



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TRABAJO DE TESIS

**“ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS BASE
AGUA OBTENIDOS A PARTIR DE DISPERSIONES
ESTIRÉN-ACRÍLICAS FUNCIONALIZADAS CON ÁCIDO
ACRÍLICO”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RODOLFO REYNOSO LOPEZ



DIRECTOR DE TESIS: Dr. FLAVIO S. VÁZQUEZ MORENO
ASESOR: Dr. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GOMEZ

AÑO: 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Flavio S. Vázquez Moreno por haber fungido como director de este proyecto de tesis y al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su asesoría a lo largo del trabajo experimental, por todos los consejos que me ayudaron a finalizar este trabajo.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado durante el periodo de 2004-2006, en el cual hice los estudios de Maestría.

DEDICATORIA

A mi familia por todo el apoyo que me han dado a lo largo de todo mi desarrollo profesional.

Este trabajo de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Molecular de Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), ubicado en el Edificio Hector Lara Sosa y en el laboratorio de Corrosión del Edificio D de la Facultad de Química de la UNAM.

RESUMEN

Actualmente las pinturas base solvente están dejando de ser utilizadas en todo el mundo debido a que al aplicarse liberan Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC's por sus siglas en inglés) a la atmósfera contaminando primero el aire y posteriormente el suelo. Es por esto que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y otros organismos internacionales han sugerido dejar de utilizar este tipo de recubrimientos y sustituirlos por otros que no utilicen solventes orgánicos o los contengan en mucha menor cantidad, lo cual por legislación internacional debe hacerse antes del año 2010. Una de las alternativas a utilizar son los recubrimientos base agua (emulsiones poliméricas principalmente). Sin embargo, para que estas puedan sustituir a las pinturas base solvente es necesario investigar su comportamiento al ser aplicadas sobre diferentes sustratos para conocer su desempeño y de esta manera mejorar su propiedades paulatinamente.

De manera general todos los recubrimientos tienden a presentar algunas fallas (desprendimiento, ruptura, etc.) al ser aplicados sobre sustratos metálicos debido principalmente a una falta de adherencia en el sistema metal-pintura. Una manera de aumentar la adherencia de un recubrimiento hacia sustratos metálicos es incrementando la cantidad de grupos polares en su estructura química.

En este trabajo de tesis se producen emulsiones poliméricas formadas por Acrilato de Butilo-Estireno-Metacrilato de Metilo-Ácido Acrílico en donde este último componente actúa como promotor de la adherencia (debido a la presencia de grupos carboxílicos en su estructura química) y posteriormente se aplican sobre sustratos metálicos para analizar su comportamiento.

Las emulsiones sintetizadas en el laboratorio contienen diferentes cantidades de Ácido Acrílico, de este modo al aplicarse sobre sustratos metálicos fue posible analizar qué tan fuertemente se encuentran adheridos estos recubrimientos en función de la cantidad de Ácido Acrílico presente.

El principal problema que presentan los recubrimientos que contienen gran cantidad de grupos polares en su estructura química es que tienden a absorber agua al encontrarse en contacto con ella. Lo anterior provoca que exista corrosión en el metal y por ende fallas en el recubrimiento. Para analizar este comportamiento se expusieron las placas metálicas pintadas en inmersión continua en un medio acuoso para examinar cuanta humedad absorben en función de la cantidad de Ácido Acrílico presente.

Entonces, uno de los objetivos principales de este trabajo es hallar la cantidad de Ácido Acrílico que debe estar presente en un recubrimiento para aumentar la adherencia hasta el máximo pero manteniendo la absorción de agua en la menor cantidad posible.

OBJETIVO

Determinar la influencia del grado de funcionalización con grupos carboxílicos en las principales propiedades de aplicación (protección contra la corrosión, adhesión, permeabilidad y absorción de agua) de recubrimientos estiren-acrílicos base agua.

HIPÓTESIS

Al sintetizarse partículas de látex estiren-acríticas con diferentes contenidos de grupos funcionales de tipo ácido carboxílico, existe un rango de funcionalización de estos dentro del cual se alcanza un balance adecuado entre las diferentes propiedades de aplicación (permeabilidad y absorción de agua, adhesión superficial y protección de sustratos metálicos contra la corrosión) de los recubrimientos obtenidos a partir de las dispersiones poliméricas.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I: Recubrimientos | |
| 1.1 Pinturas | 1 |
| 1.1.1 Recubrimientos Base Agua | 4 |
| 1.1.1.1 Tipos de Recubrimientos Base Agua | 4 |
| 1.1.2 Pinturas en Emulsión | 5 |
| 1.2 Mecanismo de Protección de las Pinturas | 6 |
| 1.2.1 Actuar como reservorio de Inhibidores de la Corrosión | 6 |
| 1.2.2 Actuar como reservorio de Metales electroactivos | 7 |
| 1.2.3 Actuar como barreras físicas | 7 |
| 1.3 Fallas presentes en los Recubrimientos | 10 |
| 1.3.1 Fallas debidas a la formulación | 11 |
| 1.3.2 Fallas debidas a la elección del recubrimiento | 11 |
| 1.3.3 Fallas debidas a la preparación de superficie | 12 |
| 1.3.4 Fallas debidas a la adherencia del recubrimiento hacia el sustrato | 13 |
| 1.4 Adherencia | 15 |
| 1.4.1 Enlazado Mecánico | 15 |
| 1.4.2 Interdifusión | 16 |
| 1.4.3 Atracción Electrostática | 17 |
| 1.4.4 Interacciones Químicas | 18 |
| | |
| CAPÍTULO II: Síntesis de Recubrimientos Base Agua | |
| 2.1 Técnicas de Polimerización Radicalar | 21 |
| 2.2 Polimerización en Emulsión | 22 |
| 2.3 Mecanismo de Polimerización en Emulsión | 23 |
| 2.3.1 Efecto de los tensoactivos en la Síntesis de Polímeros en Emulsión | 25 |
| 2.3.2 Velocidad de Polimerización | 26 |
| 2.3.3 Efecto de la Temperatura | 28 |
| 2.3.4 Distribución del Tamaño de Partícula | 29 |
| 2.4 Procesos de Polimerización en Emulsión | 30 |
| 2.4.1 Proceso por Lotes | 31 |
| 2.4.2 Proceso Semicontínuo | 32 |
| 2.4.3 Proceso Continuo | 34 |

| | |
|--|----|
| 2.5 Homopolímeros y Copolímeros | 35 |
| 2.5.1 Tipos de Copolímeros | 35 |
| 2.5.2 Cinética de Copolimerización | 36 |
| 2.5.3 Reactividad Relativa de los Monómeros | 38 |
| 2.6 Recubrimientos Poliméricos | 38 |
| | |
| CAPÍTULO III: Protección de Estructuras Metálicas con Recubrimientos. | |
| 3.1 Corrosión | 42 |
| 3.1.1 Celda de Corrosión | 43 |
| 3.1.2 Serie Electroquímica | 44 |
| 3.1.3 Polarización | 50 |
| 3.1.3.1 Polarización debida a películas | 53 |
| 3.2 Protección de la Corrosión del Acero | 54 |
| 3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica | 54 |
| 3.3.1 Circuitos Equivalentes Simples | 57 |
| 3.3.2 Celda de Randles | 58 |
| 3.3.3 Análisis de Espectros de EIS | 60 |
| | |
| CAPÍTULO IV: Procedimiento Experimental | |
| 4.1 Síntesis de la Emulsión | 62 |
| 4.2 Reactivos, Equipo y Material | 63 |
| 4.3 Primera Etapa de Experimentación | 64 |
| Síntesis de la Emulsión Polimérica Mediante Proceso por Lotes | |
| 4.4 Segunda Etapa Experimental | 66 |
| Síntesis de la Emulsión Polimérica Mediante Proceso Semicontínuo | |
| 4.5 Tercera Etapa Experimental | 67 |
| Caracterización | |
| 4.5.1 Gravimetría | 68 |
| 4.5.2 Dispersión Cuasielástica de Luz | 68 |
| 4.5.3 Recubrimiento de Placas Metálicas | 69 |
| 4.5.4 Espectroscopía de Infrarrojo | 69 |
| 4.5.5 Medición de Espesores de Película seca | 70 |
| 4.5.6 Pruebas de Adherencia | 71 |
| 4.5.7 Pruebas de absorción de agua | 71 |
| 4.5.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica | 72 |

CAPÍTULO V: Resultados

| | |
|---|----|
| 5.1 Primera Parte Experimental | 75 |
| Síntesis de la Emulsión mediante Proceso por Lotes | |
| 5.2 Segunda Parte Experimental | 76 |
| 5.2.1 Síntesis de la Emulsión Mediante Proceso Semicontínuo | |
| 5.2.1.1 Primera Reacción | 76 |
| 5.2.1.2 Segunda Reacción | 77 |
| 5.2.1.3 Tercera Reacción | 77 |
| 5.2.1.4 Cuarta Reacción | 78 |
| 5.2.1.5 Quinta Reacción | 78 |
| 5.2.1.6 Sexta Reacción | 78 |
| 5.2.2 Neutralización de las Emulsiones Poliméricas | 79 |
| 5.3 Tercera Etapa Experimental | 79 |
| 5.3.1 Dispersión Cuasielástica de Luz | 79 |
| 5.3.2 Secado de Película | 80 |
| 5.3.3 Recubrimiento de las Placas Metálicas | 81 |
| 5.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo | 83 |
| 5.3.5 Medición de Espesores de Película Seca | 86 |
| 5.3.6 Pruebas de Adherencia | 88 |
| 5.3.7 Pruebas de Absorción de Agua | 89 |
| 5.3.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica | 91 |

CAPÍTULO VI: Conclusiones

| | |
|------------------|-----|
| 6.1 Conclusiones | 114 |
|------------------|-----|

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I: Recubrimientos | |
| 1.1 Pinturas | 1 |
| 1.1.1 Recubrimientos Base Agua | 4 |
| 1.1.1.1 Tipos de Recubrimientos Base Agua | 4 |
| 1.1.2 Pinturas en Emulsión | 5 |
| 1.2 Mecanismo de Protección de las Pinturas | 6 |
| 1.2.1 Actuar como reservorio de Inhibidores de la Corrosión | 6 |
| 1.2.2 Actuar como reservorio de Metales electroactivos | 7 |
| 1.2.3 Actuar como barreras físicas | 7 |
| 1.3 Fallas presentes en los Recubrimientos | 10 |
| 1.3.1 Fallas debidas a la formulación | 11 |
| 1.3.2 Fallas debidas a la elección del recubrimiento | 11 |
| 1.3.3 Fallas debidas a la preparación de superficie | 12 |
| 1.3.4 Fallas debidas a la adherencia del recubrimiento hacia el sustrato | 13 |
| 1.4 Adherencia | 15 |
| 1.4.1 Enlazado Mecánico | 15 |
| 1.4.2 Interdifusión | 16 |
| 1.4.3 Atracción Electrostática | 17 |
| 1.4.4 Interacciones Químicas | 18 |
| CAPÍTULO II: Síntesis de Recubrimientos Base Agua | |
| 2.1 Técnicas de Polimerización Radicalar | 21 |
| 2.2 Polimerización en Emulsión | 22 |
| 2.3 Mecanismo de Polimerización en Emulsión | 23 |
| 2.3.1 Efecto de los tensoactivos en la Síntesis de Polímeros en Emulsión | 25 |
| 2.3.2 Velocidad de Polimerización | 26 |
| 2.3.3 Efecto de la Temperatura | 28 |
| 2.3.4 Distribución del Tamaño de Partícula | 29 |
| 2.4 Procesos de Polimerización en Emulsión | 30 |
| 2.4.1 Proceso por Lotes | 31 |
| 2.4.2 Proceso Semicontínuo | 32 |
| 2.4.3 Proceso Continuo | 34 |

| | |
|--|----|
| 2.5 Homopolímeros y Copolímeros | 35 |
| 2.5.1 Tipos de Copolímeros | 35 |
| 2.5.2 Cinética de Copolimerización | 36 |
| 2.5.3 Reactividad Relativa de los Monómeros | 38 |
| 2.6 Recubrimientos Poliméricos | 38 |
| | |
| CAPÍTULO III: Protección de Estructuras Metálicas con Recubrimientos. | |
| 3.1 Corrosión | 42 |
| 3.1.1 Celda de Corrosión | 43 |
| 3.1.2 Serie Electroquímica | 44 |
| 3.1.3 Polarización | 50 |
| 3.1.3.1 Polarización debida a películas | 53 |
| 3.2 Protección de la Corrosión del Acero | 54 |
| 3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica | 54 |
| 3.3.1 Circuitos Equivalentes Simples | 57 |
| 3.3.2 Celda de Randles | 58 |
| 3.3.3 Análisis de Espectros de EIS | 60 |
| | |
| CAPÍTULO IV: Procedimiento Experimental | |
| 4.1 Síntesis de la Emulsión | 62 |
| 4.2 Reactivos, Equipo y Material | 63 |
| 4.3 Primera Etapa de Experimentación | 64 |
| Síntesis de la Emulsión Polimérica Mediante Proceso por Lotes | |
| 4.4 Segunda Etapa Experimental | 66 |
| Síntesis de la Emulsión Polimérica Mediante Proceso Semicontínuo | |
| 4.5 Tercera Etapa Experimental | 67 |
| Caracterización | |
| 4.5.1 Gravimetría | 68 |
| 4.5.2 Dispersión Cuasielástica de Luz | 68 |
| 4.5.3 Recubrimiento de Placas Metálicas | 69 |
| 4.5.4 Espectroscopía de Infrarrojo | 69 |
| 4.5.5 Medición de Espesores de Película seca | 70 |
| 4.5.6 Pruebas de Adherencia | 71 |
| 4.5.7 Pruebas de absorción de agua | 71 |
| 4.5.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica | 72 |

CAPÍTULO V: Resultados

| | |
|---|----|
| 5.1 Primera Parte Experimental | 75 |
| Síntesis de la Emulsión mediante Proceso por Lotes | |
| 5.2 Segunda Parte Experimental | 76 |
| 5.2.1 Síntesis de la Emulsión Mediante Proceso Semicontínuo | |
| 5.2.1.1 Primera Reacción | 76 |
| 5.2.1.2 Segunda Reacción | 77 |
| 5.2.1.3 Tercera Reacción | 77 |
| 5.2.1.4 Cuarta Reacción | 78 |
| 5.2.1.5 Quinta Reacción | 78 |
| 5.2.1.6 Sexta Reacción | 78 |
| 5.2.2 Neutralización de las Emulsiones Poliméricas | 79 |
| 5.3 Tercera Etapa Experimental | 79 |
| 5.3.1 Dispersión Cuasielástica de Luz | 79 |
| 5.3.2 Secado de Película | 80 |
| 5.3.3 Recubrimiento de las Placas Metálicas | 81 |
| 5.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo | 83 |
| 5.3.5 Medición de Espesores de Película Seca | 86 |
| 5.3.6 Pruebas de Adherencia | 88 |
| 5.3.7 Pruebas de Absorción de Agua | 89 |
| 5.3.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica | 91 |

CAPÍTULO VI: Conclusiones

| | |
|------------------|-----|
| 6.1 Conclusiones | 114 |
|------------------|-----|

CAPÍTULO I

RECUBRIMIENTOS

1.1 PINTURAS

Todos los objetos son vulnerables en sus superficies. La superficie de cualquier sustancia hace contacto directo con el aire, agua, sol y nieve. Bajo estas condiciones el acero se corroe, la madera se hincha y el concreto se rompe y desmorona.

Para prevenir o minimizar este tipo de daños, es posible aplicar recubrimientos sobre estas superficies, los cuales son diseñados específicamente para protegerlos. Los recubrimientos pueden ser usados para decorar, dar lustre o suavizar cualquier rugosidad o irregularidad provocada por el proceso de manufactura de los artículos. Entonces las funciones de estos recubrimientos son dos: proteger y decorar.¹

Estos recubrimientos son de hecho una combinación compleja de varios materiales. El recubrimiento completo es conocido como pintura y este consiste de una o mas capas, cada una de las cuales es seleccionada cuidadosamente con la finalidad de que cumplan, en conjunto, con el objetivo de proteger o decorar.

A la primera capa aplicada se le conoce como *primer*, a la última se le denomina acabado, a todas las demás capas se les llama intermedias (Ver Figura 1.1). Las funciones de cada capa son las siguientes:

Primers: Son aplicados directamente sobre la superficie, su función principal es la de promover la adherencia para las capas superiores y conferir mayor resistencia a la corrosión al ser aplicados sobre sustratos metálicos.

Capas Intermedias: Estas proveen el cuerpo a la pintura, contienen una alta cantidad de partículas sólidas insolubles que tienen el fin de prevenir la absorción o la difusión de sustancias.

Acabado: Esta capa de pintura contiene el pigmento colorido, debe tener alta resistencia dado que es la que se encuentra en contacto directo con el medio ambiente. Es necesario que exista buena adherencia entre esta capa y las capas intermedias.

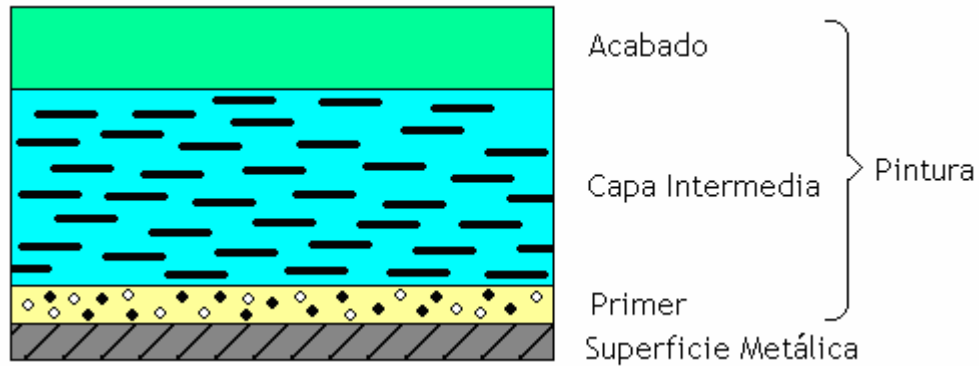


Figura 1.1 Representación esquemática de un sistema de pintura.

Las pinturas están compuestas en general por 4 tipos de materiales diferentes (Ver Figura 1.2):

1. **Resinas:** También llamadas vehículos o polímeros. Estos son la parte orgánica de las pinturas que forman la película protectora. Una vez aplicada sobre el sustrato la pintura comienza a curar formando una capa sólida que contiene a todos los demás constituyentes excepto a los solventes.
La resina debe ser considerada el componente más importante de todas las pinturas, dado que su presencia es necesaria, en cambio, los demás componentes no siempre están presentes. Las resinas generalmente solo están compuestas de polímeros.
2. **Pigmentos:** Son partículas sólidas que no se disuelven en el sistema. Tienen como función dar coloración y opacidad. También dan fuerza a la película formada. Pueden o no estar presentes en los sistemas de pinturas.
3. **Solventes:** Contiene a todos los componentes de la pintura y facilita la aplicación de la misma sobre los sustratos alterando su viscosidad. Este componente no se encuentra presente en algunos tipos de recubrimientos como el caso de las pinturas en polvo.
4. **Aditivos:** Son sustancias que se adicionan en pequeñas cantidades para proveer diferentes propiedades a las pinturas antes o después de ser aplicadas, como por ejemplo, acelerar el proceso de secado o alterar la viscosidad.²

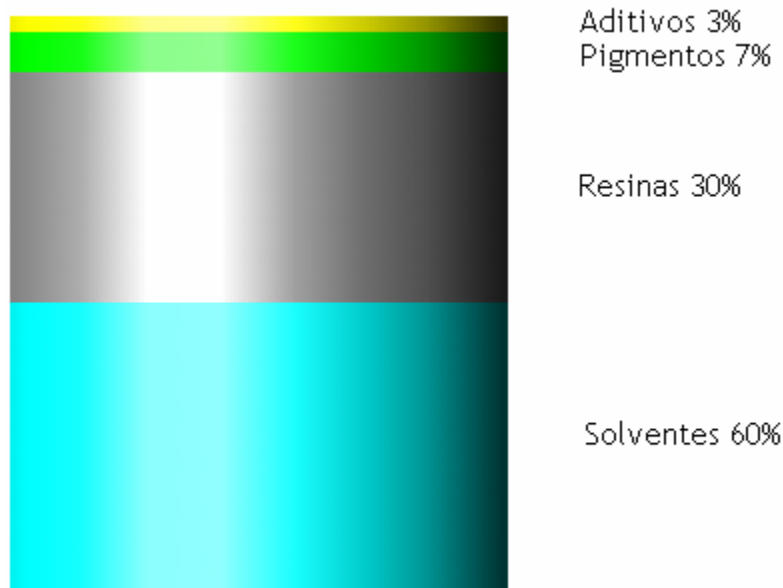


Figura 1.2. Composición en volumen de un sistema de pintura.

Como se mencionó anteriormente algunos de estos componentes pueden o no estar presentes en el sistema de pintura, en función de esto y algunas otras características se les denomina con otros nombres, como se ejemplifica a continuación:

Barniz: Cuando el sistema de pintura no contiene pigmentos coloridos, pero si contiene los demás componentes como son la resina, el solvente y los aditivos.

Lacas: Las lacas son pinturas que contienen una resina con moléculas orgánicas muy largas que están completamente polimerizadas antes de ser aplicadas. Estos recubrimientos curan por evaporación del solvente formando una película uniforme.

Una vez que se aplicó el recubrimiento sobre alguna superficie éste se puede suavizar si se aplica solvente nuevamente, esto es muy funcional si es que alguna vez se desea hacer alguna reparación en la superficie.

Esmaltes: Este tipo de pinturas contienen resinas que no se encuentran polimerizadas totalmente. Pero después de que estos recubrimientos se aplican las moléculas de este sistema se entrecruzan. El grado de entrecruzamiento de las cadenas de polímero determina las propiedades del recubrimiento una vez curado.

1.1.1 RECUBRIMIENTOS BASE AGUA

Todos los solventes orgánicos son tóxicos en las concentraciones en las que son utilizados en las pinturas. Además, los vapores de los solventes se encuentran implicados en la formación del *smog*, es por esto que para limitar la cantidad de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera se les ha definido como sustancias tóxicas en diferentes países como en Estados Unidos por parte de la “Clean Air Act” y en Alemania la “Technical Guidelines for Preserving the Purity of Air”.³

Del total de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC por sus siglas en inglés) se calcula que un 25% de ellos se generan durante el procesado y manufactura de los recubrimientos base solvente, por lo tanto es necesario reducir la cantidad de solventes utilizados en los recubrimientos y de ser posible reemplazarlos por sustancias no tóxicas.

Existen diferentes alternativas que se han desarrollado para sustituir los recubrimientos con base solvente, entre estas se encuentran:

- Recubrimientos solubles en agua
- Dispersiones acuosas
- Recubrimientos con alta tasa de sólidos y bajo contenido de solventes
- Recubrimientos en polvo
- Recubrimientos que curan mediante radiación

Pero a pesar de todas estas alternativas que ahora existen, las pinturas solubles en agua y las dispersiones acuosas son mayormente utilizadas debido a que conservan características muy similares a las de base solvente, como la de ser líquidas y su viscosidad y por lo tanto pueden ser aplicadas utilizando equipo existente.

1.1.1.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS BASE AGUA

Los recubrimientos acuosos se clasifican en diferentes tipos de acuerdo al tamaño de las partículas de resina que se encuentren estabilizadas en la fase acuosa⁴, la clasificación general es la siguiente:

Tabla 1.1. Clasificación de Recubrimientos Base Agua

| CLASIFICACION | TAMAÑO DE PARTICULA (μm) | ESTADO DE LA RESINA |
|---------------|---------------------------------------|---------------------|
| Solución | 0.001 | Soluble en agua |
| Coloide | 0.01 - 0.1 | Dispersión Coloidal |
| Dispersión | > 0.1 | Emulsión Acuosa |

SOLUCIÓN.

Algunos ejemplos de recubrimientos solubles en agua son el alcohol polivinílico, poliácridamidas y anhídrido etilénico, estas tienen la característica principal de contener grupos iónicos (con carácter ácido o básico) en su estructura química y la solubilidad se genera al neutralizar estos grupos generando así sales solubles en agua.

El problema que se presenta en este tipo de recubrimientos es que al formar la sal se genera un producto muy viscoso, por lo que es necesario agregar solventes auxiliares los cuales forman compuestos volátiles en el proceso de curado de la pintura.

COLOIDE.

Este tipo de recubrimientos también tienen grupos químicos neutralizables que son convertidos a la sal para poder solubilizarlos en la fase acuosa. Este tipo de sistemas se caracteriza por tener un aspecto lechoso debido a que se encuentran entre las soluciones y las dispersiones poliméricas.

Este tipo de sistemas de pintura tienen una excelente protección contra la corrosión, también tiene buena rapidez de secado y es posible obtener películas con buen brillo.

DISPERSIÓN.

Dentro de este tipo de sistemas acuosos se encuentran las emulsiones acuosas.

1.1.2 PINTURAS EN EMULSIÓN.

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro inmiscible con él, dicho sistema suele ser inestable y ambas fases tienden a separarse, para evitarlo se añaden pequeñas cantidades de agentes emulsificantes para estabilizarlas.⁵

Existen dos maneras de preparar emulsiones:

1. Por medios mecánicos.

La resina puede dispersarse en el medio acuoso por agitación vigorosa, el agente emulsificante puede introducirse mezclado con alguno de los dos componentes. Las emulsiones preparadas por medios mecánicos utilizando emulsificantes no son muy populares para preparar pinturas actualmente.

2. Por Polimerización en emulsión.

Este proceso inicia con la dispersión de los monómeros dentro de la fase acuosa estabilizada mediante emulsificantes, posteriormente a esta solución se agrega un iniciador de radicales libres.

La reacción química inicia por calentamiento, lo que provoca la descomposición del iniciador y forma los radicales libres que generan la polimerización. Todas las partículas de polímero generado se encuentran estabilizadas dentro del medio acuoso por el agente emulsificante. Más adelante se detalla este mecanismo de síntesis en la Sección 2.3.

La mayoría de los polímeros generados por técnicas comunes de polimerización se consideran como sólidos cuando se encuentran secos (una vez ya curados). Como se menciona al inicio, una emulsión es la dispersión de un líquido en otro, así que este tipo de sistemas no deben llamarse polímeros en emulsión (dado que las partículas dispersas son sólidas). En la práctica a los sistemas acuosos sintetizados por esta vía se les llama látex, y a las pinturas fabricadas a partir de ellos se les denomina pinturas en emulsión.⁶

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL USO DE PINTURAS BASE AGUA.

Hablando de manera general de los recubrimientos base agua (los tres tipos de la tabla 1.1) se tienen varias ventajas y desventajas al utilizarlos de manera cotidiana.

Por ejemplo, el agua tiene una alta entalpía de vaporización comparada con la de los solventes orgánicos, por lo que se requiere de una mayor cantidad de energía para que seque una pintura base agua y por lo tanto mayor tiempo. Esto puede verse compensado por el hecho de que la ventilación se ve reducida considerablemente, en el caso de pinturas base solvente la ventilación siempre debe mantenerse funcionando por razones de seguridad.

Dado que el agua no es flamable se tiene la ventaja de que el manejo y transporte de estos recubrimientos no requieren de cuidados especiales, y en almacenamiento no es necesaria una colocación especial.

Otra desventaja se presenta debido a la alta tensión superficial del agua en comparación con la de los solventes orgánicos, la cual provoca una baja humectación de la superficie a recubrir al aplicar el recubrimiento base agua, este problema puede solucionarse si se agregan algunos aditivos a la pintura con el fin de reducir dicha tensión superficial.

Sin duda alguna la gran ventaja que los recubrimientos base agua tienen sobre los base solvente es que dejan de utilizar compuestos orgánicos volátiles en su composición, lo cual debe de hacerse por legislación a nivel internacional en los próximos años.

1.2 MECANISMOS DE PROTECCIÓN DE PINTURAS

Existen diferentes mecanismos por los cuales las pinturas pueden actuar al ser aplicadas sobre un sustrato metálico, estos son tres principalmente:

1.2.1 Actuar como reservorio de inhibidores de la corrosión.

Como se dijo anteriormente alguno de los componentes de las pinturas son aditivos, los cuales son sustancias que se agregan con la finalidad de proporcionar diferentes propiedades al sistema de pinturas, en este caso se trata de inhibidores de la corrosión.

Un inhibidor de la corrosión es aquella sustancia que al ser adicionada al sistema pintura, disminuye la velocidad de corrosión.⁷ Existen diferentes clases de inhibidores, los cuales se pueden clasificar en dos categorías principales:

Pasivadores: Los pasivadores son un grupo de agentes inorgánicos oxidantes que reaccionan lentamente con el metal el pasivador formando una capa de óxido metálico sobre la superficie la cual separa al metal del medio ambiente, además, elevan el potencial de corrosión del metal algunas decenas de voltios hacia la dirección noble.⁸

Inhibidores Orgánicos: Este tipo de inhibidores tienen solo un ligero efecto sobre el potencial de corrosión desplazándolo hacia la dirección noble solo algunos milivolts o centivolts. Este tipo de inhibidores son adsorbidos sobre la superficie del metal formando cuando menos una monocapa protectora, la cual bloquea la descarga de iones H^+ y la disolución de los iones metálicos.

1.2.2 Actuar como reservorio de metales electroactivos.

Dentro de los aditivos que una pintura puede tener se encuentran algunos metales que pueden ser introducidos puros (esto es, sin estar amalgamados con otro metal y con estado de oxidación cero) en la formulación del sistema.

El metal cinc tiene un potencial estándar más negativo que el fierro, por lo cual al formar una celda electroquímica con este, el Fe actuará como cátodo y el Zn como ánodo. Al suceder esto, el metal que se disuelve es el Zn y los productos de corrosión generados tienen baja solubilidad, esto provoca que bloqueen los espacios libres que pudieran existir en el recubrimiento, lo cual aumenta las propiedades de barrera de la pintura en general.

1.2.3 Actuar como barreras físicas.

Este mecanismo de protección de los recubrimientos se basa en la idea de aislar al sustrato por medio de una barrera física que no permita el contacto directo con el medio ambiente. Esta barrera es el recubrimiento o sistema de pintura.

Para el caso de recubrimientos orgánicos, la habilidad que estos tengan para restringir el paso de gases, vapor de agua y líquidos orgánicos es de considerable importancia. La permeación de un gas o vapor a través de una película polimérica se lleva a cabo en cuatro etapas:

- a) Adsorción de la especie permeante en la superficie del polímero
- b) Solubilización de la especie permeante dentro de la matriz polimérica
- c) Difusión de la especie a través de la película polimérica por medio de un gradiente de concentración.
- d) Desorción de la especie en la superficie opuesta.

Este mecanismo puede estar dominado principalmente por solo una de estas etapas, dependiendo de las características de la especie permeante. Por ejemplo, la permeabilidad de los polímeros a gases tales como el O₂ y el CO₂ es denominada por la difusión (etapa c), en cambio para el caso del agua líquida, la permeabilidad está fuertemente dominada por la solubilidad en la matriz polimérica (etapa b).

Se puede decir entonces que la propiedad de barrera de un recubrimiento depende de la permeabilidad de éste, la cual se encuentra en función de dos parámetros principales, que son la difusión y la solubilidad.⁹

La apreciación de que la difusión predomina en la permeación de gases y la solubilidad domina en la permeación de agua líquida proporciona gran ayuda para entender la manera en que la permeabilidad se ve afectada por el tipo de polímero utilizado para formar la resina.

Existen diferentes características que tiene el polímero usado en la resina las cuales le dan diferentes propiedades, como pueden ser:

Grupos funcionales contenidos en el polímero.

La estructura química de una película polimérica es el factor predominante que controla el proceso de permeabilidad. Los polímeros con alta concentración de grupos hidrofílicos o con unidades monoméricas que permitan la presencia de enlaces éster en su estructura química, son generalmente muy permeables al agua.

Los copolímeros acrílicos son hidrofílicos, por lo tanto es de esperarse que exista alta permeabilidad al vapor de agua. Por otro lado, polímeros con cadenas de enlaces carbono-carbono sin sustituyentes no polares serán mucho menos permeables.

La permeabilidad de la resina a los gases disminuye al incrementar la polaridad de los polímeros, entonces resinas que contienen muchos grupos sustituyentes hidroxilo (como el alcohol polivinílico) son excelentes barreras para los gases. Sin embargo estas mismas son pobres barreras al agua, dado que el agua es soluble en ellas, de tal modo que llega a disolver la resina en su totalidad como en el caso del alcohol polivinílico.

De manera contraria, polímeros no polares son buenas barreras para el agua (como el caso del polietileno) debido a su baja solubilidad en este tipo de resinas. Pero de manera análoga, los polímeros no polares son malas barreras para los gases pues la difusión en ellos es muy fácil de llevarse a cabo.

Para obtener una buena barrera polimérica es necesario obtener una buena combinación entre los dos extremos. Se requiere algún grado de polaridad, pero la ausencia de grupos hidrofílicos es un requisito para tener baja permeabilidad para el agua.¹⁰

La elección del tipo de resina es un factor crítico para determinar las propiedades de barrera de una pintura

Simetría de las cadenas y Cristalinidad.

Otro factor que afecta las propiedades de permeabilidad que presenta una resina depende del tipo de polímero que se esté utilizando y de los sustituyentes que éste tenga en la cadena principal. Para el caso de que el polímero presente dos sustituyentes diferentes, la orientación que estos tengan en el espacio es de gran importancia dado que en función de ello las propiedades de la resina van a cambiar notablemente

Si existe gran regularidad en la manera en que los sustituyentes se acomodan en el espacio, el polímero tenderá a cristalizar, si por otro lado no existe orden en la orientación de los sustituyentes, la cristalización se ve inhibida y su solubilidad incrementa.¹¹ Un buen ejemplo para analizar la cristalinidad es el del poliestireno de alta y baja densidad. El de alta densidad tiene una cristalinidad del 80% y es cuatro veces menos permeable a gases y tres veces menos permeable a vapor de agua que el de baja densidad, el cual tiene una cristalinidad del 50%. La permeabilidad disminuye al aumentar la cristalinidad.

Plastificación y valor de la Tg.

Puede haber muchos cambios en la permeabilidad en función de la temperatura de transición vítrea del polímero. El incremento de los movimientos segmentales del polímero por encima de la Tg dan pie a un incremento en la difusión y por lo tanto en la permeabilidad.

El adicionar plastificantes a un polímero provoca que el valor de la Tg disminuya, lo cual efectivamente causa que la resina sea más fácil de manejar. Si se adiciona tanto plastificante tal que el valor de la Tg se encuentre por debajo de la temperatura ambiente, al aplicar la resina se encontrará siempre a una temperatura por encima de la Tg, lo cual disminuirá sus propiedades de barrera considerablemente.

Efecto de la pigmentación.

La incorporación de pigmentos inorgánicos y metálicos a las películas poliméricas provoca una disminución en su permeabilidad dado que bloquean o tapan cualquier poro que pudiera existir en la película de pintura, existen tres requerimientos para aumentar su efectividad.

1. Los pigmentos deben ser impermeables
2. Los pigmentos deben alinearse en un plano perpendicular a la superficie de difusión.
3. Debe existir excelente adhesión entre el pigmento y la película bajo condiciones húmedas y secas.¹²

APLICACIÓN EN LA PROTECCIÓN DE CORROSIÓN DEL ACERO.

La corrosión del acero en presencia de aire y agua es un proceso electroquímico que consiste en dos diferentes reacciones que se llevan a cabo en dos electrodos. Una oxidación (anódica) y una reducción (catódica). Estas reacciones toman lugar en sitios anódicos y catódicos en la muestra.

Cualquier disminución en las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos (oxidación o reducción) resulta en algún grado de inhibición de la corrosión. En principio, los recubrimientos deben ser efectivos si pueden excluir agua, oxígeno o iones de la superficie metálica, o eliminar la conductividad eléctrica entre los sitios anódicos y catódicos presentes en la muestra.

El concepto original de que una pintura es un recubrimiento impermeable al agua y oxígeno ha sido desacreditado por Mayne¹³. Este investigador concluyó que las pinturas no operan como barreras impermeables al agua y oxígeno, pero que previenen la corrosión en virtud de una alta resistencia que impide el movimiento de los iones y reduce la corriente de corrosión a un valor muy bajo.

Ya que se demostró que la función principal de un recubrimiento no es impedir la permeación del agua, no se debe subestimar este hecho. Padgett y Moreland han demostrado que la conductividad y resistencia de un recubrimiento depende altamente de la cantidad de agua contenida por su alta influencia en la disolución de iones y la difusión iónica que estos tienen en el agua. Además, la permeación de agua a través del recubrimiento da pie a una pérdida de adhesión y resistencia de los recubrimientos.

Morcillo¹⁴ estudió la corrosión de acero recubierto por una delgada película de polímero con presencia de FeSO_4 y NaCl en cantidades variables en la interfase metal/recubrimiento. Se encontró que la corrosión depende de la concentración de contaminante presente en la superficie. La corrosión aumenta considerablemente al incrementarse la contaminación presente, esto indica que la conducción iónica es el factor que controla este proceso.

Estos estudios son relevantes en muchas situaciones prácticas en las que el acero se expone a ambientes marinos o industriales antes de ser pintados, lo cual podría provocar una contaminación de la superficie metálica con iones sulfato o cloruro.¹⁵

1.3 FALLAS PRESENTES EN LOS RECUBRIMIENTOS

Un recubrimiento es un material complejo constituido por una serie de diferentes sustancias que interactúan entre sí, como son las resinas, pigmentos, solventes, etc. Al ser aplicados sobre algún sustrato para proporcionarle protección, los solventes deben evaporarse y la porción no volátil del recubrimiento debe depositarse formando una película que se encuentre fuertemente adherida a la superficie.

Entonces, esta película debe interactuar con el viento, lluvia, humedad, frío, calor, abuso físico, etc. Por lo tanto es razonable que por muy resistente que sea el recubrimiento a los medios corrosivos, habrá una serie de factores que provocarán que el sistema de pintura falle en el objetivo de proporcionar protección. Estas fallas se presentan bajo algunos mecanismos específicos, como son los siguientes:

1.3.1 Fallas debidas a la formulación básica del recubrimiento.

Una falla que se presenta es la denominada como “checking” esta puede describirse como pequeñas rupturas en la superficie de un recubrimiento que se forman a medida que envejece y se torna mas duro y por ende más quebradizo. Este problema se considera debida a la formulación porque es provocada por la relación entre la resina y el pigmento que no se encuentran debidamente combinados, por ende a medida que el recubrimiento se seca sobre la superficie la película se torna mas dura y quebradiza.

El “checking” en los recubrimientos puede ser prevenido agregando plastificantes a la formulación de las resinas, pues estas sustancias las tornan más elásticas y suaves, lo que provoca que no sean tan fáciles de quebrar.

De manera general, las fallas debidas a la formulación tienen su origen en la manera en que son combinados los diferentes componentes de un sistema de pinturas. El equilibrio que debe existir entre ellos es muy específico y alguna alteración en el mismo conducirá en una pobre función y poco tiempo de duración de las películas protectoras.

1.3.2 Fallas debidas a una mala elección del tipo de recubrimiento.

Este tipo de problemas se presentan principalmente cuando un recubrimiento que fue diseñado para aplicarse sobre estructuras metálicas se usa sobre sustratos de madera o concreto, lo cual causa que rápidamente se presenten alteraciones en su funcionamiento.

Para evitar este tipo de fallas en general, es necesario hacer un análisis detenido de la superficie que desea ser pintada y el sistema de pintura que se va a aplicar, debe cuidarse que ambas partes sean afines entre si, analizar las sustancias a las que el recubrimiento se va a encontrar expuesto, condiciones de temperatura y humedad, etc. Con la finalidad de elegir el recubrimiento que cumpla con el objetivo de proteger la superficie de la mejor forma.

1.3.3 Fallas debidas a una mala preparación de la superficie sobre la cual se aplica el sistema de pintura.

Se considera que un 70% de las fallas que se presentan en cualquier sistema de pinturas son provocadas por una mala preparación de la superficie.

Existe un gran número de métodos de preparación de superficie disponibles que se pueden consultar, el Consejo para el Pintado de Estructuras de Acero (SSPC por sus siglas en inglés) preparó una lista de especificaciones en donde se detallan la mayoría de los métodos de preparación de superficies utilizados comúnmente.¹⁶

Esta lista consta de 10 métodos en orden descendiente de efectividad, a medida que se avanza en la lista el método de preparación de superficie va dejando mayor cantidad de sustancias contaminantes sobre la superficie y por lo tanto incrementa la posibilidad de tener una falla en el recubrimiento.

Una vez seleccionada la preparación de superficie es el momento de aplicar el recubrimiento sobre el sustrato metálico. Si esto no se realiza de manera correcta puede generar algunos otros problemas. Estos problemas se presentan principalmente por falta de cuidado por parte de la persona que aplica el sistema de pintura.

Un problema que se presenta al momento de aplicar el recubrimiento sobre la superficie es el de controlar el espesor de la película de pintura de manera adecuada. Existen dos formas en que este problema se da, cuando el recubrimiento es demasiado delgado y cuando el recubrimiento es demasiado grueso.

Cuando el recubrimiento es demasiado grueso, el sistema de pinturas no puede curar bien y existe gran cantidad de retención de solvente. El hecho de retener solventes puede provocar ampollamiento y reducir la adherencia con el sustrato disminuyendo considerablemente el tiempo de vida del recubrimiento.

En el caso de que el recubrimiento sea demasiado delgado lo que provoca la presencia de los llamados “holidays” también conocidos como puntas, estas son áreas en las que el aplicador no ha recubierto la superficie o un punto demasiado alto y delgado del sustrato que sobresale aún después de haber sido recubierto (Ver Figura 1.3). El problema que presentan estos puntos es de muy rápida corrosión localizada y acumulación de productos de corrosión debajo del sistema de pintura en el área cercana a la falla.

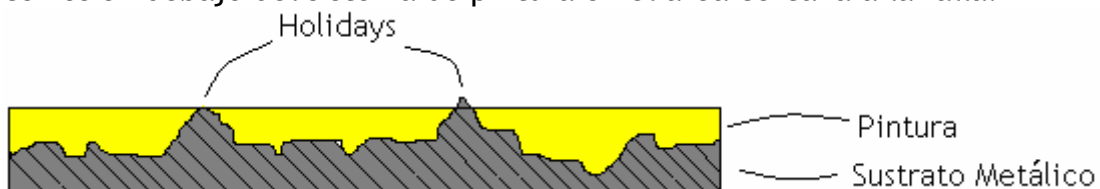


Figura 1.3. Falla debida al espesor del recubrimiento.

Entonces, para evitar fallas debidas a una mala preparación de superficie es necesario analizar el ambiente bajo el cual se va a exponer el sistema de pintura y en base a esto elegir la preparación de superficie adecuada al medio y posteriormente un sistema de pintura que funcione satisfactoriamente con el mismo.

1.3.4 Fallas debidas a la adherencia que presente el recubrimiento con el sustrato.

La adherencia del recubrimiento al sustrato es uno de los factores que influyen determinantemente en la efectividad de un sistema de pintura. Sin la existencia de adherencia, un recubrimiento se puede considerar solamente como una película colocada sobre una superficie, sujeta a todo tipo de destrucción y daños provocados por fuerzas exteriores. El recubrimiento debe estar fuertemente adherido al sustrato metálico si es que se desea protegerle de la corrosión.

La pérdida de adherencia se considera como la separación prematura del recubrimiento al sustrato.¹⁷

Existen diferentes factores por los que un recubrimiento pudiera reducir la adherencia que un recubrimiento pudiera tener con algún sustrato, lo cual podría generar algunos mecanismos de fallo del sistema de pintura, como son los que se presentan a continuación.

AMPOLLAMIENTO.

Los ampollamientos pueden ser de diferentes tamaños, grandes o pequeños, de cualquier modo son proyecciones semiesféricas que se elevan de la superficie del recubrimiento hacia fuera, las cuales pueden ser secas o llenas de líquido. El tamaño de los ampollamientos depende del grado de adherencia que el recubrimiento tenga sobre el sustrato.

La causa principal para la existencia de este problema es la penetración de humedad a través del recubrimiento en las áreas en las que existe poca adherencia.¹⁸

El problema del ampollamiento puede ser generado por diferentes condiciones, como son:

Existencia de pigmentos solubles en el primer: En este caso, los pigmentos solubles absorben vapor de agua a medida que éste pasa a través del recubrimiento, creando una disolución concentrada en el cuerpo de la pintura. Esto provoca que el fenómeno de ósmosis se presente, causando que exista un flujo de agua en el recubrimiento hacia las zonas en que los pigmentos habían sido disueltos. Este mismo fenómeno se produce si es que existieron contaminantes sobre la superficie antes de que el recubrimiento fuese aplicado.

Retención de solventes: La falla de ampollamiento puede ser generada también por la retención del solvente por parte del recubrimiento lo que provoca que estos actúen como plastificantes, haciendo al recubrimiento más flexible y suave incrementando la absorción de agua a través del sistema de pintura. El mayor problema de este tipo se presenta cuando existe cierta afinidad entre el solvente y el agua, dado que esta combinación resulta en una presión de vapor por parte de ambos componentes, la cual forzará al recubrimiento a desprenderse de la superficie sobre la que fue aplicada.

Para prevenir la existencia de este problema es necesario tener una buena preparación de superficie que nos asegure que eliminará todos los contaminantes presentes, sobre todo las sales que absorben humedad en gran cantidad, además, esta preparación de superficie debe incrementar la adherencia del sistema de pintura con el sustrato.

AGRIETAMIENTO.

Esta falla consiste en la presencia de rupturas en el recubrimiento a modo de grietas, es generalmente provocada cuando la fuerza de tensión en el recubrimiento es mayor que la fuerza de adherencia hacia la superficie.

Esto puede ser causado por una mala preparación de la superficie lo cual reduce considerablemente la fuerza de adhesión. Esto también puede ser provocado por la existencia de contaminantes entre las capas que forman el sistema de pinturas.

Para evitar la presencia de agrietamiento es necesario elegir un sistema de pintura que tenga buena adherencia hacia el sustrato y tener una preparación de superficie adecuada que elimine cualquier tipo de contaminantes que pudieran interferir en el funcionamiento del recubrimiento.

ACUMULACION DE HERRUMBRE (Undercutting).

Esta falla se presenta por la acción de herrumbre debajo del recubrimiento, usualmente formado alrededor de alguna pequeña ruptura en la película. Esta condición no es necesaria que se presente en todos los casos, pues es probable que exista si es que la capa de pintura se aplicó sobre una superficie que ya se encontraba corroída o estaba contaminada con cloruros.

El gran problema con este tipo de falla es que al existir corrosión debajo de la película de pintura, las sales formadas como productos de corrosión tienen la capacidad de retener humedad, lo cual produce una celda de corrosión ideal. Este problema se presenta en superficies suaves dado que existe poca adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, en este caso una vez que existe corrosión, los productos generados actuarán presionando la película hacia fuera de la superficie del sustrato.

La Acumulación de herrumbre es un grave problema dado que puede provocar corrosión localizada demasiado profunda por debajo de la película de pintura. Este problema está relacionado directamente con la adherencia del recubrimiento, a mayor adherencia por parte del recubrimiento hacia la superficie, menor tendencia tendrá el recubrimiento a presentar “Undercutting”.¹⁹

Como se hizo notar en todos los tipos de fallas que pueden estar presentes en un sistema de pintura aplicado a un sustrato metálico, la característica común que comparten todos es el hecho de que existen debido a la poca adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

Gran cantidad de estos problemas se podrían evitar con mucho éxito si es que se pudiera incrementar de manera razonable la adherencia de los recubrimientos hacia las superficies sobre las cuales son aplicados.

Para ello, es necesario comprender el fenómeno de adherencia entre recubrimientos orgánicos y sustratos metálicos que actualmente ha avanzado por el reconocimiento del papel central que desempeñan las interacciones ácido-base de Lewis en la interfase metal-pintura.²⁰

1.4 ADHERENCIA.

Adhesión se refiere solamente a las fuerzas ejercidas entre una superficie sólida y una segunda fase (la cual puede ser líquida o sólida).²¹

Para poder comprender de manera mas profunda este fenómeno de adherencia entre dos superficies se han desarrollado diferentes teorías para explicar el mecanismo bajo el cual funciona.

Actualmente es aceptado que un sistema en particular algunas veces funciona bajo un solo mecanismo o la combinación de algunos de ellos. Hasta ahora existen cuatro mecanismos aceptados, los cuales consideran fuerzas físicas y químicas que son: entrelazado mecánico, interdifusión, interacciones eléctricas e interacciones químicas.

1.4.1 Entrelazado Mecánico.

Esta teoría se propuso a partir de observaciones que se hicieron de manera práctica al analizar superficies rugosas. De hecho es demasiado común escuchar que un recubrimiento se adhiere mejor sobre una superficie rugosa e irregular. (Ver Figura 1.4).

El uso de papel de lija sobre el sustrato metálico antes de aplicar el recubrimiento (lo cual es recomendado por los proveedores de adhesivos) se puede considerar como una confirmación de tal circunstancia.

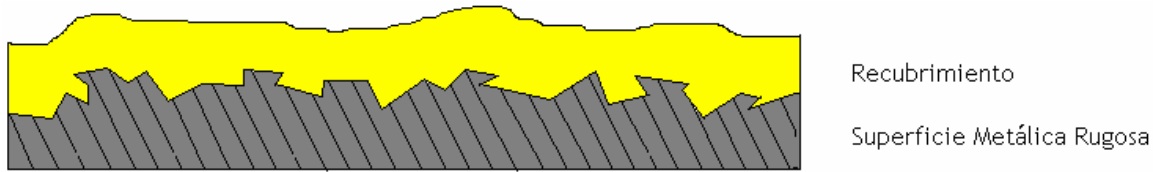


Figura 1.4. Recubrimiento Aplicado sobre una superficie metálica rugosa. Mecanismo de Adherencia de Entrelazado Mecánico.

Existen algunas evidencias que indican que puede existir muy buena adherencia entre dos superficies que no son rugosas, como es el caso de las hojas de mica, las cuales son muy suaves en su superficie y por lo mismo un mecanismo de entrelazado mecánico se puede descartar.

Por otro lado, el mecanismo de entrelazado mecánico juega un papel de gran importancia en el recubierto de metales por superficies poliméricas. Examinando la adhesión de cobre recubierto con polipropileno los investigadores Perrins y Pettett concluyeron que la adherencia estaba controlada por entrelazado mecánico basando su conclusión en los resultados comparativos obtenidos para superficies con distintos grados de rugosidad que fueron pintadas.²²

1.4.2 Interdifusión.

La interdifusión se refiere a que si dos polímeros que se encuentran en contacto a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), algunas cadenas de moléculas de polímero o al menos algunos segmentos de ellas se difundirán recíprocamente en sus superficies. (Ver Figura 1.5)

Esta teoría fue propuesta por el investigador Voyutskii, quien media la fuerza de adhesión entre dos superficies poliméricas como función del tiempo de contacto, temperatura, peso molecular, viscosidad, etc. Y encontró que la dependencia de esta fuerza está relacionada con un proceso de difusión, por lo tanto, la adherencia es resultado de la difusión.²³

El problema ahora, es que esta teoría no puede explicar la unión de materiales poliméricos a metales, cristales u otros materiales sólidos, dado que no es posible explicar como es que la adhesión de estos materiales puede resultar de la difusión de los polímeros con estos materiales.

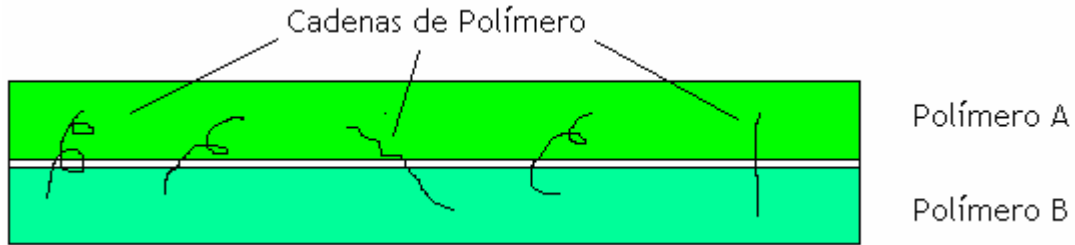


Figura 1.5. Difusión de cadenas de moléculas entre dos superficies poliméricas.

1.4.3 Atracción Electroestática.

Esta teoría propone la formación de una doble capa en la interfase entre los dos sólidos (metal-recubrimiento) y justifica la fuerza de adhesión por la existencia de una atracción electrostática. (Ver Figura 1.6)

El fenómeno que lleva a considerar las cargas eléctricas es la observación de que la ruptura del sistema adhesivo-adherente lleva a la electrificación de ambas superficies, e incluso en algunos casos se presenta una descarga eléctrica y transmisión de electrones durante el proceso de separación de ambas partes.

Esta teoría trata al sistema adhesivo-adherente como un capacitor que se carga debido al contacto de dos sustancias diferentes. La separación de ambas partes del capacitor (como al intentar separar ambas superficies) conlleva a la separación de las cargas y por lo tanto a la formación de una diferencia de potencial que se incrementa hasta el momento en que la descarga eléctrica ocurre.

Ahora, existen también algunos puntos que esta teoría no puede explicar de manera satisfactoria. El fenómeno eléctrico (base que fundamenta esta teoría) se hace presente solamente cuando el sistema adhesivo-adherente se rompe, pero esto no es razón suficiente para creer que el fenómeno de atracción electrostática sea el causante de la adherencia entre ambas superficies.

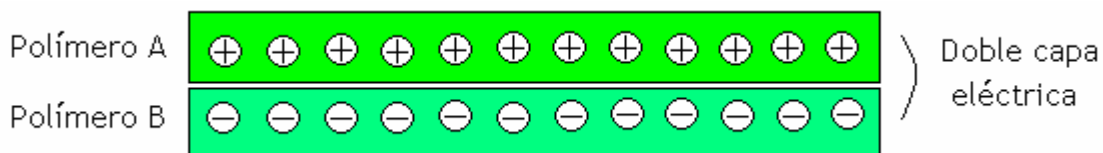


Figura 1.6. Formación de una doble capa eléctrica que promueve la adherencia.

1.4.4 Interacciones Químicas.

Las interacciones químicas entre dos cuerpos comprenden una variedad de fuerzas, como son las fuerzas de dispersión no polares (interacciones de London), interacciones dipolo-dipolo (interacciones Kesom), interacciones dipolo-dipolo inducido (interacciones de Debye), todas ellas consideradas como fuerzas de Van Der Waals.²⁴

Estas fuerzas de Van Der Waals operan a distancias muy cortas, entonces para que dos materiales puedan adherirse los átomos de ambas superficies deben acercarse a una distancia lo suficientemente pequeña. Esto en la práctica es difícil de lograr dado que las superficies reales son muy rugosas y generalmente se encuentran contaminadas provocando que la superficie de contacto entre ambas disminuya considerablemente.

Entonces para lograr que la fuerza de adherencia entre dos superficies sea mayor es necesario aumentar la superficie de contacto entre ambas, esto se puede lograr si es que uno de los materiales se acopla adecuadamente con la rugosidad del otro. De manera práctica esto es posible si uno de ellos es un fluido, el cual debe tener una baja viscosidad pues de este modo podrá fluir completamente en los microporos que existen en la superficie del sólido y desplazar el aire o contaminantes que se pudieran encontrar en ellos.

Una vez que entre las dos superficies existe una superficie de contacto considerable la adherencia se hará presente y las mantendrá unidas.

Cuando experimentalmente se trata de medir la fuerza de adherencia en un sistema adhesivo-adherente se realiza un trabajo de adherencia. El investigador Fowkes propuso que este trabajo de adherencia está conformado por una suma de trabajos que se generan por la existencia de las fuerzas de dispersión, puentes de hidrógeno, interacciones de Debye e interacciones ácido-base.

Sin embargo esta relación generalmente se reduce únicamente a dos términos, que son las fuerzas dispersivas no polares (interacciones de London) y las interacciones ácido-base.

El grupo de investigación de Fowkes investigó la contribución de las interacciones ácido-base en el trabajo de adherencia midiendo esta fuerza con líquidos de acidez conocida. Esta investigación determinó que la elección del grado de acidez o basicidad de la resina que forma el adhesivo es determinante en su funcionamiento.

Este grado de acidez se puede manejar por medio de la introducción de grupos químicos en la resina, como por ejemplo adhesivos que contienen ácidos carboxílicos (ácidos) son convenientes par aplicar sobre sustratos de Fe, mientras que adhesivos que contienen grupos amino (básicos) son recomendados aplicar sobre sustratos de sílica.²⁵

Estos enlaces químicos se forman en la interfase, usualmente como resultado de una transferencia de carga del metal hacia el polímero. La existencia del complejo C-O-Metal por transferencia de carga se ha observado en variedad de metales y parece estar presente en este tipo de interfases.²⁶ Es evidente que se aumenta la cantidad de grupos polares (en este caso grupos carbonilo) en el recubrimiento se aumentarán las interacciones químicas con el metal y por ende la adherencia del recubrimiento hacia el sustrato. (Ver Figura 1.7).

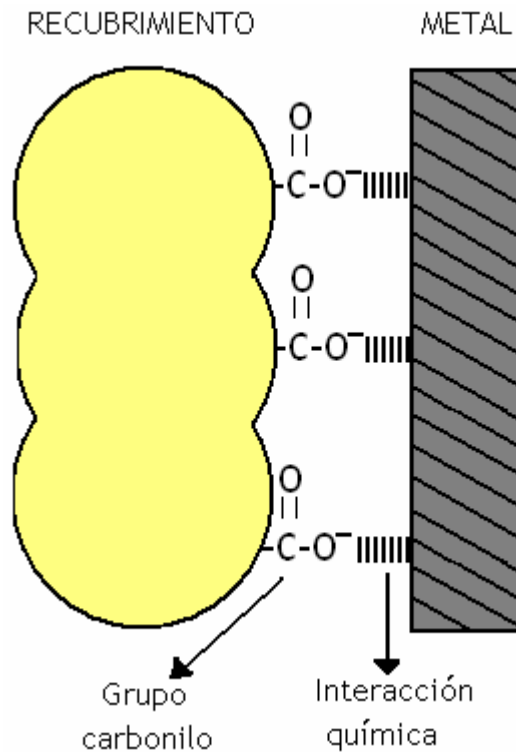


Figura 1.7. Complejo formado entre el grupo carbonilo y el metal.

El análisis de las diferentes teorías que tratan de explicar el fenómeno de la adherencia demostró que solo la basada en interacciones químicas tiene carácter general y aplicación a diferentes sistemas.

Las interacciones electrostáticas pueden contribuir en el fenómeno de la adherencia pero su importancia, fuerza y contribución son en general de menor importancia que las interacciones químicas.

La interdifusión es sin duda muy importante en algunos sistemas en específico pero no puede ser aplicada de manera general. Por último, el entrelazado mecánico tiene una interacción a nivel macromolecular.

En conclusión, la mejor manera de incrementar las propiedades de adhesión de superficies poliméricas está relacionada con sus propiedades químicas.²⁷

-
- ¹ Turner, G., "Paint chemistry and principles of Paint technology". 3^a ed. Ed. Chapman and Hall. GB (1988).pp. 85.
- ² Roobol, N. "Industrial Painting Principles and Practices". 2a ed. Ed. Hanser Gardner. USA (1997).pp.1-3.
- ³ Doren, K., Freitag, W., "Waterborne Coatings", Ed. Hanser Publishers, USA (1994). Pp.15
- ⁴ Doren, K., Freitag, W., "Waterborne Coatings", Ed. Hanser Publishers, USA (1994). Pp. 29.
- ⁵ Maron, S., Prutton, C., "Fundamentos de Fisicoquímica", Ed. Limusa, México D.F. (1996). Pp. 868.
- ⁶ Turner, G., "Paint Chemistry and Principles of paint technology", 3a ed. Ed. Chapman and Hall, G.B.(1988). Pp.143-148.
- ⁷ Lighou,R. "Chemistry of engineering materials".4^a ed. Ed. McGraw Hill. USA(1942). Pp 405.
- ⁸ Uhlig,H. "Corrosion and corrosion control" 2a ed. Ed. John Wiley and Sons. USA(1971).pp 67,257.
- ⁹ Garbassi,F., Moira, M., "Polymer Surfaces". Ed. John Wile & Sons. UK (2000). Pp.399.
- ¹⁰ Thomas, N.L., Progress in Organic Coatings, 19 (1991) 101-121.
- ¹¹ Riande, E. "Polymer Viscoelasticity". Ed. Marcel. USA (2000). Pp. 16.
- ¹² Leidheiser,H. J. of Progress in Org Coatings. 53, 678 (1981)
- ¹³ J.E.O. Mayne, "The mechanism of the Protective Action of Paints Vol. 2", 2a ed. Ed. Newness Buttersworth, UK (1976), pp 15-37.
- ¹⁴ M. Morcillo, J. Oil Colour Chem. Assoc. 73 (1990) 23.
- ¹⁵ Leidheiser,H. J. of Progress in Org Coatings. 53, 678 (1981)
- ¹⁶ SSPC. Causes and Prevention of Saint Failure, Steel Structures Painting Manual, Ch. 23, Vol. 1. Good Painting Practice, Pittsburg, PA 1982.
- ¹⁷ Roobol, N. "Industrial Painting Principles and Practices". 2a ed. Ed. Hanser Gardner. USA (1997).pp.232.
- ¹⁸ Munger,C. "Corrosion Prevention by Protective Coatings". Ed. NACE. USA (1986).
- ¹⁹ Munger,C. "Corrosion Prevention by Protective Coatings". Ed. NACE. USA (1986).
- ²⁰ Morcillo, M. "Corrosión y Protecciones Metálicas. Nuevas Tendencias". Vol. II. Ed. Consejo de Investigaciones Científicas. España.
- ²¹ Clark, D., Feast, W., "Polymer Surfaces". Ed. John Wiley & Sons. GB (1978).
- ²² Garbassi, R., Morra, M., "Polymer Surfaces. From Physics to Technology". Ed. John Wiley & Sons. UK(2000). Pp.353.
- ²³ Clark, D., Feast, W., "Polymer Surfaces". Ed. John Wiley & Sons. GB (1978). Pp. 19.
- ²⁴ Garbassi, R., Morra, M., "Polymer Surfaces. From Physics to Technology". Ed. John Wiley & Sons. UK(2000). Pp.355.
- ²⁵ Garbassi, R., Morra, M., "Polymer Surfaces. From Physics to Technology". Ed. John Wiley & Sons. UK(2000). Pp.357.
- ²⁶ Fourche, G., Polymer Engineering and Science. Vol. 35, 957-967, (1995).
- ²⁷ Garbassi, R., Morra, M., "Polymer Surfaces. From Physics to Technology". Ed. John Wiley & Sons. UK(2000). Pp.358.

CAPITULO II

SINTESIS DE RECUBRIMIENTOS BASE AGUA

2.1 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

Técnicamente, las reacciones de polimerización pueden realizarse de diferentes formas, según la naturaleza del monómero y la utilización que se vaya a hacer del polímero, y se dividen en:

- a) **Polimerización en masa:** Los únicos componentes presentes son el monómero, el polímero y el iniciador. El monómero líquido se polimeriza por la reacción del calor en presencia de un iniciador conveniente, pero en ausencia de disolvente. Esta técnica presenta el problema de que los polímeros son bastante dispersos, ya que al formarse el polímero la masa se hace más viscosa y dificulta la agitación.
- b) **Polimerización en solución:** El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a cierto grado de polimerización. Se usa para polimerizaciones especializadas y sus componentes son: el monómero, el iniciador y el disolvente. Este método exige una cantidad importante de disolvente para limitar la viscosidad del medio.
- c) **Polimerización heterogénea:** Esta polimerización abarca dos tipos:
 - c.1) Polimerización en suspensión: Los componentes son: monómero, agua, agente de suspensión e iniciador soluble en la fase acuosa y el agente tensoactivo.
El monómero se dispersa en un medio acuoso, en gotitas relativamente grandes utilizándose como único agente accesorio, un estabilizador que impide la coalescencia y el agente tensoactivo que regula su tamaño. La ventaja que presenta esta técnica, es el control de la viscosidad y bajo costo debido al uso de agua.
 - c.2) Polimerización en emulsión: Las partes que componen este tipo de polimerización son: monómero, agua, agente tensoactivo (tensoactivo o jabón), e iniciador soluble en la fase acuosa. Presenta la ventaja de sustituir por agua disolventes costosos, los monómeros son insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan con agentes tensoactivos. La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior de las gotitas del monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar en el interior de las gotitas monómero-polímero (llamadas partículas de látex).

2.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Una emulsión, llamada también látex, es una dispersión de una fase A dentro de una fase B, donde las partículas de la fase dispersa tienen un diámetro cercano al micrón y por lo tanto son invisibles a simple vista.¹

Agente emulsificante o tensoactivo.

Se llama emulsión a una dispersión coloidal de un líquido en otro inmisible con él, y puede prepararse agitando una mezcla de ambos líquidos. Tales emulsiones no son estables y tienden a asentarse en reposo, para impedirlo, durante su preparación se añaden pequeñas cantidades de agentes emulsificantes, que sirven para estabilizarlas dado que reduce la tensión interfacial entre ambos líquidos. Estos son generalmente jabones de distintas clases, sulfatos y ácidos sulfónicos.²

Ciertas moléculas complejas están compuestas por dos partes: una parte con un grupo polar y la otra parte con un grupo no polar. Para tener un excelente emulsificante, es necesario que haya una ligera predominancia de un grupo con respecto al otro.

Existe una gran variedad de tensoactivos empleados en las formulaciones de polimerización en emulsión. Los tensoactivos se clasifican principalmente en cuatro categorías: Aniónicos, Catiónicos, no iónicos y anfóteros.

Tensoactivos Aniónicos.

La parte hidrofílica de la molécula que está cargada negativamente puede ser de grupos químicos sulfatos, sulfonatos, o fosfatos unidos a una larga cadena de grupos hidrofóbicos.

La naturaleza del grupo hidrofílico ejerce influencia en: estabilización electrostática del látex, grado de hidrólisis, variación de la estabilidad del látex con respecto al tiempo, etc.

La naturaleza del grupo hidrofóbico tiene influencia en: El valor de la concentración micelar crítica y la tensión interfacial principalmente.

Tensoactivos Catiónicos.

Este tipo de tensoactivos no se utilizan frecuentemente en la polimerización por emulsión, debido a que no son compatibles con los tensoactivos aniónicos y con las partículas de látex que generalmente están cargadas negativamente. Algunos de éstos pueden ser sales de aminas y sales de amonio.

COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN

La coagulación es la precipitación del polímero a partir del látex por la acción de un agente químico o físico.

Como se dijo anteriormente las partículas quedan dispersas dentro de la fase acuosa gracias a la presencia de agente emulsificante que alejan a las partículas unas de otras por repulsión eléctrica. Entonces todo fenómeno que destruya al emulsificante ayuda a que las partículas se junten y tornen al látex inestable.³ Una forma de romper dicha emulsión, es por calentamiento.⁴

2.3 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La parte más importante de la polimerización en emulsión consiste en que existe un sistema heterogéneo desde el principio hasta el final de la reacción. Al mezclar los monómeros, el agua y el surfactante, se forman micelas con diámetro de partículas de aproximadamente 50 a 150 Å.⁵

Al principio de la polimerización, una vez que la reacción ha empezado se puede dividir al sistema en tres partes:

- La fase acuosa:** Que contiene al agua, una baja cantidad de monómeros disueltos, el iniciador (soluble en agua) y micelas de surfactante llenas de monómero con diámetros de partícula del orden de 50-150 Å.
- La fase orgánica:** Constituida esencialmente por gotas de monómero llamadas “glóbulos de reserva” las cuales tienen tamaño de partícula de 1-10 μm.
- Partículas de látex:** Estas partículas contienen cadenas de polímero en crecimiento (también llamadas cadenas vivas) y alguna cantidad de monómero sin reaccionar.

El mecanismo de polimerización en emulsión es el siguiente:

a) Etapa I o de nucleación:

El iniciador, por la acción del calor, se descompone formando radicales libres iniciando la reacción con las moléculas de monómero aprisionadas dentro de las micelas, sin que haya iniciación dentro de los “glóbulos de reserva”.

Esta etapa finaliza cuando todas las micelas desaparecen para dar lugar a la formación de partículas de látex las cuales contienen cadenas de polímero en crecimiento, hasta este momento se ha alcanzado hasta el 10% de conversión aproximadamente. Ver Figura 2.1.

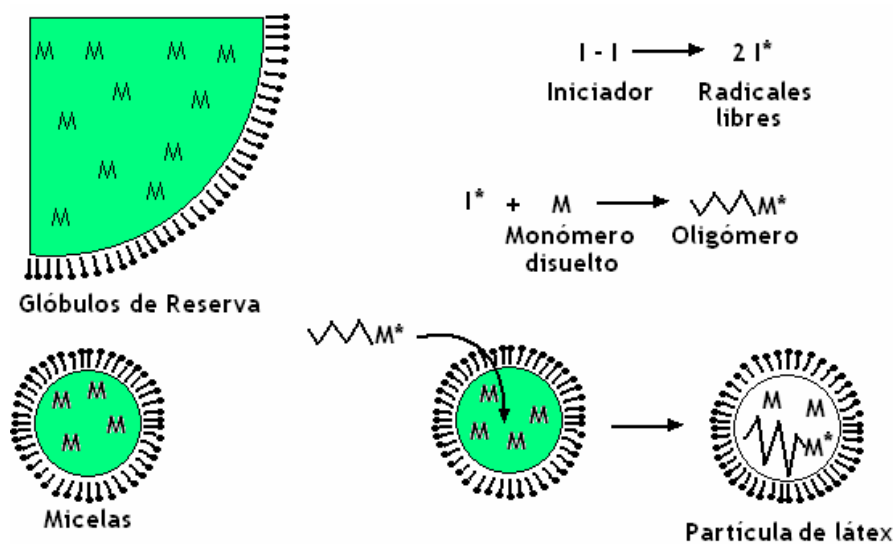


Figura 2.1. Etapa I

b) Etapa II o de crecimiento.

En este momento se encuentran presentes las partículas de látex y los glóbulos de reserva. Dentro de las partículas de látex la relación monómero/polímero permanece constante, dado que a medida que se propaga la polimerización existe una migración de monómero de los glóbulos de reserva hacia las partículas de látex a través de la fase acuosa.

Hasta este momento se ha alcanzado hasta el 40% de conversión aproximadamente. Ver Figura 2.2.

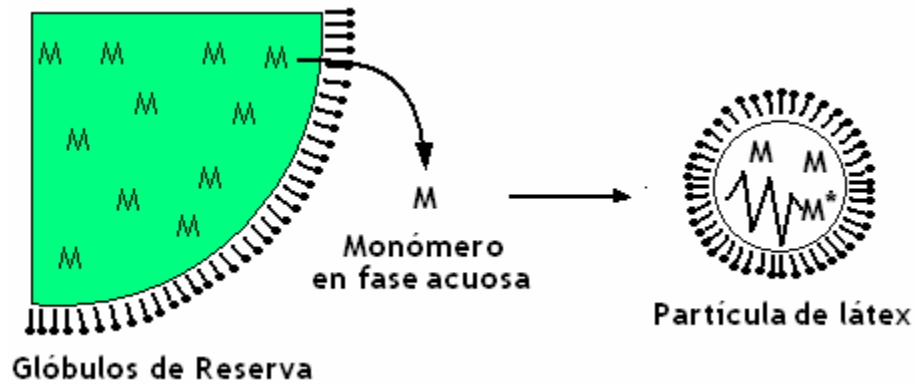


Figura 2.2. Etapa II

c) Etapa III o de agotamiento.

A medida que la polimerización progresa y el monómero es consumido, los glóbulos de reserva comienzan a desaparecer eventualmente.

Todo el monómero restante es confinado a las partículas de látex las cuales al consumir el monómero en su totalidad forman las partículas de polímero. Hasta este momento se ha alcanzado el mayor grado de conversión, aunque en emulsión es muy difícil alcanzar el 100% de conversión.⁶ Ver Figura 2.3.

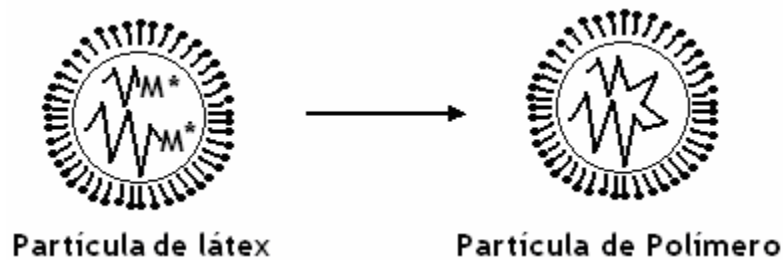


Figura 2.3. Etapa III

2.3.1 EFECTO DE LOS TENSOACTIVOS EN LA SÍNTESIS DE POLIMEROS POR EMULSION

Los tensoactivos aumentan el número de partículas formadas y disminuyen el diámetro de las partículas finales a medida que su concentración inicial se incrementa.

Gráficamente, se pueden observar las tres etapas del mecanismo de polimerización en un diagrama de porcentaje de conversión contra tiempo de reacción, como se muestra en la figura 2.4. Es difícil en la polimerización en emulsión llegar a obtener el 100% de conversión, por lo que el problema de los monómeros residuales es importante.⁷

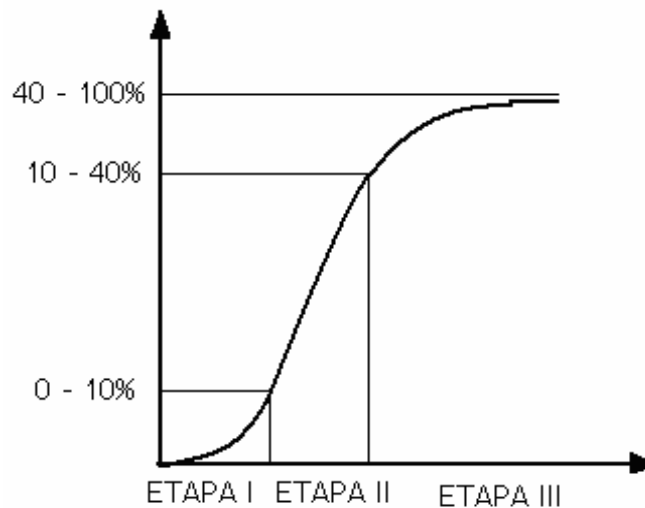


Figura 2.4 Avance de reacción & Tiempo en un proceso de polimerización por emulsión.

Existen diferentes comportamientos de la gráfica anterior los cuales, se pueden entender más fácilmente basándose en el número de partículas N (que es la concentración de partículas de polímero por mililitro) y la existencia de una fase de monómero puro (los llamados glóbulos de reserva como se vio en el mecanismo de reacción). Ver tabla 2.1.

Tabla 2. 1. Descripción de la polimerización en emulsión.

| Etapa | Conversión (%) | Micelas | Glóbulos de Reserva | Número de Partículas (N) | Tamaño de las partículas |
|-------|----------------|-----------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| I | 0-10 | Presentes | Presentes | Aumenta | Aumenta |
| II | 10-40 | Ausentes | Presentes | Constante | Aumenta |
| III | 40-100 | Ausentes | Ausentes | Constante | Decrece un poco |

El número de partículas N incrementa con el tiempo durante la ETAPA I, pero permanece constante en la ETAPA II y III, y existe la fase de monómero puro durante la ETAPA I y II, pero no en la III. El monómero puro se difunde dentro de las partículas de látex que contienen cadenas vivas para seguir reaccionando, lo que provoca un aumento en el tamaño de partícula de estas.

A medida que las partículas de polímero crecen en tamaño y contenido de materia, absorben más tensoactivo para poder estabilizarse. Al final de la ETAPA I, casi todo el tensoactivo en el sistema ha sido absorbido por las partículas de látex, como consecuencia, la fase de monómero puro se vuelve inestable y puede llegar a precipitarse si es que la agitación se interrumpe.

Al finalizar la ETAPA III, se obtienen partículas de polímero con diámetros que van desde los 50-200 nm y de forma esférica usualmente, éste es el producto final.

2.3.2 VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN

Para poder obtener una expresión de la velocidad de polimerización, se puede considerar solo una partícula de látex en la que se esté llevando a cabo una reacción de propagación, y posteriormente considerar a todo el conjunto de partículas.

A medida que el sistema atraviesa por la ETAPA I, la concentración de las micelas de monómero va decreciendo, durante esta etapa un radical libre penetra dentro de las micelas y comienza a propagarse. Tomando como base el esquema de la polimerización vía radicales libres presentado en la Figura 2.5.

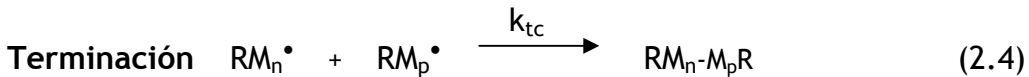
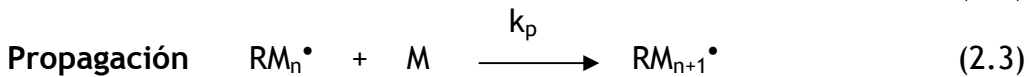
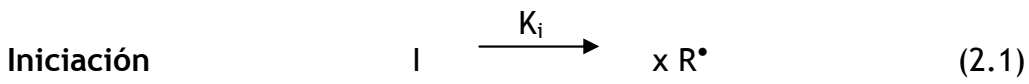


Figura 2.5 Etapas de la polimerización vía radicales libres.

Asumiendo que la constante de propagación k_p es independiente del largo de la cadena de polímero en crecimiento, se puede escribir una ecuación para la velocidad de polimerización:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i[R^\bullet][M] + k_p[M^\bullet][M] \quad (2.6)$$

Donde k_1 es la constante de reacción de los radicales libres primarios con el monómero, $[R^*]$ es la concentración de radicales libres primarios (provenientes del iniciador) y $[M^*]$ es la concentración total de cadenas vivas (en crecimiento).

Dado que la cantidad de monómero consumido en la etapa de iniciación es despreciable comparada con la cantidad consumida durante la etapa de propagación (crecimiento de las cadenas) se puede reducir la ecuación 2.6 eliminando el primer término⁸ y obtenemos la ecuación 2.7:

$$R_p = k_p [M] [P^*] \quad (2.7)$$

Y ahora, $[P^*]$ se puede expresar:

$$[P^*] = \frac{10^3 N' n}{N_A} \quad (2.8)$$

Donde N' es la concentración de partículas micelares, n es el promedio en número de radicales por partículas micelares y N_A es el número de Avogadro.

Ahora, durante la ETAPA II y III no existen partículas micelares, sino solo partículas poliméricas, por lo que N' se sustituye por N .

$$[P^*] = \frac{10^3 N n}{N_A} \quad (2.9)$$

Entonces, al sustituir 2.4 en 2.2 se obtiene:

$$R_p = \frac{10^3 N n k_p [M]}{N_A} \quad (2.10)$$

Las condiciones de reacción ejercen un efecto muy marcado sobre la variable n , y por lo tanto sobre R_p , lo cual puede influir marcadamente en el porcentaje de conversión de la polimerización.

En partículas con diámetros lo suficientemente grandes (de 0.1-1 μm) pueden coexistir dos radicales sin que exista una terminación instantánea, lo cual se verá reflejado en un aumento en el porcentaje de reacción. Esto se puede lograr incrementando la concentración de tensoactivo, y los efectos observados se pueden apreciar en la gráfica siguiente para el caso del estireno (S) (Ver figura 2.5).⁹

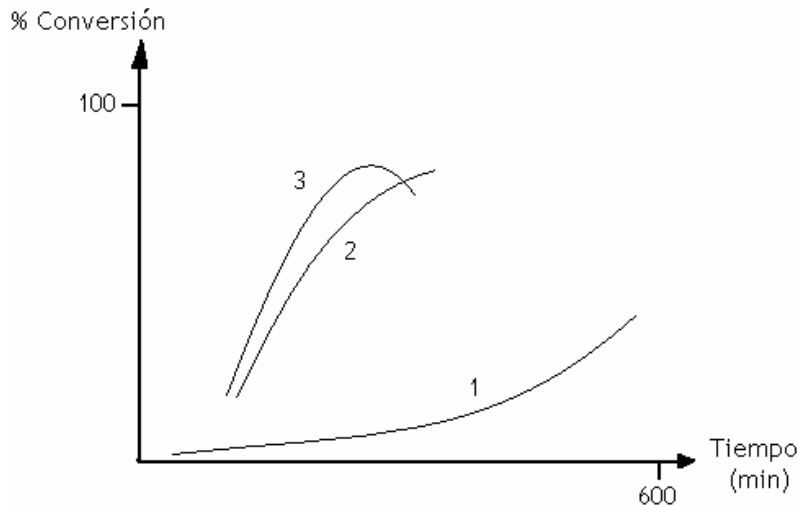


Figura 2.5. Síntesis de Poliestireno con diferentes cantidades de tensoactivo adicionado.

El proceso consta de un lote de 180g de agua (10 moles), 100 g de S (0.9 moles), 0.5 g de persulfato de potasio (como iniciador de radicales libres, 0.001 mol), se dan las moles de tensoactivo laurato de potasio usados por cada carga a 60 °C.

Concentración de Tensoactivo para:

RECTA 1: 0.0035 moles.

RECTA 2: 0.007 moles.

RECTA 3: 0.014 moles.

En esta gráfica se observa la influencia que tiene la cantidad de tensoactivo agregado en la síntesis de una emulsión, sobre el porcentaje de reacción obtenido. Para cada reacción llevada a cabo el comportamiento es diferente y varía según el emulsificante utilizado.

2.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Al aumentar la temperatura en una síntesis por emulsión, se observa el efecto de que la velocidad de polimerización aumenta también, debido a que se incrementan la constante de propagación (k_p) y el número de partículas (N) (Ver ecuación 2.10).

Al aumentar la temperatura se observa un incremento en el porcentaje de conversión realizado en un tiempo menor, pero esto puede traer desventajas ya que puede descomponer el tensoactivo utilizado y provocar coagulación de la emulsión.

-
- ¹ Maron, H y Prutton, C. "Fundamentos de fisicoquímica". Ed. Limusa. México D.F. (1996).
 - ² Maron, H y Prutton, C. "Fundamentos de fisicoquímica". Ed. Limusa. México D.F. (1996).
 - ³ Uribe, M y Meherenberger, P. "Los polímeros y su caracterización". 1ª ed. Ed. Limsa. México D.F. (1980)
 - ⁴ Maron, H y Prutton, C. "Fundamentos de fisicoquímica". Ed. Limusa. México D.F. (1996).
 - ⁵ Odian, G. "Principles of Polimerization" 3a ed. Ed. John Wiley ad Sons. USA (1991). Pp 452-455.
 - ⁶ Uribe, M y Meherenberger, P. "Los polímeros y su caracterización". 1ª ed. Ed. Limsa. México D.F. (1980).
 - ⁷ Uribe, M y Meherenberger, P. "Los polímeros y su caracterización". 1ª ed. Ed. Limsa. México D.F. (1980)
 - ⁸ Lovell, P., El Aasser, M., "Emulsion Polimerization and Emulsion polymers", Ed. John Wiley and Sons. USA (1997), pp. 33-40.
 - ⁹ Odian, G. "Principles of Polimerization" 3a ed. Ed. John Wiley ad Sons. USA (1991). Pp 452-455.

2.3.4 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTICULA

El tamaño de partícula en la polimerización en emulsión, no tiene relación directa con el tamaño de las micelas que se forman poco antes de iniciar la polimerización, puesto que no contienen iniciador y dicho proceso no se puede llevar a cabo en este entonces. El tamaño de las partículas de látex formadas al finalizar la reacción se ve influenciado por diferentes factores, como son la concentración de tensoactivo y la temperatura de reacción.¹⁰

La distribución de tamaño de partícula (PSD por sus siglas en inglés) se expresa como el promedio en número del tamaño de partícula de todas las que existen en el látex. Esta PSD es una consecuencia de que la nucleación de diferentes partículas poliméricas se lleva a cabo en diferentes tiempos (intervalo I de la polimerización en emulsión). Esto hace necesario el cálculo de diferentes promedios del diámetro de partícula, de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

PROMEDIO EN NÚMERO

$$d_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \quad (2.11)$$

Donde: d_n = Diámetro promedio en número de las partículas.
 n_i = Número de partículas con diámetro d_i .
 d_i = Diámetro de partícula d_i .

PROMEDIO EN PESO

$$d_w = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad (2.12)$$

Donde: d_w = Diámetro promedio en peso de las partículas.
 n_i = Número de partículas con diámetro d_i .
 d_i = Diámetro de partícula d_i .

PROMEDIO DE DISPERSIÓN DE LUZ

$$d_{LS} = \left(\frac{\sum n_i d_i^8}{\sum n_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i} \quad (2.13)$$

Donde: d_{LS} = Diámetro promedio de dispersión de luz.
 n_i = Número de partículas con diámetro d_i .
 d_i = Diámetro de partícula d_i .

INDICE DE POLIDISPERSIDAD

$$I = \frac{d_w}{d_n} \quad (2.14)$$

Donde: I = Índice de polidispersidad

Este índice nos da una medida de que tan distribuidos están los diámetros de partícula del látex obtenido, es decir, si el sistema es monodisperso o polidisperso¹¹. En general se asume que una población de partículas poliméricas es monodispersa si el índice de polidispersidad es igual ó inferior a 1.10, debido a que la distribución de tamaños de partículas puede ser ajustada a una función de Poisson. En caso de que $I > 1.10$, el sistema es considerado polidisperso.

El índice de polidispersidad es máximo durante la ETAPA I, y disminuye considerablemente en las fases subsecuentes. Se puede disminuir este índice modificando variables como la temperatura de reacción, el tensoactivo que se utiliza, y tratando de controlar el proceso de nucleación.

Se ha logrado disminuir el índice de polidispersidad eligiendo condiciones de reacción que se caracterizan por tener tiempos de nucleación muy cortos (con una ETAPA I muy corta en comparación de la ETAPA II y III), incrementando la estabilidad del látex (para prevenir la coagulación) y reduciendo el tiempo de duración de la ETAPA III.¹²

2.4 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

El procedimiento por el que una polimerización en emulsión es llevada a cabo tiene un marcado efecto en las propiedades finales del látex polimérico obtenido. Existen diferentes procesos mediante los cuales pueden producirse las emulsiones poliméricas. En el proceso por lotes todos los reactivos son adicionados al reactor desde el inicio de la polimerización, mientras que en un proceso semicontinuo solo una parte de ellos se introduce desde el principio de la reacción. En el caso del proceso continuo los reactivos se adicionan de manera constante al reactor y de la misma forma en cuanto el producto es formado se transporta hacia otro recipiente de manera inmediata.

2.4.1 Proceso por Lotes.

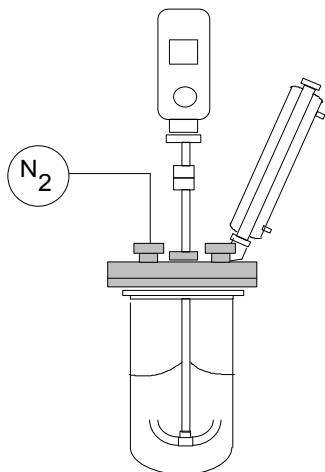
Dado que en este proceso todos los reactivos son adicionados desde el principio de la reacción de polimerización, hay pocas variables que pueden ser manejadas para una formulación específica. Los únicos cambios significativos que pueden introducirse en este tipo de procesos son la temperatura de reacción, el diseño del reactor y el tipo y velocidad de agitación.

Este limitado control que se tiene sobre las propiedades de las emulsiones sintetizadas restringe considerablemente su uso, sin embargo, los procesos por lotes juegan un papel importante y pueden ser aplicados en algunos estudios fundamentales.

Por ejemplo, los procesos por lotes se utilizan para poder comprobar mecanismos de reacción desarrollados teóricamente para así obtener resultados experimentales que permitan rechazarlos o aceptarlos.

Este proceso también se aplica para preparar emulsiones estándar con tamaños de partículas monodispersos específicos o con distribuciones de tamaño bien definidas. Estas emulsiones estándar son utilizadas actualmente por los investigadores de coloides como modelos coloidales en sus estudios experimentales, además estos látex estándar también se utilizan para calibrar instrumentos con los que se miden diámetros de partículas.

Por último, a pesar de que tienen una aplicación restringida a nivel industrial los procesos por lotes son utilizados comúnmente para analizar formulaciones. Un gran número de emulsiones poliméricas con diferente formulación pueden sintetizarse bajo las mismas condiciones y posteriormente caracterizarse para analizar sus propiedades y entre ellas elegir la más apropiada para aplicarse con algún fin específico.



a) **Proceso por lotes:** en este proceso, todos los ingredientes son adicionados al reactor desde el principio. La polimerización se inicia desde el momento en que el iniciador es agregado y la temperatura se incrementa, con la simultánea formación y crecimiento de partículas de látex (Ver figura 2.6). Este reactor cuenta con chaqueta de calentamiento y entrada para gas nitrógeno, además de un condensador.

Figura 2.6 Reactor por lotes para polimerización en emulsión.

2.4.2 Proceso Semicontínuo.

En este tipo de proceso de síntesis, cualquier proporción de algún componente puede adicionarse al reactor principal en cualquier momento. Es esta versatilidad la que causa que el proceso semicontínuo sea el más utilizado en la síntesis de polímeros.

En proceso semicontínuo se manejan diferentes variables para obtener características especiales en la emulsión polimérica sintetizada, algunas de ellas son las siguientes:

Adición de monómero: La característica más importante de este proceso de síntesis es la adición del monómero al reactor de síntesis con lo cual se logra un gran control sobre el curso de la reacción, existen dos maneras generales de adicionar el monómero al reactor.

En la primera, que es la más sencilla, todo el monómero se encuentra en el tanque de adición y se adiciona al reactor principal desde el momento en que se inicia la polimerización, generalmente utilizando una bomba para ello (reactor semicontínuo sin pie de cuba).

En la segunda se introduce primeramente al reactor principal una emulsión que contiene solo una parte del total de monómero (pie de cuba). Una vez que esta primera emulsión ha dado lugar a la formación de pequeñas partículas precursoras (semillas), entonces se agrega el resto del monómero a una velocidad de adición que es siempre inferior a la velocidad de consumo del monómero dentro del reactor principal. A esta política de adición se le denomina “condiciones de deficiencia de monómero”, lo que significa que apenas una gota de pre-emulsión procedente del tanque de adición cae dentro del reactor principal desaparece, convirtiéndose en polímero. Las condiciones de deficiencia de monómero (en inglés “starved feed”) evitan la nucleación de nuevas partículas de látex (lo cual llevaría a la formación de una población bimodal ó polidispersa de partículas) y garantizan un crecimiento al unísono de las partículas a lo largo de la reacción. El resultado es un látex de partículas de látex altamente monodispersas. Al variarse la cantidad de semilla en el reactor principal (variando la cantidad de monómero ó de surfactante) permite ajustar el tamaño promedio final de las partículas (diámetros pre-definidos).

El reactor semicontínuo es por mucho el tipo de reactor más empleado en el medio industrial para la síntesis de emulsiones poliméricas. La existencia de condiciones de deficiencia de monómeros permiten no solo ajustar el diámetro promedio y la polidispersidad de las partículas sino también controlar la exotérmica resultado del efecto Trommsdorf ó autoaceleración. Cuando la pre-emulsión se añade a una velocidad igual ó superior a la velocidad de consumo de monómeros en el reactor principal el reactor deja de operar como reactor semicontínuo y se convierte en un reactor semi-lotes ó semi-batch.

Control del tamaño de partícula: Para lograr esto es muy común adicionar un 5% del total del monómero al reactor principal hasta alcanzar una conversión casi total, a este proceso se le llama formación de semillas. Posteriormente se adiciona el 95% del monómero restante (directamente o a manera de emulsión como se explico en el punto anterior) con esto se busca hacer crecer las semillas uniformemente.

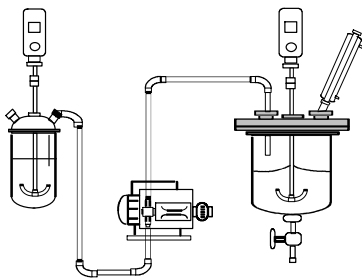
Velocidad de adición de monómero: La velocidad a la que el monómero es introducido al reactor principal es de crucial importancia en los procesos semicontínuos, dado que de ello depende la disponibilidad de monómero para llevar a cabo la polimerización. La máxima velocidad de polimerización se alcanza cuando existe una saturación en la concentración de monómero en el medio, en este caso en los glóbulos de reserva. Ver ecuación 2.10.

Es por esto que es necesario administrar el monómero de manera que siempre exista un exceso lo necesariamente alto para mantener la velocidad de reacción en el máximo y realizar la conversión a productos en un menor tiempo.

Usos del Proceso Semicontínuo.

Las numerosas ventajas que se encuentran asociadas a la adición controlada de los reactivos en el proceso semicontínuo lo hacen extremadamente versátil.

Desde un punto de vista industrial los procesos semicontínuos tienen la ventaja de que con un solo dispositivo (como el mostrado en la figura 2.7) se puedan preparar una muy diversa cantidad de látex distintos tan solo variando la adición de reactivos. La principal limitante en este aspecto se encuentra en el tiempo y poder de agitación necesaria para poder preparar cantidades industriales de emulsiones poliméricas.¹³



b) **Proceso semicontínuo:** En este proceso de síntesis se tienen tres elementos principalmente, el de la izquierda es el tanque de adición (con un agitador automático), en el centro se encuentra la bomba y a la derecha se tiene el reactor principal que cuenta con una chaqueta de calentamiento, agitador automático y entrada para gas nitrógeno. Ver Figura 5.

Figura 2.7 Reactor semicontínuo para polimerización en emulsión.

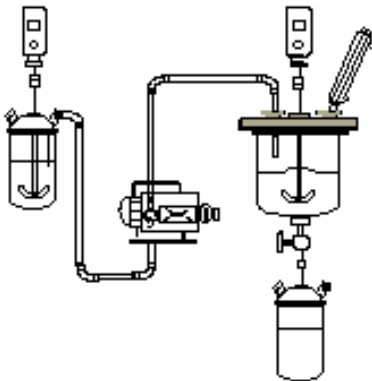
2.4.3 Proceso continuo.

Los reactores de polimerización en emulsión continuos son útiles en la manufactura de productos comerciales, es decir, en escalas industriales. Este tipo de procesos tiene algunas ventajas sobre los dos anteriores, como son las siguientes:

Se tiene una calidad de producto uniforme, esto es al sintetizar emulsiones en proceso por lotes pueden existir variaciones entre un lote y otro, lo mismo sucede para los procesos semicontínuos. En diferencia, para el proceso continuo en cuanto se obtiene un poco de producto se transfiere a otro recipiente manteniendo todas las condiciones (agitación, temperatura, adición de reactivos) constantes, por lo tanto el producto obtenido tiene siempre la misma calidad y características.

La principal ventaja de este proceso es sin duda alguna es la económica, dado que reduce costos debido a su alta tasa de producción y en algunos casos menor capital de inversión y costos bajos de operación. El dispositivo general, de este proceso se presenta en la figura 2.8.

Sin embargo, una desventaja es que no se pueden alcanzar conversiones cercanas al 100 % en un reactor continuo de tanque agitado ó de pistón. El diseño del reactor señala que se requiere de grandes incrementos de volumen para aumentar la conversión, lo cual vuelve incosteable el proceso a partir de cierto grado de conversión. En general los reactores continuos son acoplados con un reactor por lotes a la salida, siendo esta última etapa la que permita alcanzar conversiones muy elevadas.



c) **Proceso continuo:** Este proceso consiste en adicionar de manera continua los ingredientes de la polimerización dentro de un reactor con agitación o a una serie de reactores conectados en serie. Este tipo de procesos tienen la ventaja de presentar altos índices de conversión. Ver figura 6.

Figura 2.8 Proceso en reactor continuo de tanque agitado para polimerización en emulsión.

2.5 HOMOPOLÍMEROS Y COPOLIMEROS

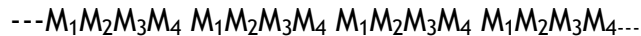
Los polímeros formados por un solo tipo de monómeros se llaman **homopolímeros**,¹⁴ ahora, si se procede a la polimerización de dos o más monómeros distintos el polímero generado se denomina **copolímero**.

Por copolimerización, pueden obtenerse materiales con propiedades que difieren de las de ambos homopolímeros. Por ejemplo, el estireno, cuando polimeriza solo, se obtiene un buen aislante eléctrico. Cuando copolimeriza con un 30% de butadieno, adquiere dureza, con un 30% de acrilonitrilo, se incrementa su resistencia a los golpes y a los hidrocarburos; con anhídrido maléico produce un material que al hidrolizarse es soluble en agua y se utiliza como agente dispersante y pegamento.

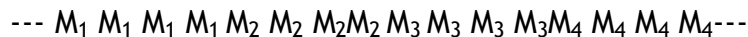
2.5.1 TIPOS DE COPOLIMEROS

Existen tres tipos de copolímeros principalmente dependiendo de la estructura que presenten en el espacio: alternados, por bloques e injertados.

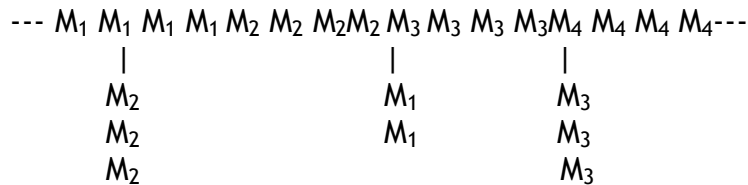
Copolímeros alternados: Contienen cantidades equimolares de todos los monómeros que formen al copolímero distribuidos de manera alternada y regular.



Copolimeros por bloques: Contiene largas secuencias de cada uno de los monómeros en la cadena del copolímero, este tipo de copolímero es lineal con secuencias ininterrumpidas de cada homopolímero unidos entre sí.



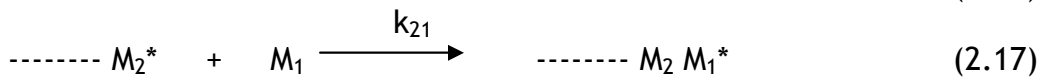
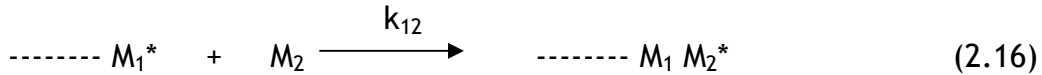
Copolimeros injertados: También contiene largas secuencias de cada uno de los homopolímeros en cadena, pero contiene ramificaciones a lo largo de su estructura.¹⁵



2.5.2 CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN

La composición del copolímero va a depender de la tendencia de los monómeros a realizar la copolimerización que es independiente de la reactividad para llevar a cabo una homopolimerización. Algunos monómeros son más reactivos al momento de llevar a cabo una copolimerización de lo que son para llevar a cabo una homopolimerización.

Considerando el caso de la copolimerización de dos monómeros M_1 y M_2 , y teniendo en cuenta la presencia de una cadena macromolecular en crecimiento que en su extremidad contiene un grupo activo M_1^* o M_2^* , se asume que la reactividad de esta especie depende únicamente del grupo que esté al final de dicha cadena, y de esta forma existen cuatro reacciones posibles de llevar a cabo:



Donde K_{11} es el coeficiente de velocidad de adición de M_1 cuando la cadena termina en M_1^* , y así sucesivamente.

Cuando una cadena reactiva adiciona el mismo monómero que el contenido al final de la cadena (reacciones 2.15 y 2.18) se denomina autopropagación, y cuando se adiciona otro monómero diferente al centro reactivo de la cadena (reacciones 2.16 y 2.17) se denominan reacciones de propagación cruzadas. En ambos casos se consideran irreversibles.

El monómero M_1 desaparece por las reacciones 2.15 y 2.17, mientras que el monómero M_2 lo desaparecen las 2.16 y 2.18, matemáticamente:

$$\frac{-d[M_1]}{dT} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.19)$$

$$\frac{-d[M_2]}{dT} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.20)$$

Si dividimos la ecuación 2.19 por la ecuación 2.20, se obtiene la relación que expresa la manera en que ambos monómeros se adicionan al copolímero, esto es, la relación de composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (2.21)$$

Si se considera la hipótesis del estado estacionario que indica que la velocidad de formación de grupos activos es igual a la velocidad de desaparición de los mismos (y tomando en cuenta que las reacciones 2.15 y 2.18 no tienen influencia en la concentración de dichos grupos) entonces se tiene:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.22)$$

Ahora, se introducen los términos:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.23)$$

Despejando de 2.22 a M_1^* y sustituyendo en 2.21, al aplicar la ecuación 2.23 al resultado final, se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (2.24)$$

Esta ecuación 2.24 es conocida como la ecuación de copolimerización y expresa la relación molar de los dos monómeros en el copolímero. Las variables r , se denominan relación de reactividad de monómeros y expresan la afinidad que tiene una especie reactiva (radical M_1^* o M_2^*) por adicionar a la cadena un monómero igual a sí o un monómero diferente de sí mismo.

La tendencia de los dos monómeros a copolimerizar se puede analizar por los valores de r entre cero y la unidad. Un valor de r_1 cercano a la unidad implica que M_1^* prefiere adicionar hacia sí a un M_1 sobre un M_2 , mientras que un valor de r_1 cercano a cero señala que M_1^* prefiere adicionar hacia la cadena de un M_2 .

2.5.3 REACTIVIDAD RELATIVA DE LOS MONOMEROS

Por definición, los parámetros r_1 y r_2 son relaciones de constantes de velocidad de dos reacciones del mismo radical con dos monómeros distintos. Dichos parámetros dicen algo sobre la reactividad relativa de los dos monómeros frente al radical correspondiente.

Para entender el concepto de reactividad, se utiliza el esquema de Q-e de Alfrey y Price, este esquema parte de la suposición siguiente: las energías de activación de las reacciones de crecimiento están condicionadas en lo esencial por fenómenos de resonancia y por interacciones de cargas efectivas.

Según lo anterior, la constante de velocidad se expresa de la siguiente manera:

$$k_{12} = (M_1^*)(Q_2)\exp(-e_1 \cdot e_2) \quad (2.25)$$

Donde:

k_{12} = constante de velocidad

M_1^* = reactividad del radical M_1^*

Q_2 = Reactividad del monómero M_2

e_1 y e_2 = cargas efectivas

Para la copolimerización r_1 y r_2 son iguales a:

$$r_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)\exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (2.26)$$

$$r_2 = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)\exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (2.27)$$

2.6 RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS

Una emulsión en fisicoquímica es una suspensión coloidal de un líquido en otro líquido. Una emulsión consiste en dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales está presente como glóbulos diminutos dispersos en la fase continua del otro líquido. Estos glóbulos o micelas de la fase dispersa pueden ser envueltos por un detergente, jabón u otra sustancia con actividad superficial y así formar una distribución estable dentro del otro líquido. El agente con actividad superficial es llamado emulsificante, y su función es disminuir la tensión superficial entre ambos líquidos inmiscibles.¹⁶

Las emulsiones son también llamados látex. La formación de películas o recubrimientos a partir de látex es la aplicación práctica más importante que tienen los coloides poliméricos, esto debido a su relevancia en la industria de las pinturas y los recubrimientos (para producir adhesivos, barnices para uñas, pinturas para teléfonos celulares, pinturas para autos, resinas, etc.).

Hacer una película es demasiado simple: Se extiende el látex líquido sobre una superficie, se coloca en un medio apropiado para lograr evaporación de agua y listo, se tiene una película fina. Las características del recubrimiento dependen en gran parte del sustrato sobre el cual se apliquen. La elección del polímero que va a formar la emulsión va a determinar las características finales de la película generada y por lo tanto este es el factor que principalmente afecta la formulación de los látex utilizados para un fin específico.¹⁷

El proceso básico de la formación de una película se lleva a cabo en los siguientes pasos (Ver Figura 2.9):

- 1) Se agrega el látex líquido sobre una superficie. Inicialmente el agua se evapora en una tasa constante de vaporización. Podría existir algún enfriamiento de la película debido al calor latente de vaporización. Este paso se desarrolla hasta que la fracción en volumen de sólidos alcanza una tasa de 0.60 a 0.75.
- 2) Posteriormente las partículas comienzan a formar un arreglo regular que depende de la fuerza iónica y la uniformidad en el tamaño de las partículas. La tasa de vaporización desciende conforme las partículas se agrupan y toman lugares dentro de la película.
- 3) Una película continua se forma sobre la superficie, ahora la vaporización de agua ocurre por difusión a través del film. Después de que las partículas entran en contacto, comienzan a deformarse en estructuras poliédricas, alguna cantidad de agua y los compuestos no volátiles quedan atrapados en los espacios intersticiales en el film.¹⁸

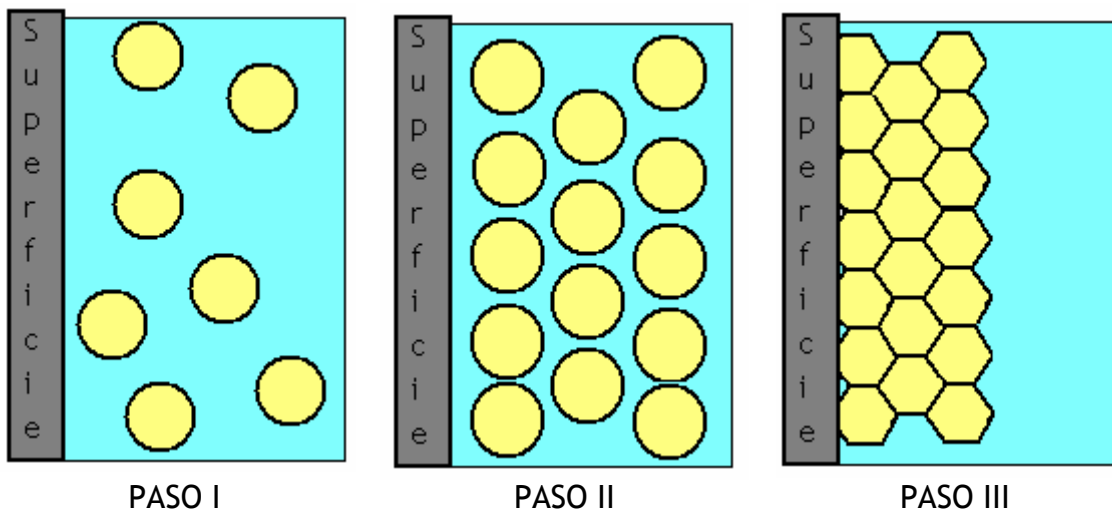


Figura 2.9. Diagrama del secado de un recubrimiento sobre alguna superficie plana.

En la práctica, la aplicación de un recubrimiento polimérico sobre una superficie con algún fin específico (por ejemplo una pintura) no es tan sencillo como se describió anteriormente, para esto se sigue un procedimiento complejo que consta de desengrasado de la superficie, desincrustado de suciedad, secado, rociado primario, secado, frotado, rociadura secundaria, secado y frotado de la laca de rociadura.

Ahora, si se desea retirar la pintura anteriormente aplicada, se siguen procedimientos poco convencionales y que requieren del uso de disolventes y otras sustancias que contaminan el ambiente, para esto ya existen regulaciones en Estados Unidos que especifican la manera de seguir este procedimiento sin contaminar la atmósfera.¹⁹

La compleja relación existente entre los procesos de síntesis de las dispersiones poliméricas y la filmificación ha sido objeto de numerosos estudios, que arrancan con los trabajos pioneros de Vanderhoff²⁰. Yves Holl²¹ ha estudiado en forma exhaustiva la influencia del tipo y cantidad de tensoactivo sobre las propiedades mecánicas de películas acrílicas, mientras que la influencia de la composición de este tipo de materiales sobre la aparición de la película ha sido investigada por J. A. M. Brower.²² La influencia de los esquemas de síntesis sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos ha sido reportada por Okubo.²³ Los mecanismos de estructuración de látex han sido investigados en forma teórica y experimental por Kralchevsky *et al.*²⁴ Este tema ha sido objeto de una discusión reciente en el Simposio Internacional de Ingeniería Molecular (ASTATPHYS 2003).^{25,26,27} Durante este evento con carácter científico, las propiedades de películas elastoméricas de látex fueron también presentadas.²⁸

-
- ¹⁰ Arshady, R. "Suspensión, emulsión, and dispersión polymerization: A methodological survey". Colloid & Polymer Science.(USA), vol. 270, No. 8, pp. 724, (1992).
- ¹¹ Lovell, P.A., El-Aasser, M., "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", Ed. John Wiley & Sons, England (1997). Pp. 391-393.
- ¹² Odian, G. "Principles of Polymerization" 3a ed. Ed. John Wiley and Sons. USA (1991). Pp 452-455.
- ¹³ Lovell, P., El-Aasser, M., "Emulsion Polymerization and Emulsion polymers", Ed. John Wiley and Sons. USA (1997), pp. 239-273.
- ¹⁴ Chang, R. "Química" 4a ed. Ed. McGraw Hill. México D.F. (1994)
- ¹⁵ Odian, G. "Principles of Polymerization" 3a ed. Ed. John Wiley and Sons. USA (1991). Pp 452-455.
- ¹⁶ Roobol, N. "Industrial painting. Principles and Practices". 2a ed. Ed. Hanser Gardener. USA (1997). Pp. 49-50
- ¹⁷ Teo, K.C., Ching, S. "Fundamental study of paint for mobile phones". Materials and Manufacturing Processes (USA), vol. 16, no. 1, pp. 113-114, Enero de 2001.
- ¹⁸ Fitch, R. "Polymer colloids: a comprehensive introduction". Ed. Academic Press. Great Britain (1997). Pp 314-315.
- ¹⁹ Kosol, J. "An environmentally safe and effective paint removal process for aircraft". JOM (USA). Vol. 53, no.3, pp. 20-21, Mar. 2001.
- ²⁰ Vanderhoff, J. W., Bardford, E.B. and Carrington, W. K., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 41, 155, (1973).
- ²¹ Y. Holl, *Macromol. Symp.*, 151, 473, (2000)
- ²² J.A.M. Brower, J.J.G.S. van Es and A.L. German, *Macromol. Symp.*, 151, 459, (2000).
- ²³ Okubo M., Ishikawa K. and Fujimura M., *Colloid. Polym. Sci.*, 269, 1257, (1991).
- ²⁴ P.A. Kralchevsky, A.D. Nikolov, D.T. Wasan and I.B. Ivanov, *Langmuir*, 6, 1180, (1990).
- ²⁵ D. Washan, "Behavior of nanofluids in confined geometries", *Astatphys-mex-2003*, 6 *Astatphys-mex-2003*, 170. *Astatphys-mex-2003*, AMIM, México, (2003), p. 60.
- ²⁶ D. Wasan and A. Nikolov, *AIChE J.*, 49, 550, (2003).
- ²⁷ D. Wasan and A. Nikolov, *Nature*, 423, 156, (2003).
- ²⁸ F. Vázquez, N. Soto and M. Sanmiguel, "Síntesis and characterization of water-borne adhesives", *Astatphys-mex-2003*, AMIM, México, (2003), p.170.

CAPÍTULO III

PROTECCIÓN DE ESTRUCTURAS METÁLICAS CON RECUBRIMIENTOS

3.1 CORROSIÓN

En la naturaleza la mayoría de los metales se encuentran químicamente combinados formando compuestos conocidos como minerales. Estos minerales pueden ser óxidos, sulfatos, carbonatos u otros compuestos mucho más complejos y debido a que éstos se han encontrado en la corteza terrestre desde que esta se formó podemos concluir que dicha condición química es de algún modo preferida por la naturaleza, en función de la termodinámica del sistema y los elementos disponibles para dicha estabilización.

Ahora, para poder obtener el metal puro a partir del mineral que lo contenga debe aplicarse alguna cantidad de energía al proceso (el cual puede ser electrólisis o reducción química). Al proceso contrario, es decir, en el cual el metal se combina nuevamente para formar minerales se le denomina corrosión, y este va acompañado de un desprendimiento de energía.¹

Aquellos metales que son más fácilmente obtenidos a partir de sus minerales y que requieren de una menor inversión de energía en dicho proceso son generalmente menos propensos a la corrosión, pero aquellos que son más difíciles de obtener (se requiere de mucha energía en el proceso) tienden a regresar a su estado de mineral más fácilmente.²

Entonces, **corrosión** es la degradación de un material por una combinación química con su medio ambiente.

La corrosión es un proceso que se lleva a cabo por medio de reacciones de óxido-reducción, las cuales son reacciones en las que los electrones se transfieren de la sustancia que está siendo oxidada hacia la sustancia que se reduce. Las reacciones de óxido-reducción se pueden dividir en dos partes, en una de ellas se lleva a cabo la pérdida de electrones (oxidación) y en la otra la ganancia de electrones (reducción).³

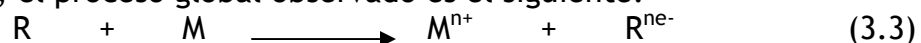
Oxidación de un metal M que pierde n electrones:



Reducción de una sustancia R que gana n electrones:



Entonces, el proceso global observado es el siguiente:



Para que este proceso de corrosión pueda llevarse a cabo, las dos sustancias que participan en él deben formar parte de lo que se conoce como celda de corrosión.

3.1.1 CELDA DE CORROSIÓN.

Cuando dos metales diferentes se introducen a una solución acuosa conductora, entre ellos existirá una diferencia de potencial eléctrico. Si ambas piezas de metal se cortocircuitan (uniendo un conductor de baja resistencia eléctrica a cada metal) existirá un flujo de electrones entre ambos metales.

Ahora, al existir un contacto eléctrico entre ambos metales, el proceso de corrosión comenzará a llevarse a cabo tomando lugar entonces las reacciones de oxido-reducción.

El electrodo en el cual la reducción química ocurre es llamado **cátodo**, y el electrodo en el que la oxidación química ocurre se denomina **ánodo**, mientras que a la sustancia acuosa conductora se le llama **electrolito**. Un electrodo es una frontera entre una fase sólida (metal) y una fase líquida (electrolito) y es en esta frontera precisamente donde los procesos electroquímicos (oxidación y reducción) toman lugar.⁴

Una vez iniciado el proceso de corrosión, en el electrolito los electrones fluyen del cátodo hacia el ánodo, mientras que en el circuito eléctrico esta fluye del ánodo hacia el cátodo.

Ahora en una celda de corrosión simple se pueden identificar cuatro componentes esenciales: cátodo, ánodo, electrolito (solución acuosa conductora) y la conexión eléctrica (ver Figura 3.1).

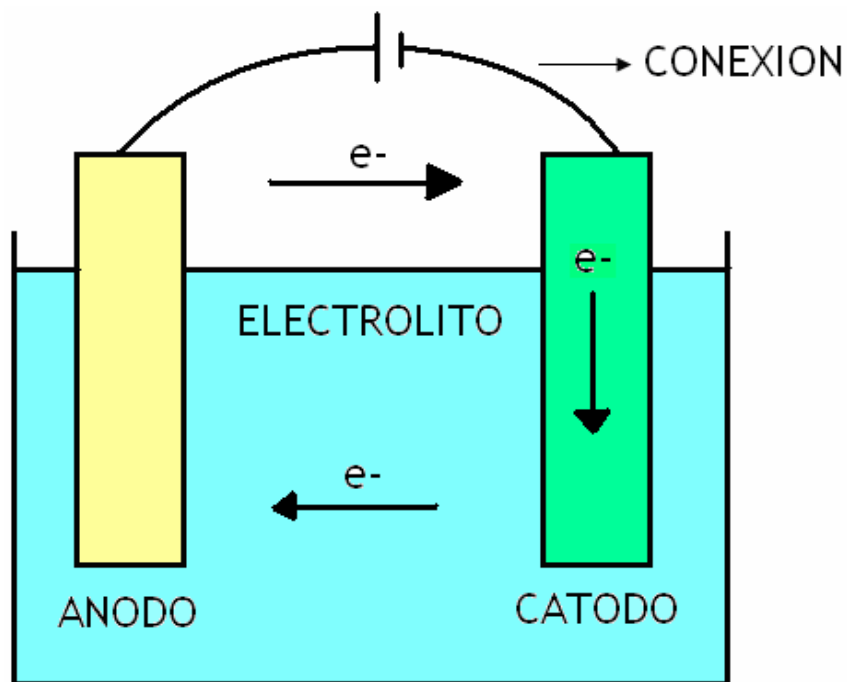


FIGURA 3.1. Celda electroquímica simple.

Entonces, para que el proceso de corrosión se lleve a cabo, es necesario que los cuatro elementos que conforman la celda de corrosión se encuentren presentes. Si se elimina alguno de los cuatro componentes de la celda húmeda, se detendrá la corrosión del metal.⁵

Como se mencionó antes algunos metales son más propensos a corroerse que otros. Para tener una mejor relación de este fenómeno es posible auxiliarse de la termodinámica que afirma que existe una fuerte tendencia a que los estados de alta energía se transformen en estados de baja energía.

Existen dos tipos de datos termodinámicos que son muy útiles para establecer la tendencia a la corrosión que tienen los metales. Uno de éstos es la colección de diagramas de Pourbaix y el otro es la serie electroquímica (que se complementa con la serie galvánica para algún medio específico).

En los diagramas de Pourbaix se hace un estudio electroquímico al metal ilustrando cómo se ve afectado éste por las condiciones de pH y potencial eléctrico. El resultado de este estudio es un gráfico que muestra las condiciones bajo las cuales un metal se va a corroer, será inmune o se va a pasivar (estos diagramas también se denominan Potencial-pH).

Para la construcción de estos diagramas, es necesario hacer un análisis de los equilibrios químicos que se pueden presentar para el metal que está siendo analizado. Esto es, bajo condiciones específicas de pH y potencial, qué especie química es la que forma el metal.

En este tipo de diagramas se pueden distinguir tres regiones diferentes consideradas como dominios de inmunidad, corrosión y pasivación. Cada dominio indica la región en la que una especie es termodinámicamente más estable. Si el metal es la especie más estable entonces se considera inmune a la corrosión, pero si un ión soluble es la especie termodinámicamente más estable entonces el metal se corroerá. La región en la que un producto de corrosión insoluble es la especie más estable se considera como pasiva.⁶

Uno de los problemas principales que se presentan al momento de utilizar estos diagramas, es que el cálculo de los dominios se hace utilizando datos termodinámicos, dejando de lado la estabilidad cinética. Además existen muchos factores ambientales que no pueden ser considerados por los diagramas Potencial-pH. Cambios en la concentración de oxígeno, en la temperatura, en la presión, son variables del medio ambiente que continuamente alteran el curso de las reacciones de corrosión.

3.1.2 SERIE ELECTROQUÍMICA.

Si una pieza de metal se sumerge en una solución salina que contiene iones disueltos del mismo metal, entonces átomos metálicos se convertirán en iones positivos en disolución que entrarán al electrolito, dejando un exceso de electrones sobre la superficie del metal.

Ahora dado que el metal contiene un exceso de carga negativa atrae a los iones positivos que se encuentran en solución, provocando una tendencia de éstos a regresar a formar parte del metal en fase sólida. El sistema alcanza lo que se denomina un equilibrio dinámico en el que los átomos e iones entran y salen continuamente del electrolito, sin que se observe un cambio neto en el sistema, pero este electrodo ha desarrollado un potencial eléctrico.

Si al sistema anterior se introduce otro metal diferente bajo las mismas condiciones, se esperaría obtener el mismo comportamiento, excepto que no hay razón para suponer que la cantidad de metal que ahora se disuelve es la misma que para el primer metal, por lo mismo desarrolla un potencial eléctrico diferente al del primer sistema. (Ver Figura 3.2).

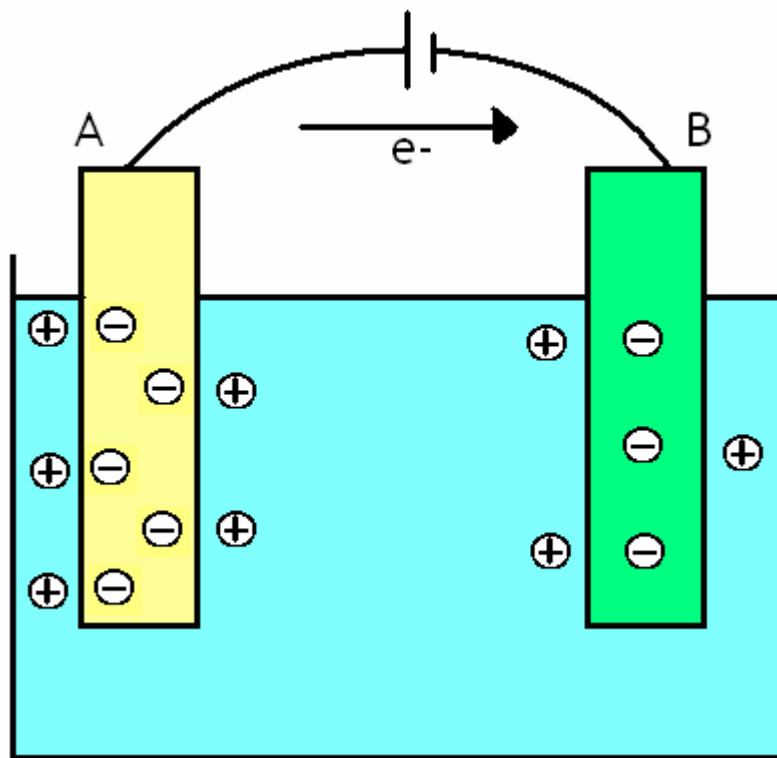


Figura 3.2. Diferencia de Potencial Eléctrico entre dos metales diferentes y el flujo de electrones provocado.

El exceso de electrones en ambos electrodos tratará de minimizar su energía potencial distribuyéndose de manera uniforme en todo el sistema. El resultado de esto, es que los iones positivos en la fase líquida alrededor del electrodo A estarán unidos a él con menor fuerza, provocando entonces la disolución de más metal (oxidación del metal), mientras que en el electrodo B los iones positivos se unirán a él con mayor fuerza y se convertirán entonces a metal en la fase sólida (reducción del metal).

Cuando el equilibrio se alcanza para ambos metales, el potencial eléctrico de ambos es el mismo, y mediante técnicas potenciométricas puede ser medido fácilmente.⁷

Sería muy conveniente poder predecir el potencial de un solo electrodo metálico en un electrolito, pero es imposible medir los potenciales absolutos porque todas las mediciones son comparaciones de un potencial con respecto a otro. Este problema se puede resolver definiendo un electrodo estándar contra el que se comparen todos los demás electrodos de los metales.

Este electrodo estándar usado es el Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE), al cual por definición se le asigna un valor de potencial eléctrico de cero volts. Entonces, al comparar el potencial de electrodo de cualquier otro metal se obtiene el potencial estándar de oxidación (E°) de dicho elemento.

Ahora, midiendo el potencial estándar de todos los metales, se puede construir una tabla de los valores obtenidos la cual es conocida como **serie electroquímica** (ver Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Potencial Estándar de Reducción de algunos metales.

| Reacción | E° , (V) vs. ENH a 25° C |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| $K^+ + e^- = K$ | - 2.925 |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | - 1.662 |
| $2H_2O + 2e^- = H_2 + OH^-$ | - 0.828 |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | - 0.763 |
| $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | - 0.440 |
| $Fe^{3+} + 3e^- = Fe$ | - 0.036 |
| $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0.000 |
| $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | + 0.337 |
| $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | + 0.771 |
| $2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^-$ (pH = 7) | + 0.820 |
| $4H^+ + O_2 + 4e^- = 2H_2O$ (pH = 0) | + 1.229 |
| $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | + 1.498 |

Basándose en la serie electroquímica, es posible determinar qué metales tienen mayor tendencia a corroerse, para este caso aquel metal que tenga un potencial estándar de reducción más negativo, es más propenso a presentar reacciones de oxidación (por ejemplo, el potasio) que aquellos que tienen potenciales de reducción más positivos (como el caso del oro, metal sumamente noble). Debe considerarse que estas determinaciones de los potenciales estándar de reducción se hicieron bajo condiciones estándar (1 atm de presión y 25 °C).

Es necesario señalar que este potencial reportado en la serie electroquímica puede variar si la concentración del electrolito en la cual se sumerge el electrodo cambia de 1 M, si la temperatura es diferente de 25 °C, si existen gases disueltos (principalmente O₂), etc.

Esto implica que se puede obtener una diferencia de potencial eléctrico utilizando dos piezas del mismo metal y variando una de las características antes mencionadas que afectan al potencial estándar de reducción.⁸ Ninguna de estas variaciones será exclusiva, pero comúnmente una o dos de ellas serán las predominantes y determinarán la forma y tipo de corrosión. La superficie del metal podrá dividirse en áreas anódicas y catódicas demasiado grandes o bien, sobre toda la superficie se podrán formar una gran multitud de pequeñas celdas. (Ver Figura 3.3)

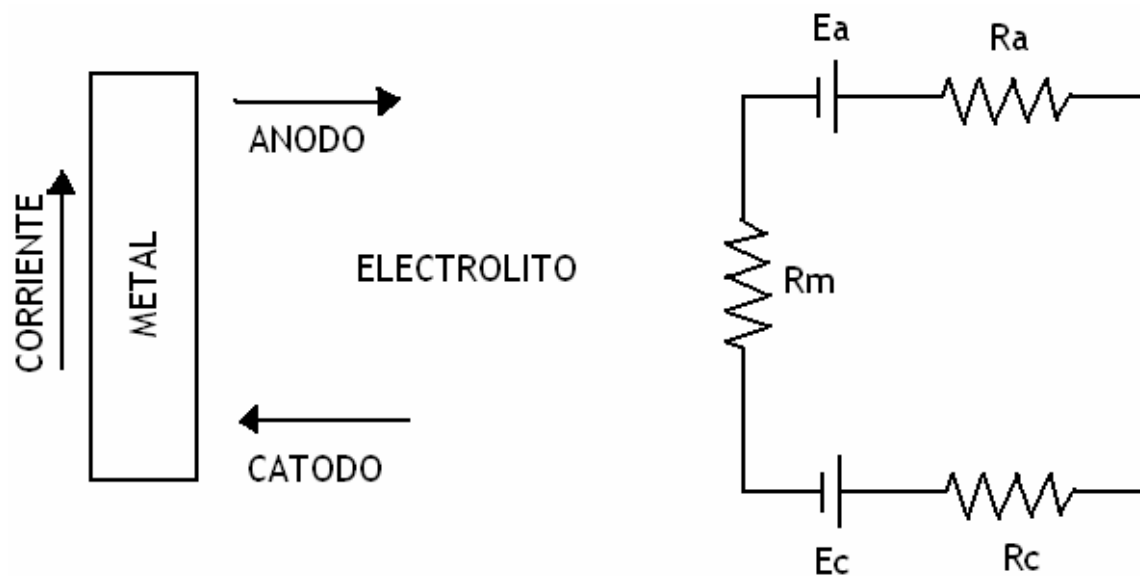


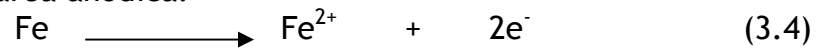
Figura 3.3. Celda de corrosión sobre un mismo metal y el circuito eléctrico equivalente.

El E_a y E_c son potenciales eléctricos asociados al ánodo y cátodo respectivamente, dentro del propio metal se tiene una resistencia eléctrica R_m el flujo eléctrico la cual es muy baja, R_a es la resistencia asociada al ánodo y R_c aquella asociada al cátodo.⁹

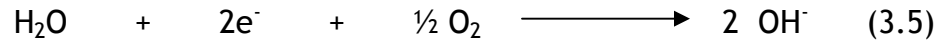
Existen diferentes causas que pueden provocar que sobre un mismo metal existan celdas de corrosión, algunas de estas son:

- a) Porciones de la superficie pudieron estar sujetas a diferentes tratamientos metalúrgicos durante su fabricación, esto puede causar que existan diferencias en la actividad química, lo cual posteriormente generará alguna diferencia de potencial eléctrico que iniciará el proceso de corrosión.
- b) El metal se encuentra constituido por pequeños cristales y sus superficies son mosaicos de distintas fases cristalinas (aunque sean del mismo elemento metálico), algunas de las cuales son más susceptibles a la oxidación.¹⁰
- c) Celdas diferenciales de Temperatura. Los componentes de este tipo de celdas son superficies de un mismo metal, pero que cada uno de los cuales se encuentra a diferentes temperaturas.
Por ejemplo, para acero sumergido en una solución de NaCl diluido, la parte a alta temperatura del acero actúa como ánodo, mientras que la parte fría actúa como cátodo.
- d) Celdas de concentración de sales. Estas son celdas que contienen dos electrodos idénticos cada uno de ellos en contacto con una disolución con diferente concentración. Por ejemplo, si se tienen dos electrodos de cobre en contacto con dos disoluciones de distinta concentración, al cortocircuitar la celda el electrodo que se encuentra en la solución con baja concentración actúa como ánodo, mientras que el otro actúa entonces como cátodo. Ambas reacciones tienden a llevar a ambas disoluciones hasta alcanzar la misma concentración.
- e) Celdas de aereación diferencial. Similar al caso anterior pero ahora la sustancia que varía su concentración es el oxígeno. Las áreas del metal que se encuentran en contacto con disolución que contiene baja concentración de oxígeno son anódicas a aquellas en donde la concentración de oxígeno es alta las cuales actúan como catódicas.
Si una gota de una solución de sal diluida se coloca sobre una superficie de metal, el área anódica se encontrará en el centro de la superficie mojada (poco oxígeno contenido), la porción externa de la superficie mojada actuará entonces como cátodo dado que en esta parte se tiene fácil acceso al oxígeno.
Los iones ferroso serán producidos en el área anódica y los iones hidroxilo en la parte catódica, entonces por difusión ambos iones se encontrarán en un área intermedia generando un anillo de productos precipitados ($Fe(OH)_2$). (Ver Figura 3.4).¹¹

Reacción en el área anódica:



Reacción en el área catódica:



La reacción total, que genera el producto de oxidación:

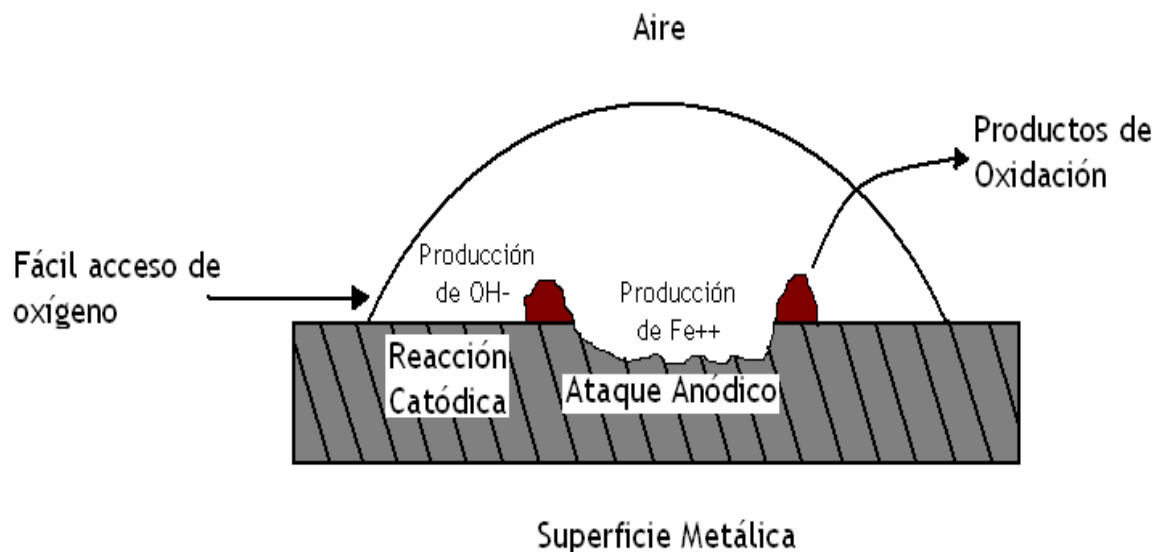
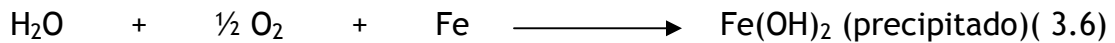


Figura 3.4. Celda de aereación diferencial.

- f) Microorganismos que se encuentren cerca o sobre la superficie metálica pueden generar o consumir oxígeno y de esta manera contribuir a generar una celda de aereación diferencial. Además también pueden causar cambios en el pH en el sistema lo cual puede promover la formación de una celda de corrosión.

3.1.3 POLARIZACIÓN.

Como se mencionó anteriormente cuando se tiene una celda de corrosión en la que existe una diferencia de potencial entre los dos electrodos, existirá un flujo de corriente eléctrica entre ellos para disminuir la energía potencial de la celda y llegar a establecer un equilibrio termodinámico. Entonces existirá un flujo de corriente anódica y un flujo de corriente catódica tales que en el equilibrio ambas tienen la misma magnitud, y la corriente total es llamada entonces corriente de intercambio, y el potencial del sistema es llamado potencial de equilibrio.

La oxidación o reacción de corrosión que se da en el ánodo estará balanceada por la reacción de reducción en el cátodo. Si existe una pequeña desviación del potencial de equilibrio, entonces las corrientes de intercambio (tanto anódica como catódica) correspondientes a las reacciones (3.1) y (3.2) no serán iguales ahora, y la corriente neta del sistema se encuentra en función de dicha desviación del potencial que se aplicó.¹²

La diferencia entre el potencial de equilibrio y el nuevo potencial establecido se conoce como sobrevoltaje o sobrepotencial cuando este fenómeno se presenta en un electrodo específico (ánodo o cátodo), mientras que al fenómeno en general se le denomina polarización.¹³ La relación entre la corriente total y el sobrevoltaje es de primordial importancia en el estudio de la corrosión.

Un modelo razonable para establecer esta relación entre polarización y corriente es establecido por la ecuación de Butler-Volmer.

Si a la polarización total se le representa por la letra η , entonces podemos definir la polarización anódica como $\alpha\eta$ y la polarización catódica como $(1-\alpha)\eta$, entonces la intensidad de corriente anódica estará dada por la ecuación:

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Mientras que la intensidad de corriente catódica será:

$$i_c = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)\eta zF}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Entonces, la intensidad de corriente medida en la celda de corrosión será:

$$i_{medida} = i_a - i_c \quad (3.9)$$

$$i_{medida} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)\eta zF}{RT}\right) \right] \quad (3.10)$$

Donde: R = Constante universal de los gases.
T= Temperatura absoluta.
F= Constante de Faraday.
Z= Número de electrones intercambiados en la reacción redox.
*i*₀= Intensidad de corriente de corrosión en el equilibrio.

Esta ecuación (3.10) es conocida como la ecuación de Butler-Volmer, y dado que existen varias constantes dentro de la misma se puede reducir tomando como valores:

$$A' = \frac{\alpha z F}{RT} \quad (3.11)$$

Ahora, sustituyendo esta ecuación (3.11) dentro de la ecuación (3.7) para el caso de la polarización anódica y aplicando logaritmos naturales a la expresión, se tiene entonces:

$$\text{Ln}i_a = \text{Ln}i_0 + A'\eta \quad (3.12)$$

Entonces transformando de logaritmos naturales a logaritmos base 10, y agrupando términos obtenemos la expresión:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \text{Log}(i) + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \text{Log}(i_0) \quad (3.13)$$

Dado que en los términos agrupados los valores son constantes, entonces esta ecuación se puede reagrupar y escribirse de forma general como sigue:

$$\eta = C \text{Log}(i) + D \quad (3.14)$$

La ecuación (3.14) es conocida como la Ecuación de Tafel. Entonces, considerando las intensidades de corriente tanto anódica como catódica, se pueden escribir las ecuaciones:

$$\eta_a = \beta_a \text{Log}(i_a) - \beta_a \text{Log}(i_0) \quad (3.15)$$

$$\eta_c = \beta_c \text{Log}(i_c) - \beta_c \text{Log}(i_0) \quad (3.16)$$

Donde:

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \quad \beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (3.17) \text{ y } (3.18)$$

Estas constantes son llamadas la beta anódica y catódica, las cuales son conocidas como Constantes de Tafel. Un análisis de la ecuación de Tafel (3.13) nos indica de manera inmediata que un gráfico de η contra $\text{Log}(i)$ cualquiera que sea de los procesos (anódico o catódico) resulta en una línea recta con una pendiente igual a la constante beta, y la ordenada al origen en función de $\text{Log}(i_0)$.¹⁴

El origen de la polarización puede ser debida a cuatro fuentes principalmente: polarización por activación, polarización por concentración, polarización ohmica y polarización seudo ohmica.

La polarización por activación puede variar junto con algunas características físicas, como ejemplo, la rugosidad de la superficie del electrodo tendrá influencia en la densidad de corriente de la celda de corrosión. La temperatura también altera este tipo de polarización disminuyéndola en algunos milivolts al aumentar la temperatura un grado centígrado. La polarización por activación relacionada con alguna reacción química puede variar al introducir algunos agentes químicos depolarizantes, por ejemplo, la polarización por hidrógeno puede disminuirse si se introduce oxígeno disuelto en el medio como agente depolarizante.

La polarización por concentración se presenta cuando los productos generados en el cátodo o el ánodo alteran el ambiente que rodea al electrodo. Esto es, la concentración de las sustancias que rodean al electrodo son las que determinan el potencial eléctrico del mismo.

Es evidente que a medida que las reacciones se llevan a cabo en el electrodo las concentraciones de las sustancias en el electrolito que rodea al mismo serán diferentes de la concentración que tiene el electrolito en el seno de la solución. Estos gradientes de concentración son los que generan una fuerza electromotriz que es llamada polarización por concentración.¹⁵

Este tipo de polarización puede ser fácilmente reconocida porque persiste aun después de haber interrumpido la corriente eléctrica de la celda.

La polarización ohmica y seudo ohmica ocurren en la superficie del electrodo y son puramente resistivas. El componente ohmico se encuentra asociado con un cambio en la resistividad en la interfase que se da por la pérdida de iones conductores en el medio.

El componente seudo ohmico se encuentra asociado con óxido u otras películas formadas sobre la superficie del electrodo. Estas películas no se forman de manera inmediata así que este componente se encuentra a menudo en función del tiempo.

El mayor efecto donde la formación de un recubrimiento se presenta como una marcada reducción en la tasa de corrosión en función del tiempo, sin importar si las películas se forman sobre el cátodo o ánodo.

La magnitud de cada uno de estos efectos va a variar de acuerdo a cada celda de corrosión en particular, entonces la polarización total de un electrodo se tiene:

$$\eta_{total} = \eta_{activacion} + \eta_{difusion} + \eta_{resistencia} \quad (3.19)$$

Donde la polarización debida a la activación, a la difusión y las resistencias ohmica y pseudo ohmica resultan en la polarización total.

Existen varios métodos para disminuir la corrosión de metales que forman parte de una celda simple, pero todos tienen en común el hecho de que se trata de la polarización del sistema.

Los métodos de prevención de la corrosión generalmente tratan de disminuir la corriente de la celda incrementando la resistencia eléctrica o bien, disminuyendo la diferencia de potencial de la celda. ¹⁶

3.1.3.1 POLARIZACIÓN DEBIDA A PELÍCULAS.

Las películas formadas sobre la superficie del ánodo o el cátodo separa estas áreas del electrolito, esto incrementa la polarización tanto anódica como catódica por dos razones principales:

- (1) Se incrementa la resistencia que existe entre el ánodo y el cátodo.
- (2) Se disminuye la tasa de difusión de reactivos y productos de la superficie del electrodo hacia el seno de la disolución lo que provoca un aumento en la polarización por concentración hasta valores mucho mayores que los que se tendrían si no existiera la película.

Estas películas pueden ser generadas naturalmente en los metales durante su manufactura, componerse a partir de productos de corrosión o formarse por la aplicación de un recubrimiento especial, como sea, juegan un papel muy importante ya que determinan la manera en que el medio ambiente ataca al metal o aleación.

A medida que más adherido se encuentre el recubrimiento y no tenga poros servirá más para incrementar la polarización en el electrodo, aunque aún los recubrimientos poco adheridos y porosos pueden ejercer un efecto muy pronunciado.

Entonces, este mismo efecto se puede alcanzar si se aplica un recubrimiento sobre el metal a proteger y de este modo evitar el proceso de corrosión.

3.2 PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO.

La corrosión del acero en presencia de aire y agua es un proceso electroquímico que consiste en dos diferentes reacciones que se llevan a cabo en dos electrodos. Una oxidación (anódica) y una reducción (catódica). Estas reacciones toman lugar en sitios anódicos y catódicos en la muestra.

Cualquier disminución en las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos (oxidación o reducción) resulta en algún grado de inhibición de la corrosión. En principio, los recubrimientos deben ser efectivos si pueden excluir agua, oxígeno o iones lejos de la superficie metálica, o eliminar la conductividad eléctrica entre los sitios anódicos y catódicos presentes en la muestra.

El concepto original de que una pintura es un recubrimiento impermeable al agua y oxígeno ha sido desacreditado por Mayne. Este investigador concluyó que las pinturas no operan como barreras impermeables al agua y oxígeno, pero que previenen la corrosión en virtud de una alta resistencia que impide el movimiento de los iones y reduce la corriente de corrosión a un valor muy bajo.

Ya que se demostró que la función principal de un recubrimiento no es impedir la permeación del agua, no se debe subestimar este hecho. Padgett y Moreland han demostrado que la conductividad y resistencia de un recubrimiento depende altamente de la cantidad de agua contenida por su alta influencia en la disolución de iones y la difusión iónica que estos tienen en el agua. Además, la permeación de agua a través del recubrimiento da pie a una pérdida de adhesión y resistencia de los recubrimientos.

Morcillo¹⁷ estudió la corrosión de acero recubierto por un delgado film de polímero con presencia de FeSO_4 y NaCl en cantidades variables en la interfase metal/recubrimiento. Se encontró que la corrosión depende de la concentración de contaminante presente en la superficie. La corrosión aumenta considerablemente al incrementarse la contaminación presente, esto indica que la conducción iónica es el factor que controla este proceso.

Estos estudios son relevantes en muchas situaciones prácticas en las que el acero se expone a ambientes marinos o industriales antes de ser pintados, lo cual podría provocar una contaminación de la superficie metálica con iones sulfato o cloruro.¹⁸

3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La resistencia es la propiedad de un circuito a resistirse al flujo de corriente eléctrica en un circuito de corriente directa. Ahora para el caso de que se cuente con corriente alterna (CA), se utiliza el concepto de impedancia, Z , que es la tendencia de un circuito a resistir (o impedir) el flujo de corriente eléctrica en un circuito de corriente alterna. Expresado de manera matemática:

$$Z = \frac{V_{ac}}{I_{ac}} \quad (3.20)$$

Entonces la impedancia electroquímica se mide aplicando un potencial eléctrico alterno a una celda electroquímica y midiendo la corriente eléctrica generada. Si se aplica una señal sinusoidal de potencial eléctrico a la celda, la respuesta en corriente será también una señal sinusoidal que se encuentra desfasada en tiempo de la primera debido a la respuesta del sistema, y esta se expresa en un ángulo de defasamiento.

Entonces considerando la ecuación (3.20) la magnitud de la impedancia se puede calcular si se divide la función sinusoidal del potencial eléctrico por la función sinusoidal de la intensidad de corriente, se tiene la magnitud de la impedancia (también llamada módulo de impedancia):

$$Z = \frac{V_0 \text{sen}(wt)}{I_0 \text{sen}(wt - \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(wt)}{\text{sen}(wt - \phi)} \quad (3.21)$$

Donde w es la frecuencia, t el tiempo y ϕ es el ángulo de defasamiento. Entonces si estos tres parámetros se grafican se obtiene el Diagrama de Bode, dado que la frecuencia toma valores desde 0.001 Hz hasta 10000 Hz, se toma el logaritmo base 10 de la misma. (Ver figura 3.5).

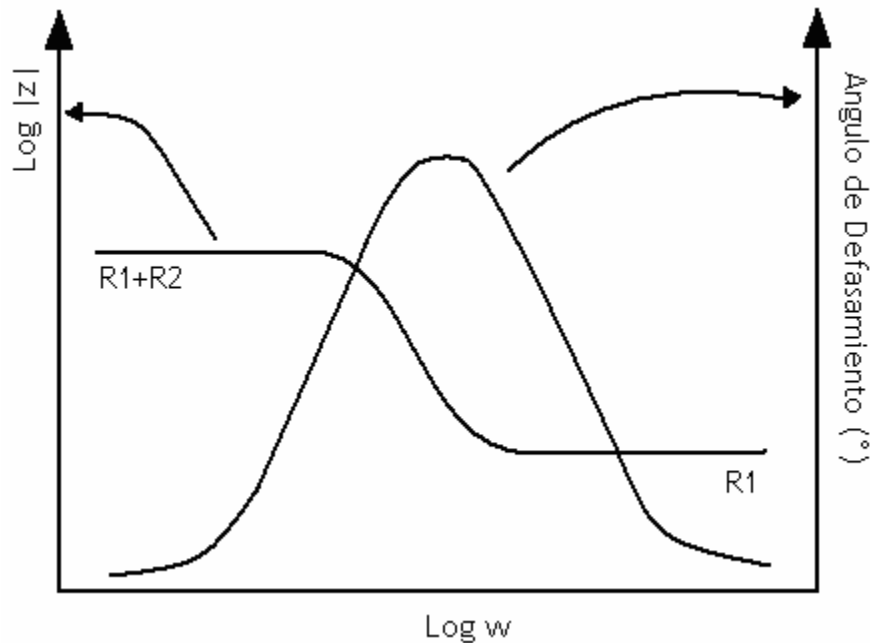


Figura 3.5. Diagrama de Bode

Como se observa, este diagrama consta de dos gráficos de los cuales uno muestra la magnitud de la impedancia $|Z|$ contra la frecuencia dada en una escala logarítmica, y la otra muestra el ángulo de fase también en función de la frecuencia. Este diagrama es muy utilizado porque muestra la impedancia total a una frecuencia en particular y de la curva del ángulo de defasamiento se puede obtener mucha información acerca de los cambios que se producen en la superficie del electrodo.¹⁹

La impedancia puede representarse también en coordenadas polares (considerando el ángulo de defasamiento φ) y tomando estos valores transportarse hacia el plano complejo en manera de un número complejo z , que como se sabe consta de una parte real y una parte imaginaria:

$$|Z| = Z' + Z'' \quad (3.22)$$

Donde Z' representa la parte real del número y Z'' representa la parte imaginaria del mismo.

Si la impedancia se mide a diferentes frecuencias y se grafica la componente imaginaria Z'' contra la componente real Z' , se obtiene el Diagrama de Nyquist también conocido como gráfico en el Plano Complejo. (Ver figura 3.6).

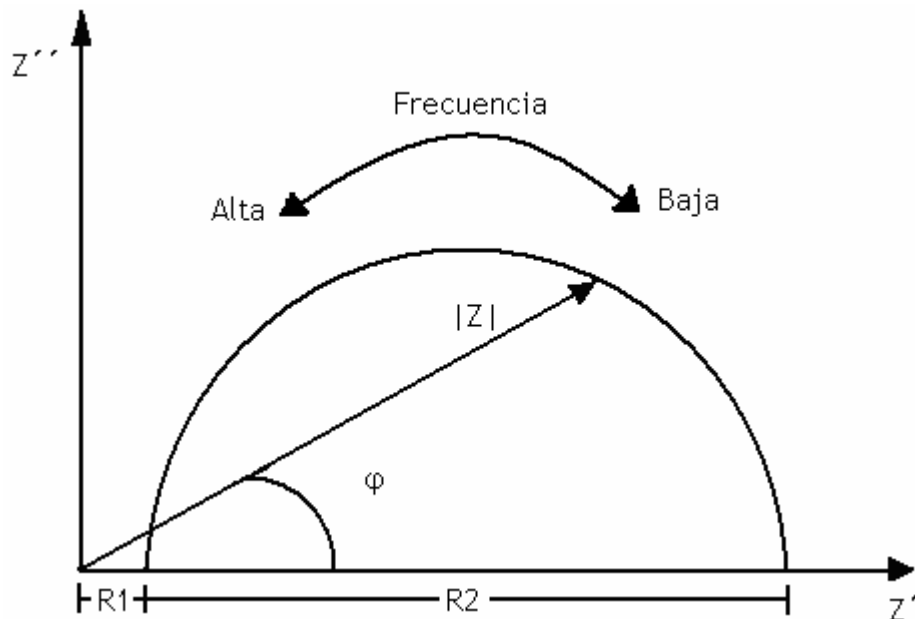


Figura 3.6. Diagrama de Nyquist

Cada punto en este gráfico representa un vector que parte del origen describiendo la magnitud y el ángulo de defasamiento de la impedancia a una frecuencia específica. A medida que la frecuencia disminuye, la impedancia incrementa y se mueve a lo largo de todo el semicírculo alejándose del origen.

A alta frecuencia se intercepta el eje real obteniéndose allí el valor de la resistencia de la solución y el diámetro total del semicírculo da la resistencia a la transferencia de carga.²⁰

3.3.1 CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLE.

Los sistemas electroquímicos tales como un metal con un recubrimiento orgánico sobre su superficie a menudo actúan como circuitos electrónicos.

Uno de estos elementos que puede ser representado fácilmente es el resistor simple, en el que al aplicársele una señal sinusoidal de voltaje a la celda la respuesta también será una señal sinusoidal de intensidad de corriente la cual se encuentra exactamente en fase con la primera, es decir, el ángulo de defasamiento en este caso es cero grados y esto se cumple para todas las frecuencias.

Entonces el diagrama de Nyquist de un resistor simple es una línea recta horizontal de pendiente cero que se encuentra sobre el eje real (Z'). Un ejemplo de este tipo de resistencias es la resistencia del electrolito (R_s) dentro de la celda de corrosión. (Ver figura 3.6).

El capacitor es otro de los elementos que puede representarse dentro del circuito electrónico simple. Un capacitor es una pieza de material no conductor encerrado entre dos placas metálicas conductoras, un ejemplo de capacitor puede ser un metal con un recubrimiento orgánico sobre su superficie, el metal es una de las placas conductoras y la solución electrolítica forma la otra placa, mientras que el recubrimiento es el material no conductor.

Para un capacitor, la señal de la intensidad de corriente se encuentra desfasada por 90° de la señal sinusoidal de voltaje, por lo tanto cuando la señal de voltaje alcanza un valor mínimo, la señal de la intensidad de corriente tiene un valor máximo. La señal de la corriente también depende de la frecuencia, a altas frecuencias la magnitud de la corriente también es alta, y recordando la ecuación (3.20) esto provoca que la impedancia tome valores pequeños. Esto es, la impedancia de un capacitor tiene una relación de proporcionalidad inversa con la frecuencia.

Considerando que se tenga una frecuencia cero (corriente directa) la corriente es cero también dado que existe un no conductor entre las placas conductoras. En un circuito de corriente alterna (CA) a medida que la frecuencia se acerca a cero, la impedancia tiende a ser infinitamente grande.

Existen diferentes modelos que tratan de representar mediante circuitos eléctricos simples el comportamiento de un metal que se oxida dentro de una celda de corrosión, como son el de un recubrimiento puramente capacitivo, la celda de Randles y el modelo de control de difusión. En este caso, se considera el modelo de la Celda de Randles.

3.3.2 CELDA DE RANGLES.

Este modelo es uno de los más simples y comúnmente usados. Este considera la resistencia de la solución, la capacitancia de la capa doble y la transferencia de carga (o resistencia a la polarización).

El circuito eléctrico que utiliza este modelo puede utilizarse para representar un recubrimiento que se encuentra sobre un metal que se está corriendo, pero para cada caso especial los valores de la resistencias y capacitancia varían. (Ver figura 3.7).

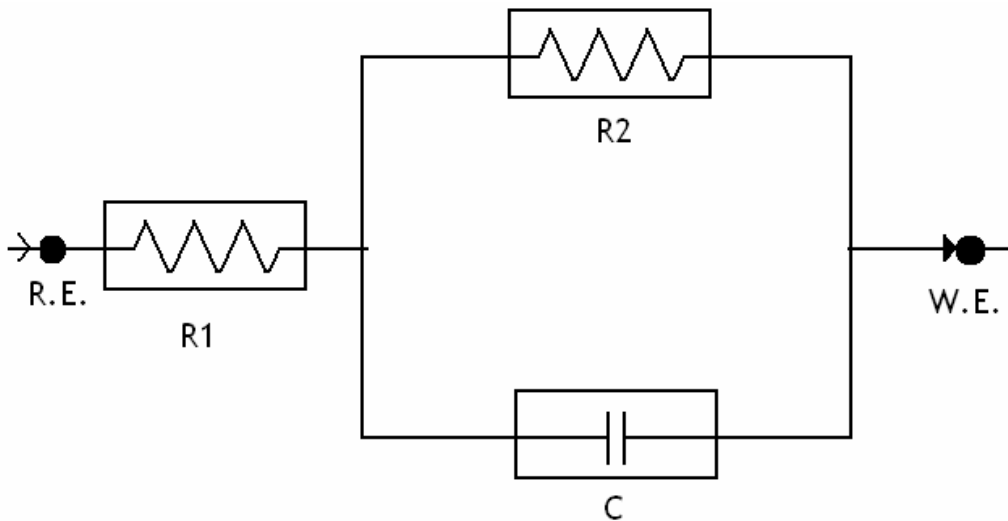


Figura 3.7. Celda de Randles.

Este modelo de circuito electrónico simple nos ayuda a comprender de manera más sencilla lo que podría ser un sistema electroquímico complicado. Utilizando este modelo podemos asociar los componentes en un proceso real (dentro de la celda de corrosión) con los componentes que se encuentran dentro de la celda.

Cuando este modelo equivalente se aplica a un metal recubierto sumergido dentro de un electrolito, R1 representa la resistencia de la solución electrolítica que existe entre el electrodo de referencia y la superficie del recubrimiento.

El capacitor C representa al recubrimiento y el valor que toma depende del espesor y la constante dieléctrica del material pero generalmente toman valores de aproximadamente 1 nF/cm^2 .

El resistor R2 se asocia a la resistencia que presenta el recubrimiento, este se encuentra en función del material del cual está formado el recubrimiento así como el espesor y composición química del mismo.

El efecto que estos componentes del circuito eléctrico simple de la celda de Randles en un Diagrama de Bode y Diagrama de Nyquist se puede apreciar dentro de la figura 3.5 y figura 3.6.

Como se dijo anteriormente la impedancia de un resistor simple no cambia con la frecuencia y que la impedancia de un capacitor es inversamente proporcional a la frecuencia. A muy bajas frecuencias la impedancia de un capacitor tiende a infinito. La capacitancia actúa como si no estuviera presente y el circuito se encontrara abierto en el lugar que esta ocupa, por lo tanto solo los dos resistores actúan como si estuvieran conectados en serie y la combinación de ambos aparece en los diagramas como si fuera una sola resistencia de un valor muy alto.

A una alta frecuencia la impedancia muestra también un comportamiento resistivo debido a que a medida que la frecuencia incrementa, la impedancia del capacitor disminuye considerablemente. A alguna frecuencia específica la impedancia del capacitor es mucho menor que R2 tanto que toda la corriente fluye a través del capacitor y no por la resistencia (R2). A alta frecuencia el capacitor actúa como si se encontrara en corto circuito (cero impedancia) o fuera un alambre conductor. La impedancia entonces se reduce solo al valor de la resistencia R1, esto lleva al comportamiento de un resistor simple nuevamente (con un ángulo de defasamiento igual a cero grados).

A frecuencias intermedias, el capacitor no puede ignorarse, este contribuye enormemente a la magnitud total de la impedancia. La impedancia se encuentra entonces entre R1 (alta frecuencia) y R1+R2 (baja frecuencia) en las que el ángulo de defasamiento es de cero grados. Para este intervalo el ángulo de defasamiento se aproxima a los -90° , el cual es el ángulo de defasamiento característico del capacitor, en esta región en el diagrama de Bode la pendiente debe acercarse a -1 (aunque no es así para todos los casos).

Considerando el diagrama de Bode tanto a bajas como altas frecuencias la impedancia se encuentra solo sobre el eje de valores reales (Z'), entonces a altas frecuencias la componente real de la impedancia se encuentra entre los dos extremos anteriores y la componente imaginaria es diferente de cero.

3.3.3 ANÁLISIS DE ESPECTROS DE EIS.

Una vez obtenido experimentalmente el espectro de impedancia electroquímica la manera más común de tratarlo es crear un modelo de circuito equivalente. Esta aproximación nos puede ayudar a entender el comportamiento del sistema electroquímico a través del circuito eléctrico y sus componentes (como resistores y capacitores).

Esta técnica es muy práctica pero es necesario tratarla con cuidado, no es suficiente crear un circuito equivalente que encaje ajustadamente con el espectro de EIS obtenido de manera experimental sino que debe explicarse la relación que guardan los elementos de este circuito eléctrico con los procesos químicos que están sucediendo en el metal recubierto.

Como se mencionó anteriormente esta técnica de Impedancia Electroquímica puede aplicarse a metales que tienen algún recubrimiento orgánico sobre su superficie. La Impedancia Electroquímica es una técnica capaz de analizar la interfase electroquímica de un metal con un recubrimiento orgánico, dándonos información concerniente a la influencia de ambientes corrosivos sobre recubrimientos protectores y sustratos metálicos.²¹

Para este un espectro de EIS no nos dice nada si no se compara con otros, cualquier experimento que se diseñe para determinar la calidad de algún recubrimiento debe incluir un mecanismo a través del cual se pueda inducir una falla en el mismo. En la mayoría de los experimentos se coloca al metal recubierto en exposición a un electrolito o a una solución que se elige para simular algún tipo de ambiente específico.

Estos experimentos de EIS son muy utilizados para caracterizar recubrimientos porque simultáneamente se miden dos fenómenos, (1) el deterioro del recubrimiento orgánico provocado por la exposición a un electrolito específico y (2) el incremento de la velocidad de corrosión del sustrato metálico debido al deterioro del recubrimiento y posterior ataque del electrolito.

Dado que la técnica de EIS puede cuantificar los dos fenómenos anteriores, ahora es necesario construir un circuito eléctrico equivalente propio para el sistema que está siendo analizado para así poder describir de manera precisa el proceso fisicoquímico que se está llevando a cabo, esto dado que cada elemento del circuito eléctrico representa una porción de la muestra que se encuentra en contacto directo con el electrolito.

-
- ¹ Lighou, R. "Chemistry of Engineering Materials". 4a ed. Ed. Mc Graw Hill. USA (1942). Pp. 404
 - ² Morgan, J. H., "Cathodic Protection". Ed. Leonard Hill Books. GB (1959). Pp.1
 - ³ Lighou, R. "Chemistry of Engineering Materials". 4a ed. Ed. Mc Graw Hill. USA (1942). Pp. 408
 - ⁴ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 75.
 - ⁵ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 77.
 - ⁶ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 106-109.
 - ⁷ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 77-81.
 - ⁸ Morgan, J. H., "Cathodic Protection". Ed. Leonard Hill Books. GB (1959). Pp. 10.
 - ⁹ Morgan, J. H., "Cathodic Protection". Ed. Leonard Hill Books. GB (1959). Pp. 11.
 - ¹⁰ Oldham, K., Myland, J., "Fundamentals of Electrochemical Science". Ed. Academic Prentice Hall. USA (1994). Pp. 103.
 - ¹¹ Lighou, R. "Chemistry of Engineering Materials". 4a ed. Ed. Mc Graw Hill. USA (1942). Pp. 434.
 - ¹² Atkinson, J., Van Proffelaar, H., "Corrosion and its control". Ed. NACE. USA (1982). Pp.4-6.
 - ¹³ Atkinson, J., Van Proffelaar, H., "Corrosion and its control". Ed. NACE. USA (1982). Pp 6.
 - ¹⁴ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 98.
 - ¹⁵ Lighou, R. "Chemistry of Engineering Materials". 4a ed. Ed. Mc Graw Hill. USA (1942). Pp. 419.
 - ¹⁶ Morgan, J. H., "Cathodic Protection". Ed. Leonard Hill Books. GB (1959). Pp.16.
 - ¹⁷ M.Morcillo, J. Oil Chem. Assoc. 73 (1990) pp. 23.
 - ¹⁸ Leidheiser, H. J. of Progress in Org Coatings. 53, 678 (1981)
 - ¹⁹ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 127.
 - ²⁰ Threatheway, K., Chamberlain, J., "Corrosion for science and engineering". 2a ed. Ed. Longman. Singapur (1996). Pp. 127.
 - ²¹ Scully, J., J. Electrochem Soc., Vol. 136, No. 4, (1989). Pp.979-989.

CAPÍTULO IV

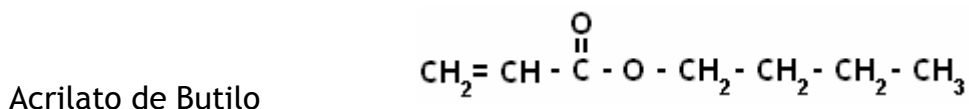
OBJETIVO, HIPÓTESIS Y EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESIS DE LA EMULSIÓN.

Durante el procedimiento experimental se sintetizaron emulsiones poliméricas por medio de dos procesos de síntesis: proceso por lotes y proceso semicontínuo. Posteriormente se caracterizaron y se aplicaron sobre sustratos metálicos para realizarles pruebas de resistencia en medios corrosivos.

La resina polimérica se preparó en diferentes proporciones de Acrilato de Butilo (ABu), Estireno (S), Metacrilato de Metilo (MMA) y Ácido Acrílico (AA) (todos ellos donados por Nacional Starch & Chemicals). El iniciador utilizado fue Persulfato de Potasio ($K_2S_2O_8$ de Baker). Se usó como agente emulsificante una mezcla de dos tensoactivos: ABEX 26 (Surfactante aniónico de Rodhia) y Disponil (Surfactante no iónico de Cognis). Se efectuó una reacción en reactor por lotes y seis se realizaron en un reactor semicontínuo, obteniéndose una serie de dispersiones con una tasa de sólidos constante del 40%.

MONÓMEROS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE LA EMULSIÓN.



La composición del látex en lo que a la mezcla de monómeros respecta se diseñó de este modo debido a que los monómeros hidrofóbicos como el estireno favorecen la deposición de partículas sobre superficies metálicas e impiden el paso de moléculas de agua y de medios agresivos (como soluciones salinas). Los monómeros acrílicos favorecen la filmificación y estabilidad del látex en medios dispersos, en el caso específico el Metacrilato de Metilo genera un producto duro una vez polimerizado, es por esto que se agrega el Acrilato

de Butilo que funciona como plastificante para conferir suavidad a la película de pintura una vez formada¹. En un caso más particular, el ácido acrílico confiere dureza y adhesión a superficies metálicas debido al contenido de grupos carboxílicos en su estructura.

4.2 REACTIVOS, EQUIPO Y MATERIAL

Tabla 4.1 Reactivos utilizados durante el desarrollo experimental del copolímero.

| REACTIVOS | |
|-----------------------------------|---|
| Monómeros grado industrial | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Acrilato de butilo ➤ Estireno ➤ Metacrilato de metilo ➤ Ácido acrílico |
| Iniciador | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Persulfato de potasio. |
| Tensoactivos | <ul style="list-style-type: none"> ➤ ABEX 26 (Surfactante aniónico) ➤ Disponil (Surfactante Catiónico) |
| Otros | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Agua destilada ➤ Solución saturada de hidroquinona |

Tabla 4.2 Material y equipo de laboratorio utilizado en el desarrollo experimental de la investigación.

| MATERIAL Y EQUIPO | |
|-------------------|---|
| EQUIPO | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Reactor de 1.5 L con chaqueta de calentamiento y entrada de nitrógeno ➤ Balanza analítica Mettler-Toledo AB-204. ➤ Dispensador de partículas Coulter Modelo La230. ➤ Razador BYK Gardner Film Casting Knife. ➤ Medidor de espesores Elcometer 345 Statistics 9 Key Version ➤ Equipo de Pull-off Adhesión Tester Elcometer Modelo No. 106. ➤ Equipo Gill AC. |

4.3 PRIMERA ETAPA DE EXPERIMENTACIÓN.

SÍNTESIS DE COPOLÍMERO MEDIANTE PROCESO POR LOTES

Se lleva a cabo la síntesis de la emulsión polimérica mediante un proceso por lotes con el fin de determinar el tiempo necesario que el sistema diseñado toma en alcanzar una conversión del 100%.

Esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de 80°C (pues ya se ha comprobado que esta es la temperatura óptima para el sistema que se planea sintetizar²), con agitación a una rapidez de 250 revoluciones por minuto (rpm) y entrada de gas nitrógeno.

Una vez iniciada la reacción, el avance es monitoreado por tasa de sólidos. Durante el proceso se toman muestras por duplicado de la emulsión directamente del reactor, se les agrega hidroquinona para eliminar los radicales libres y detener el avance de reacción de manera inmediata.

Posteriormente a estas muestras se les determina la tasa de sólidos y con esto se calcula el avance de la reacción de polimerización, es decir, el porcentaje monómeros que ya ha sido convertido a polímero.

COMPOSICIÓN DE LA EMULSIÓN EN EL PROCESO POR LOTES

Para esta reacción se toma una tasa de sólidos del 20% y se desarrolla sin contener Ácido Acrílico dentro de la composición del polímero final a obtener. La composición de la mezcla de monómeros se presenta en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Composición de la mezcla de monómeros para la reacción en proceso por lotes.

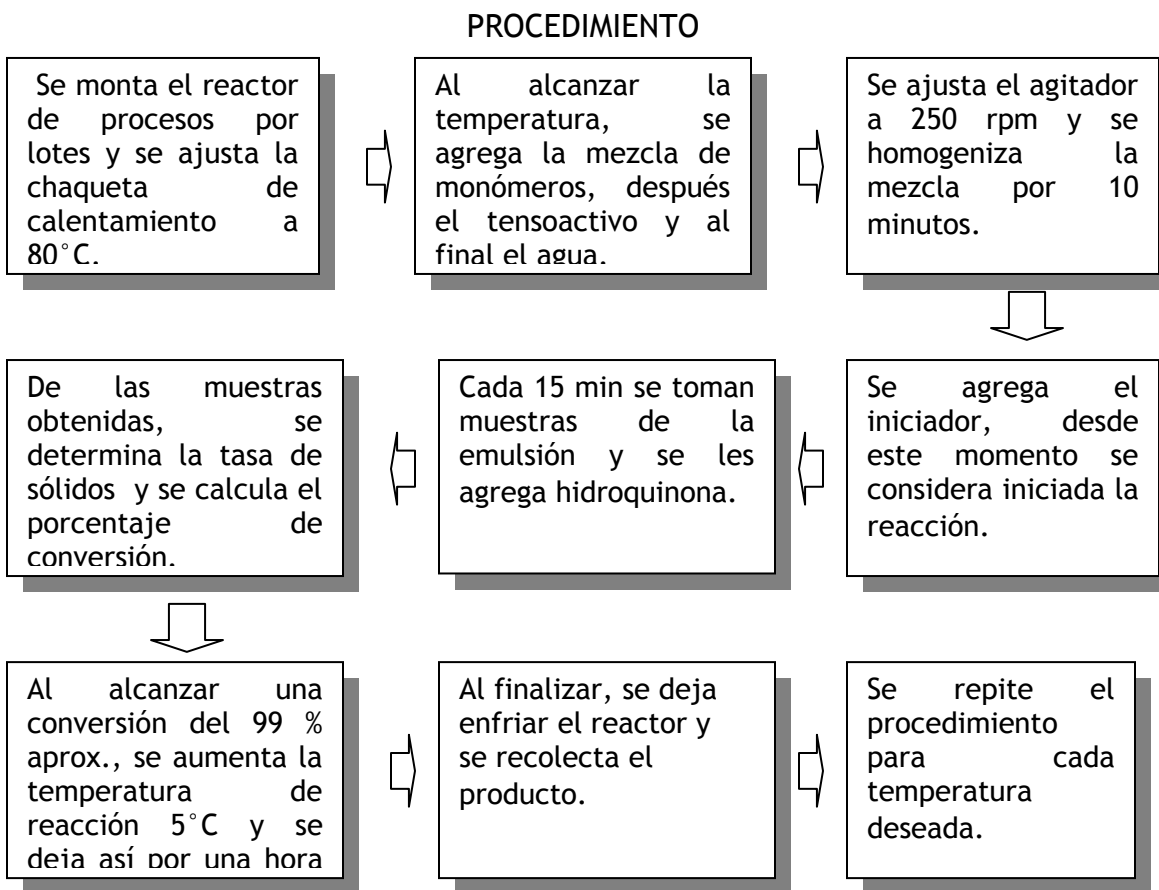
| Mezcla de monómeros | CANTIDAD (moles) | CANTIDAD (g) |
|-----------------------|------------------|--------------|
| Acrilato de butilo | 0.42 | 60 |
| Estireno | 0.52 | 54 |
| Metacrilato de Metilo | 0.06 | 6 |
| Ácido Acrílico | 0 | 0 |

La composición total de la emulsión en el proceso por lotes se presenta en la Tabla 4.4. Debe señalarse que la solución de NaHCO₃ se agrega con la finalidad de mantener el pH de la emulsión en valores neutros o básicos.

Tabla 4.4. Composición de las reacciones de síntesis mediante proceso por lotes.

| SUSTANCIA | CANTIDAD (mol) | CANTIDAD (g) |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------|
| Mezcla de monómeros | 1 | 120 |
| Tensoactivo ABEX 26 al 10% | - | 30 |
| Tensoactivo Disponil al 10% | - | 30 |
| Iniciador KPS al 3% | 5.32×10^{-3} | 48 |
| Solución NaHCO ₃ al 1% | 2.85×10^{-3} | 24 |
| Agua | 15.5 | 280 |

El total de producto que se espera obtener al finalizar la reacción mediante proceso por lotes es de 600 g, con una tasa de sólidos del 20%.



*Figura 4.1 Procedimiento para la primera parte experimental
Síntesis de copolímero mediante proceso por lotes.*

El procedimiento anterior tiene como objeto hallar el tiempo en el que este sistema de polimerización en emulsión alcanza un avance de reacción del 100% (o lo mas cercano a el).

Una vez finalizada la reacción se deja enfriar el producto hasta temperatura ambiente, se determina la tasa de sólidos final y se mide la acidez de la emulsión polimérica utilizando papel pH para ello.

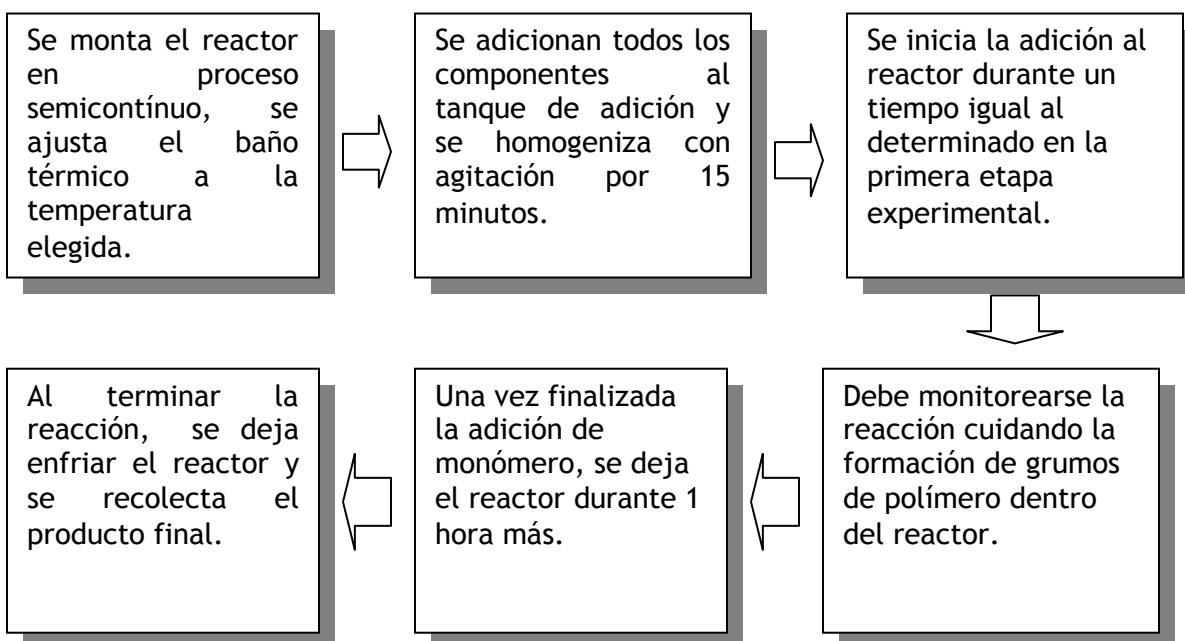
Posteriormente por triplicado se toman alícuotas de 3 g del producto final y se titulan con una solución 0.5N de NaOH utilizando Fenolftaleína como indicador. Al final, se vuelve a medir el pH con papel para asegurar que se alcanzó un pH neutro. Durante este procedimiento se utiliza esta solución básica concentrada con el fin de alterar lo menos posible la tasa de sólidos final de la emulsión.

4.4 SEGUNDA ETAPA DE EXPERIMENTACIÓN. SÍNTESIS DE COPOLIMERO MEDIANTE PROCESO SEMICONTINUO

En esta parte experimental se sintetizan emulsiones poliméricas con diferentes cantidades del monómero Ácido Acrílico (AA) funcionalizado con el Estireno (S), de tal manera que al aumentar la cantidad de AA, disminuye un tanto la de S de tal modo que la masa total de la mezcla de monómeros permanece constante.

La síntesis de estas emulsiones se llevaran a cabo mediante un proceso semicontínuo, en ninguno de estos casos se agregó monómero en el pie de cuba de la reacción. Durante la síntesis de las emulsiones el pH alcanza valores demasiado bajos debido a la presencia del Ácido Acrílico, para tratar de mantener un pH neutro se agrega una solución de Bicarbonato de Sodio durante la síntesis.

PROCEDIMIENTO



*Figura 4.2 Segunda parte experimental.
Síntesis de copolímero mediante proceso semicontínuo.*

La composición general de todas las reacciones sintetizadas mediante proceso semicontínuo no cambia, la proporción de todas las sustancias permanece constante. La variable que se tiene en este caso es la cantidad de AA presente en la mezcla de monómeros (y por lo tanto la de S), pero siempre se agrega una cantidad de monómeros de 240 g. Ver Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Composición de las reacciones de síntesis mediante proceso semicontínuo.

| SUSTANCIA | PIE DE CUBA (g) | REACTOR PRINCIPAL (g) | TOTAL (mol) |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| Mezcla de monómeros | 0 | 240 | 2 |
| Tensoactivo ABEX 26 al 10% | 0 | 60 | - |
| Tensoactivo Disponil al 10% | 0 | 60 | - |
| Solución de NaHCO ₃ al 1% | 2.4 | 0 | 2.85×10^{-4} |
| Iniciador KPS al 5% | 2.6 | 70 | 1.34×10^{-2} |
| Agua | 120 | 0 | 6.6 |

Una vez obtenidas las emulsiones se determina la tasa de sólidos final por gravimetría y se determina la acidez utilizando papel pH.

Para cada emulsión polimérica sintetizada se toman alícuotas de 3 g por triplicado y se titulan utilizando fenolftaleína como indicador con una solución 0.5 N de NaOH. Una vez finalizada la titulación se verifica que la acidez de la emulsión sea neutra utilizando para esto papel pH.

4.5 TERCERA PARTE EXPERIMENTAL CARACTERIZACIÓN

A las emulsiones sintetizadas mediante el proceso semicontínuo se les aplicó la técnica de dispersión cuasielástica de luz para conocer el tamaño de las partículas de polímero en la emulsión.

Posteriormente las emulsiones se aplican sobre sustratos metálicos utilizando para esto un razador y determinando el espesor de película húmeda de 200 µm, las muestras se dejan secar por un periodo de 72 horas después del cual se obtienen las películas de pintura.

A las películas poliméricas secas se les determina el espesor utilizando el equipo Elcometer 345 Statistics 9 Key Version con el fin de analizar que todas las muestras tengan el mismo valor para que este no sea una variable en las pruebas siguientes.

Una vez obtenidas las películas de pintura sobre sustratos metálicos se les aplican diferentes técnicas de caracterización en función de la cantidad de Ácido Acrílico contenido en su formulación, algunas de éstas son medida de la adherencia mediante la técnica de pull-off, pruebas de absorción de agua por ampollamiento y la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTO DE CARACTERIZACIÓN.

4.5.1 Gravimetría.

Esta técnica consiste en determinar el peso de la muestra con todos sus componentes y el peso de la muestra una vez evaporados sus componentes volátiles. Es útil para determinar la tasa de sólidos y el porcentaje de avance de reacción en el proceso por lotes.³

Esta técnica consiste en tomar una muestra del polímero que se encuentra reaccionado, se determina el peso húmedo, posteriormente se seca en una estufa a 120 °C durante 10 minutos. Se deja enfriar y ahora se determina el peso seco, con la siguiente ecuación se determina el porcentaje de sólidos real.

$$\%SR = \frac{Ph}{Ps} \times 100 \quad (4.1)$$

% SR = Porcentaje de sólidos real.

Ph = Peso húmedo de la muestra.

Ps = Peso de la muestra seca.

Ahora, el porcentaje de conversión se determina utilizando la ecuación:

$$\%Conversion = \frac{\%SR}{\%ST} \times 100 \quad (4.2)$$

% Conversión = Porcentaje de conversión de la reacción.

% SR = Porcentaje de sólidos real de la muestra.

% ST = Porcentaje de sólidos teórico de la reacción.

Para el caso del proceso semicontínuo, el porcentaje de sólidos teórico a manejar fue de 40%.

4.5.2 Dispersión cuasielástica de luz

La dispersión de luz sirve para determinar los diámetros de partícula de una emulsión polimérica y su distribución de tamaños. Las emulsiones tienen una apariencia clara, brumosa, translúcida o turbia dependiendo del tamaño de partícula que tenga, también muestra un rayo de luz definido cuando este pasa a través de una muestra en un cuarto oscuro, no importando si están demasiado diluidos. A esto se le conoce como el efecto Tyndall; se utiliza para todos los polímeros sin excepción.

Con ayuda de esta técnica, conocemos el tamaño de partícula en nm del látex sintetizado, además de estimar su monodispersidad. Las muestras a analizar fueron altamente diluidas con agua destilada sin sufrir ningún otro cambio a partir del látex original. Además, de acuerdo a la ley de Pith se obtuvieron los diámetros finales de las partículas estructuradas.

Al aplicar esta técnica en el dispersor de partículas Coulter, los datos recibidos son el número de partículas n_i que contienen un diámetro d_i . Ahora, para calcular el diámetro promedio, se utilizan las ecuaciones estadísticas 2.11, 2.12, 2.13 y 2.14 presentadas en el capítulo 2 de esta tesis.

4.5.3 Recubrimiento de las Placas Metálicas.

Para realizar el pintado de las placas metálicas se utilizó un aplicador manual Razador BYK-Gardner Film Casting Knife, equipo empleado para crear películas de espesor uniforme sobre sustratos lisos. Este instrumento consiste de una cuchilla soportada entre dos placas la cual esparce la muestra mientras está siendo aplicada y dos micrómetros para determinar la distancia a la cual se encuentra la cuchilla del sustrato a recubrir.

El procedimiento es el siguiente, la cuchilla del razador se ajusta al espesor de película húmeda deseada (considerando el grosor de las placas metálicas) y frente a esta se agrega una pequeña cantidad del recubrimiento, se desplaza el razador de manera uniforme hasta que todo el fluido ha sido esparcido de manera uniforme sobre toda la superficie del sustrato

En todos los casos el espesor de película húmeda aplicada fue de 200 μm , se dejó un tiempo de curado para el recubrimiento de 72 horas y el sustrato fueron placas de acero al carbón UNS 10180 de 10 cm X 7.5 cm.

4.5.4 Espectroscopía de Infrarrojo.

La radiación Infrarroja (IR por sus siglas en inglés) se refiere en general a la parte del espectro de radiación electromagnética que se encuentra entre el visible y la región de las microondas. Para ser más específicos, su aplicación en las ciencias químicas se limita a la región con un número de onda entre los 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Esta técnica da información sobre la composición química y microestructura. La radiación IR es absorbida y convertida por las moléculas orgánicas en energía vibracional-rotacional, en donde la absorción es cuantificada y registrada en un gráfico en manera de bandas del cual se puede tener información acerca del movimiento de los enlaces presentes en las moléculas de la sustancia estudiada.⁴

La intensidad de estas bandas representadas puede expresarse como transmitancia (T) o absorbancia (A). La transmitancia es la cantidad de radiación transmitida por una muestra, dividida por la cantidad total de radiación incidida sobre la muestra. La absorbancia es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia (esto es, $A = \text{Log} (1/T)$).

La frecuencia y longitud de onda de la radiación absorbida depende de la masa relativa de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces químicos y la geometría que los átomos guardan dentro de la molécula. La posición de las bandas en el espectro de IR se presentan como números de onda (que es el recíproco de la longitud de onda), unidad que es proporcional a la energía de vibración.

A pesar de que el espectro de IR es característico de la molécula entera, es cierto que ciertos grupos de átomos generan bandas cerca o en la misma frecuencia sin importar la estructura que mantenga el resto de la molécula. El hecho de que estas bandas características persistan para los grupos químicos a pesar de la estructura del resto de la molécula permite a los químicos obtener información estructural por medio de una simple inspección de las bandas presentes en el espectro de IR y comparando con otros gráficos las bandas características de cada grupo químico.⁵

4.5.5 Medición de espesores de película seca.

Dado que el desempeño de todos los recubrimientos aplicados sobre metales depende de que el sustrato se encuentre protegido por una película de espesor adecuado, y que además la vida de un recubrimiento se encuentra en función de dicho espesor, se puede decir que una de las pruebas mas importantes que se deben hacer al recubrimiento es la de medición de espesores.

Idealmente, una prueba de medición de espesores debe ser no destructiva y por ende tanto el recubrimiento como el sustrato deben permanecer sin alteración alguna para que puedan ponerse en funcionamiento inmediatamente después de haber realizado el experimento. Uno de estos métodos experimentales no destructivos para determinar el espesor de una película de pintura seca es el magnético.

La determinación del espesor de una película no magnética aplicada sobre un sustrato magnético puede determinarse utilizando un instrumento que contiene un magneto permanente (o electro magneto) que mide la fuerza requerida para superar la atracción existente entre el magneto y el metal debida a la presencia del recubrimiento. Al usar esta técnica es necesario calibrar el instrumento utilizando muestras estándar de espesor conocido formadas por el mismo material del recubrimiento que se desea analizar.

Este método de prueba para espesores de película seca está descrito por dos estándares internacionales, la norma ISO 2178 e ISO 2361.⁶

4.5.6 Pruebas de Adherencia por la Técnica de Pull-Off.

Esta prueba se realiza adhiriendo una probeta plana a la superficie del recubrimiento con un pegamento adecuado, de esta forma el eje de la probeta es normal a la superficie del recubrimiento. Posteriormente la película es trepanada alrededor de la probeta y se aplica una fuerza de tensión para provocar el desprendimiento. Este método cuantifica la adherencia cuando se produce el desprendimiento en la interfase metal/recubrimiento.⁷

Para realizar estas pruebas en el laboratorio, se toman las placas metálicas recubiertas con una película de espesor de 30 μm aproximadamente y sobre ellas se pega una probeta de 5 cm^2 de área utilizando el adhesivo comercial Top Instant Adhesive Gel, Productos Sebring S.A. de C.V.

Las probetas adheridas a la superficie del recubrimiento se dejan curar por un periodo de 24 horas, posteriormente se aplica una fuerza normal a la superficie metálica y se mide la fuerza necesaria para despegar por completo el recubrimiento. (Ver figura 4.3).

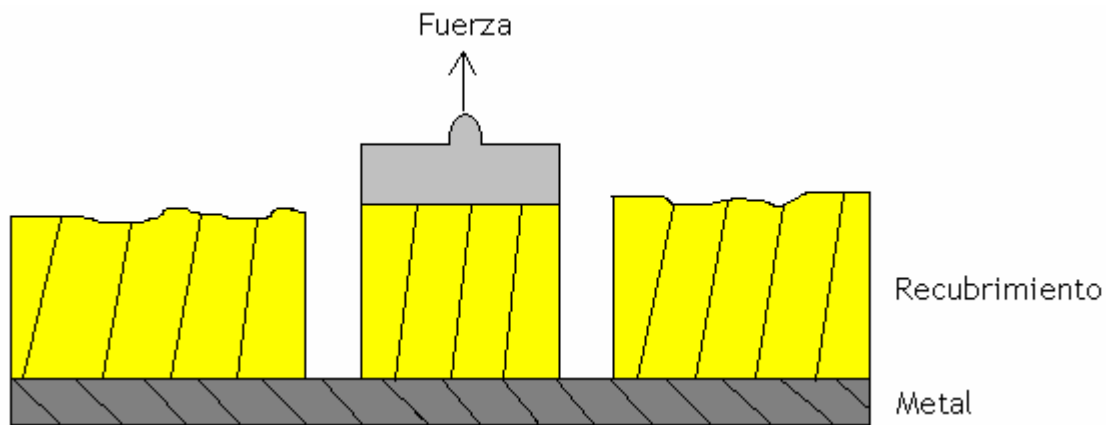


Figura 4.3. Prueba de Pull-Off a un recubrimiento.

Cabe señalar que las pruebas de adherencia para cada emulsión se hicieron cuatro veces, y que en todos los experimentos se mantuvo constante el espesor de la película seca.

4.5.7 Prueba de absorción de agua, ampollamiento.

Mediante esta prueba se determina la resistencia a la permeación que tiene el recubrimiento polimérico al encontrarse en contacto con agua. Para ellos se aplican las emulsiones poliméricas sobre una placa de vidrio y se dejan curar por un periodo de 72 horas.

Posteriormente se pegan sobre el recubrimiento tubos de PVC de un diámetro de 3.8 cm. (por lo tanto el área de recubrimiento expuesta fue de 11.4 cm^2) utilizando silicón. El tubo se llena con agua destilada y se deja en reposo por un periodo de 4 días.

Los resultados de la absorción de agua se monitorearon tomando fotografías digitales para analizar que emulsión resultaba mas afectada por la presencia del agua y cual perdía la adherencia hacia el sustrato como consecuencia de la permeación de agua a través de sí. Ver Figura 4.4.



Figura 4.4. Pruebas de absorción de agua a los recubrimientos

4.5.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Esta técnica electroquímica se basa en la aplicación de una diferencia de potencial alterna y medir la resistencia que presenta el sistema al flujo de corriente alterna. Los sistemas electroquímicos tales como una superficie recubierta o un metal corroído a menudo actúan como circuitos electrónicos simples. Los modelos de circuitos equivalentes ayudan a entender de manera sencilla lo que puede parecer un sistema electroquímico complejo, como puede ser un metal con algún recubrimiento en contacto con un electrolito. Utilizando estos modelos se pueden asociar componentes reales presentes con los componentes del circuito electrónico. Ver Figura 4.5.

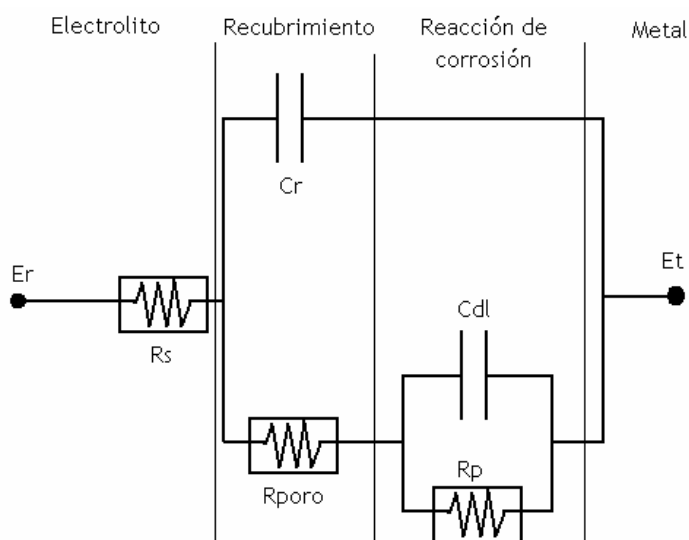


Figura 4.5. Circuito Equivalente Simple para un metal con un Recubrimiento Orgánico

Donde:

E_r = Electrodo de Referencia.

R_s = Resistencia del electrolito.

R_{poro} = Resistencia de los poros presentes en el recubrimiento.

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa.

R_p = Resistencia a la polarización.

E_t = Electrodo de Trabajo

C_r = Capacitancia del Recubrimiento.

La resistencia del electrolito es la que existe entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. La capacitancia del recubrimiento orgánico es un parámetro importante a medir, dado que permite determinar la falla del recubrimiento.

En la resistencia de poro del recubrimiento se puede identificar como cambia la resistencia del recubrimiento debido a que el electrolito penetra en los microporos de la película. Esta resistencia disminuye considerablemente en función del tiempo de exposición. La resistencia a la polarización es la misma que la resistencia a la transferencia de carga y esta ayuda a determinar la velocidad de corrosión debajo del recubrimiento.

La capacitancia de la doble capa se forma debido a que existe una carga sobre el metal y otra en el electrolito que se encuentran separadas por una interfase metal electrolito .

La técnica de impedancia electroquímica es útil para analizar recubrimientos aplicados sobre superficies metálicas debido a que puede medir dos fenómenos: (1) el deterioro del recubrimiento orgánico provocado por la exposición al electrolito y (2) el incremento de la velocidad de corrosión del sustrato metálico debido al deterioro del recubrimiento y posterior ataque del electrolito sobre el metal.

En esta etapa experimental, se colocaron placas metálicas pintadas con las emulsiones sintetizadas mediante un proceso semicontínuo en contacto con una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 3% en peso en un área de 1.372 cm^2 durante un periodo de 24 horas, haciéndose mediciones de la impedancia electroquímica al tiempo 0 hrs, 6 hrs, 12 hrs Y 24 hrs.

-
- ¹ Turner, G., "Paint Chemistry and Principles of Paint Technology", 3a ed. Ed. Chapman and Hall, G.B. (1988). pp.149.
- ² TESIS. "Desarrollo de un recubrimiento polimérico fosfatado base agua". UAEM (2003)
- ³ Laitinen, H., Harris, W., "Análisis Químico", Ed. Reverte, Madrid, España (1970)
- ⁴ Fischer, R. y Peters, D. "Análisis Químico Cuantitativo". 3a ed. Ed. Interamericana. México D.F. (1970).
- ⁵ Silverstein, R., Clayton Bassler, G. "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5a ed. Ed. John Wiley and Sons. Pp. 91.
- ⁶ Carter, V., "Metallic Coatings for Corrosion Control", Ed. Newnes-Buttlerworths. England (1977). Pp.140-141.
- ⁷ Carter, V., "Metallic Coatings for Corrosion Control", Ed. Newnes-Buttlerworths. England (1977). Pp.155-156.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1 PRIMER PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de partículas poliméricas dispersas en agua mediante proceso por lotes.

Esta reacción de síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C, con una tasa de sólidos del 20% y la composición de la misma se encuentra descrita en la Tabla 4.3 y Tabla 4.4 del capítulo anterior.

Durante esta parte experimental la reacción se monitoreó por gravimetría, el resultado de la tasa de sólidos en función del tiempo se presenta a continuación. Cabe señalarse que para cada determinación del avance de reacción se tomaron muestras por duplicado.

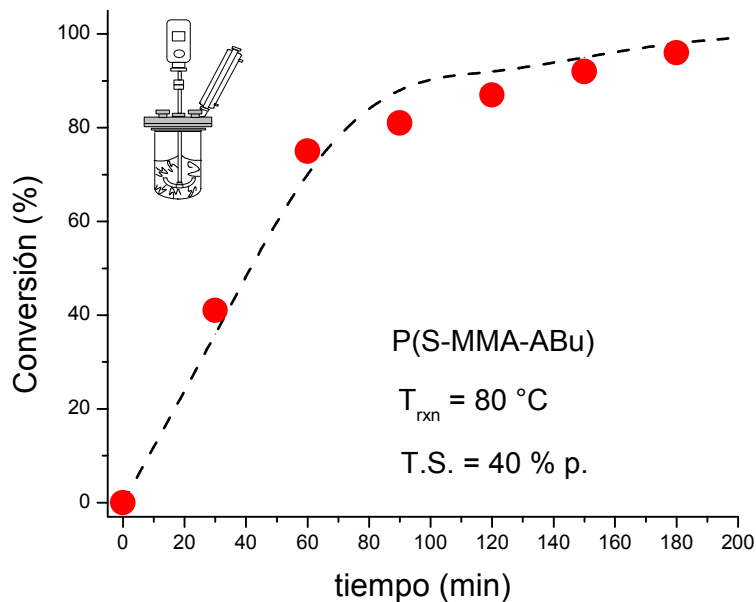


Figura 5. 1. Gráfico del avance de reacción para la síntesis en reactor por lotes del tetrapolímero ABu-S-MMA.

Tabla 5. 1. Tasa de Sólidos y Avance de reacción en función del tiempo determinadas por Gravimetría.

| Tiempo (min) | Tasa de Sólidos (%) | Avance de Reacción (%) |
|--------------|---------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 30 | 8.2 | 41 |
| 60 | 15.04 | 75 |
| 90 | 16.34 | 81 |
| 120 | 17.51 | 87 |
| 150 | 18.58 | 92 |
| 180 | 19.37 | 96 |

Es notorio el comportamiento asintótico de la recta en los últimos puntos del gráfico (tiempo de 120 min, 150 min y 180 min), esto se debe a que en el reactor la cantidad de monómero presente ya es mínima (prácticamente todo se encuentra convertido en polímero) y por lo tanto existe una tendencia a acercarse al 100% de conversión.

Después de los 180 minutos, la temperatura se eleva 5 °C y se deja funcionando el reactor con agitación y el flujo de nitrógeno durante 60 minutos más (tiempo de curado) con el fin de acercarse al 100% de conversión. Posteriormente el producto se deja enfriar y se envasa.

La acidez de la emulsión obtenida fue de pH=1, el cual fue determinado utilizando papel de medición de pH.

La tasa de sólidos final de la emulsión es de 19.5 (es decir, se tiene un avance de reacción del 98%). Se encuentra una baja en este resultado debido a que en el reactor de síntesis se encontraron algunos grumos de polímero precipitados lo cual disminuye la tasa de sólidos del producto final.

5.2 SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL

5.2.1 Síntesis de partículas poliméricas dispersas en agua mediante Proceso Semicontínuo.

Durante esta etapa experimental se realizaron 6 reacciones de polimerización con diferentes cantidades de Ácido Acrílico (0%, 1%, 2%, 4%, 6% y 10%) y con una tasa de sólidos del 40%. En ninguno de los casos se agregó monómero al pie de cuba de la reacción.

La composición global de la reacción para todas las reacciones es la misma (Tabla 4.4 del capítulo anterior), solo se altera la composición de la mezcla de monómeros en función a las cantidades de los monómeros Estireno y Ácido Acrílico (Tabla 4.3 del capítulo anterior).

5.2.1.1 PRIMERA REACCIÓN.

En la primera reacción no se agrega ninguna cantidad de Ácido Acrílico en la mezcla de monómeros. La composición de la mezcla de monómeros se presenta en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición de la reacción con 0% de AA.

| Monómero | Cantidad (mol) | Cantidad (g) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acrilato de Butilo | 0.94 | 120 |
| Estireno | 1.04 | 108 |
| Metacrilato de Metilo | 0.12 | 12 |
| Ácido Acrílico | 0 | 0 |

El producto obtenido en esta reacción es estable, tiene una baja formación de grumos. La tasa de sólidos final es del 39%. La acidez de la emulsión se midió utilizando papel pH y el resultado es de pH=1.

5.2.1.2 SEGUNDA REACCIÓN.

En esta reacción se agrega una cantidad de AA de 1%, funcionalizado con respecto al monómero Estireno.

Tabla 5.3. Composición de la reacción con 1% de AA.

| Monómero | Cantidad (mol) | Cantidad (g) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acrilato de Butilo | 0.94 | 120 |
| Estireno | 1.01 | 105.5 |
| Metacrilato de Metilo | 0.12 | 12 |
| Ácido Acrílico | 0.03 | 2.5 |

El producto obtenido de esta reacción es estable, no presenta grumos precipitados, la tasa de sólidos final sin embargo es de 39.5%, lo cual nos indica un 98.8% de avance de reacción. Esta pequeña baja puede presentarse debido a que haya existido una fuga de monómeros en el reactor de síntesis. La acidez final de la emulsión es de pH=1.

5.2.1.3 TERCERA REACCIÓN.

La reacción sintetizada en esta parte contiene 2% de AA en su composición química.

Tabla 5.4. Composición de la reacción con 2% de AA.

| Monómero | Cantidad (mol) | Cantidad (g) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acrilato de Butilo | 0.94 | 120 |
| Estireno | 1.00 | 103 |
| Metacrilato de Metilo | 0.12 | 12 |
| Ácido Acrílico | 0.07 | 5 |

El producto de esta reacción también es estable, pero presenta una pequeña cantidad de grumos que reducen la tasa de sólidos final a 39%, la acidez de esta emulsión es de pH=1.

5.2.1.4 CUARTA REACCIÓN.

En esta reacción se sintetiza una emulsión polimérica con un contenido de AA del 4%.

Tabla 5.5. Composición de la reacción con 4% de AA.

| Monómero | Cantidad (mol) | Cantidad (g) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acrilato de Butilo | 0.94 | 120 |
| Estireno | 0.94 | 98 |
| Metacrilato de Metilo | 0.12 | 12 |
| Ácido Acrílico | 0.14 | 10 |

El producto obtenido en esta parte es estable, presenta muy pocos grumos precipitados y por lo tanto alcanza una tasa de sólidos de 39%. La acidez final de esta emulsión es de pH=1.

5.2.1.5 QUINTA REACCIÓN.

Esta reacción contiene una cantidad de 6% de AA.

Tabla 5.6. Composición de la reacción con 6% de AA.

| Monómero | Cantidad (mol) | Cantidad (g) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acrilato de Butilo | 0.94 | 120 |
| Estireno | 0.90 | 93.5 |
| Metacrilato de Metilo | 0.12 | 12 |
| Ácido Acrílico | 0.20 | 14.5 |

El producto obtenido es estable y no presenta grumos, por lo que la tasa de sólidos de la emulsión es de 39%, la acidez del producto final es de pH =1.

5.2.1.6 SEXTA REACCIÓN.

La síntesis realizada en este caso contiene una cantidad de 6% de AA.

Tabla 5.7. Composición de la reacción con 6% de AA.

| Monómero | Cantidad (mol) | Cantidad (g) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acrilato de Butilo | 0.94 | 120 |
| Estireno | 0.80 | 84 |
| Metacrilato de Metilo | 0.12 | 12 |
| Ácido Acrílico | 0.33 | 24 |

El producto final obtenido es también estable y presenta una tasa de sólidos de 39%, la acidez del producto es de pH =1.

Cabe señalar que todos los productos obtenidos en esta etapa experimental son estables, presentaron una alta tasa de conversión dado que tienen una tasa de sólidos del 39%.

5.2.2 Neutralización de las emulsiones.

Todas las emulsiones obtenidas presentaron un pH igual a 1. De ellas se toman alícuotas de 3 g por triplicado y se titulan con una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.5 N. Una vez determinada la cantidad de equivalentes necesaria para neutralizar las muestras, se neutralizan 100 g de cada una de las emulsiones poliméricas para realizar las siguientes etapas experimentales. Ver Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Equivalentes necesarios para neutralizar 100 g de cada emulsión sintetizada en Proceso Semicontínuo.

| Contenido de AA (en %) | Equivalentes de NaOH para neutralizar 100 g de emulsión. ($\times 10^{-4}$) |
|------------------------|---|
| 0 | 3.5 |
| 1 | 5 |
| 2 | 5.5 |
| 4 | 8 |
| 6 | 10 |
| 10 | 18 |

Para el caso de las seis emulsiones obtenidas por el proceso semicontínuo se tomaron 100 g y se neutralizaron con la solución de NaOH, la acidez final de la muestra se verifica utilizando papel pH para asegurarse que se alcanzó un valor neutro (pH = 7).

5.3 TERCERA ETAPA EXPERIMENTAL

5.3.1 Dispersión Cuasielástica de Luz.

Para realizar esta parte experimental se toman las emulsiones ya neutralizadas para medir el diámetro de partícula, para analizar los resultados obtenidos se aplican las ecuaciones 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9 del capítulo dos de esta tesis para determinar el diámetro de partícula y el índice de polidispersidad. Los resultados se presentan a continuación, Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Resultados de Diámetro de Partícula para las emulsiones sintetizadas en proceso semicontínuo.

| EMULSION (% de AA) | d_n (nm) | d_w (nm) | d_{LS} (nm) |
|--------------------|------------|------------|---------------|
| 0 | 400 | 406 | 414 |
| 1 | 400 | 407 | 415 |
| 2 | 405 | 413 | 422 |
| 4 | 413 | 423 | 436 |
| 6 | 414 | 424 | 437 |
| 10 | 401 | 408 | 416 |

Se observa en la Tabla 5.9 que todas las emulsiones presentan diámetros de partícula similares en cuanto a su tamaño dado que la mayor diferencia entre ellos es de 20 nm, lo cual representa un 5% de error máximo en las determinaciones y por lo tanto es considerado experimentalmente aceptable.

Fue posible sintetizar emulsiones poliméricas con tamaños de partícula muy parecidos debido a que se utilizó el mismo proceso de síntesis, el cual fue Proceso Semicontínuo.

5.3.2 Secado de Película.

Placas metálicas de Acero al carbón UNS 10180 de 1.5 cm X 1.5 cm se recubrieron con algunas de las emulsiones neutralizadas anteriormente utilizando el equipo Razador BYK-Gardner Film Casting Knife aplicando un espesor de película húmeda de 200 μm .

Al aplicar las emulsiones sobre las placas se pesaron en la balanza para determinar la pérdida de agua en función del tiempo (en horas), las emulsiones probadas son las que contienen 0% AA, 4% AA y 10% AA.

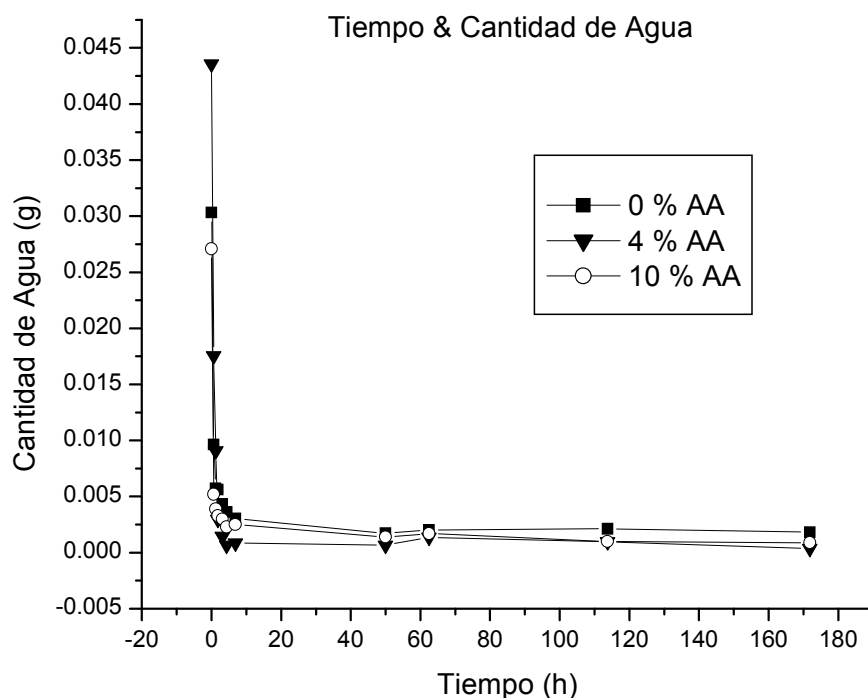


Figura 5.2 Cantidad de agua contenida en función del tiempo

Para estos tres casos se observa que las placas pierden la mayor cantidad de agua en las primeras 10 horas después de ser aplicada la emulsión, posteriormente se nota que comienzan a existir variaciones en el peso de las muestras, esto puede ser debido a que se hayan contaminado con polvo u otras sustancias presentes en el laboratorio.

Es claro que después de un periodo de 72 horas las muestras se pueden secar hasta reducir su contenido de agua hasta un porcentaje de 2% en peso de la cantidad inicial, esto sucede como se dijo anteriormente a que las placas se debieron contaminar con otras sustancias. Ver Figura 5.2

Sin importar la cantidad de ácido acrílico presente en las emulsiones poliméricas, los recubrimientos eliminan el agua para secarse en el mismo tiempo.

5.3.3 Recubrimiento de las Placas Metálicas.

Se recubrieron placas metálicas de Acero al carbón UNS 10180 de 7.5 cm X 10 cm con cada una de las emulsiones neutralizadas anteriormente utilizando el equipo Razador BYK-Gardner Film Casting Knife aplicando un espesor de película húmeda de 200 μm .

En la Tabla 5.10 se presentan imágenes de las placas recubiertas por cada una de las emulsiones las cuales corresponden a las diferentes cantidades de Ácido Acrílico.

Tabla 5.10. Placas de acero al carbón recubiertas con dispersiones poliméricas base agua y diferentes contenidos de ácido acrílico.



0% AA



1% AA



2% AA



4% AA



6% AA



10% AA

Para todas las placas, los espesores de película seca oscilan entre 25 μm y 30 μm . Para el caso de las emulsiones con 6% de AA y 10% AA se observa que existen regiones de color rojo, las cuales tienen la característica de tener espesores de película seca con valores muy altos.

Para el caso de la placa con 6% AA se tiene un valor de 88 μm y para el caso de la emulsión con 10% AA se tiene un valor de 123 μm . Este fenómeno se presenta debido a que al aplicar la emulsión sobre la placa metálica el líquido tiende a acumularse sobre estas regiones y por lo tanto al curar el recubrimiento se generan espesores de película seca mucho más gruesos y en otras más delgadas.

5.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo.

En las fotografías presentadas en la Tabla 5.10 para las emulsiones poliméricas con 6% de AA y 10% de AA se observa que existen regiones con coloración roja, para verificar que esta coloración no se debiera a la presencia de otra sustancia que hubiese contaminado la emulsión se obtuvieron espectros de Infrarrojo para verificar que sustancias se encuentran presentes en la película.

Se aplicó esta técnica de caracterización a películas secas de las emulsiones poliméricas que contienen 0% de AA, 4% de AA y 10% de AA para contrastar los espectros de cada uno de ellos y caracterizar las bandas presentes.

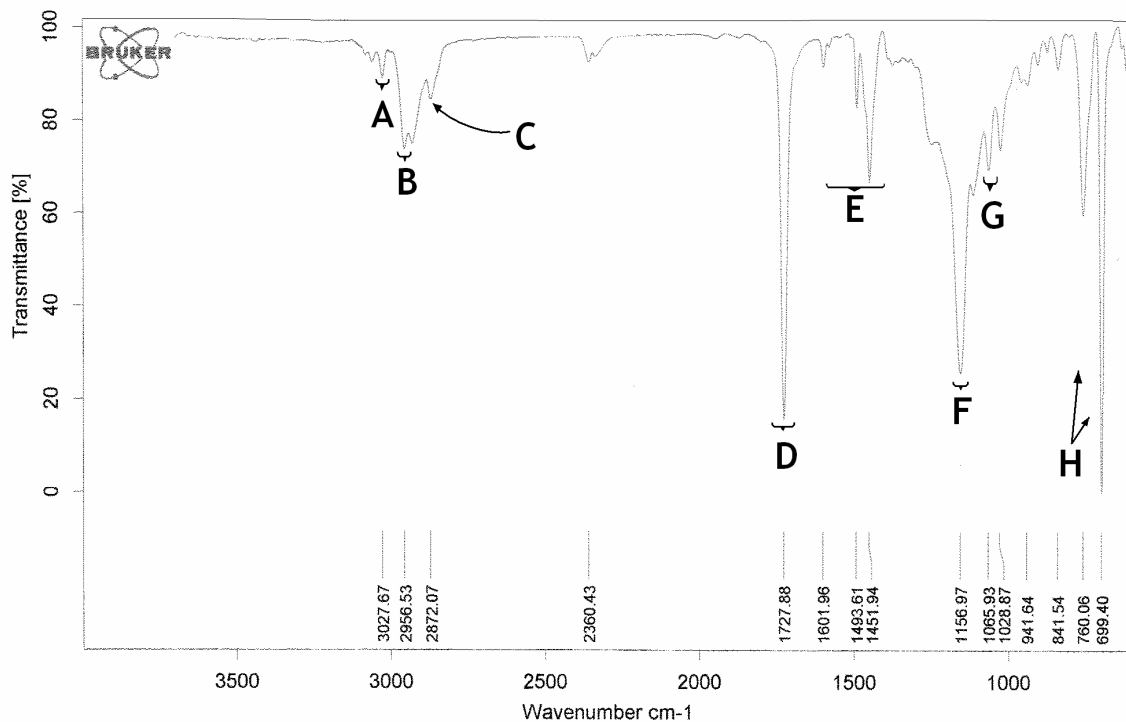
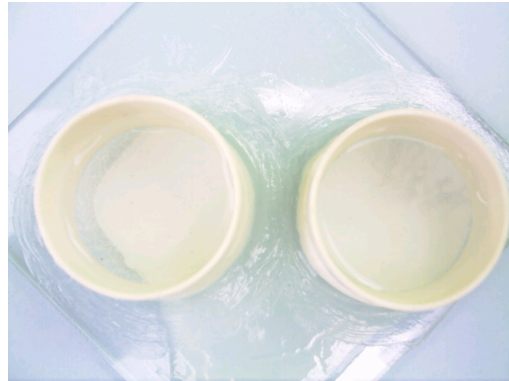


Figura 5.3 Espectro de IR de la película con 0% de AA.

Tabla 5.14 Absorción de agua de recubrimientos estiren-acrílicos en función del contenido de AA.



0% AA



1% AA



2% AA



4% AA



6% AA

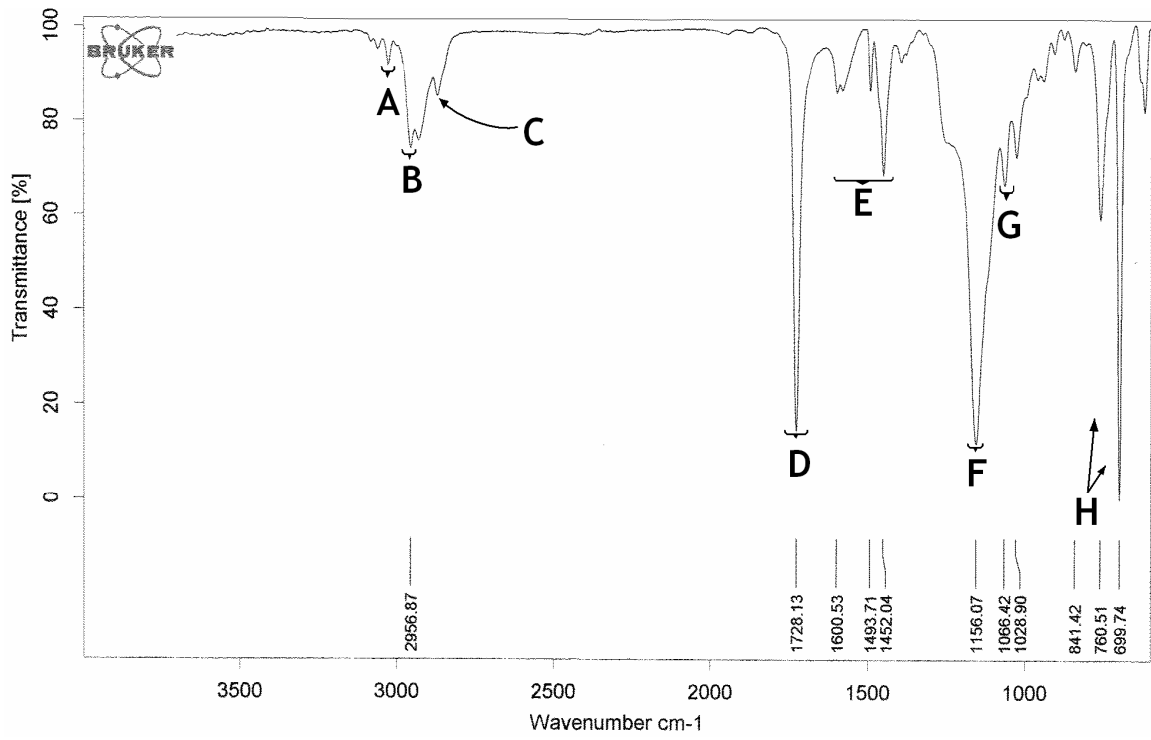


Figura 5.4 Espectro de IR de la película con 4% de AA.

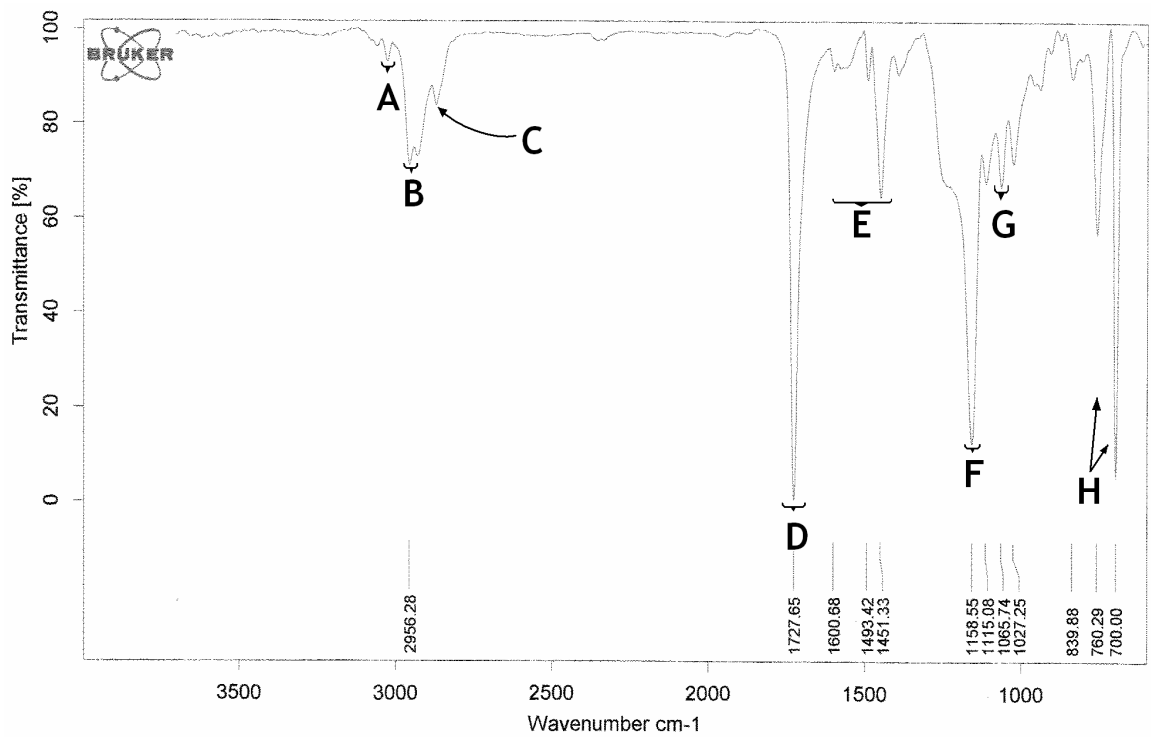


Figura 5.5 Espectro de IR de la película con 10% de AA.

Tabla 5.11 Interpretación de los espectros de Infrarrojo.

| BANDA | CARACTERÍSTICA |
|------------------------|--|
| A 3027 | Señal correspondiente al alargamiento C-H aromático, esta aparece en todos los espectros debido a la presencia del monómero estireno. |
| B 2956 | Señal correspondiente al alargamiento C-H de compuestos alcanos, estos se encuentran contenidos en el Acrilato de Butilo principalmente. |
| C 2872 | Esta señal corresponde a la presencia de un grupo metilo -CH ₃ , presente en el Acrilato de Butilo. |
| D 1727 | Esta señal de fuerte intensidad se presenta debido al alargamiento C=O de compuestos acrilatos. |
| E 1600 1492 1452 | Esta tres señales corresponden al alargamiento del enlace C=C anular, es decir de grupos aromáticos las cuales se presentan debido al anillo aromático del Estireno. |
| F 1156 | Esta señal intensa se presenta por los acrilatos que existen en el polímero, es decir el grupo -CH-C(=O)-O-R. |
| G 1066 | Esta señal corresponde a la presencia de alcanos en cadena, como es el -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , grupo que se encuentra en el Acrilato de Butilo. |
| H 1028 760 700 | Las señales presentes en esta frecuencia corresponden a anillos aromáticos de benceno monosustituídos como el que se encuentra presente en el estireno. |

Es posible apreciar que los espectros de las 3 películas son demasiado parecidos y que en general presentan las mismas bandas características de los grupos funcionales contenidos en la película de polímero. Por otra parte, no se encuentran señales que sugieran la presencia de alguna sustancia que hubiera contaminado la película de polímero, como pudiera ser alguna sal inorgánica (como lo sería cualquier óxido de hierro).

De esto podemos concluir que las películas se encuentran libres de cualquier óxido de hierro (que pudo formarse por la oxidación de las placas metálicas), y que por lo tanto la coloración roja que adquieren las películas al tener un espesor demasiado grande se debe a la naturaleza misma del polímero.

5.3.5 Medición de Espesores de Película Seca.

En esta parte experimental se trata de determinar que espesor de película húmeda debe aplicarse sobre una placa de acero al carbón UNS 10180 para obtener un espesor de película seca específico.

Para alcanzar este objetivo se pintan placas metálicas con la emulsión que contiene 2% de AA (la cual ya fue neutralizada) con diferentes espesores de película húmeda, se dejan secar por un periodo de 72 horas y posteriormente se determina el espesor de película seca.

Para cada placa se determina el grosor de película seca en seis puntos diferentes por triplicado en cada uno de ellos (ver Figura 5.6).

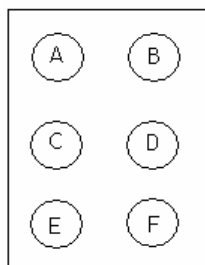


Figura 5.6. Puntos en los que se midió espesor de película seca.

Posteriormente se calcula el promedio de estos seis puntos (A, B, C, D, E Y F) y se tabulan los resultados obtenidos. Ver Tabla 5.12.

Tabla 5.12 Resultados de los espesores de película seca obtenidos.

| Espesor de Película Húmeda (μm) | Espesor de Película seca (μm) |
|--|--|
| 60 | 7.1 |
| 70 | 2.5 |
| 80 | 11.3 |
| 100 | 11.8 |
| 120 | 15.5 |
| 200 | 22.1 |
| 220 | 28.0 |

Se observa que existe una tendencia a que el espesor de película seca incremente al aumentarse el espesor de película húmeda aplicada sobre el sustrato metálico. Esto resulta coherente dado que al agregar mayor la cantidad de emulsión sobre el metal se aumenta la cantidad de resina polimérica que es la que forma la película protectora una vez curado el recubrimiento.

En el caso entre el primer y segundo punto (entre 60 y 70 μm de película húmeda), se observa que el espesor de película seca se reduce, se puede afirmar que esto se debe a un error experimental al momento de la aplicación del recubrimiento dado que la tendencia de todos los demás puntos es de aumentar.

Durante esta etapa experimental se elige cubrir las placas con espesores de película húmeda de 200 μm para obtener espesores de película seca de aproximadamente 20 μm a 30 μm para realizar las demás pruebas experimentales.

En todos los casos, antes de realizar los demás experimentos en el laboratorio se verificó el espesor de película seca para asegurar que se encontrara alrededor de 30 μm para evitar que esto fuera una variable en los resultados experimentales obtenidos.

5.3.6 Pruebas de Adherencia con la Técnica de Pull-Off.

Durante este procedimiento experimental se midió la adherencia de los recubrimientos formados por las emulsiones sintetizadas mediante proceso semicontínuo que contienen diferentes cantidades de Ácido Acrílico.

Se aplicaron las emulsiones sobre placas de acero al carbón UNS 10180 de 7.5 cm X 5 cm con un espesor de película húmeda de 200 μm y se deja curar por un periodo de 72 horas. Posteriormente se adhieren probetas circulares de 4.9 cm^2 de área utilizando un adhesivo comercial (Top Instant Adhesive Gel) y se deja curar por 24 horas. Cabe señalar que el espesor de película seca se mantuvo en $30 \pm 4 \mu\text{m}$ para todos los casos.

Posteriormente se realiza la prueba de adherencia, para cada emulsión se hacen 4 mediciones y se obtiene el promedio de cada una de ellas, los resultados se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Resultados de la prueba de adherencia por “Pull-Off”.

| EMULSION (% de AA) | Adherencia (lb/in ²) | Promedio (lb/in ²) |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 270 200 190 230 | 222.5 |
| 1 | 322 350 314 408 | 348.5 |
| 2 | 350 529 500 487 | 466.5 |
| 4 | 512 516 612 600 | 560 |
| 6 | 470 500 512 411 | 473.5 |
| 10 | 714 683 728 842 | 741.7 |

Graficando los puntos anteriores se obtiene la Figura 5.7.

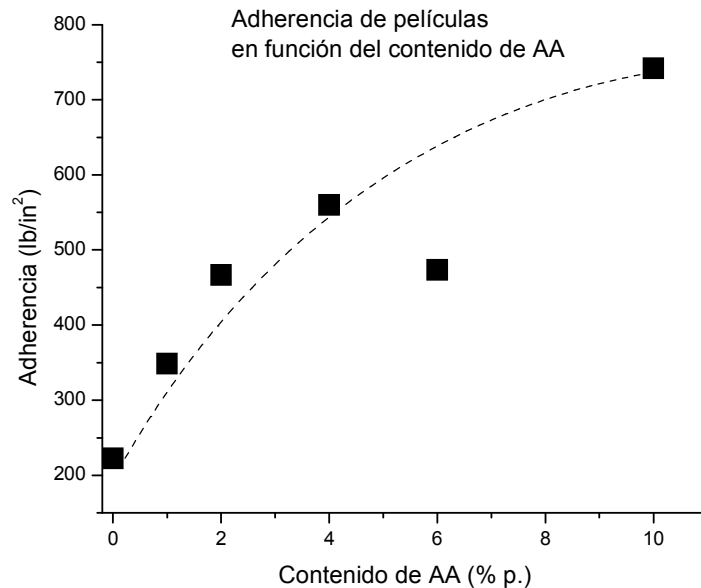


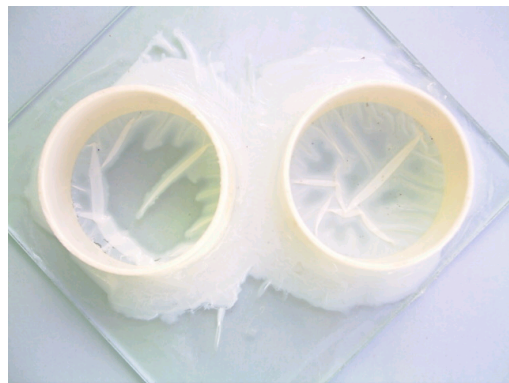
Figura 5.7. Gráfico de Cantidad de AA & Fuerza de adherencia

En este gráfico se observa que existe una tendencia a incrementar la fuerza de adherencia cuando se incrementa la cantidad de Ácido Acrílico presente en la formulación del recubrimiento.

Para el caso del punto 6 (con cantidad de AA de 6%) se observa que existe una disminución de la fuerza de adherencia, se puede afirmar que este punto contiene un error experimental dado que todos los demás tienen la tendencia a aumentar la fuerza de adherencia.

5.3.7 Pruebas de absorción de agua.

Esta prueba se realizó en el laboratorio aplicando las emulsiones poliméricas sobre placas de vidrio y dejando curar el recubrimiento por un periodo de 72 horas. Posteriormente se expone un área 11.4 cm² del mismo en contacto con un exceso de agua destilada y se observaron los cambios que sufría por un periodo de 4 días, este proceso se siguió tomando fotografías digitales de todas las placas, los resultados se presentan a continuación (Ver Tabla 5.14).



10% AA

En esta Tabla 5.14 se presentan los recubrimientos después de 4 días de inmersión continua en agua destilada. Cuando el recubrimiento absorbe agua adquiere una tonalidad blanca.

En todos las placas se nota que los recubrimientos absorben agua, aunque para las emulsiones con 0% AA y 1% AA quedan ciertas zonas sin cambiar de coloración lo que nos indica que en esa parte no se absorbió agua.

Con respecto a las emulsiones con 2% AA y 4% AA en las dos placas se absorbió agua por completo en toda la superficie expuesta, lo mismo sucede con la emulsión que contiene 6% AA.

En el caso de la emulsión con 10% AA se observa que la película absorbe agua y que existe desprendimiento de la superficie, además la parte de la película que se encuentra fuera de la zona de exposición también cambia de coloración, por lo que podemos afirmar que también absorbió agua pero por difusión a través del recubrimiento que esta en contacto directo con ella.

Se puede afirmar que a mayor cantidad de Ácido Acrílico contenido en la formulación de los recubrimientos, mayor tendencia tienen las películas formadas a absorber agua al estar en contacto directo con ella.

5.3.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Se hicieron pruebas de impedancia electroquímica a seis placas metálicas de acero al carbono UNS 10180 en las que se aplicaron las emulsiones que contienen diferentes cantidades de Ácido Acrílico (AA) en su composición.

Las placas de acero al carbono se recubrieron con un espesor de película seca de $30 \pm 4 \mu\text{m}$ y se expusieron a una solución de NaCl 3% en peso por un periodo de 24 horas, la medición de la impedancia electroquímica se hizo en intervalos de 0 h, 6 h, 12 h y 24 h.

Para interpretar los resultados se utilizó la simulación con circuitos equivalentes simples que se señalan en cada caso utilizando el programa Z View Versión 2.6.

Para el caso de los recubrimientos funcionalizados con 0% AA, 1% AA y 2% AA se presentaron dos semicírculos en el diagrama de Nyquist; para el primer semicírculo se utilizó el circuito simple de la celda de Randles, mientras que para el segundo semicírculo se aplicó el modelo con un elemento de fase constante. Ver Figura 5.8.

Para las emulsiones con 4% AA, 6% AA y 10% AA sólo se usó el modelo con un elemento de fase constante, dado que presentan un solo semicírculo. Ver Figura 5.9.

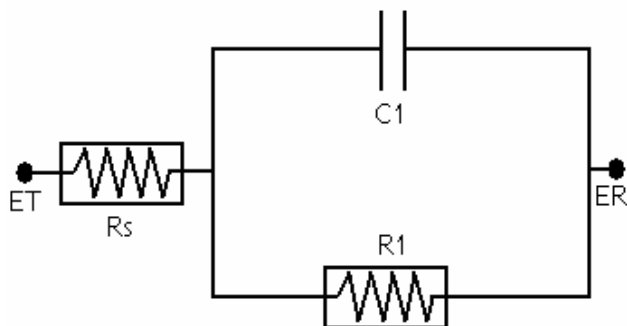


Figura 5.8 Circuito equivalente Celda de Randles.

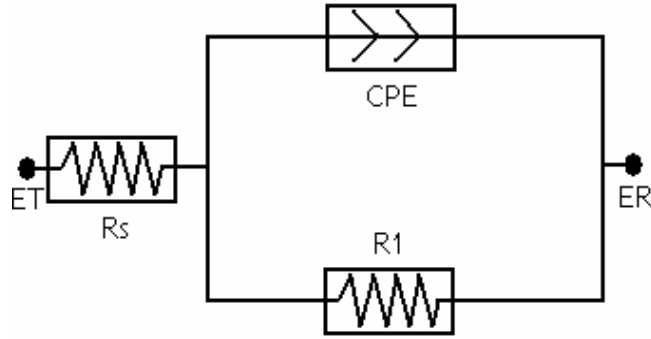


Figura 5.9 Circuito Equivalente con un elemento de Fase Constante (CPE)

RECUBRIMIENTO FUNCIONALIZADO CON 0% AA

Los resultados obtenidos para este recubrimiento muestran la señal de una sola constante de tiempo en el diagrama de Bode (Gráfico de Frecuencia & Ángulo theta) a altas frecuencias (10^3 - 10^4 Hz) lo que concuerda con la presencia de un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist. Ver Figura 5.10.

En el caso del tiempo de inmersión de 0 h existen dos semicírculos en el diagrama de Nyquist (dos constantes de tiempo en el diagrama de Bode), para realizar la simulación se toma en cuenta el semicírculo correspondiente a altas frecuencias.

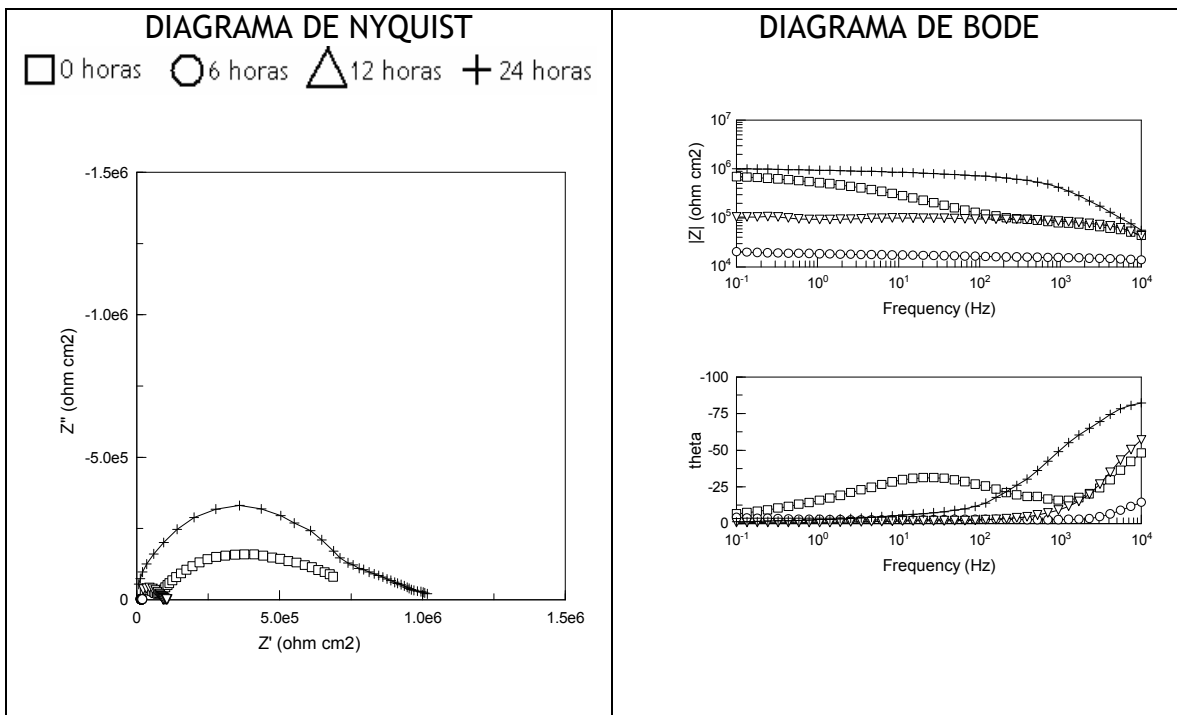


Figura 5.10 Diagramas de Bode y Nyquist para el recubrimiento con 0% de AA

Se aplica la simulación con el circuito equivalente celda de Randles (Ver Figura 5.8) y los valores obtenidos para los elementos eléctricos se presentan en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al primer semicírculo del recubrimiento con 0% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Rs (ohm cm ²) | 5489 | 5490 | 5400 | 5490 |
| R1 (ohm cm ²) | 68421 | 9294 | 82863 | 658000 |
| C1 (μFarad/cm ²) | 0.0003406 | 0.0007757 | 0.0003239 | 0.0003282 |

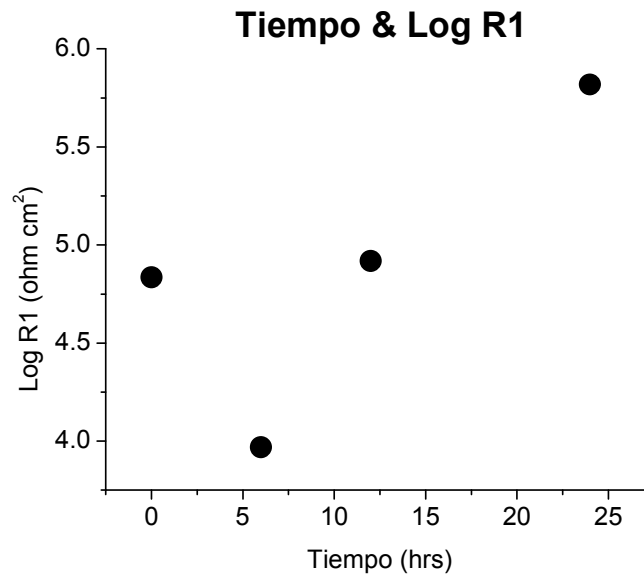


Figura 5.11 Gráfico para el primer semicírculo del recubrimiento con 0% de AA

Se puede apreciar en el gráfico anterior (Figura 5.11) que los puntos correspondientes a tiempo 12 h y 24 h siguen una tendencia a incrementar en el valor de la resistencia. Es necesario analizar cuál de los dos primeros puntos (tiempo 0 h y 6 h) es el que se encuentra fuera de esta tendencia, para ello es necesario revisar el gráfico correspondiente a la capacitancia.

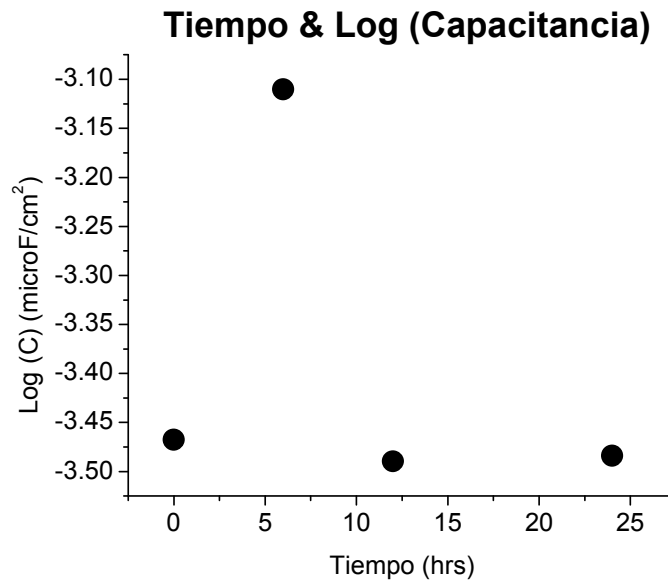


Figura 5.12 Gráfico de la capacitancia para el primer semicírculo del recubrimiento con 0% de AA.

Al analizar la Figura 5.12 se observa claramente que los puntos correspondientes al tiempo 0 h, 12 h y 24 h tienen una tendencia a mantenerse constante, el punto de las 6 h se encuentra notoriamente alejado de la tendencia de los demás, aunque dicho alejamiento es pequeño (medio orden de magnitud).

Es por esto que se puede afirmar que el punto dado para el tiempo de 6 h es el que se encuentra fuera de las tendencias de los gráficos y esto se atribuye a un error experimental, que aunque se asume como tal, no parece debido a una mala conexión eléctrica en la celda.

Analizando los valores de la capacitancia éstas tienen un valor aproximado de 0.3 nanofaradios/cm², lo cual corresponde a los típicamente presentados por los recubrimientos aislantes. Dado que la tendencia de estos valores es a mantenerse constante durante 24 h esto indica que el recubrimiento tiene una propiedad protectora satisfactoria en este intervalo de tiempo.

RECUBRIMIENTO FUNCIONALIZADO CON 1% AA

En este caso se presentan dos constantes de tiempo en el diagrama de Bode (gráfico de la Frecuencia & Ángulo theta) uno a bajas frecuencias (10^{-1} - 10^0 Hz) y otro a altas frecuencias (10^3 - 10^4 Hz), lo que concuerda con los dos semicírculos presentes en el diagrama de Nyquist. Ver Figura 5.13.

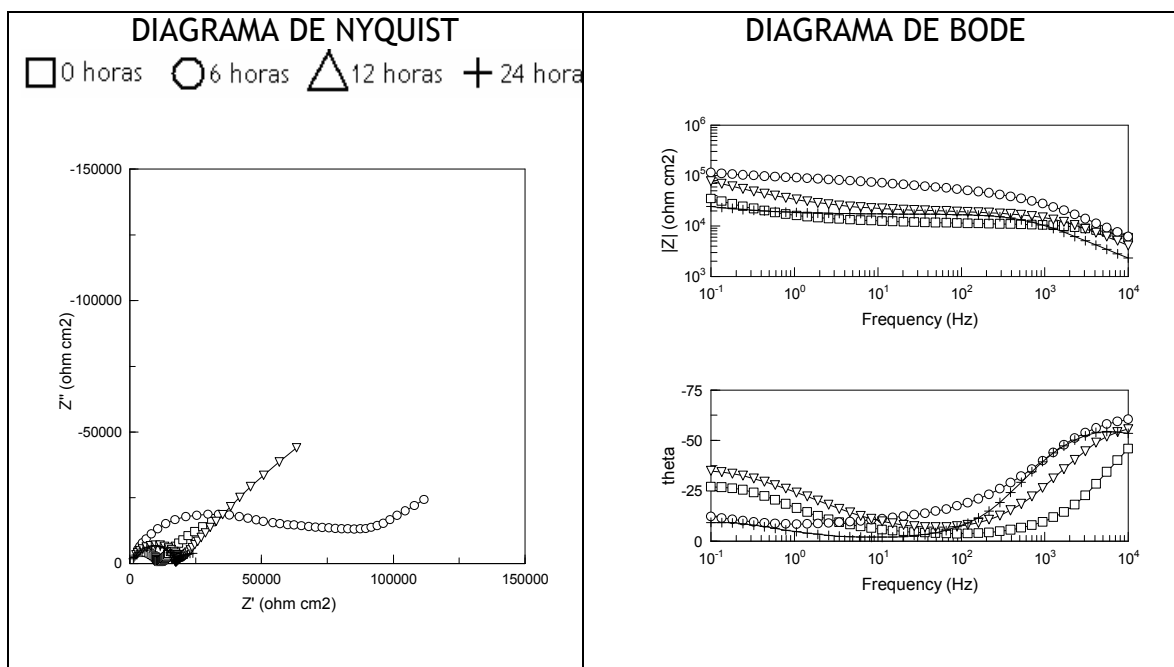


Figura 5.13 Diagramas de Bode y Nyquist para el recubrimiento con 1% de AA

La señal del primer semicírculo en el diagrama de Nyquist (la que presenta la constante de tiempo a altas frecuencias en el diagrama de Bode) se simula utilizando el circuito equivalente celda de Randles (Ver Figura 5.8), los valores obtenidos para los elementos eléctricos se presentan a continuación (Ver Tabla 5.16).

Tabla 5.16 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al primer semicírculo del recubrimiento con 1% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| R_s (ohm cm ²) | 2400 | 2500 | 2464 | 2400 |
| R_1 (ohm cm ²) | 8628 | 34144 | 14693 | 14116 |
| C_1 (μ Farad/cm ²) | 0.002769 | 0.004197 | 0.006223 | 0.013431 |

Los valores obtenidos anteriormente se grafican en función del tiempo, los resultados se presentan a continuación. Ver Figura 5.14.

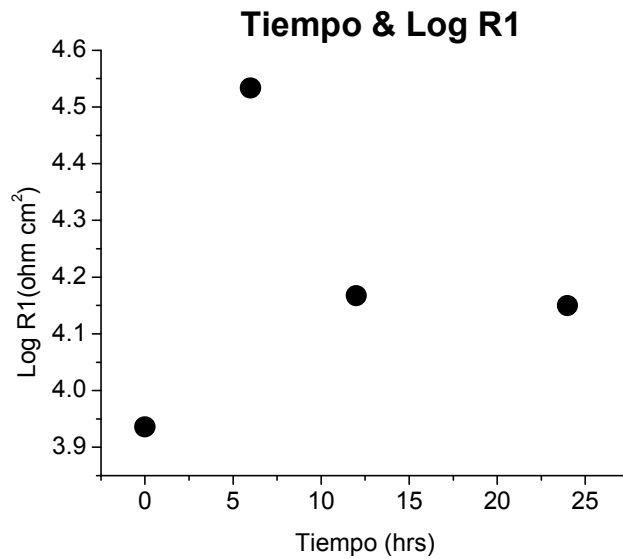


Figura 5.14 Gráfico de la resistencia en función del tiempo para el primer semicírculo del recubrimiento con 1% AA.

Existe una variación entre los dos primeros puntos de este gráfico (Figura 5.14), pero es demasiado pequeña (apenas de medio orden de magnitud) y la tendencia de los siguientes puntos es a mantenerse constante. El hecho de que la resistencia del recubrimiento se mantenga constante se puede atribuir a que durante el periodo de 12 horas de inmersión en la solución salina se pudieron formar algunos productos de corrosión que bloquearon los poros del recubrimiento.

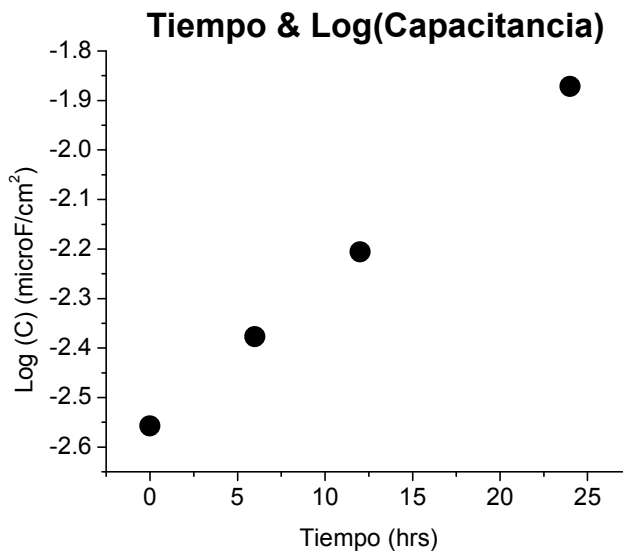


Figura 5.15 Capacitancia en función del tiempo para el primer semicírculo del recubrimiento con 1% de AA.

Los valores que la capacitancia (Ver Figura 5.15) tiene durante los primeros tres puntos (tiempo de inmersión de 0 h, 6 h y 12 h) son de 2 nF/cm², 4 nF/cm² y 6 nF/cm², correspondientes al recubrimiento presente sobre la placa metálica. Ahora para el último punto se tiene una capacitancia de 13 nF/cm², que es claramente mayor que los anteriores, este aumento se atribuye al hecho de que después de un periodo de 24 h, el recubrimiento ha absorbido agua, lo cual se asocia a la presencia de grupos polares presentes en la estructura química del recubrimiento (contenidos en el Ácido Acrílico). Se sabe que el aumentar la cantidad de grupos polares en la estructura de una membrana, mayor es su tendencia a absorber agua¹. La tendencia a absorber agua se ve potenciada por la presencia del ácido acrílico, ya que en ausencia de éste la tendencia de la capacitancia es a permanecer constante en valores bajos y protectores.

Para el segundo semicírculo presente en el diagrama de Nyquist (el cual tiene la constante de tiempo a bajas frecuencias) se simula utilizando un circuito equivalente con un elemento de fase constante (Ver Figura 5.9), los resultados se tabulan a continuación:

Tabla 5.17 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al segundo semicírculo del recubrimiento con 1% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 12 h | 24 h |
|----------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| Rs (ohm cm ²) | 13016 | 18513 | 17988 |
| R1 (ohm cm ²) | 36896 | 506030 | 9944 |
| CPE T (F/cm ²) | 4.2231x10 ⁻⁵ | 1.869x10 ⁻⁵ | 1.2049x10 ⁻⁴ |
| CPE P | 0.7652 | 0.55726 | 0.82726 |

Los resultados obtenidos para a capacitancia en este caso corresponden a los que usualmente presenta la doble capa, por esto se puede afirmar que esta señal (segundo semicírculo) corresponde a la interfase metal-electrolito una vez que éste ha permeado a través de la película, lo cual puede conseguirse fácilmente dado que el ácido acrílico favoreció la presencia de agua en la intercara.

RECUBRIMIENTO FUNCIONALIZADO CON 2% AA

Para el caso de este recubrimiento al igual que en el recubrimiento anterior se tienen dos constantes de tiempo en el diagrama de Bode, una a altas frecuencias y otra a bajas frecuencias. Ver Figura 5.16.

En el diagrama de Nyquist se presentan dos semicírculos para cada señal el primer semicírculo se asocia a la constante de tiempo a altas frecuencias y el segundo semicírculo se asocia a la constante de tiempo a bajas frecuencias.

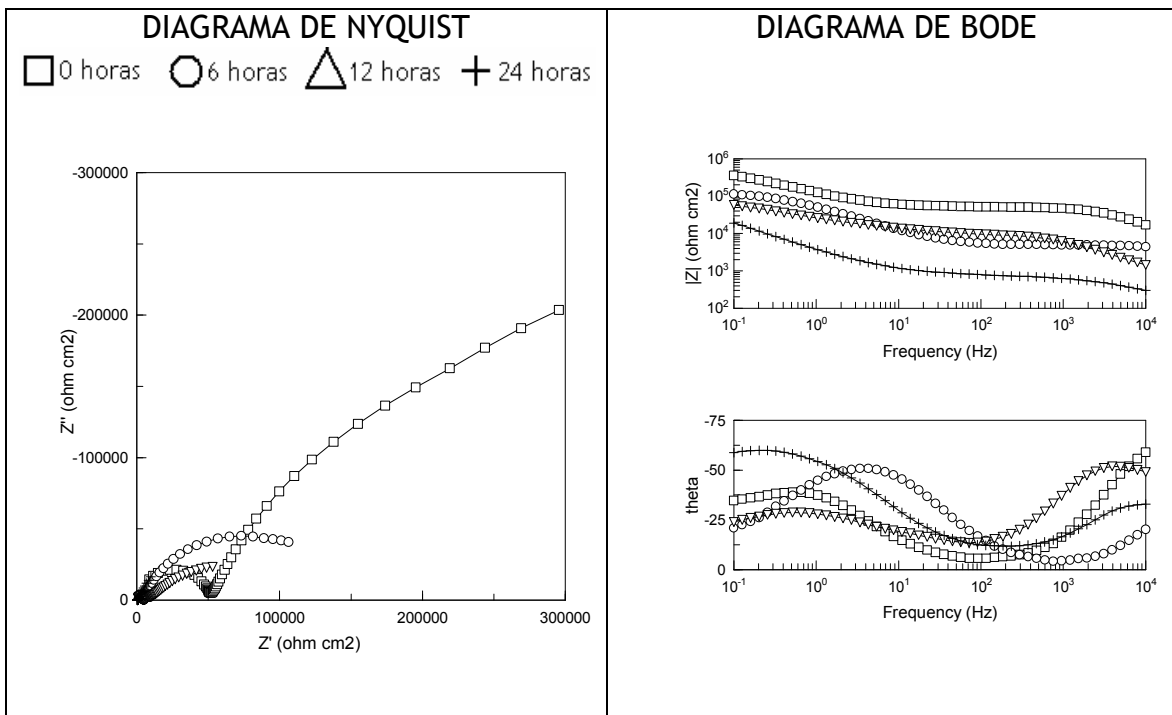


Figura 5.16 Diagramas de Bode y Nyquist para el recubrimiento con 20% de AA

Para el primer semicírculo se aplica la simulación de circuitos equivalentes mediante la celda de Randles (Ver Figura 5.8), los valores obtenidos para los elementos del circuito eléctrico se presentan en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al primer semicírculo del recubrimiento con 20% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|--------|
| R_s (ohm cm ²) | 1300 | 1339 | 1295 | 1289.3 |
| R_1 (ohm cm ²) | 43632 | 3637 | 7754 | 442.8 |
| C_1 (μ Farad/cm ²) | 0.001053 | 0.002515 | 0.021869 | 0.1067 |

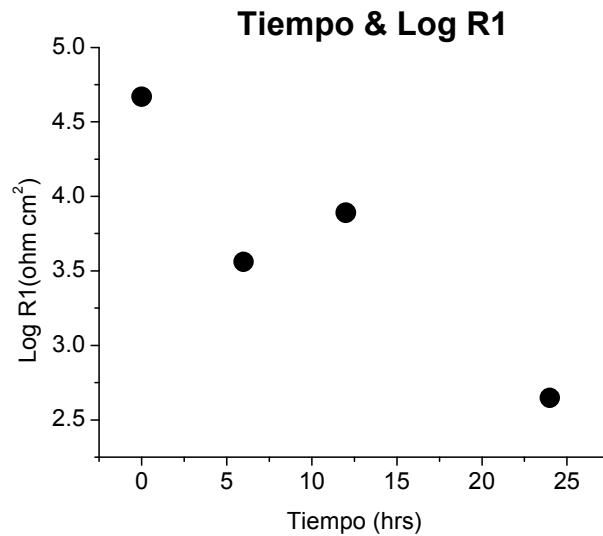


Figura 5.17 Valor de la Resistencia R1 en función del tiempo de inmersión para el primer semicírculo del recubrimiento con 2 % de AA.

Se puede notar que existe una tendencia a disminuir la resistencia del recubrimiento al aumentar el tiempo de inmersión de la placa metálica recubierta (Ver Figura 5.17). Esto indica que a mayor tiempo de inmersión, mayor es la tendencia del metal a corroerse. De hecho, el valor de R1 para un tiempo de inmersión de 24 h es tan bajo, que no aporta protección alguna a la placa metálica, lo cual coincide con el valor obtenido para la capacitancia que es de $0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, que se encuentra más cercano a los presentados por la doble capa que los que se presentan para los recubrimientos aislantes.

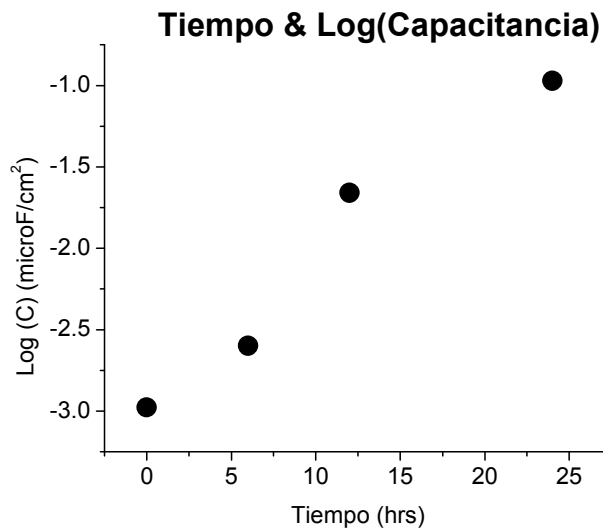


Figura 5.18 Valor de la capacitancia en función del tiempo de inmersión para el primer semicírculo del recubrimiento con 2% de AA.

Igual que en el caso del recubrimiento anterior, al aumentarse el tiempo de inmersión se incrementa el valor de la capacitancia del sistema (ver Figura 5.18). En los dos puntos iniciales (tiempo de 0 h y 6 h) se presentan valores correspondientes a la capacitancia del recubrimiento, pero para tiempos de inmersión de 12 h y 24 h el recubrimiento ya ha absorbido una gran cantidad de agua en su estructura lo cual provoca que los valores de la capacitancia aumenten considerablemente.

Por ello se puede afirmar que para este caso, el recubrimiento tiene una capacidad protectora durante 6 horas de inmersión, porque posteriormente comienza a absorber demasiada solución salina en su estructura.

Para el segundo semicírculo (asociado a la constante de tiempo a bajas frecuencias), se simula la señal con un circuito que contiene un elemento de fase constante (Ver Figura 5.9), los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al segundo semicírculo del recubrimiento con 2% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Rs (ohm cm ²) | 50847 | 4516 | 9101 | 790.2 |
| R1 (ohm cm ²) | 535530 | 124760 | 106310 | 169050 |
| CPE T | 2.5658x10 ⁻⁶ | 3.8987x10 ⁻⁶ | 1.6677x10 ⁻⁵ | 7.2873x10 ⁻⁵ |
| CPE P | 0.73378 | 0.77128 | 0.54388 | 0.54388 |

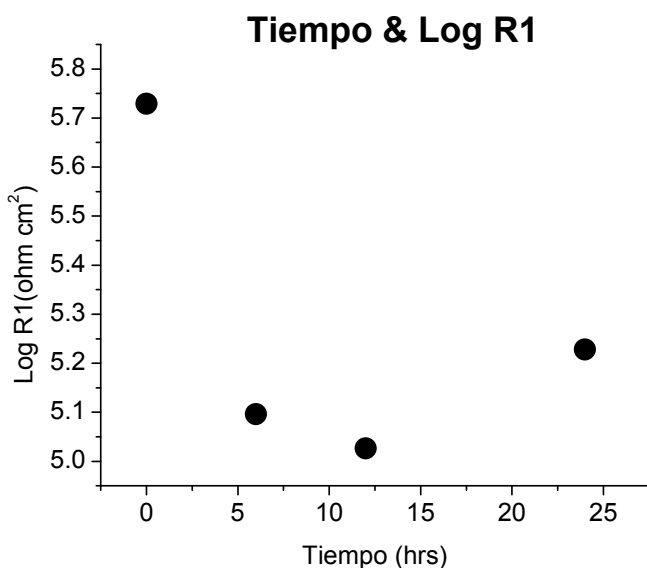


Figura 5.19 Resistencia en función del tiempo de inmersión para el segundo semicírculo del recubrimiento con 2% de AA.

La señal del segundo semicírculo se asocia a la interfase recubrimiento-solución salina, por lo tanto R1 representa el valor de la resistencia a la transferencia de carga, que en este caso tiende a disminuir conforme incrementa el tiempo de inmersión (Ver Figura 5.19). Si la resistencia a la transferencia de carga disminuye, la velocidad de corrosión tenderá a aumentar, lo cual coincide con la pérdida de propiedades protectoras del recubrimiento.

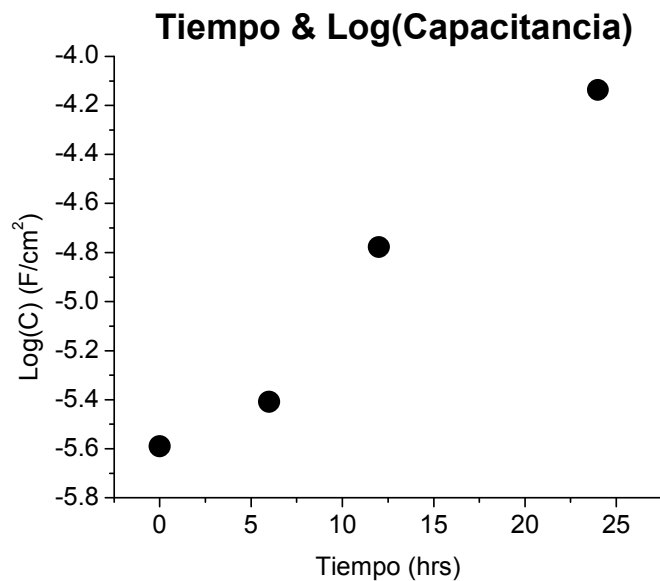


Figura 5.20 Capacitancia en función del tiempo de inmersión para el segundo semicírculo del recubrimiento con 2% de AA.

Para el caso de esta segunda señal presente en el diagrama de Nyquist, los valores de la capacitancia obtenidos de 2 a 3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, son muy cercanos a los que comúnmente presenta la doble capa. Por esto se puede afirmar que esta segunda señal corresponde a la interfase recubrimiento-solución salina. Ver Figura 5.20.

RECUBRIMIENTO FUNCIONALIZADO CON 4% AA

Con respecto a este recubrimiento, se presenta una sola constante de tiempo en el diagrama de Bode la cual se encuentra a bajas frecuencias y corresponde a la señal del semicírculo presente en el diagrama de Nyquist. Figura 5.21.

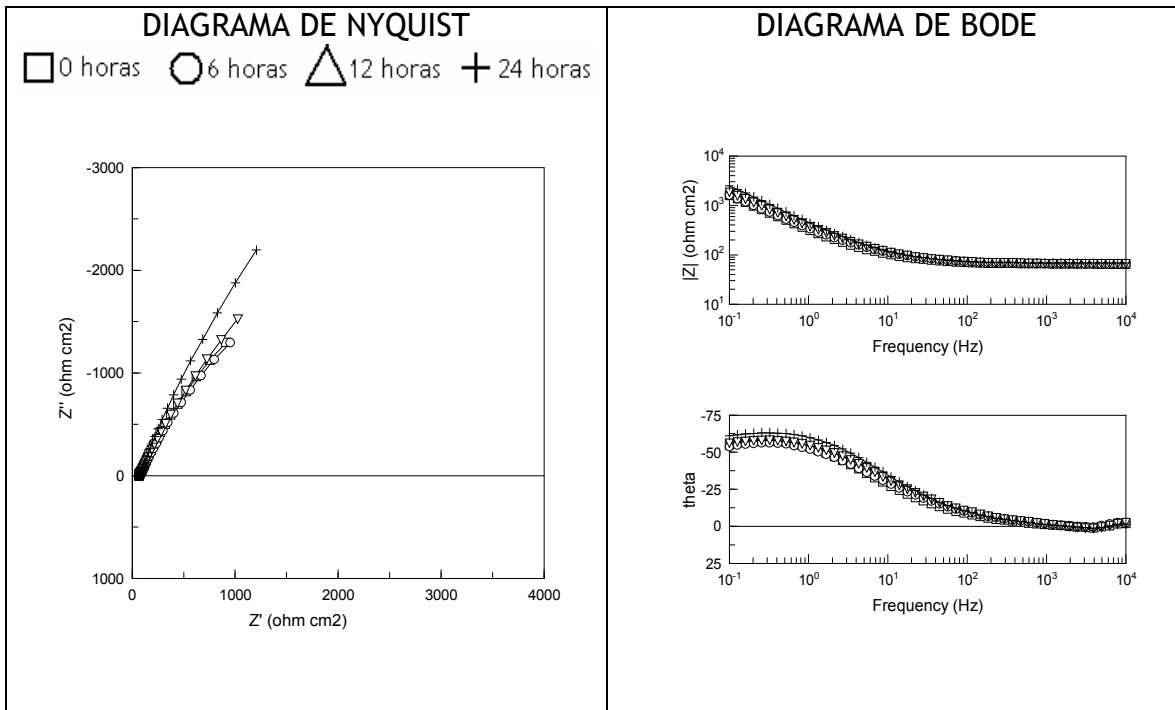


Figura 5.21 Diagramas de Bode y Nyquist para el recubrimiento con 4% de AA

Para el semicírculo presente en este caso se aplicó la simulación con el circuito equivalente que contiene un elemento de fase constante, ya que presentaba mucho error al ajustar con la celda de Randles. Los valores obtenidos para cada elemento del circuito se presentan en la Tabla 5.20.

Tabla 5.20 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al semicírculo del recubrimiento con 4% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Rs (ohm cm ²) | 69.9 | 70.73 | 69.77 | 68.03 |
| R1 (ohm cm ²) | 8397 | 10978 | 12409 | 22996 |
| CPE T | 8.6451x10 ⁻⁴ | 8.4942x10 ⁻⁴ | 7.3101x10 ⁻⁴ | 5.632x10 ⁻⁴ |
| CPE P | 0.74454 | 0.7175 | 0.7309 | 0.7653 |

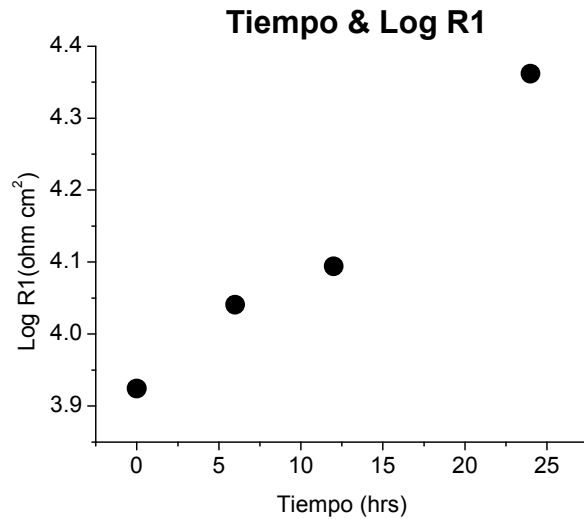


Figura 5.22 Valor de la resistencia en función del tiempo de inmersión para el primer semicírculo del recubrimiento con 4% de AA.

En este gráfico (Figura 5.22) se observa que el valor de la resistencia se incrementa al aumentar el tiempo de inmersión. Es posible que este fenómeno se presente debido a que se han formado algunos productos de corrosión sobre la superficie metálica, lo cual incrementa el valor de la resistencia a la transferencia de carga. No queda duda acerca de la naturaleza de esta resistencia dado que se ha analizado en conjunto con el valor de capacitancia, por lo que puede establecerse, sin duda, que el único semicírculo presente no es el debido al recubrimiento (que seguramente absorbe tanta agua, que ya no se presenta en el espectro de impedancia en las frecuencias muestreadas) sino el debido a la doble capa.

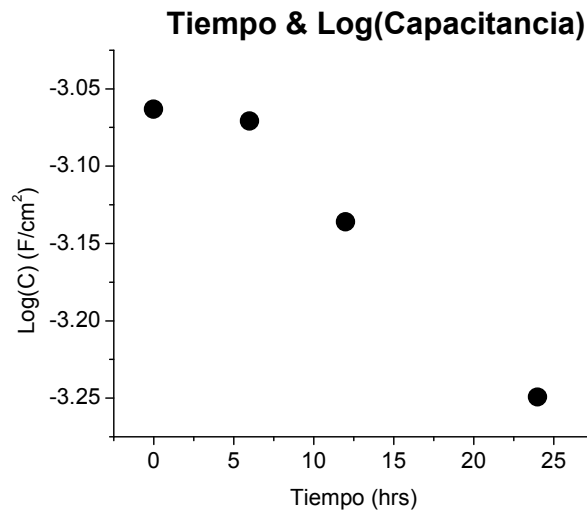


Figura 5.23 Valor de la capacitancia en función del tiempo de inmersión para el primer semicírculo del recubrimiento con 4% de AA.

Los valores de la capacitancia tienden a disminuir en función del tiempo de inmersión (Ver Figura 5.23), pero esta caída es demasiado pequeña (tan solo 0.2 órdenes de magnitud). Los valores obtenidos para estas capacitancias corresponden a los presentados comúnmente por la doble capa eléctrica.

Dado que los valores de la capacitancia pertenecen a la doble capa, se puede suponer que la señal que se presenta en el diagrama de Nyquist pertenece a la interfase metal-solución salina, es decir, el recubrimiento ha permitido el flujo de solución salina a través de su estructura lo que provoca que se acumule una gran cantidad de ella en la interfase metal-recubrimiento.

RECUBRIMIENTO FUNCIONALIZADO CON 6% AA

Para este recubrimiento se presenta una sola constante de tiempo en el diagrama de Bode a frecuencias bajas, esta señal corresponde con el único semicírculo que está presente en el diagrama de Nyquist. Ver Figura 5.24.

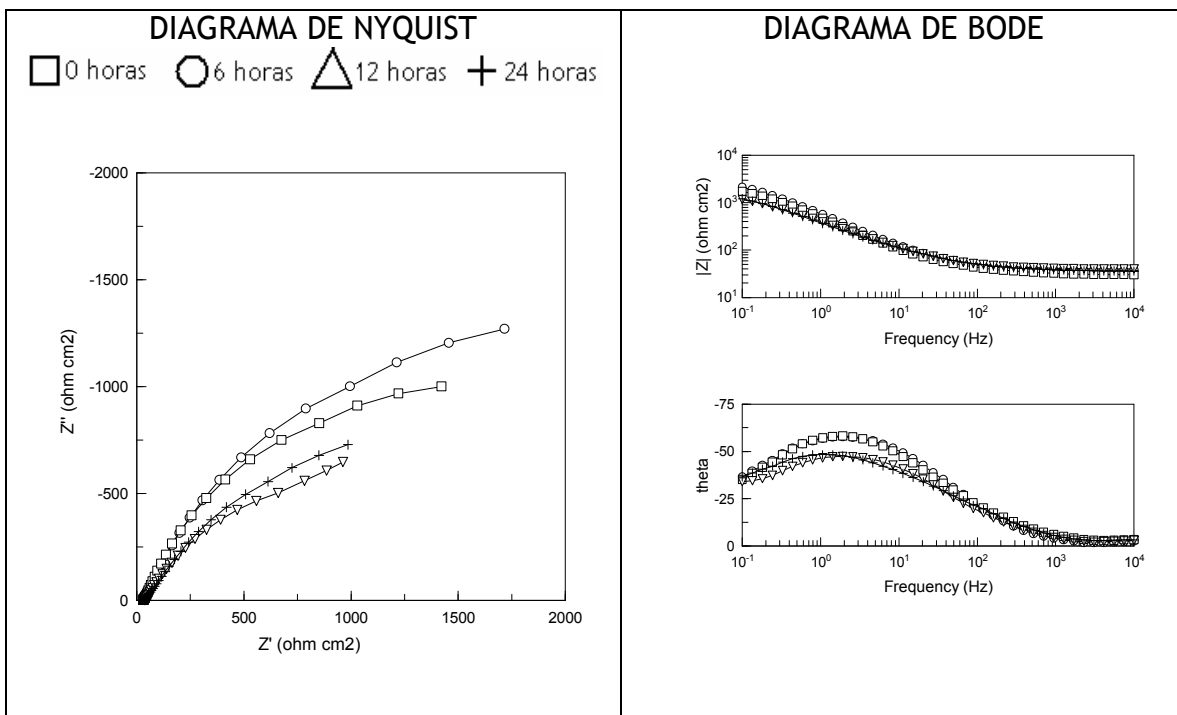


Figura 5.24 Diagramas de Bode y Nyquist para el recubrimiento con 0% de AA

La simulación de este semicírculo presente en el diagrama de Nyquist se hace mediante el circuito equivalente con un elemento de fase constante (Ver figura 5.9) y los resultados para los componentes eléctricos se presentan en la Tabla 5.21.

Tabla 5.21 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al semicírculo del recubrimiento con 6% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Rs (ohm cm ²) | 35.04 | 321.2 | 39.25 | 35.42 |
| R1 (ohm cm ²) | 2909 | 13132 | 1711 | 3207 |
| CPE T | 4.8909x10 ⁻⁴ | 6.0263x10 ⁻⁵ | 6.5335x10 ⁻⁴ | 8.234x10 ⁻⁴ |
| CPE P | 0.7594 | 0.77047 | 0.68079 | 0.6304 |

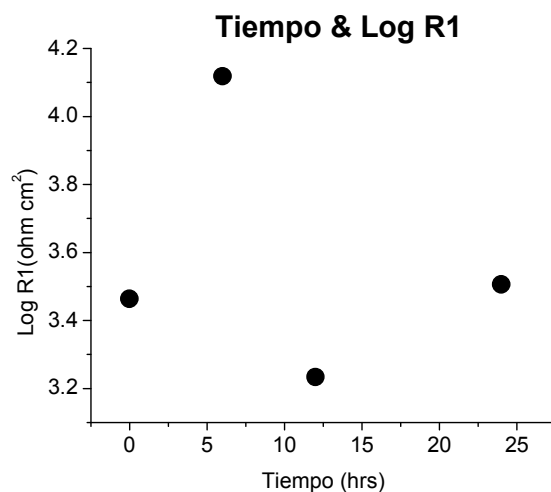


Figura 5.25 Valor de la Resistencia en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento con 6% de AA.

La tendencia de la resistencia para tiempos de inmersión de 0 h, 12 h y 24 h es a permanecer constante (Fig. 5.25), esto se debe probablemente a que sobre la superficie del metal se ha formado una capa de residuos de corrosión que tiende a mantener constante la resistencia a la transferencia de carga.

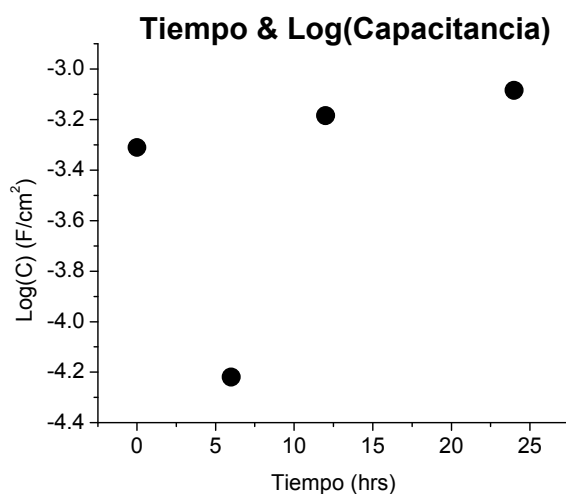


Figura 5.26 Capacitancia en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento con 6% de AA.

Los valores presentados para las capacitancias (para tiempos de 0 h, 12 h y 24 h) tienden a aumentar un poco con el tiempo de inmersión. El orden de estos valores es de $400 \mu\text{m}/\text{cm}^2$, los cuales son demasiado altos. Ver Figura 5.26.

Estos valores de capacitancia se asocian a la presencia de corrosión localizada, lo que concuerda con una fotografía tomada a la placa después de haberse retirado de la inmersión, en donde se notan puntos de óxidos correspondientes a la corrosión localizada en el metal (Ver Figura 5.27).



Figura 5.27 Fotografía de placa con corrosión localizada.

Dado que solamente se presenta una señal en el diagrama de Nyquist y los valores de las capacitancias son tan elevados, se puede decir que el recubrimiento prácticamente ya no se encuentra presente, es decir, que ha absorbido demasiada agua en su estructura y posiblemente se haya desprendido de la superficie del metal, por lo que posteriormente se generó corrosión localizada sobre la placa metálica.

RECUBRIMIENTO FUNCIONALIZADO CON 10% AA

Al igual que en el caso de los dos recubrimientos anteriores (funcionalizados con 4% y 6% de AA) en este caso se presenta una sola señal tanto en el diagrama de Bode como en el de Nyquist, y la constante de tiempo se encuentra desplazada hacia bajas frecuencias. Ver Figura 5.28.

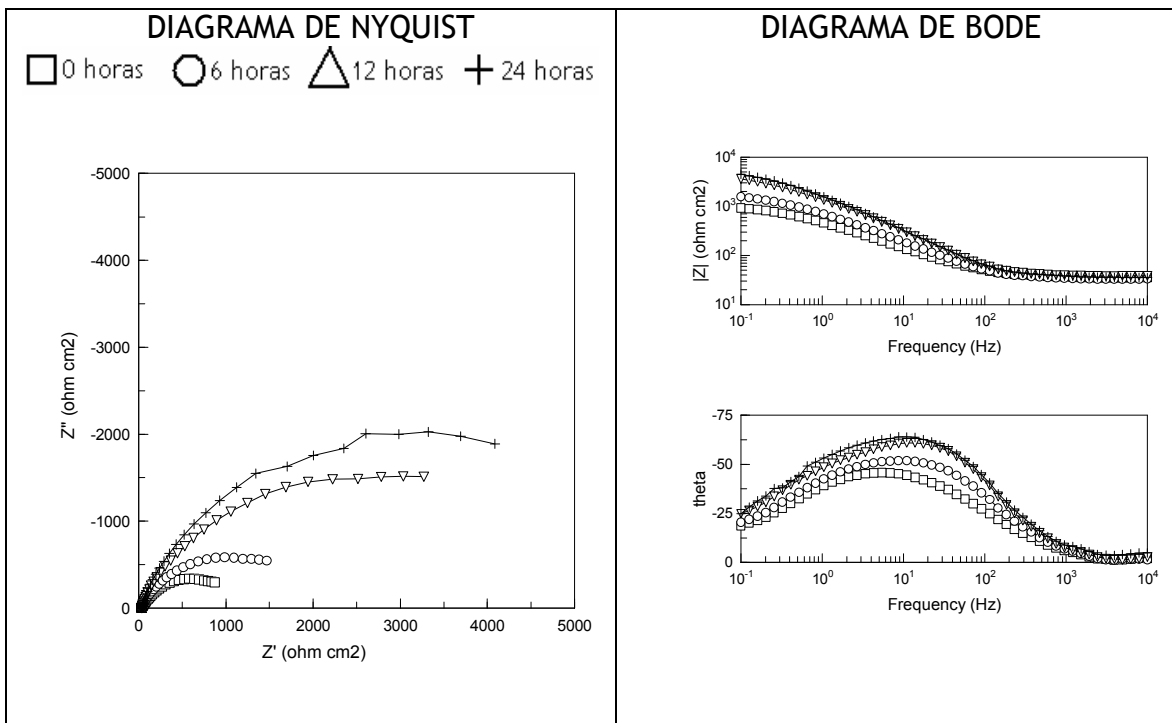


Figura 5.28 Diagramas de Bode y Nyquist para el recubrimiento con 10% de AA

Nuevamente la simulación se hace utilizando un circuito equivalente con un elemento de fase constante (Figura 5.9), los valores obtenidos para los componentes eléctricos se presentan a continuación:

Tabla 5.22 Valores obtenidos para los elementos del circuito equivalente al aplicar la simulación al semicírculo del recubrimiento con 10% de AA.

| Circuito Equivalente | 0 h | 6 h | 12 h | 24 h |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Rs (ohm cm ²) | 29.92 | 28.93 | 36.35 | 33.97 |
| R1 (ohm cm ²) | 1152 | 1405 | 1659 | 5305 |
| CPE T | 2.3713x10 ⁻⁴ | 2.6019x10 ⁻⁴ | 9.1478x10 ⁻⁵ | 1.107x10 ⁻⁴ |
| CPE P | 0.75587 | 0.7379 | 0.8538 | 0.81426 |

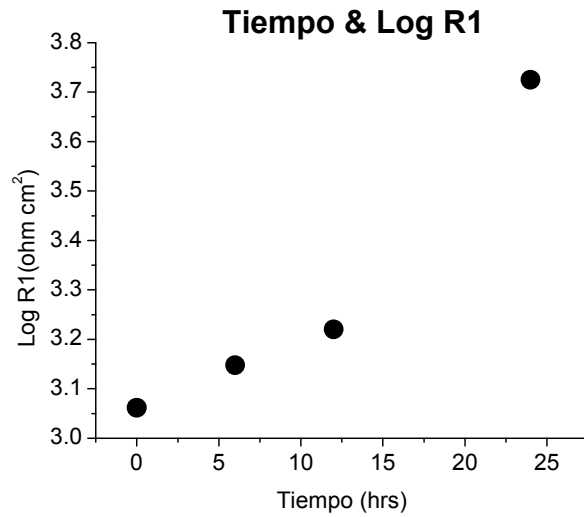


Figura 5.29 Valor de la resistencia en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento con 10% de AA.

Los valores de la resistencia tienden a aumentar nuevamente, como se ha mencionado anteriormente se atribuye al hecho de la formación de productos de corrosión sobre la placa metálica. Ver Figura 5.29.

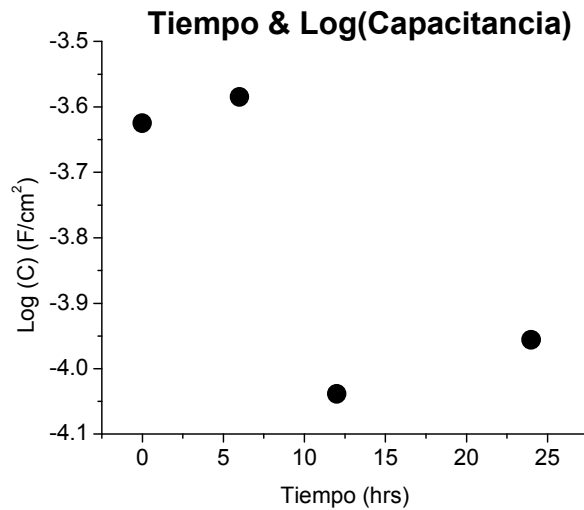


Figura 5.30 Capacitancia en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento con 10% de AA.

Los valores de las capacitancias obtenidas para este caso tienden a disminuir un poco durante el tiempo de inmersión (en menos de medio orden), pero los valores que se presentan entre 100 y 200 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, son demasiado elevados y posiblemente pertenecen a la doble capa, en esta ocasión también se observó la presencia de corrosión localizada. Ver Figura 5.30.

Para este diagrama de Nyquist, tampoco se presenta ninguna señal correspondiente al recubrimiento, por lo tanto se puede afirmar que el recubrimiento ha absorbido demasiada cantidad de agua y se ha desprendido de la superficie del metal dejando entre la interfase metal-pintura una gran cantidad de solución de NaCl.

MÓDULO DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

A continuación se presenta el logaritmo base 10 del módulo de la impedancia a una frecuencia de 0.1 Hz después de 24 horas de exposición a una solución salina de NaCl al 3% en peso para cada una de las placas recubiertas con cada una de las seis emulsiones que contienen diferentes cantidades de Ácido Acrílico. Ver Figura 5.31.

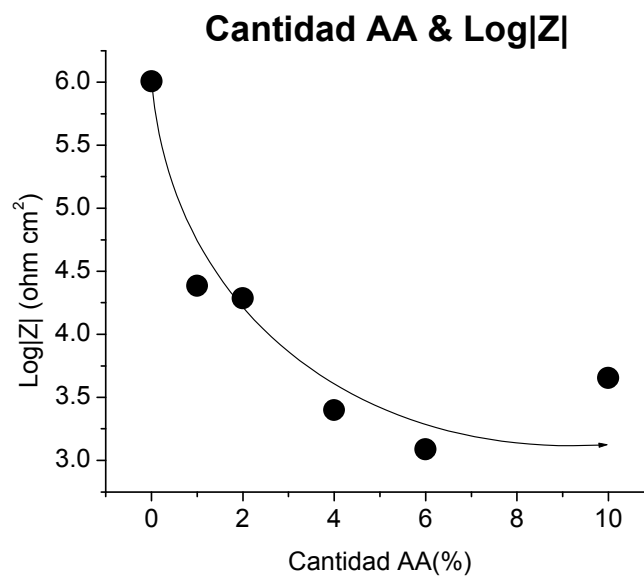


Figura 5.31 Módulo de la Impedancia Electroquímica a 0.1HZ en función de la cantidad de AA.

Es muy clara la tendencia a disminuir el módulo de la impedancia electroquímica al aumentar la cantidad de Ácido Acrílico en la formulación de los recubrimientos poliméricos.

RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE CARGA

A continuación se presenta un gráfico del logaritmo de la resistencia R_1 obtenido mediante las simulaciones para el circuito equivalente con un elemento de fase constante para dos tiempos de inmersión diferentes en una disolución de NaCl al 3% en peso. El valor de R_1 es el obtenido para el segundo semicírculo del diagrama de Nyquist, este representa el valor de la Resistencia a la Transferencia de Carga. Ver Figura 5.32.

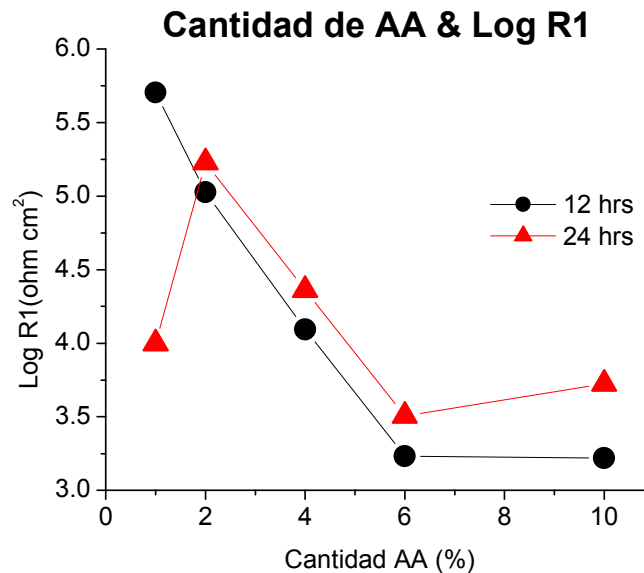


Figura 5.32 Resistencia a la Transferencia de Carga en función de la cantidad de AA para diferentes tiempos de inmersión.

Considerando que la resistencia a la transferencia de carga es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión puede decirse que si esta resistencia disminuye implica necesariamente que la velocidad de corrosión de este sistema está aumentando.

En otras palabras, al incrementarse la cantidad de AA presente en la formulación de los recubrimientos la velocidad de corrosión se incrementa también

ADHERENCIA CONTRA MÓDULO DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Como se determinó en la sección 5.3.6, al incrementarse la cantidad de AA en la formulación de un recubrimiento aplicado sobre una placa metálica, la fuerza de adherencia del sistema metal-pintura se incrementa también.

Sin embargo al incrementar la cantidad de AA presente en la formulación de los recubrimientos, el módulo de la impedancia electroquímica disminuye considerablemente (cerca de 3 órdenes de magnitud) para un sistema metal-pintura que se encuentra en inmersión en una solución de NaCl al 3%.

Entonces es necesario hallar la cantidad de AA óptima que se debe encontrar presente en la formulación de los recubrimientos tal que incrementen tanto el módulo de la impedancia al máximo (para disminuir la velocidad de corrosión) como la fuerza de adherencia del recubrimiento hacia la placa metálica (para mejorar las propiedades mecánicas del sistema metal-recubrimiento). Ver Figura 5.33.

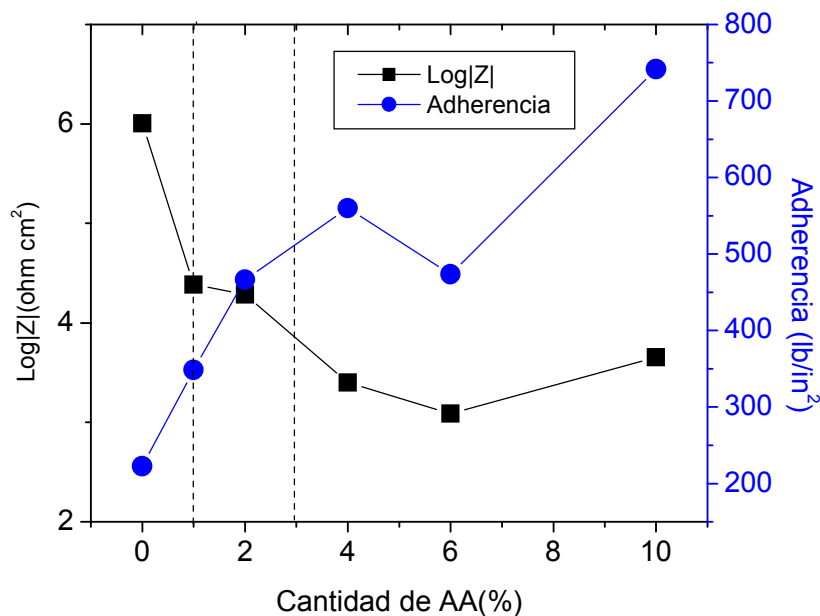


Figura 5.33 Compromiso entre adherencia y módulo de la impedancia electroquímica en función de la cantidad de AA

La cantidad de AA que se debe encontrar presente en la formulación de un recubrimiento tal que maximiza tanto la fuerza de adherencia así como el módulo de la impedancia se encuentra en el intervalo de 1% a 3% de AA.

ⁱ Thomas, N.L., Progress in Organic Coatings, 19 (1991) 101-121.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6.1 CONCLUSIONES

Después de haber realizado el procedimiento experimental en el laboratorio y hacer un análisis detenido de los resultados obtenidos es posible llegar a algunas conclusiones para cada parte experimental desarrollada.

1. Fue posible sintetizar en el laboratorio una emulsión polimérica (ABu-S-MMA) estable por medio de un proceso por lotes alcanzando una tasa de sólidos del 19.5% (rendimiento de reacción del 98%) en tiempo máximo de 240 minutos.
2. Fue posible sintetizar en el laboratorio seis emulsiones poliméricas por medio de un proceso semicontinuo las cuales contienen diferentes cantidades de Ácido Acrílico desde 0%, 1%, 2%, 4%, 6% y 10% en peso. Cabe señalar que todas las emulsiones obtenidas por medio de este proceso de síntesis fueron estables, presentaron un pH=1 y una tasa de sólidos mayor o igual al 39% en peso (rendimiento de reacción del 97.5%).
3. Al incrementarse la cantidad de Ácido Acrílico presente en las emulsiones poliméricas incrementa el número de equivalentes básicos necesario para neutralizar 100 g de cada una de las emulsiones. Esto indica que existe una mayor cantidad de grupos de ácido acrílico en la superficie de las partículas de polímero.
4. El diámetro de partícula de las emulsiones poliméricas sintetizadas mediante proceso semicontinuo tienen un promedio de 423 nm \pm 10 nm, el tamaño de las partículas se considera constante sin importar la cantidad de Ácido Acrílico contenido en su formulación.
5. Las placas metálicas recubiertas con una película húmeda con espesor de 200 μ m de las emulsiones poliméricas, secan en un periodo de 72 horas sin importar la cantidad de Ácido Acrílico que contengan en su formulación.

6. Al pintar placas metálicas de acero al carbón UNS 10180 con las emulsiones que contienen 6% y 10% de Ácido Acrílico se presentan algunos problemas en el proceso de filmificación dado que tienden a formarse cúmulos de color rojo de espesores de 80 a 100 μm sobre algunas regiones de la placa.
7. Los cúmulos de color rojo que aparecen en las placas metálicas al ser pintadas con las emulsiones que contienen 6% y 10% de Ácido Acrílico no se encuentran contaminados por ninguna sal inorgánica o alguna otra sustancia orgánica, esto se puede afirmar porque en los espectros de Infrarrojo no aparecen señales que indiquen alguna contaminación.
8. Al incrementar el espesor de película húmeda al momento de pintar placas metálicas con las emulsiones poliméricas, se incrementa el espesor de las películas secas obtenidas después de un periodo de 72 horas de curado del recubrimiento. Para obtener recubrimientos con un espesor de película seca de $30 \pm 4 \mu\text{m}$, es necesario aplicar una capa de película húmeda de 200 μm de espesor. Ver Tabla 5.12 del capítulo 5 de esta tesis.
9. Al incrementarse la cantidad de Ácido Acrílico presente en los recubrimientos aplicados sobre placas metálicas de acero al carbón aumenta la fuerza de adherencia que existe entre las superficies metal y recubrimiento. Ver Figura 5.7 del capítulo 5 de esta tesis.
10. Al exponer a los recubrimientos poliméricos en pruebas de inmersión continua en agua, se observa que la cantidad de agua absorbida por parte de las películas de pintura aumenta al incrementarse la cantidad de Ácido Acrílico presente en su formulación. Ver Tabla 5.14 del capítulo 5 de esta tesis.
11. Para un tiempo de inmersión de 24 h de las placas metálicas pintadas con los recubrimientos funcionalizados, se observa que el módulo de la impedancia electroquímica a 0.1 Hz de frecuencia disminuye al aumentar la cantidad de Ácido Acrílico (AA) presente en la formulación del recubrimiento. Ver Figura 5.31 del capítulo 5 de esta tesis.
12. Para tiempo de inmersión de 24 h de las placas metálicas pintadas con los recubrimientos poliméricos funcionalizados con AA, se observa que la resistencia a la transferencia de carga disminuye (por lo tanto aumenta la velocidad de corrosión) al incrementarse la cantidad de AA presente en la formulación del recubrimiento. Ver Figura 5.32 del capítulo 5 de esta tesis.

13. La cantidad óptima de AA que debe encontrarse presente en la formulación de los recubrimientos poliméricos (Acrilato de Butilo-Estireno-Metacrilato de Metilo-Ácido Acrílico) tal que tanto la adherencia como el módulo de la impedancia sean máximas debe encontrarse en el rango de 1% a 3% en peso. Ver Figura 5.33 del capítulo 5 de esta tesis.

En el rango de 1% a 3% de funcionalización con AA de los recubrimientos estiren-acrílicos es donde se alcanza un balance entre las propiedades de adherencia y protección de sustratos metálicos contra la corrosión (módulo de la impedancia electroquímica). La hipótesis se acepta.

14. Fue posible determinar la influencia que tiene el grado de funcionalización (estireno-ácido acrílico) en las propiedades de adhesión (conclusión 9), absorción de agua (conclusión 10) y protección contra la corrosión (conclusión 12) de los recubrimientos estiren-acrílicos base agua. El objetivo de esta tesis se cumplió.