, por lo que fue usado en la síntesis de recubrimientos mediante la técnica de polimerización en emulsión, como se muestra a continuación.

En el reactor por lotes se determinó la curva de conversión en función del tiempo para una copolimerización AV/A2EH 50/50 en peso. La cantidad de polímero se determinó gravimétricamente y se calcula la conversión con base en los sólidos teóricos contenidos en la formulación. Ya que cualquier tasa de sólidos, T_s , se define como

$$T_s = \frac{m_s}{m_T} \quad (3.4)$$

donde m_s es la masa del soluto y m_T la masa total, se puede obtener una recta que parte del origen al despejar m_s , y cuya pendiente está dada por T_s . Experimentalmente, para determinar la tasa de sólidos se hacen diferentes mediciones (no menos de 4) aumentando la masa total de la muestra y dejándola secar a 30° C por 48 h. posteriormente, con un ajuste por mínimos cuadrados se calcula la pendiente y el error absoluto asociado a la determinación de T_s .

En la figura 3.12 se presenta la curva de evolución de la conversión en función del tiempo para la reacción mencionada. En dicha gráfica no se alcanza a distinguir la primera etapa de la polimerización en emulsión, ya que ésta finaliza antes de que se tome la primera muestra. La etapa que corresponde al crecimiento continuo de las cadenas poliméricas abarca hasta los 30 min aproximadamente, alcanzando

una conversión del 75%. Dicha etapa (etapa II) se caracteriza porque la curva de conversión contra tiempo es lineal en este intervalo, ya que la rapidez de reacción es constante. Finalmente a partir de este tiempo se inicia la tercera etapa de la polimerización en emulsión (etapa III), donde la rapidez de reacción disminuye⁶.

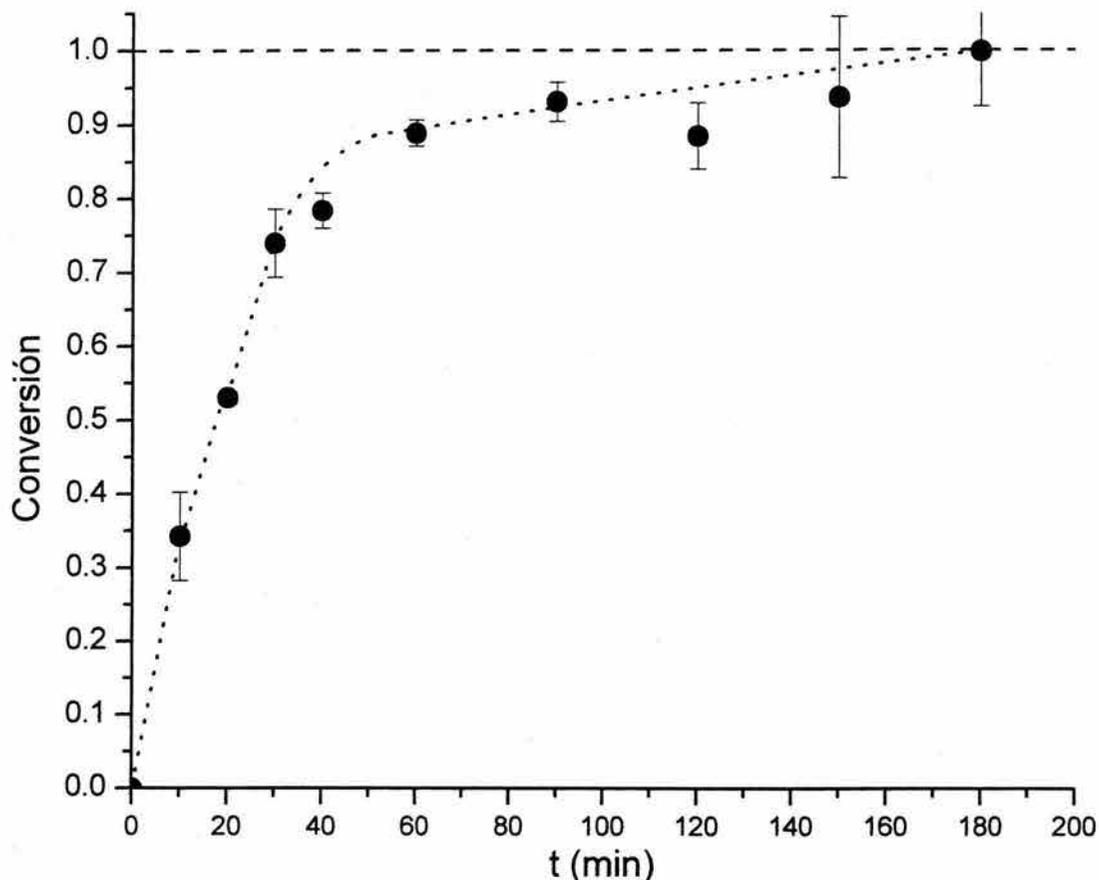


Fig. 3.12. Curva de conversión en función del tiempo obtenida para la copolimerización del reactor por lotes. La línea punteada es sólo como ayuda visual.

Finalmente se determinó la distribución del diámetro de partícula del producto final mediante Dispersión Cuasi-elástica de Luz, mostrada en la figura 3.13.

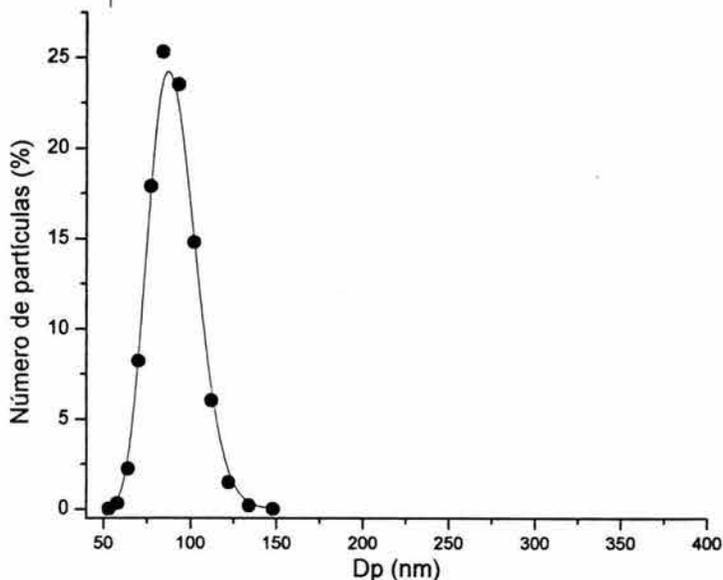


Fig. 3.13. Distribución de tamaño de diámetro de partícula determinada por DCEL para la emulsión sintetizada en el reactor por lotes.

Como se puede observar, la distribución del diámetro de partícula es estrecha, por lo que la dispersión sintetizada es altamente monodispersa, como se puede ver en el índice de polidispersidad mostrado en la tabla 3.2, donde también se muestran los diámetros promedio que describen la distribución de la figura 3.13.

Tabla 3.2. Momentos que describen la distribución del diámetro de partícula.

Dp_n	88.2 nm
Dp_w	90.0 nm
Dp_z	91.9 nm
IDP	1.02

3.2.2. Reactor semicontinuo

Esta configuración de reactor fue utilizada para sintetizar recubrimientos con mayor contenido de sólidos, variando la relación de los monómeros en la alimentación.

En esta configuración de reactor se emplearon dos tanques de adición, cada uno con 260 g de pre-emulsión, como se muestra en la tabla 2.3. El tiempo de adición de cada uno de estos tanques fue de 2 h, lo que da un flujo de 2.17 g_{pre-emulsión}/min, y un tiempo total de adición de 4 h. Ya que en un reactor semicontinuo se amplía la duración de la segunda etapa de la polimerización en emulsión, es decir, el crecimiento de las partículas poliméricas, la rapidez de adición debe ser lo suficientemente baja para asegurar que el reactor opera en condiciones de defecto de monómero y no exista acumulación de dicho reactivo dentro del reactor⁷. La síntesis de la semilla en las tres reacciones tuvo una duración de 1.5 h.

Al finalizar la reacción de la semilla, se extrajo una pequeña muestra del reactor con el objetivo de determinar el diámetro de partícula y la tasa de sólidos para calcular el número de partículas poliméricas por volumen de la fase acuosa. Sin embargo, puesto que el equipo empleado para la determinación del diámetro de partícula por Dispersión Cuasi-elástica de Luz (DCEL) no alcanza a medir tamaños de partícula menores a 40 nm y dado que la cantidad de monómero es muy pequeña, no se tuvo la resolución necesaria para recabar este dato. Además, la tasa de sólidos obtenida en la síntesis de la semilla fue muy pequeña, por lo que el error experimental asociado a dicha medición invalida completamente este dato.

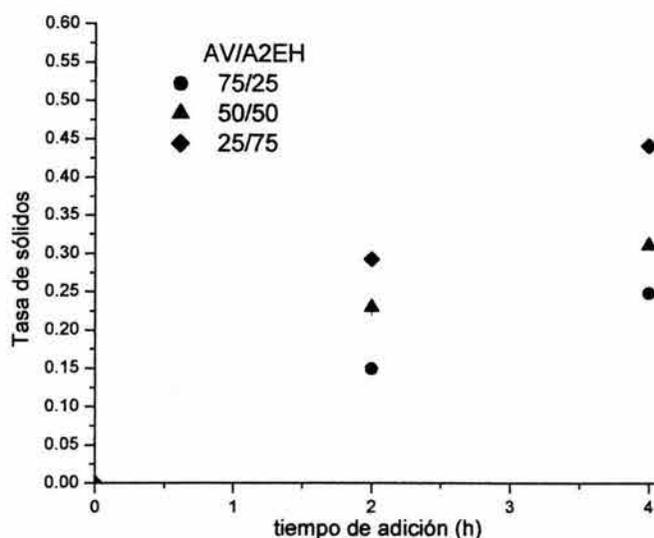


Fig. 3.14. Comportamiento de la tasa de sólidos con respecto al tiempo de adición.

Como se observa en la gráfica anterior, la tasa de sólidos aumenta conforme transcurre el tiempo de adición. Aunque la tasa de sólidos para las tres reacciones debería ser igual, puesto que la cantidad de monómero permanece constante, se observa que al incrementar la proporción del monómero A2EH aumenta la estabilidad de la emulsión, de hecho, en las tres emulsiones sintetizadas se presentó la formación de grumos y parte del polímero se incrustó en las paredes del reactor y en el agitador, debido a la pobre estabilidad de las dispersiones, lo que disminuye la cantidad de sólidos totales en la emulsión.

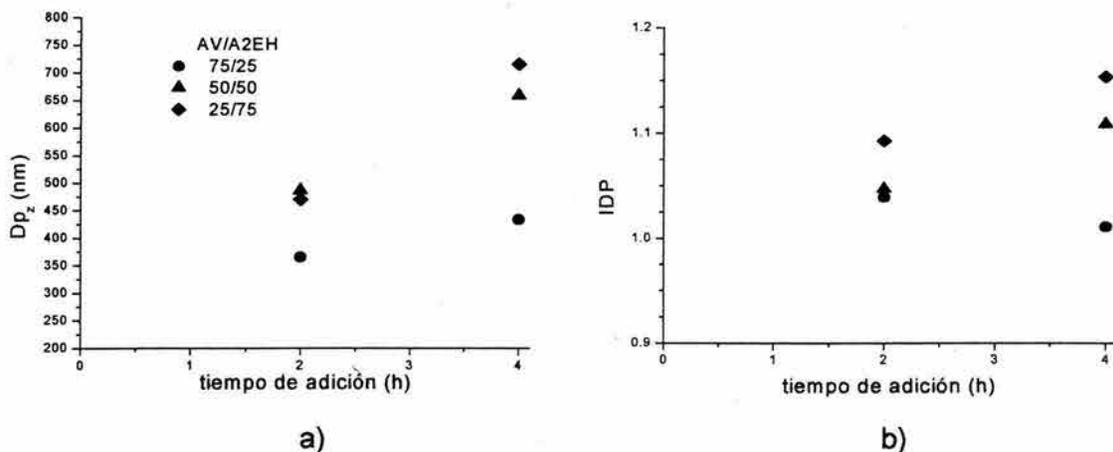


Fig. 3.15. Evolución del a) diámetro de partícula y del b) Índice de Polidispersidad (IDP) con respecto al tiempo de adición

En la figura 3.15 se observa que el crecimiento de las partículas aumenta al transcurrir el tiempo de adición. En lo que respecta al índice de polidispersidad éste se mantiene cercano a la unidad en las tres reacciones, por lo que las dispersiones sintetizadas tienen alta monodispersidad.

En la figura 3.16 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas mediante dispersión de luz. En esta figura se puede observar que la distribución del diámetro de partícula es estrecha.

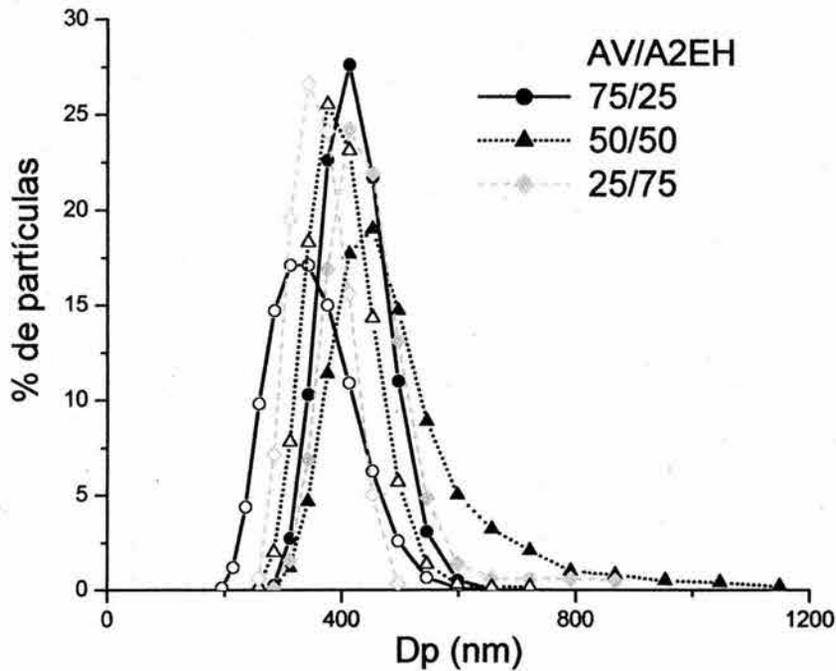


Fig. 3.16. Distribuciones de diámetro de partícula de las dispersiones sintetizadas en el reactor semicontinuo. Símbolos vacíos a 2 h de adición, símbolos llenos a 4 h de adición.

Cabe mencionar que en las reacciones realizadas en el reactor semicontinuo, la concentración de surfactante aniónico fosfatado (inhibidor de corrosión) fue de 0.2 g/L en la pre-emulsión, ya que dicha concentración de tensoactivo debe ser suficiente para que en la pre-emulsión se formen gotas de monómero estabilizadas por el surfactante que alimenten a las partículas en crecimiento dentro del reactor⁸.

Finalmente se estimó el número partículas poliméricas por unidad de volumen de la fase acuosa, mediante

$$N_p = \frac{TS}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{Dp_z}{2}\right)^3 \rho_p} \tag{3.5}$$

donde ρ_p es la densidad del copolímero. Se emplea el diámetro promedio en z debido a que dicho parámetro es similar al diámetro hidrodinámico de las

partículas⁹. La densidad del copolímero se calcula como un promedio ponderado que depende de la cantidad de monómero presente en la formulación, a partir de los datos reportados en la literatura para los dos homopolímeros a 25° C ($\rho_{PVA} = 1.19$ y $\rho_{A2EH} = 0.99 \text{ g/cm}^3$)¹⁰.

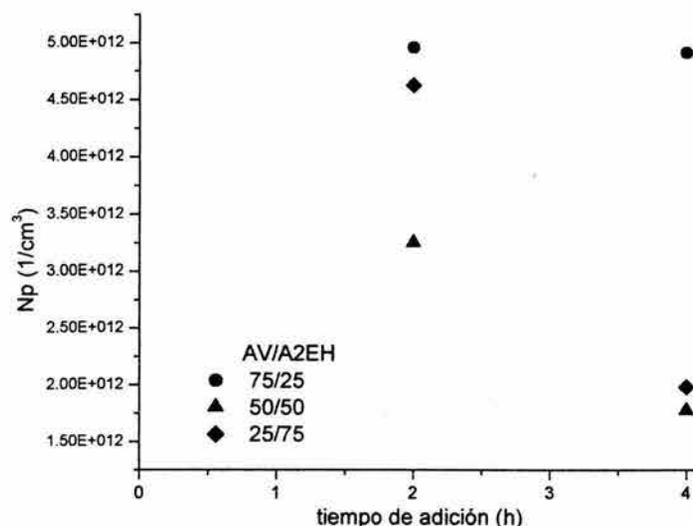


Fig. 3.17. Número de partículas por unidad de volumen de la fase acuosa con respecto al tiempo de adición.

En la figura 3.17 se puede observar que el número de partículas disminuye conforme transcurre el tiempo de adición, debido a que la estabilidad de las dispersiones disminuye, lo que propicia la coagulación entre las partículas poliméricas en crecimiento. Esto se puede deber al cambio de pH al alimentar el surfactante aniónico. Usualmente, se emplea una solución tampón para compensar el cambio de pH durante la reacción, por ejemplo bicarbonato de sodio, sin embargo si esta sustancia queda presente en la película formada aumentaría la conductividad del recubrimiento disminuyendo las propiedades anticorrosivas.

Posteriormente, las tres emulsiones de mayor contenido de sólidos, es decir, las que fueron sintetizadas en el reactor semicontinuo, se pos-estabilizaron añadiendo inhibidor de corrosión en una concentración de $1.0 \text{ g}_{\text{surfactante}}/\text{L}_{\text{emulsión}}$ y en seguida

se neutralizaron. Dicha concentración se estableció sólo en base a los resultados de la caracterización electroquímica del inhibidor. Aunque los mejores resultados se obtienen cuando se usa una concentración de inhibidor entre 0.60 y 1.0 g/L, se debe tomar en cuenta que la superficie de las partículas poliméricas debe quedar totalmente cubierta por el surfactante para obtener el mayor desempeño del recubrimiento¹¹.

3.3. Caracterización del sistema polimérico

3.3.1. Espectroscopia de infrarrojo

Para comprobar la presencia de la molécula de inhibidor en la película orgánica, se obtuvo un espectro antes y después de neutralizar las dispersiones.

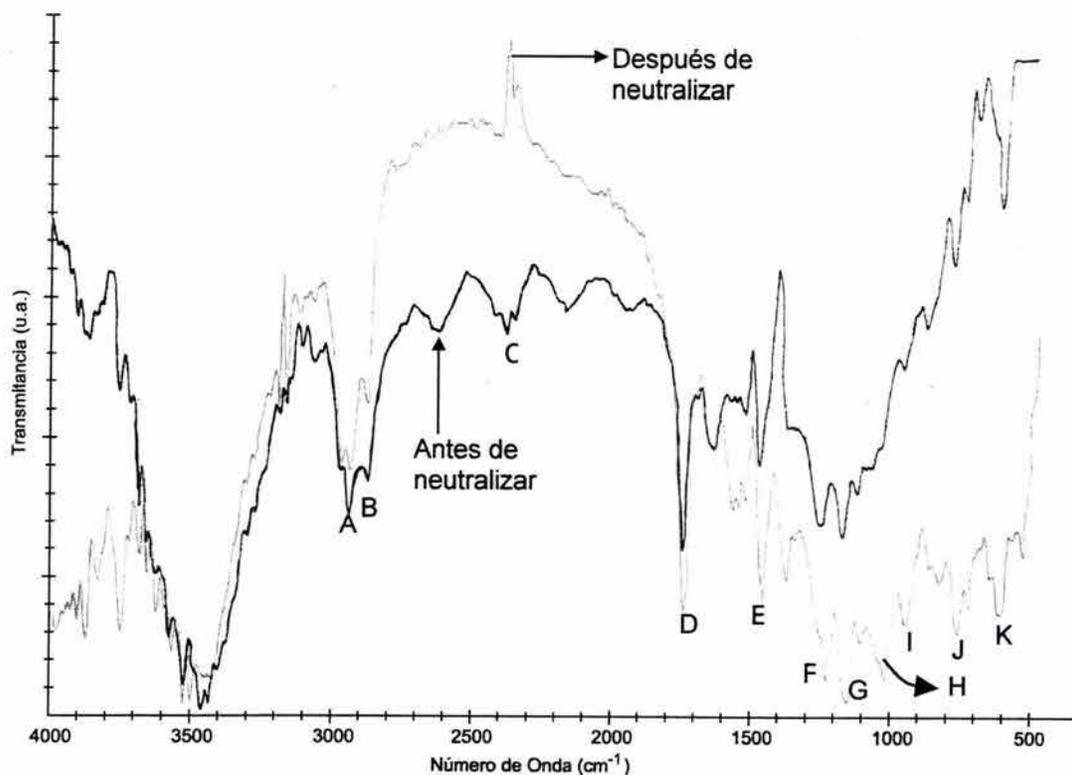


Fig. 3.18. Espectro de IR del polímero de la reacción AV/A2EH 50/50.

La interpretación del espectro mostrado se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 3.3. Interpretación del espectro de IR del copolímero PAV/PA2EH 50/50, antes y después de neutralizar la dispersión. * Grupos característicos del grupo éster¹². ** Ver referencia¹³

Señal	Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Comentario
A	2930 – 2995	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	Esta banda corresponde de la presencia de grupos metilos.
B	2870	$\nu_s - CH_3$	Esta banda se presenta por el estiramiento simétrico del grupo $-CH_3$.
C	2300 – 2400	CO_2	Proveniente del medio ambiente.
D	1720 – 1750	$\nu R - CO - OR$	En este caso, la absorción del grupo carbonilo $C = O$ en la región de 1700 cm^{-1} se desplaza por la presencia de los grupos sustituyentes*.
E	1460	$\delta_{as} - CH_3$	Esta banda se presenta por la deformación de los enlaces C-H de los grupos metilo.
F	1240	$\nu_{as} - C - O - C = O$	Esta es una banda característica del grupo éster*.
G	1260 – 1160	P - O - C	Este grupo se encuentra en la molécula de surfactante**.
H	1020	$\nu_s - C - O - C = O$	Esta es una banda característica del grupo éster*.
I	1040 – 910	P - OH	Este grupo está presente en la molécula de surfactante**.
J	740-760	$-CH_2 -$	Banda debida a los grupos metileno
K	610	$-C=O$	Esta es una banda característica del grupo éster*.

Cabe destacar que por medio de los espectros IR es posible asegurar que la molécula de inhibidor está presente en las películas orgánicas obtenidas a partir de las emulsiones. En este caso, sólo se presenta un espectro ya que los dos restantes contienen la misma información, debido a que los grupos funcionales son los mismos. La presencia del fósforo en una muestra de polímero seco

preparado de manera similar al del presente trabajo, se comprobó por otra técnica como se muestra en el Anexo 1.

3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido

Como se mencionó, la temperatura de transición vítrea en un polímero que se va a emplear como recubrimiento tiene un gran efecto en el desempeño del mismo, ya que este parámetro tiene influencia en la adherencia, permeabilidad y propiedades de formación de película, entre otros.

En primer lugar se muestra el termograma obtenido del polímero sintetizado en el reactor por lotes. En la figura 3.19 se muestra el punto donde se calcula la Tg. En la misma gráfica se pueden observar dos transiciones, la primera a -21.71°C y la segunda a 25.96°C . Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son $T_{g\text{PAV}} = 42^{\circ}\text{C}$ y $T_{g\text{A2EH}} = -58^{\circ}\text{C}$ ¹⁴. Cabe mencionar que las temperaturas de transición vítrea mencionadas tienen valores diferentes a otros datos reportados, por ejemplo $T_{g\text{PAV}} = 34 - 39^{\circ}\text{C}$ (homopolímero seco) y $T_{g\text{A2EH}} = -50^{\circ}\text{C}$ ¹⁵. Sin embargo, puesto que los primeros datos se obtuvieron en mediante Calorimetría Diferencial de Barrido a la misma rapidez de calentamiento que en el presente trabajo, se emplearán estos valores en cálculos subsiguientes.

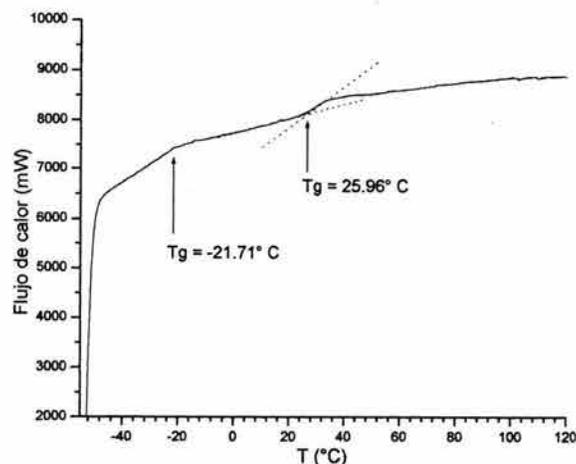


Fig. 3.19. Termograma obtenido del polímero sintetizado en el reactor por lotes con una relación de monómeros AV/A2EH 50/50.

La temperatura de transición vítrea de un copolímero completamente al azar sintetizado a partir de los monómeros 1 y 2, es intermedia entre las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros correspondientes, Tg_1 y Tg_2 . A partir de termodinámica clásica, Fox y Flory demostraron que la Tg de un copolímero puede ser calculada como¹⁶

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i \frac{w_i}{Tg_i} \tag{3.6}$$

donde w_i es la fracción masa del monómero i con su correspondiente Tg . La ecuación (3.6) se conoce como la Ecuación de Fox. Dicha ecuación proporciona un cálculo adecuado de la Tg , aunque existen otros modelos más complejos que requieren de parámetros adicionales para calcular la temperatura de transición vítrea¹⁷.

En el termograma de la figura 3.19 se pueden observar dos transiciones la primera a $-21.71^\circ C$ y la segunda a $25.92^\circ C$. El hecho de que se observen dos transiciones se debe a la formación de un copolímero que tiende a la bloquicidad, es decir, el copolímero está formado por secuencias de cada uno de los homopolímeros presentes en la reacción. Esta deriva de composición en un reactor por lotes se debe a la gran diferencia que tienen las razones de reactividad de los monómeros empleados en la síntesis, entre otros parámetros, como se muestra en la tabla 3.4. El comportamiento que tiene el sistema en estudio ha sido observado en la síntesis de copolímeros de acetato de vinilo/acrilato de n-butilo¹⁸.

Tabla 3.4. Razones de reactividad de dos acrilatos frente al acetato de vinilo. * Tomados de la referencia 17.

Monómero 1	Monómero 2	r_1	r_2
Acetato de vinilo	Acrilato de 2-etilhexilo	0.040	7.500
Acetato de vinilo*	Acrilato de n-butilo*	0.018	3.480

Al inicio de la reacción, el monómero que se consume preferentemente es el A2EH, por lo que la cantidad de AV en la mezcla reaccionante será mayor conforme avanza la reacción y, al final de la reacción, el copolímero está formando en su mayoría por unidades repetitivas de AV.

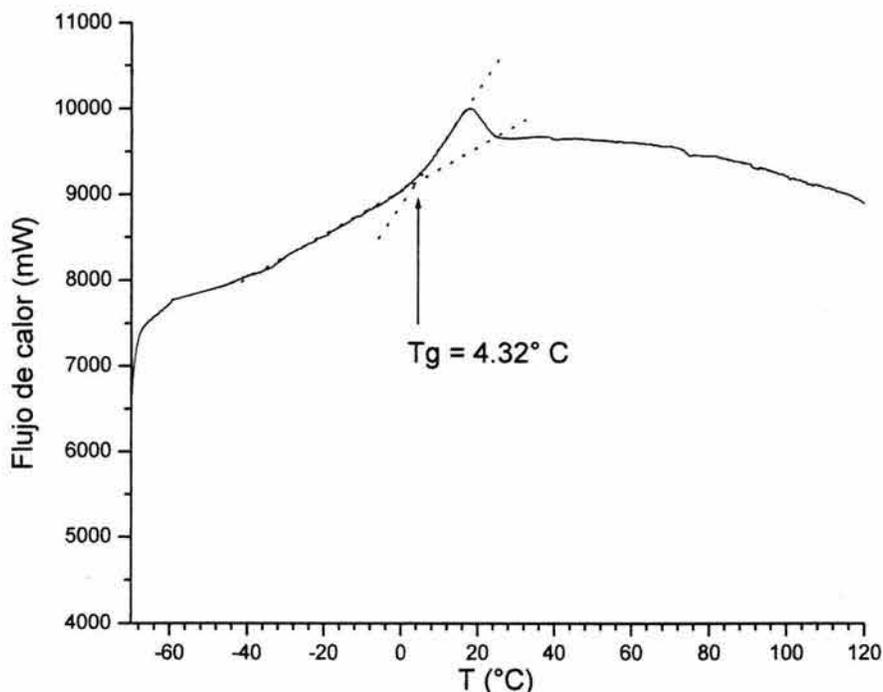


Fig. 3.20. Termograma del polímero obtenido en el reactor semicontinuo con una relación de monómeros AV/A2EH 75/25.

En el termograma mostrado en la figura 3.20 se muestra una sola transición que corresponde a la Tg del copolímero sintetizado en el reactor por lotes con una relación de monómeros de AV/A2EH 75/25. Puesto que sólo se observa una sola transición en el termograma mostrado, se puede decir que se obtiene un copolímero homogéneo al usar un reactor semicontinuo en la síntesis de la dispersión, operando en condiciones de defecto de monómero. En la siguiente tabla se muestran las Tg obtenidas para cada copolímero sintetizado, que corresponden a las calculadas mediante la ecuación (3.6)

Tabla 3.5. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros sintetizados.

AV/A2EH	Tg (°C) calculada por la ec. (3.6)	Tg (°C) experimental
75/25	9.20	4.32
50/50	-17.44	-17.38
25/75	-39.47	-31.63

La variación entre las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante la ecuación (3.5) y las obtenidas experimentalmente se debe al punto de la transición donde se determine la Tg.

3.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica del recubrimiento

A continuación se muestran los espectros de impedancia de un recubrimiento obtenido con respecto al tiempo de inmersión, usando NaCl al 3% en peso como electrolito. Cabe mencionar que el recubrimiento formado a partir de la dispersión sintetizada con la relación de monómeros AV/A2EH 75/25 se redispersó en unas horas de inmersión en el electrolito mencionado. Este fenómeno se puede deber a que la interacción entre el PAV y el agua es mayor que la interacción entre el PA2EH y el mismo disolvente (como homopolímeros) y puesto que existe mayor cantidad de unidades repetitivas de PAV en este copolímero, se tiene menor hidrofobicidad, como se verá en seguida. Además, la Tg del copolímero mencionado es la mayor de los tres copolímeros sintetizados, por lo que es posible que no se haya alcanzado a formar una película adecuada en las condiciones empleadas.

Una manera cualitativa de estimar la interacción de un polímero con un disolvente o una fase continua se puede hacer mediante el parámetro de Flory-Huggins, que se define como¹⁹

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.7)$$

donde v_1 es el volumen molar del componente 1 (disolvente o fase continua), R la constante de los gases y δ_i es el parámetro de solubilidad del componente i ; en este caso 2 para el polímero. Cuando la interacción entre las moléculas de los componentes es alta, el parámetro de Flory-Huggins tiende a cero o bien a un valor negativo. En la tabla 3.6 se muestran los valores de los parámetros de solubilidad para el agua, el PAV y el PA2EH.

Tabla. 3.6. Parámetros de solubilidad

Componente	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Agua ²⁰	23.4
PAV ²¹	9.5
PA2EH ²⁰	8.6

De la tabla anterior se puede observar que el parámetro de Flory-Huggins del PAV es menor que el del PA2EH, por lo que este último polímero es más hidrófobo. En este caso, se considera que el parámetro de solubilidad del copolímero se puede calcular como un promedio ponderado con base en la cantidad de monómero empleado en la síntesis.

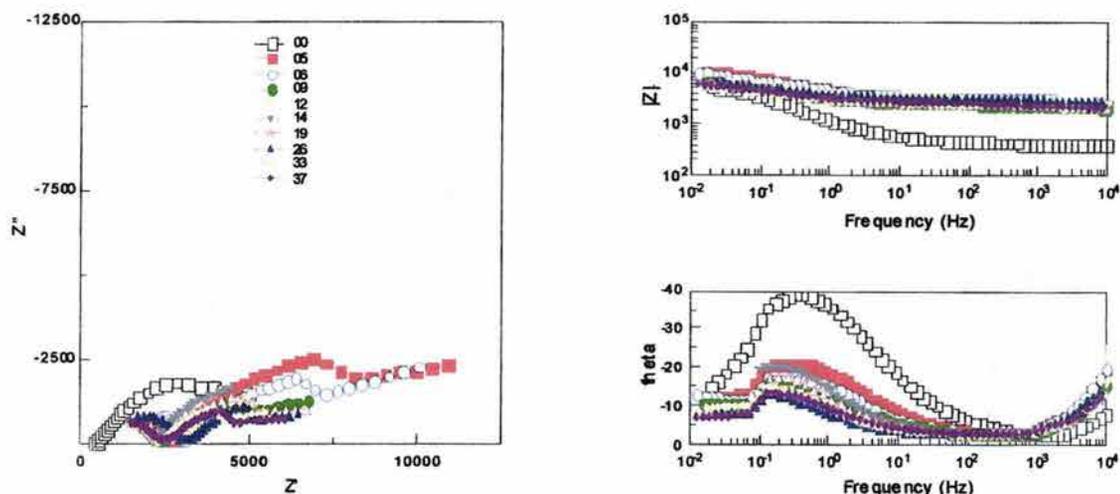


Fig. 3.21. Espectros de impedancia con respecto al tiempo de inmersión en NaCl al 3% en peso del recubrimiento formado a partir de la emulsión sintetizada en el reactor semicontinuo con la proporción de monómeros AV/A2EH 50/50.

La primer medición de impedancia, correspondiente al día cero, se llevó a cabo después de 1 h de inmersión en cloruros. En este caso, el espectro de impedancia no permite apreciar la presencia del recubrimiento, ya que en el diagrama de Nyquist sólo se observa un semicírculo correspondiente a la resistencia de la transferencia de carga; dicha observación se confirma al analizar el diagrama de Bode, pues no se observa la presencia de una constante de tiempo a altas frecuencias; además el módulo de la impedancia a altas frecuencias tiene valores menores que los determinados al transcurrir la inmersión.

Conforme pasa el tiempo de inmersión la constante de tiempo correspondiente al recubrimiento orgánico se hace presente y el módulo de la impedancia a altas frecuencias aumenta su valor, lo cual significa que la película polimérica aumenta su resistencia. Sin embargo, el módulo de la impedancia a bajas frecuencias, correspondiente a la transferencia de carga, se mantiene constante durante el tiempo que se desarrolló el experimento.

En el diagrama de Nyquist se observa la existencia de dos semicírculos, el primero debido a la presencia del recubrimiento y el segundo a las reacciones electroquímicas del sustrato. En este diagrama se puede notar que la resistencia de la película disminuye conforme transcurre el tiempo de inmersión y, en el diagrama de Bode se observa que la constante de tiempo se desplaza a frecuencias más altas.

Al simular los resultados de impedancia, se observa que la resistencia del recubrimiento obtenido a partir de la reacción AV/A2EH 50/50 disminuye hasta el día 14; a partir de este tiempo se observa un incremento en la resistencia de la película que vuelve a disminuir al continuar en inmersión (figura 3.22). El incremento en la resistencia del recubrimiento se debe a que los poros de la película se sellan con los productos de corrosión²², lo que disminuye la conductividad del recubrimiento. El mismo fenómeno se presenta con el recubrimiento formado a partir de la reacción AV/A2EH 25/75. La simulación de los

espectros obtenidos para este recubrimiento se realizó hasta el día 13, debido a que en los diagramas posteriores ya no se observa la constante de tiempo del recubrimiento por desplazarse a frecuencias mayores que las permitidas por el equipo.

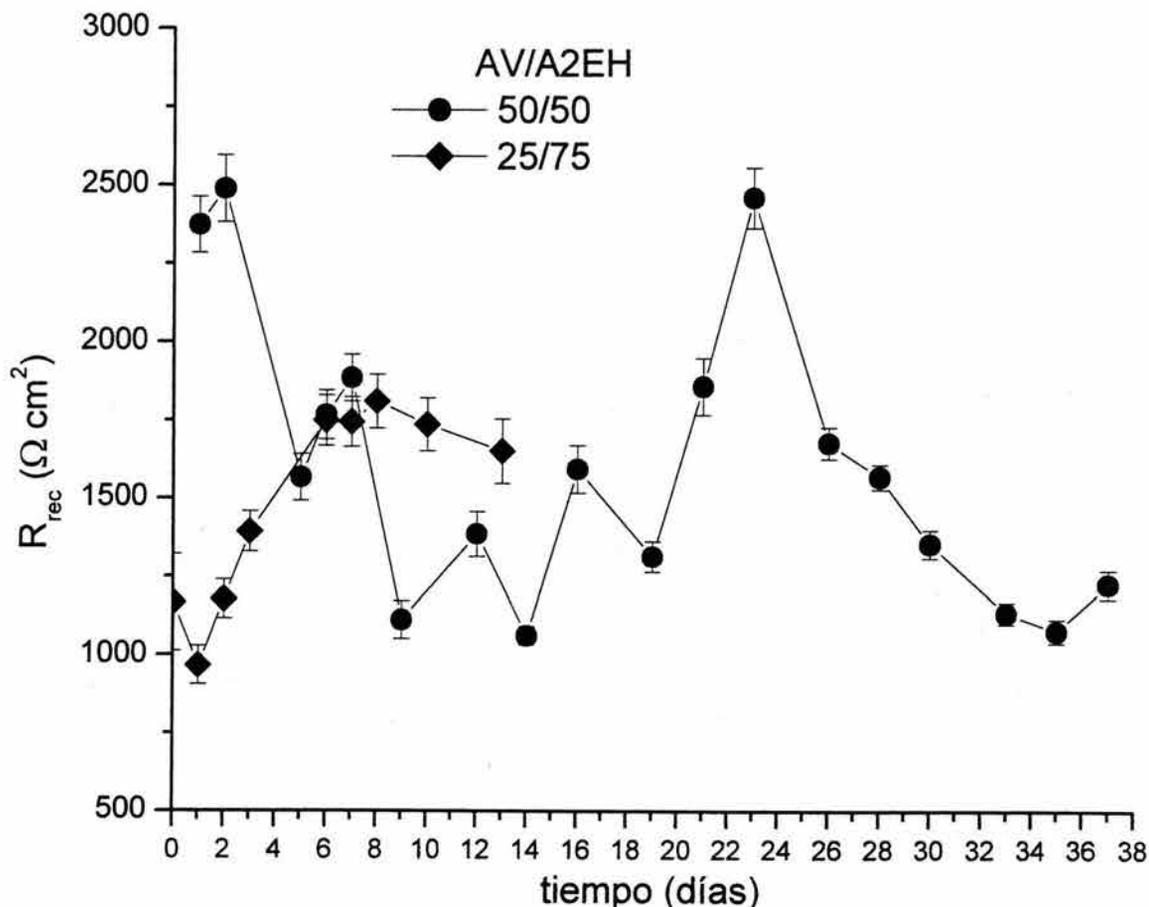


Fig. 3.22. Comportamiento de la resistencia del recubrimiento en función del tiempo de inmersión.

La disminución de la resistencia del recubrimiento se debe a que la película pierde sus propiedades protectoras. La R_{rec} se relaciona con el área de los poros presentes en el recubrimiento, A_{poros} , mediante la siguiente ecuación

$$R_{rec} = \rho_{elect} \frac{l}{A_{poros}} \tag{3.8}$$

donde ρ_{elect} es la resistividad del electrolito y l es el espesor de la película polimérica. Considerando que ambos parámetros permanecen constantes, al aumentar el área de los poros del recubrimiento la resistencia de la película disminuye, por lo que la movilidad de las especies iónicas en el recubrimiento aumenta y promueve la corrosión del sustrato. Lo opuesto también ocurre cuando los poros de la película son sellados por los productos de corrosión, es decir, el A_{poros} disminuye, obstruyendo el paso de las especies reactivas al sustrato, lo que disminuye las reacciones de corrosión²³.

De las simulaciones realizadas a partir de los espectros de impedancia experimentales, también se obtuvo la capacitancia del recubrimiento en función del tiempo de inmersión, cuyos resultados se muestran en la figura 3.23.

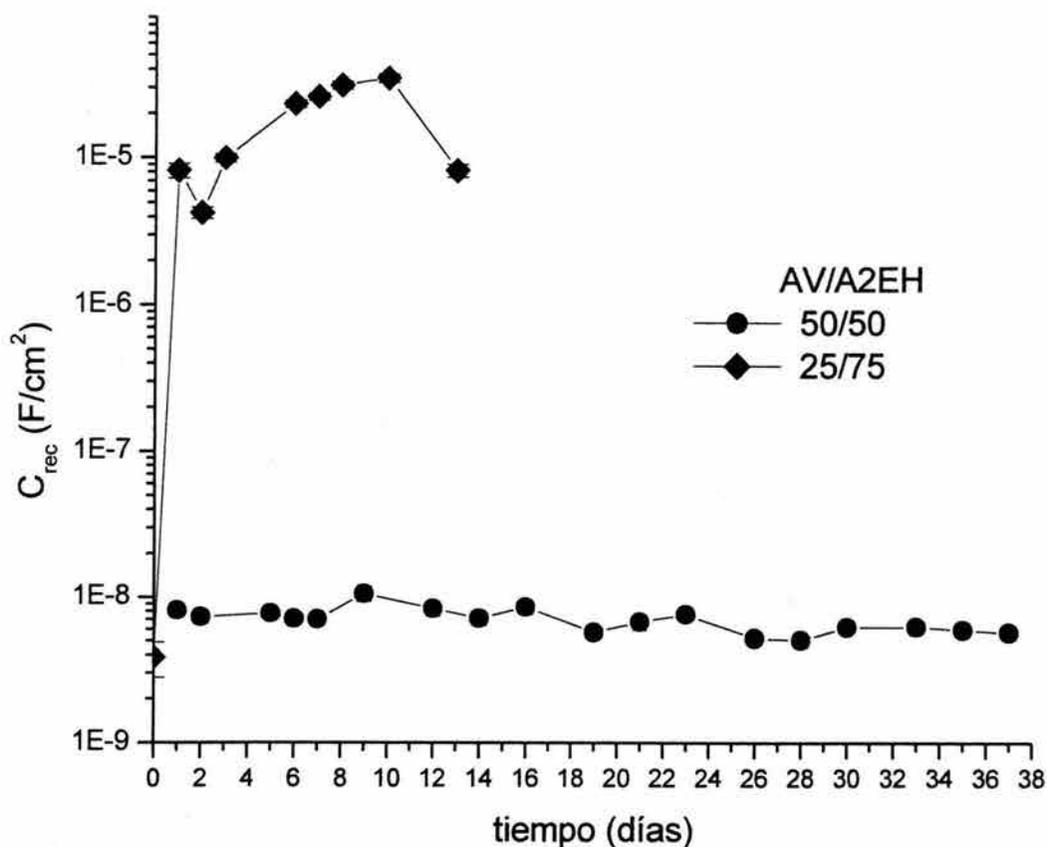


Fig. 3.23. Comportamiento de la capacitancia de los recubrimientos con respecto al tiempo de inmersión.

Si el recubrimiento se considera como un capacitor de platos paralelos, la capacitancia del recubrimiento C_{rec} se puede relacionar con la constante dieléctrica relativa del mismo, ϵ , mediante la siguiente ecuación

$$C_{rec} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{l} \quad (3.9)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío (8.854E-14 F/cm) y A es el área del recubrimiento²⁴. Generalmente, la constante dieléctrica relativa de los polímeros²⁵ tiene un orden de magnitud de 2 a 4 y la del agua pura a 25° C es 78.3. Ya que la $\epsilon_{agua} > \epsilon_{polímero}$, el aumento en la capacitancia de la película se debe principalmente a la presencia de agua en la misma debido a la absorción. En la figura 3.23 se observa que el recubrimiento obtenido de la reacción AV/A2EH 50/50 se satura de agua desde el primer día de inmersión y se mantiene constante en el tiempo que duró el experimento. Por otra parte, el recubrimiento obtenido del copolímero AV/A2EH 25/75 alcanza valores de capacitancia similares a los obtenidos para un metal desnudo, por lo que dicha película permite el paso de especies agresivas al sustrato en un día de inmersión. Este fenómeno puede ser debido a que las cadenas poliméricas tienen mayor flexibilidad y pueden ser desplazadas con este recubrimiento, ya que su Tg es menor que la del recubrimiento obtenido a partir de la emulsión AV/A2EH 50/50.

Por otra parte, se realizó una simulación molecular para conocer la influencia que tiene la interacción entre las partículas poliméricas y el agua en el proceso de la formación de una película a partir de una dispersión. Dicha simulación se realizó considerando a las partículas de polímero y a los cúmulos de agua (clusters, en inglés) como esferas duras. Este modelo es la representación más sencilla que permite tomar en cuenta el tamaño de las especies del sistema. Para dos partículas de la misma especie i con diámetro d_i la interacción está dada por

$$d_{ii} = \frac{d_i + d_i}{2} \quad U_{ii}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d_{ii} \\ 0, & r > d_{ii} \end{cases} \quad (3.10)$$

donde U es la interacción y r la distancia que separa a dos partículas de dicha especie. Por otra parte, para interacción entre las especies j e i con diámetros d_j y d_i , respectivamente, se tiene

$$d_{ji} = \frac{d_j + d_i}{2} (1 + \Delta) \quad U_{ji}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d_{ji} \\ 0, & r > d_{ji} \end{cases} \quad (3.11)$$

donde Δ es el parámetro de no aditividad o hidrofobicidad en este caso. Al aumentar la hidrofobicidad de las partículas de polímero la interacción entre éstas y el agua es menor; la hidrofobicidad de un polímero puede incrementarse al insertar en su configuración grupos que no sean polares, como es el caso de los anillos aromáticos del estireno. De manera contraria, la presencia de grupos altamente polares en la estructura de la cadena del polímero, como son los grupos carbonilos, aumenta la interacción entre las partículas poliméricas y el agua.

Al variar la proporción de los monómeros empleados en la síntesis de las dispersiones, es posible modificar la hidrofobicidad de las partículas poliméricas, como se mencionó anteriormente. En la simulación se analizó el efecto del cambio en la hidrofobicidad de las partículas poliméricas en dispersión.

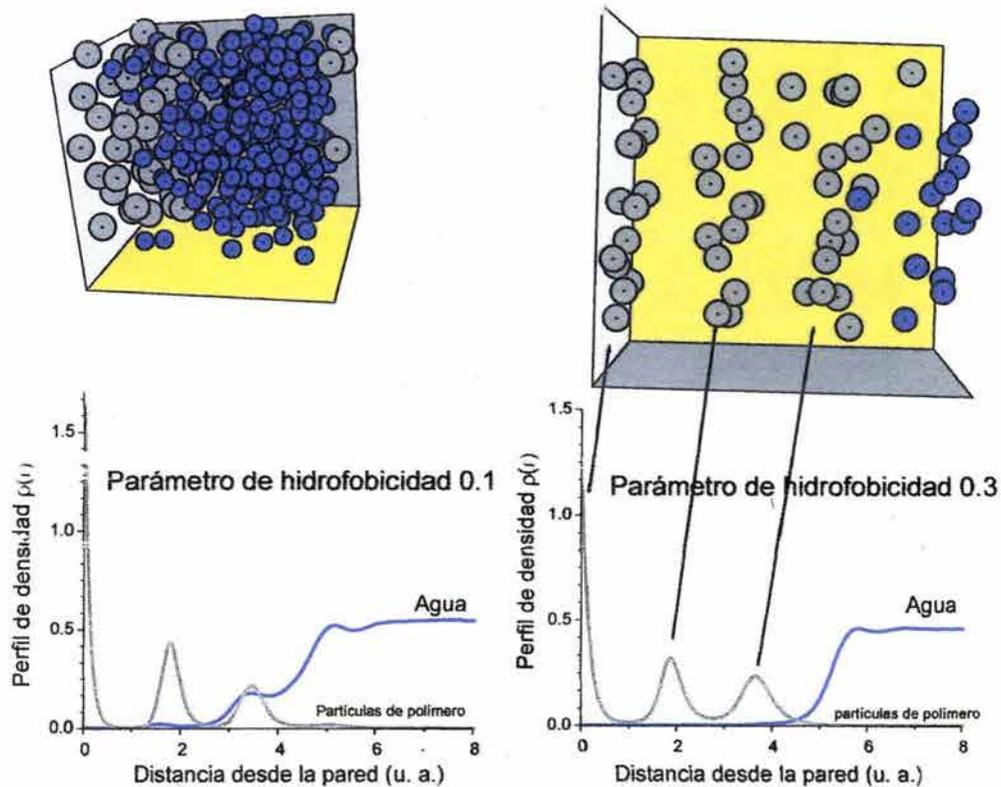
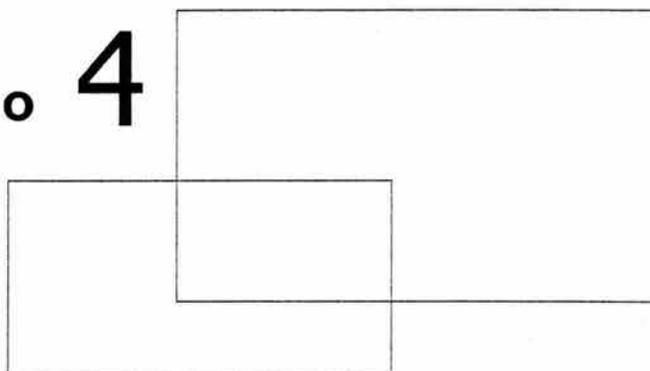


Fig. 3.24. Influencia de la hidrofobicidad de las partículas poliméricas en el proceso de formación de una película a partir de una dispersión²⁶.

En la figura 3.24 se muestra cómo afecta la hidrofobicidad del polímero en la formación de una película polimérica a partir de una dispersión. Cuando la interacción entre el polímero y el agua es alta, es decir, el polímero tiene baja hidrofobicidad, las moléculas de agua tienden a introducirse entre las partículas de polímero obstruyendo la coalescencia de estas últimas, lo que se traduce en una disminución en las propiedades de la película formada. Por otro lado, en la misma figura se puede observar que al aumentar la hidrofobicidad del polímero, las partículas en dispersión son capaces de coalescer, expeliendo a los cúmulos de agua de la fase polimérica, lo que da lugar a la formación de una película con mejores propiedades.

- ¹ L. S. Zamudio-Rivera, A. Estrada, A. Benavides, A. Estrada-Buendía, J. L. Benitez. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2002**, 46, 335-340.
- ² V. S. Sastri. "Corrosion inhibitors, principles and applications". Ed. John Wiley & Sons, Inc. EU, 1998.
- ³ Lj. M. Vracar, D. M. Drazic. *Corrosion Science.* **2002**, 44, 1669-1680.
- ⁴ G. TrabANELLI en "Corrosion mechanisms". F. Mansfield (editor). Ed. Marcel Dekker, Inc. EU, 1987.
- ⁵ J. Mendoza, R. Durán y J. Genescá en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". J. Genescá (editor). Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.
- ⁶ P. A. Lovell en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell y M. S. El-Aasser (editores). Ed. John Wiley & Sons. EU, 1997.
- ⁷ S. Sajjadi. *J. of App. Poly. Sci.* **2001**, 82, 2472-2477.
- ⁸ C. S. Chern, C. H. Lin. *Polymer.* **2000**, 41, 4473-4481.
- ⁹ J. Garrett, P. A. Lovell, A. J. Shea, R. D. Viney. *Macromol. Symp.* **2000**, 151, 487 - 796.
- ¹⁰ J. Bandrup y E. H. Immergut. "Polymer Handbook". Ed. John Wiley & Sons. 3a ed. EU, 1989.
- ¹¹ D. Juhué, J. Lang. *Langmuir.* **1993**, 9, 792.
- ¹² G. Meszlenyi, G. Kortvelyessy. *Polymer Testing.* **1999**, 18, 551-557
- ¹³ P. M. Silverstein, G. Bassler, T. C. Morrill. "Spectrometric identification of organic compounds". Ed. John Wiley & Sons. 5a ed. EU, 1991.
- ¹⁴ P. M. Lesko, P. R. Sperry en "Emulsion polymerization and emulsion polymers". P. A. Lovell y M. S. El-Aasser (editores). Ed. John Wiley & Sons. EU, 1997.
- ¹⁵ Ibidem Bandrup.
- ¹⁶ M. A. Llorente y A. Horta. "Caracterización de polímeros". Ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia. España, 1998.
- ¹⁷ F. Vázquez Moreno. Tesis. UNAM, 1989.
- ¹⁸ M. S. El-Aasser, T. Makgawinata, S. Misra, J. W. Vanderhoff et al en "Emulsion polymerization of vinyl acetate". M. S. El-Aasser y J. W. Vanderhoff (editores). Ed. Applied Science Publishers LTD. EU, 1981.
- ¹⁹ J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo. "Termodinámica molecular del equilibrio de fases". Ed. Prentice may. 3a. ed. España, 2000.
- ²⁰ J. R. Fried. "Polymer Science and Technology". Ed. Prentice Hall. EU, 1995.
- ²¹ Ibidem P. M. Lesko et al.
- ²² J. Mojica, F. J. Rodriguez, E. Garcia y J. Genesca 7 th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR2000. Paper No. 076
- ²³ C. J. Barbour en "Organic coatings for corrosion control". G. P. Bierwagen (editor). Ed. American Chemical Society. EU, 1998.
- ²⁴ A. S. Castela, A. M. Simoes. *Progress in Organic Coatings.* **2003**, 46, 55-61.
- ²⁵ J. Bicerano. "Prediction of polymer properties". Ed. Mercel Dekker, Inc. EU, 1993.
- ²⁶ Cortesía Dr. Y. Duda, en comunicación privada.

Capítulo 4



C o n c l u s i o n e s

Se determinó la efectividad de un surfactante aniónico fosfatado como inhibidor de corrosión al emplear disoluciones de NaCl al 3% en peso y Na₂SO₄ al 0.5% en peso como electrolitos.

Mediante la técnica de pérdida de peso se determinó la concentración óptima de inhibidor en 0.6 g/L usando NaCl como electrolito, ya que a dicha concentración se disminuyó la rapidez de corrosión.

Al emplear la técnica de resistencia a la polarización se midió el efecto de la concentración de inhibidor usando cloruros y sulfatos como electrolitos. La R_p aumenta en presencia del inhibidor en ambos electrolitos por lo que se disminuye la rapidez de corrosión, siendo más eficiente cuando el medio agresivo contiene cloruros; sin embargo no es posible diferenciar el efecto de la concentración del inhibidor cuando se emplea 0.6 y 1.0 g/L. Al usar sulfatos como medio corrosivo no se logra observar la influencia de la concentración del inhibidor mediante la técnica de resistencia a la polarización.

En las curvas de polarización obtenidas en presencia de cloruros se observa una perturbación en la zona anódica cuando las concentraciones de inhibidor son 0.3 y 0.6 g/L, por lo que se infiere que el inhibidor actúa en las reacciones de oxidación. Por otra parte, las curvas de polarización obtenidas al emplear sulfatos como electrolito, no muestran un cambio apreciable con respecto a la curva de polarización del metal en ausencia del inhibidor en el mismo medio, aunque la reacción de reducción disminuye sensiblemente al usar una concentración de inhibidor de 0.6 g/L, por lo que el inhibidor no tiene efecto marcado en dicho electrolito.

En las mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se observa un aumento en la resistencia a la transferencia de carga conforme se incrementa la cantidad de inhibidor presente en una solución de NaCl al 3% en peso, alcanzado el mayor valor al emplear 0.6 g/L. Los valores de capacitancia determinados

mediante la simulación para las diferentes concentraciones de inhibidor tienen el mismo orden de magnitud que la capacitancia calculada para el metal en ausencia del inhibidor. Por otra parte, los espectros de impedancia obtenidos al emplear sulfatos como electrolito no muestran cambios sustanciales en la resistencia a la transferencia de carga y en la capacitancia de la doble capa al modificar la concentración de inhibidor.

Puesto que la molécula de inhibidor tiene comportamiento de tensoactivo se empleó para sintetizar un copolímero con una relación de monómeros acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo 50/50 en un reactor por lotes con una tasa de sólidos de 20% para obtener la curva de conversión en función del tiempo, donde se observan las etapas dos y tres de la polimerización en emulsión.

Se sintetizaron tres emulsiones con mayor contenido de sólidos variando la proporción de los monómeros en un reactor semicontinuo empleando el inhibidor de corrosión como surfactante. Las dispersiones obtenidas en esta configuración de reactor tuvieron un diámetro de partícula entre 440 y 715 nm. Las tres emulsiones fueron altamente monodispersas. Los tres copolímeros en emulsión fueron pos-estabilizados utilizando una concentración de inhibidor de corrosión de $1.0 \text{ g}_{\text{surfactante}}/\text{L}_{\text{emulsión}}$ y finalmente fueron neutralizados.

Al obtener las películas poliméricas se confirmó la presencia de la molécula fosfatada en dichas películas las por medio de espectroscopia IR.

En el termograma del copolímero sintetizado en el reactor por lotes se observó la presencia de dos transiciones; debido a que las razones de reactividad de los dos monómeros empleados en la síntesis es grande, se obtuvo un copolímero con secuencias largas de los correspondientes homopolímeros, es decir, tiende a la bloquicidad. Al emplear un reactor semicontinuo operando en condiciones de escasez de monómero, se sintetizaron copolímeros al azar, ya que sólo se

observa una temperatura de transición vítrea correspondiente a la determinada por la ecuación de Fox.

Al analizar el comportamiento electroquímico del recubrimiento formado a partir de las dispersiones con mayor contenido de sólidos, se observa que la resistencia de la película obtenida a partir de la reacción AV/A2EH 50/50 disminuye conforme transcurre el tiempo de inmersión y después aumenta, debido a que los poros del recubrimiento son sellados por los productos de corrosión. De igual manera, la resistencia del recubrimiento obtenido de la reacción AV/A2EH 25/75 aumenta al paso del tiempo de inmersión y después se mantiene constante.

Las mediciones de capacitancia demuestran que el recubrimiento formado por la reacción AV/A2EH 50/50 retiene una cantidad constante de agua durante el experimento, sin embargo, la película obtenida a partir de la reacción AV/A2EH 25/75 tiene valores de capacitancia del orden de la doble capa eléctrica a un día de inmersión, por lo que dicho recubrimiento permite el paso de agua y otros iones rápidamente. Aún cuando los valores de impedancia son bajos, la mejor composición del copolímero es de AV/A2EH 50/50. Mediante una simulación molecular se observó que la hidrofobicidad de las partículas poliméricas juega un papel muy importante en el proceso de formación de película.

En el siguiente espectro de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, en inglés), obtenido al realizar una microfotografía de las dispersiones mostradas en la referencia de Y. Reyes *et al.*, se observa la presencia del fósforo contenido en el surfactante aniónico empleado en la síntesis de las emulsiones y como post-estabilizador. El pico más grande que se muestra corresponde al aluminio, proveniente del portamuestras.

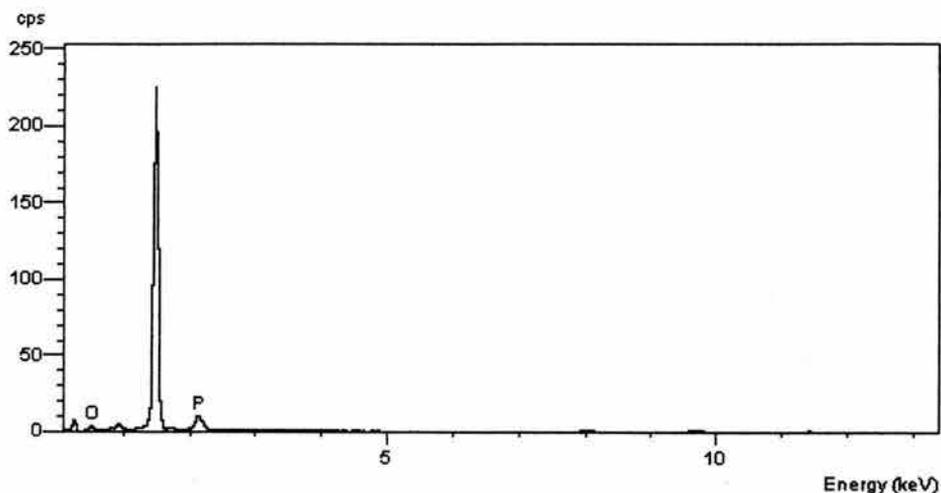


Fig. A1. Espectro de Energía de Dispersión de Rayos X para el polímero en emulsión sintetizado al emplear el surfactante aniónico fosfatado.

Y. Reyes, J. Pérez, J. Arena, M. E. Espinoza, M. Corea, F. Vázquez. *Rev. Mex. Fis.* **2004**, 50 S1, 57 – 59.