



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“Evaluación electroquímica de un inhibidor comercial  
para su aplicación en recubrimientos acrílicos base agua”**

**T E S I S**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS  
(Ciencia de Materiales)**

PRESENTA

***I.Q. Imelda Fernández Gómez***

TUTOR: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

México, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*Al Dios vivo que amo profundamente.*

*A mi hijo Alex, por ser el agua de mi vida*

*y a Ricardo, por ser la sal.*

## Agradecimientos

A los integrantes de mi jurado:

*Dr. Juan Genescá Llongueras*



*Dr. Julio Alberto Juárez Islas*



*Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé*



*Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno*



*Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez*



*Dra. Elsa Miriam Arce Estrada*



*Dr. Miguel Ángel González Núñez*



Por su tiempo y por todos sus comentarios y aportaciones que enriquecieron este trabajo.

*Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y al Dr. Flavio S. Vázquez Moreno por permitirme participar en este proyecto, por su tiempo y su gran tolerancia.*

*Al Instituto Mexicano del Petróleo por permitir realizar las técnicas de DCEL, y conductimetría en sus instalaciones, en especial al M.C. Yuri Reyes Mercado por todo el apoyo proporcionado.*

*Al Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez por compartir conmigo su tiempo y su sabiduría.*

*Al Dr. Ricardo Galván Martínez por su gran ayuda y apoyo.*

A mis mejores amigos: *Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, Q M.C. Manuel Ortega Mendoza y M.C. Marcela Quevedo* por esas agradables pláticas y por tener siempre una palabra de apoyo.

Al *Ing. Rafael Bañuelos Hernández*, por animarme siempre a terminar lo empezado. Espero que un día esté entre tus manos un ejemplar de este trabajo.

A los compañeros del Instituto de Investigaciones en Materiales:  
*M.C. René Gutiérrez Báez, M.C. Rafael Basurto Sánchez, M.C. Ricardo Díaz Castro, Dr. Armando Pineda Contreras, Dr. Said Robles Casolco, Dr. Carlos Magaña, Dr. Eduardo Verdín, Sr. Roberto Pérez y Sra. Elizabeth.*  
Muchas gracias por su amistad incondicional.

A los compañeros del Laboratorio de Corrosión:  
*Ing. Erving Astudillo, Q Ing. Judith Barquín, Q M.C. Sergio López, Ing. Leonardo Torres, Ing. David, Q Dr. José Hernández, Q M.C. Antonio Olvera, M.C. Rodolfo Reynoso, Q Dr. Carlos Alberto González, Q Dr. Edgar Onofre, M.C. Vianey Torres, Dr. Miguel A. Domínguez, Profesor Carlos Rodríguez*  
La estancia en este laboratorio fue muy agradable gracias a ustedes.

A *Selene, Doña Pili y Jessica*, tres veracruzanas de las que he aprendido mucho.

A los cuatro ángeles de mi vida:  
*Dra. Martha Lila Castillo y Sosa, Fr. Javier Acero, Dra. Claudia Ramírez y Dr. Alfredo Osornio*  
Les estaré eternamente agradecida.

A mi gran familia: *Mis padres y hermanos y a todos aquellos que tengan un Fernández como apellido o sean pareja de un Fernández*  
Gracias por todo el cariño y apoyo que siempre me han brindado.

*Por conocerlos a todos ustedes me considero una mujer afortunada.*

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO 2 SOPORTE TEÓRICO</b>	4
2.1 PROCESOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	5
<b>2.1.1 Determinación de la velocidad de corrosión</b>	6
2.2 MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN	6
<b>2.2.1 Recubrimientos protectores</b>	7
2.2.1.1 Recubrimientos acrílicos	8
2.2.1.2 Síntesis de resinas acrílicas	10
2.2.1.2.1 Reactor por lotes	10
2.2.1.2.2 Reactor semicontinuo	11
2.2.1.3 Tamaño de partículas y polidispersidad	13
2.2.1.3.1 Técnicas para determinar la DTP y el IPD	13
2.2.1.4 Proceso de formación de películas	14
2.2.1.5 Evaluación de recubrimientos orgánicos	16
<b>2.2.2 Inhibidores</b>	18
2.2.2.1 Inhibidores que interfieren el proceso parcial	19
2.2.2.1.1 Inhibidores anódicos	19
2.2.2.1.2 Inhibidores catódicos	20
2.2.2.1.3 Inhibidores mixtos	20
2.2.2.2 Inhibidores con diferente mecanismo de acción	20
2.2.2.2.1 Inhibidores pasivadores	21
2.2.2.2.2 Inhibidores de adsorción	21
2.2.2.2.3 Inhibidores catódicos formadores de películas	21
2.2.2.2.4 Inhibidores neutralizadores	21
2.2.2.2.5 Inhibidores secuestradores	22
2.2.2.2.6 Inhibidores misceláneos	22
2.2.2.3 Requisitos para la utilización de inhibidores	22
<b>2.2.3 Agentes emulsificantes o tensoactivos</b>	23

2.2.3.1	Concentración micelar crítica	24
2.2.3.1.1	Determinación de la CMC	24
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>27</b>
3.1	EL INHIBIDOR DE CORROSIÓN	28
<b>3.1.1</b>	<b>Caracterización del inhibidor de corrosión</b>	<b>28</b>
3.1.1.1	Concentración micelar crítica	28
3.2	LA RESINA ACRÍLICA	29
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterización de la resina acrílica</b>	<b>30</b>
3.2.1.1	Cantidad de sólidos	30
3.2.1.2	Tamaño de partículas y polidispersidad	30
3.3	EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR	30
<b>3.3.1</b>	<b>El inhibidor en solución</b>	<b>31</b>
3.3.1.1	Especímenes de trabajo	31
3.3.1.2	Electrolitos de trabajo	31
3.3.1.3	Equipo	32
3.3.1.4	Técnicas de evaluación	33
3.3.1.4.1	Pérdida de peso	33
3.3.1.4.2	Polarización potenciodinámica	34
3.3.1.4.3	Resistencia a la polarización	35
3.3.1.4.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica	35
3.3.1.5	Nomenclatura	35
<b>3.3.2</b>	<b>El inhibidor en una resina acrílica base agua</b>	<b>36</b>
3.3.2.1	Especímenes de trabajo	36
3.3.2.2	Electrolitos de trabajo	37
3.3.2.3	Equipo	37
3.3.2.4	Técnicas de evaluación	37
3.3.2.4.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica	37
3.3.2.5	Nomenclatura	38
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>39</b>
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL INHIBIDOR	40
<b>4.1.1</b>	<b>Concentración micelar crítica</b>	<b>40</b>
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LA RESINA ACRÍLICA	41

<b>4.2.1 Cantidad de sólidos</b>	41
<b>4.2.2 Tamaño de partículas y polidispersidad</b>	42
<b>4.3 EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR</b>	43
<b>4.3.1 El inhibidor en solución</b>	43
4.3.1.1 Pérdida de peso	44
4.3.1.1.1 Observaciones realizadas	44
4.3.1.1.2 Parámetros medidos	48
4.3.1.2 Curvas de potencial contra tiempo	50
4.3.1.2.1 Observaciones en las gráficas	52
4.3.1.2.2 Interpretación mediante Diagramas de Evans	52
4.3.1.3 Curvas de polarización potenciodinámicas	54
4.3.1.3.1 Observaciones en las gráficas	57
4.3.1.4 Resistencia a la polarización	59
4.3.1.4.1 Observaciones en las gráficas	62
4.3.1.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica	62
4.3.1.5.1 Observaciones en los diagramas	66
4.3.1.5.2 Parámetros medidos	67
<b>4.3.2 El inhibidor en una emulsión acrílica</b>	73
4.3.2.1 Especímenes sin defecto	73
4.3.2.1.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica	73
4.3.2.1.1.1 Observaciones en los diagramas	77
4.3.2.1.1.2 Parámetros medidos	79
4.3.2.2 Especímenes con defecto artificial	83
4.3.2.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica	83
4.3.2.2.1.1 Observaciones en los diagramas	87
4.3.2.2.1.2 Parámetros medidos	90
 <b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES</b>	 94
 <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	 96
<b>APÉNDICE A</b>	102
<b>APÉNDICE B</b>	112

## ***RESUMEN***

Este trabajo presenta el estudio del desempeño de un inhibidor ecológico de corrosión sobre la cinética electroquímica de acero al carbono comercial inmerso en NaCl al 3% peso a 4 diferentes pHs. Además se investigó el efecto de la concentración del inhibidor en un recubrimiento acrílico base agua aplicado sobre el acero al carbono.

Para determinar la velocidad de corrosión se utilizó la técnica de pérdida de peso y técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización ( $R_p$ ), polarización potenciodinámica (PPD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Para la evaluación del recubrimiento acrílico e inhibidor se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica a probetas en presencia y ausencia de un defecto artificial para determinar el momento de la falla del recubrimiento.

Los resultados demuestran que la mayor eficiencia del inhibidor en solución se tiene en la zona neutra y que a pHs alcalinos el hidróxido de sodio es la sustancia que causa la disminución de la velocidad de corrosión.

Por otra parte, la técnica de EIE demostró que el recubrimiento acrílico por sí solo ofrece una excelente protección contra la corrosión al acero al carbono por un periodo de tiempo prolongado. El inhibidor al estar presente en la resina acrílica en una concentración de 1% peso aumenta éste intervalo de protección. La concentración de 1% peso de inhibidor en la resina también demuestra un excelente comportamiento en presencia de un defecto artificial. La concentración de 3% peso de inhibidor en la resina acrílica resulta ser desfavorable, en presencia y en ausencia de defectos artificiales, debido a que impide la correcta formación del recubrimiento.

# ***ABSTRACT***

The performance of an ecological corrosion inhibitor was studied with the electrochemical kinetics of carbon steel coupons immersed in 3 % wt. NaCl at four different pHs. The effect of the commercial inhibitor in waterborne acrylic latex applied on carbon steel coupons was investigated too.

Weight loss and electrochemical techniques like polarization resistance measurements ( $R_p$ ), potentiodynamic polarization curves (PPC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to determine corrosion rates. EIS was used to evaluate the corrosion inhibitor performance in the acrylic coating with and without artificial defects until failure of the coating.

Results showed that inhibitor in solution is effective at neutral pH zones and, in alkaline pHs the NaOH is the responsible of diminish the corrosion rate.

On the other hand, the EIS results showed that the acrylic coating is a very effective corrosion protection for carbon steel immersed under long-term exposure. With 1% wt of inhibitor in the acrylic coatings the protection range is longer. The 1% wt inhibitor concentration in the acrylic coating also showed an excellent corrosion protection when an artificial pore is present. The 3% wt concentration inhibitor in the acrylic resin is detrimental due to inhibitor impede the correct formation of coating.

*CAPÍTULO 1*

*INTRODUCCIÓN*



Día con día el ser humano convive con metales que sufren corrosión, intuitivamente aplica un recubrimiento para “detener el daño” o bien para mejorar su apariencia. La versatilidad, la facilidad de aplicación y los distintos acabados que se pueden obtener convierten a los recubrimientos en una opción accesible y económica.

Por mucho tiempo se han utilizado recubrimientos a base de metales pesados o de cromatos, o bien con alto contenido de isocianatos o de componentes orgánicos volátiles (VOC) debido a la alta protección que brindan a los materiales metálicos<sup>1</sup>, sin embargo su uso se ha restringido debido a su alta toxicidad y por los efectos negativos que ocasionan al medio ambiente.<sup>2-7</sup>

En la actualidad los científicos enfocan sus esfuerzos en la búsqueda de opciones ecológicamente amigables. Los recubrimientos orgánicos han sido ampliamente investigados como una estrategia tecnológica en la protección contra la corrosión. La alta transparencia y las propiedades protectoras de los recubrimientos acrílicos y epóxicos hacen que ambos ocupen un lugar especial entre los recubrimientos base agua desarrollados hasta el momento.<sup>8</sup>

Respecto a los recubrimientos acrílicos las investigaciones han sido variadas, se han estudiado diversas formulaciones de resinas acrílicas,<sup>5,7,9-11</sup> mezclas de acrílico con otras resinas,<sup>3,4,6,7,12-14</sup> con nanopartículas<sup>15</sup> o con otros refuerzos<sup>16-19</sup>. Se han experimentado preparaciones de superficies como lijado mecánico,<sup>3-19</sup> “sandblasteado”,<sup>14,20</sup> y fosfatado<sup>20</sup>. Se han aplicado diversas técnicas para determinar propiedades electroquímicas,<sup>3,4,8,12,14</sup> resistencia a la corrosión atmosférica,<sup>6,9,11,13,15-17</sup> permeabilidad al vapor de agua<sup>5,17</sup> y absorción de agua,<sup>8,17</sup> dureza,<sup>20</sup> adhesión,<sup>20</sup> mecanismos de deterioración,<sup>6,9,11,19,21</sup> entre otras.



Los resultados de estos estudios coincidieron en que los recubrimientos acrílicos son una buena opción debido a su excelente perfil de propiedades.

Por otra parte, los inhibidores de corrosión son una alternativa que también se ha estudiado asiduamente. Reyes y colaboradores<sup>22</sup> proponen la utilización de un surfactante fosfatado como un anticorrosivo en recubrimientos acrílicos base agua. Evaluaron electroquímicamente las propiedades anticorrosivas de esta mezcla aplicada sobre sustratos metálicos obteniendo resultados satisfactorios.

Para ofrecer alternativas de protección contra la corrosión del acero al carbono, en este trabajo se evaluó un inhibidor de corrosión comercial no tóxico y una emulsión acrílica comercial ecológicamente amigable determinando la velocidad de corrosión mediante pérdida de peso y técnicas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna.

Las **hipótesis** de este trabajo fueron: al aumentar el pH de la solución agresiva el desempeño del inhibidor será favorecido y mostrará velocidades de corrosión menores. El inhibidor, al aumentar su concentración en la resina acrílica, aumentará la capacidad protectora del recubrimiento.

Los **objetivos** de este trabajo consistieron en:

1. Determinar el pH del mejor desempeño del inhibidor de corrosión comercial mediante la exposición de especímenes de acero al carbono en soluciones altamente corrosivas.
2. Determinar el mecanismo de acción del inhibidor de corrosión comercial.
3. Determinar la concentración óptima del inhibidor en la resina acrílica para proteger al acero al carbono de la corrosión.
4. Determinar el efecto de poros artificiales hechos en recubrimientos de resina acrílica más inhibidor.

*CAPÍTULO* **2**

***SOPORTE TEÓRICO***



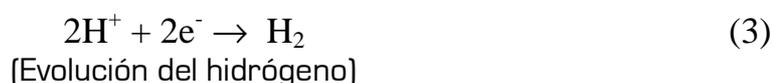
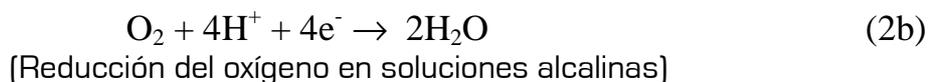
En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica realizada para la completa comprensión del tema: principios del proceso de corrosión, métodos utilizados para el control de la corrosión como recubrimientos, inhibidores y tensoactivos, etc.

## 2.1 PROCESOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión es un proceso electroquímico natural en el cual un metal o aleación metálica es destruida en su ambiente por una inevitable oxidación y deterioro. Las reacciones de corrosión en soluciones acuosas son electroquímicas e involucran transferencia de electrones entre el metal y el ambiente. Para metales que se corroen, la reacción anódica [oxidación] es de la forma<sup>23</sup>:



En la reacción catódica correspondiente [reducción], las especies como oxígeno disuelto, ion hidrógeno, o agua se reducen por la aceptación de electrones provenientes del metal:



Para la corrosión del hierro la reacción total será<sup>24</sup>:





Cuando existe un exceso de electrones se observa que la velocidad de corrosión, expresada por la reacción anódica (ec. 1) disminuye mientras que la velocidad de evolución de hidrógeno, (ec. 3) aumenta. Así la aplicación de un potencial negativo al metal disminuye la velocidad de corrosión, este es el principio de la protección catódica para aminorar la corrosión<sup>23,24</sup>.

### 2.1.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Los métodos utilizados en la determinación de la velocidad de corrosión pueden ser divididos en cuatro grupos:

- a) Ensayos de pérdida de peso
- b) Técnicas electroquímicas de corriente directa
  - Polarización potenciodinámica
  - Polarización potencioestática
  - Resistencia a la polarización
- c) Técnicas electroquímicas de corriente alterna
  - Espectroscopía de impedancia electroquímica
- d) Técnicas electroquímicas sin perturbación
  - Ruido electroquímico

La teoría de las técnicas aplicadas en este trabajo se presenta en el apéndice A de este trabajo.

### 2.2 MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN

La tendencia natural de los materiales a corroerse puede ser prevenida utilizando varios métodos a un costo mínimo<sup>1</sup>:



1. Seleccionando materiales de construcción resistentes a la corrosión.
2. Usando una barrera física entre el material y el ambiente.
3. Cambiando o alterando el ambiente.
4. Usando protección catódica.
5. Sobrediseñando ó considerando una tolerancia mayor para la corrosión [sólo cuando la corrosión es uniforme].

Cada uno de estos métodos implica ventajas y desventajas que dependen del tipo de material, de la temperatura de operación o de las condiciones de trabajo particulares. En la práctica estos tratamientos no son absolutos, se tiene que recurrir a más de un método para asegurar que el material funcione de manera correcta.

En este trabajo se abordará la protección de materiales metálicos por medio de los métodos 2 y 3, esto es, por la formación de una barrera física con recubrimientos, y alterando el ambiente agresivo por medio de inhibidores-tensoactivos.

### **2.2.1 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES**

El comienzo del control de la corrosión por medio de recubrimientos protectores se dio con el desarrollo de recubrimientos orgánicos e inorgánicos de zinc. La necesidad de proteger y conservar las estructuras metálicas hizo que se desarrollaran rápidamente la industria de los recubrimientos protectores más resistentes y de materiales formadores de películas.<sup>1</sup>

Las resinas epóxicas se desarrollaron poco después de la Segunda Guerra Mundial, son de fácil aplicación, tienen buena adhesión y aceptable resistencia a la corrosión. Los recubrimientos de poliuretano son considerados inferiores a las epóxicas debido a su pobre resistencia al agua y a la tendencia al amarillamiento. Un desarrollo importante se dio con los recubrimientos inorgánicos de zinc de auto-



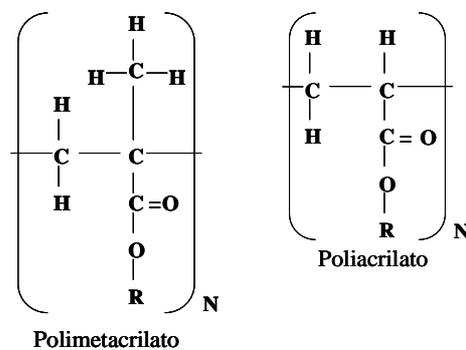
curado que no requieren de un agente de curado y son de rápido secado. Los primeros recubrimientos de este tipo fueron en base agua y posteriormente se desarrollaron los de base silicato de etilo que tienen un mayor impacto en el campo de los recubrimientos protectores.<sup>1</sup>

### 2.2.1.1 Recubrimientos acrílicos

El desarrollo de los recubrimientos acrílicos se dio en 1933, sin embargo para la década de los 80's el mercado para este tipo de recubrimientos representaba menos del 1% de la producción total de recubrimientos debido a que compiten con los alquidáticos, epóxicos, vinílicos, de hule clorado y de uretano para ser empleados principalmente en las industrias manufacturera, ferroviaria y de plataformas marinas.<sup>1</sup>

Las resinas acrílicas son aplicadas principalmente en la industria automotriz y de herramientas, su principal atributo es la resistencia a la hidrólisis durante periodos prolongados de exposición en exteriores. En este aspecto las pinturas acrílicas muestran un desempeño superior a sus análogos en base solvente.<sup>2</sup>

Los polímeros acrílicos usados en recubrimientos son principalmente los polimetacrilatos y poliacrilatos, la estructura química se muestra a continuación:



**Fig. 2.1** Fórmula química de los polímeros acrílicos polimetacrilato y poliacrilato.<sup>1</sup>



Los polímeros acrílicos comerciales son casi siempre copolímeros de varios monómeros tal que se cubra un amplio intervalo de dureza, resistencia y flexibilidad. La tabla 2.1 muestra los efectos de varios monómeros sobre las propiedades del recubrimiento.

**Tabla 2.1** Efecto de varios monómeros sobre las propiedades de la película.<sup>1</sup>

Propiedades de la película	Contribución de monómeros
Durabilidad exterior	Metacrilatos y acrilatos
Dureza	Metacrilato de metilo Estireno Ácido metacrílico y acrílico
Flexibilidad	Acrilato de etilo Acrilato de butilo Acrilato de 2-etilhexilo
Resistencia al manchado	Metacrilatos de cadenas cortas
Resistencia al agua	Metacrilato de metilo Estireno Metacrilatos y acrilatos de cadenas largas
Resistencia a los solventes y grasas	Acrilonitrilo Metacrilamida Ácido metacrílico
Resistencia a la oxidación <sup>25</sup>	Metacrilato de etilo Metacrilato de butilo
Adherencia a metales	Ácido metacrílico /acrílico

Los acrilatos aumentan su flexibilidad, durabilidad y resistencia al agua conforme crece la cadena de éster. La mayoría de los materiales acrílicos que utilizan los ingenieros en corrosión son aquellos acrílicos co-reaccionados con otras resinas como las epóxicas, vinílicas e isocianatos modificados. El uso de esas combinaciones aumenta la durabilidad y resistencia al ambiente y retienen la apariencia del recubrimiento por periodos prolongados.<sup>1,2</sup>



### **2.2.1.2 Síntesis de resinas acrílicas**

Las resinas acrílicas son producidas por la reacción entre ácidos acrílico y metacrílico con ésteres metílico y etílico o bien por copolimerización de estos monómeros. Se utilizan también los ésteres propílico, butílico e isobutílico así como acrilamidas, acrilonitrilos y otros materiales similares. Estos monómeros pueden ser mezclados en diferentes proporciones para ser polimerizados y de acuerdo a la variación en esterificación y al grado de copolimerización se produce un incontable número de combinaciones que pueden variar las propiedades del material final, desde muy duros y quebradizos a plásticos muy suaves y flexibles.<sup>1,2</sup>

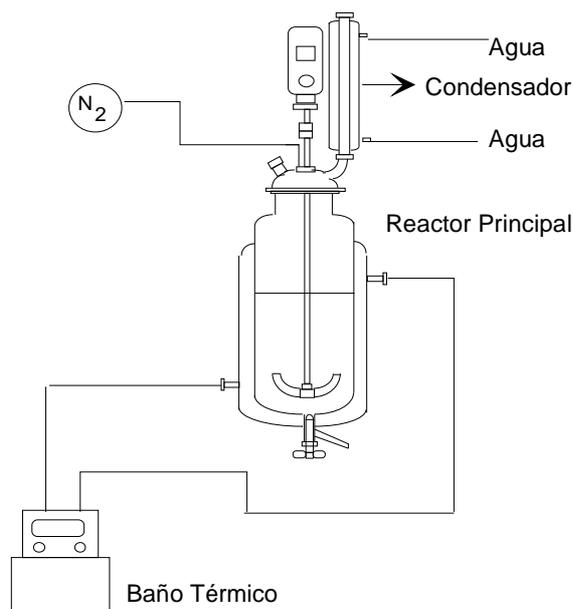
Existen tres tipos de reactores para llevar a cabo el proceso de polimerización: reactor por lotes, reactor semicontinuo y reactor continuo. De estos, los más importantes para la síntesis de dispersiones poliméricas con aplicaciones como recubrimientos poliméricos<sup>26</sup> son los siguientes:

#### **2.2.1.2.1 Reactor por lotes**

En este proceso, todos los ingredientes son introducidos al reactor desde el principio, esto quiere decir que las cantidades totales de monómero, la fase dispersante (agua), agente emulsificante, iniciador y otros componentes que se agregan según sea la naturaleza química de los reactivos, son adicionados en conjunto. 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, en ese momento simplemente se controla la temperatura y la velocidad de agitación.<sup>26</sup> Un ejemplo de este reactor es mostrado en la figura 2.2.

Aunque el reactor por lotes es indispensable para el conocimiento de la cinética de polimerización y el ulterior diseño de otro tipo de reactores, las dispersiones que se obtienen con él se caracterizan por presentar, en general, una elevada

polidispersidad de tamaños de partícula. Esto tiene como consecuencia que las dispersiones sintetizadas en reactor por lotes den lugar a la formación de recubrimientos con limitadas propiedades de aplicación (resistencia mecánica, permeabilidad, adhesión, etc.).

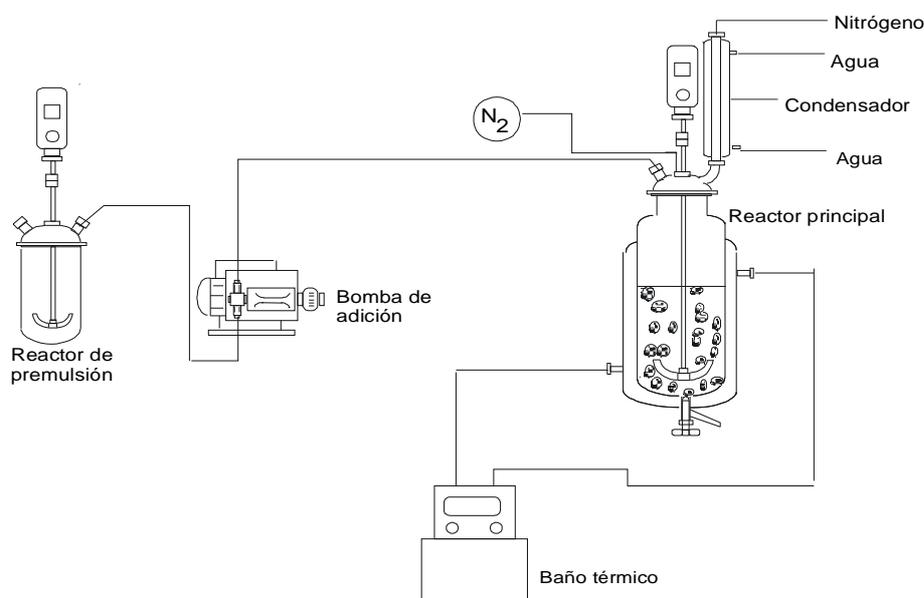


**Fig. 2.2** Proceso de polimerización en emulsión por lotes.<sup>26</sup>

### 2.2.1.2.2 Reactor semicontinuo

Para este tipo de reactor (figura 2.3) uno o más ingredientes son adicionados continuamente o en intervalos. Los diferentes modos de adición de las materias primas influyen en la nucleación de partículas y el crecimiento de estas en el proceso de polimerización y crecimiento de las partículas. La razón de ser de este proceso es la posibilidad para llevar a cabo un riguroso control sobre la velocidad de polimerización y por lo tanto la velocidad de generación y remoción del calor de polimerización lo que deriva en la estabilidad coloidal, evita en gran medida la

formación de coágulos y permite manipular el tamaño y la morfología de la partícula.<sup>26</sup>



**Fig. 2.3** Proceso de polimerización en emulsión en Reactor Semicontinuo.<sup>26</sup>

El diámetro de partícula puede ser controlado en un reactor semicontinuo ajustando la cantidad de tensoactivo o de monómero en el pie de cuba (reactor principal).

La preemulsión en el tanque, conteniendo los monómeros, el iniciador y la solución de tensoactivo, debe ser añadida a una velocidad inferior a la velocidad de reacción (condiciones de deficiencia de monómero o starved feed conditions).

Si en el pie de cuba se añaden grandes cantidades de monómero o tensoactivo se formará un gran número de semillas precursoras, las cuales al ser alimentadas con la preemulsión, alcanzarán un tamaño pequeño. Inversamente, si se coloca una pequeña cantidad de monómero o tensoactivo, se formarán pocas partículas



precursoras, las cuales al recibir la preemulsión crecerán hasta alcanzar un tamaño muy grande.<sup>26</sup>

### **2.2.1.3 Tamaño de partículas y polidispersidad**

El producto final de una polimerización en emulsión es la dispersión de partículas poliméricas en un medio continuo. Muchas de las propiedades de los materiales dispersos tienen que ver con el tamaño de las partículas emulsificadas y la distribución de las mismas.

#### **2.2.1.3.1 Técnicas para determinar la *DTP* y el *IPD***

Se habla de una distribución de tamaños de partículas [*DTP*] debido a que no todas partículas tienen el mismo diámetro final, al igual que se habla de una distribución de pesos moleculares. La técnica experimental mas empleada para determinar la *DTP* es la dispersión de luz, específicamente la dispersión cuasi-elástica de luz (DCEL).<sup>27</sup>

El equipo para aplicar la técnica de DCEL dirige un haz monocromático, generalmente un láser, a una dispersión diluida de partículas, mide la intensidad de dispersión a diferentes ángulos y la velocidad a la cual cambia la intensidad. Se utiliza una función de correlación entre estos dos parámetros medidos y un modelo apropiado de dinámica molecular o coloidal para convertir la función de correlación a tamaños.<sup>27</sup> Finalmente, se obtiene una distribución de tamaños de partículas [*DTP*] en función de la cantidad. Los diferentes momentos de la distribución así como el índice de polidispersidad [*IPD*] se calculan mediante las siguientes ecuaciones:



$$Dp_n = \frac{\sum_i N_i Dp_i}{\sum_i N_i} \quad (6)$$

$$Dp_w = \frac{\sum_i N_i Dp_i^2}{\sum_i N_i Dp_i} \quad (7)$$

$$Dp_z = \frac{\sum_i N_i Dp_i^3}{\sum_i N_i Dp_i^2} \quad (8)$$

$$IPD = \frac{Dp_w}{Dp_n} \quad (9)$$

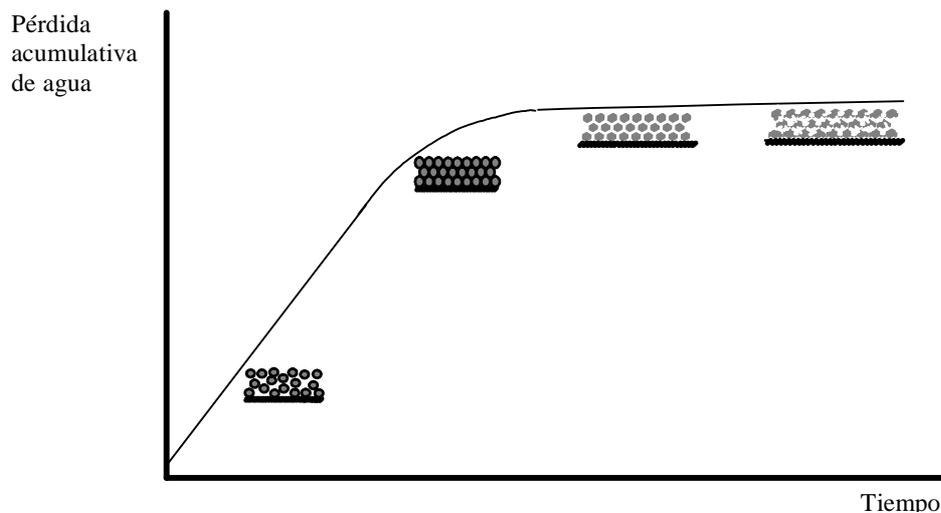
donde  $N$  es el número de partículas con diámetro de partícula  $Dp$ .  $Dp_n$  es el diámetro de partículas promedio en número, es el primer momento de la distribución y corresponde a la media geométrica.  $Dp_w$  es el diámetro de partículas promedio en peso, es el segundo momento y es más sensible a partículas de mayor tamaño.  $Dp_z$  es el diámetro de partículas promedio en  $z$ , corresponde al tercer momento de la distribución, y es empleado para caracterizar una dispersión polimérica debido a que corresponde a los diámetros observados por técnicas como la microscopía electrónica de barrido. El  $IPD$  es una medida del ancho de la distribución y siempre es mayor a la unidad. Cuando el  $IPD$  es cercano a 1 se dice que el sistema es altamente monodisperso.<sup>27</sup>

#### 2.2.1.4 Proceso de formación de películas

Cuando los polímeros acrílicos son convertidos en recubrimientos sus propiedades de solución y de película son regulados por el peso molecular, por la naturaleza de la solución polimérica y de la estructura química del copolímero. La formación de películas de cualquier recubrimiento en solución depende de la formación de enlaces químicos primarios o del entrecruzamiento de cadenas poliméricas por

interacción química secundaria. En el caso de recubrimientos termoplásticos, entre más largas sean las cadenas poliméricas mayor resistencia tendrá la película, sin embargo la viscosidad aumenta exponencialmente con el peso molecular, por lo que este parámetro debe permanecer a un nivel razonablemente bajo para que la viscosidad sea manejable.<sup>1</sup>

La formación de películas a partir sistemas coloidales es una de las propiedades que más interés ha recibido por muchos años y es ampliamente utilizada en el estudio de pinturas, recubrimientos, barnices y adhesivos. El proceso de formación de películas a partir de los polímeros en emulsión es un paso clave para obtener recubrimientos de alto desempeño. Este proceso comprende diferentes pasos que se describen a continuación (figura 2.4).



**Fig. 2.4** Representación esquemática del proceso de formación de película a partir de una dispersión de partículas poliméricas.<sup>26</sup>

Luego de la aplicación de la dispersión sobre el sustrato comienza la evaporación del solvente, en este caso agua, a una velocidad constante [la misma velocidad de evaporación del agua pura]. El sustrato puede sufrir enfriamiento debido a que el



calor latente necesario para la evaporación del agua lo toma del sistema. El contenido de sólidos alcanza del 60 al 75 %, las partículas comienzan a empacarse y la velocidad de evaporación disminuye. Llega un momento en el que las partículas se deforman para formar la estructura de “panal de abeja”, en esta etapa la velocidad de evaporación del agua disminuye aún más debido a que las moléculas de solvente tienen que difundir a través de las partículas de polímero deformadas. Finalmente, las cadenas poliméricas empiezan a interdifundir y las fronteras de las partículas desaparecen, por lo que se obtiene una película uniforme sobre el sustrato.<sup>26</sup>

Para obtener las mejores propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas formadas es necesario que las dispersiones sean altamente monodispersas, de no serlas el empaquetamiento de las partículas no se realiza de manera adecuada y es más probable que se generen defectos en el recubrimiento que provoquen una pérdida acelerada de las propiedades de protección.<sup>26</sup>

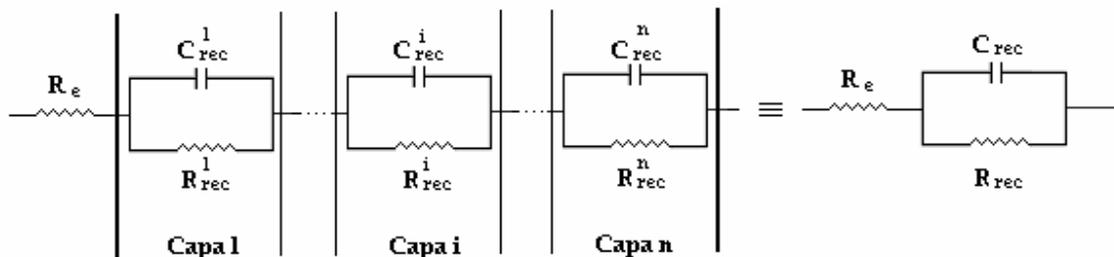
### **2.2.1.5 Evaluación de recubrimientos orgánicos**

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) ha sido usada por varios autores para la determinación del contenido de agua en recubrimientos orgánicos. La razón de tal interés está en el hecho de que la capacitancia del recubrimiento es sensible a la penetración del agua. Esta dependencia puede ser descrita por el modelo simple de un dieléctrico, con una capacitancia  $C$  que es directamente proporcional a la constante dieléctrica relativa del recubrimiento y al área  $A$  del capacitor, (en este caso el área superficial del recubrimiento) e inversamente proporcional al espesor del recubrimiento  $d$ :<sup>28</sup>

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_o A}{d} \quad (10)$$

La constante  $\epsilon_0$  representa la constante dieléctrica del espacio libre ( $8.854 \times 10^{-14}$  F  $\text{cm}^{-1}$ ). Dado que la constante dieléctrica de los polímeros está entre 3-8, y para el agua es de 78.3 a 25°C, entonces la absorción del agua conduciría a un aumento en la constante dieléctrica de la película que se reflejaría en valores mayores de capacitancia.

El comportamiento eléctrico de un recubrimiento puede ser descrito por una serie de circuitos de resistencia- capacitancia. Si se considera que el recubrimiento es homogéneo y que sus parámetros eléctricos son constantes en todo el recubrimiento, el circuito degenera en un circuito simple de una resistencia  $R_{rec}$  y una capacitancia  $C_{rec}$  en paralelo entre ellos y en serie con la resistencia del electrolito  $R_e$  como se muestra en la figura 2.5.



**Fig. 2.5** Circuito equivalente para un recubrimiento intacto.<sup>28</sup>

La impedancia  $Z$ , expresada en ohm, es entonces dada por:

$$Z = R_e + \frac{R_{rec}}{1 + j\omega C_{rec} R_{rec}} = R_e + \frac{R_{rec}(1 - j\omega C_{rec} R_{rec})}{1 + (\omega\tau_{rec})^2} \quad (11)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular definida como  $\omega = 2\pi f$ , en la cual  $f$  es la frecuencia y el término  $\tau_{rec} = C_{rec} R_{rec}$  representa la constante de tiempo de la película.

Dado que la impedancia está dada por un número complejo de la forma  $Z' + jZ''$ , entonces las dos componentes están dadas por:



$$Z' = R_e + \frac{R_{rec}}{1 + (\omega\tau_{rec})^2} \quad (12)$$

$$Z'' = \frac{-\omega C_{rec} (R_{rec})^2}{1 + (\omega\tau_{rec})^2} \quad (13)$$

A altas frecuencias.  $(\omega\tau_{rec})^2 \gg 1$ , la parte imaginaria de la impedancia llega a ser:

$$Z'' \approx -\frac{1}{\omega C_{rec}} \quad (14)$$

Para un recubrimiento orgánico protector y una razonable conductividad de la solución,  $R_{rec} \gg R_e$ , la región de altas frecuencias de los espectros experimentales es puramente capacitiva, con un ángulo de fase de  $\sim 90^\circ$  y  $|Z''| \gg |Z'|$ .<sup>28</sup>

### 2.2.2 INHIBIDORES

Un inhibidor de la corrosión es un aditivo químico que al ser agregado a un medio obstaculiza el proceso de corrosión. Hay numerosos sistemas para los cuales el uso de inhibidores es la solución más económica al control de la corrosión.<sup>29</sup>

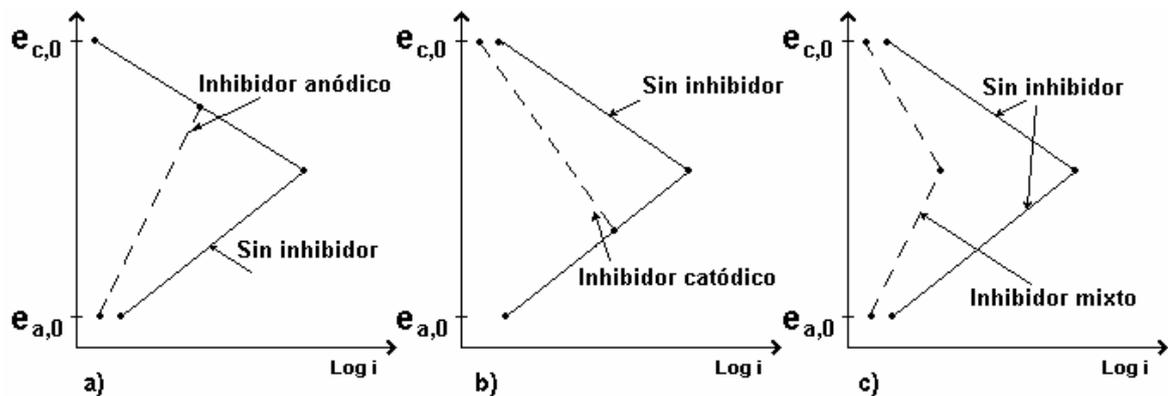
Existe un número amplio de sustancias capaces de actuar como inhibidores y diversas maneras de clasificarlos. Tres de las clasificaciones más utilizadas se presentan en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Diferentes clasificaciones de los inhibidores de corrosión.<sup>29,30</sup>

Por el proceso parcial que interfieren	Por el mecanismo de acción	Por su composición química
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inh. anódicos</li> <li>- Inh. catódicos</li> <li>- Inh. mixtos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inh. pasivadores</li> <li>- Inh. de adsorción en medios ácidos</li> <li>- Inh. formadores de película</li> <li>- Inh. neutralizadores</li> <li>- Inh. secuestradores</li> <li>- Inh. misceláneos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inh. orgánicos</li> <li>- Inh. inorgánicos</li> </ul>

### 2.2.2.1 Inhibidores que interfieren el proceso parcial

Estos inhibidores disminuyen la velocidad de corrosión mediante el retraso de los procesos anódicos y/o de los procesos catódicos. Un inhibidor anódico aumenta la polarización anódica y por lo tanto mueve el potencial de corrosión en la dirección positiva, mientras que un inhibidor catódico, de manera correspondiente, desplaza el potencial de corrosión en la dirección negativa. Con los llamados inhibidores mixtos el cambio del potencial es pequeño y su dirección es determinada por el tamaño relativo de los efectos catódico y anódico<sup>29-31</sup>. La acción de los tres tipos de inhibidores se muestra en la figura 2.6.



**Fig. 2.6** Acción de los inhibidores de corrosión. a) Inhibidores anódicos, b) Inhibidores catódicos, c) Inhibidores mixtos.<sup>31</sup>

#### 2.2.2.1.1 Inhibidores anódicos

Estos inhibidores por regla general son aniones que emigran a las superficies anódicas y, en el caso más favorable las pasivan con ayuda del oxígeno disuelto. Dentro de esta clasificación se encuentra el fosfato disódico, silicato de sodio, nitrito de sodio, cromato de sodio, cromato de potasio, benzoato de sodio, entre otros. Estos inhibidores se utilizan en una concentración de  $1 \text{ g l}^{-1}$ , aunque el



benzoato de sodio requiere una concentración mayor, de 10-15 g l<sup>-1</sup> para tener un buen desempeño.<sup>29-31</sup>

### **2.2.2.1.2 Inhibidores catódicos**

Los inhibidores catódicos son cationes que emigran hacia zonas catódicas donde precipitan químicamente o electroquímicamente bloqueando o aislando esas superficies, (como los carbonatos de calcio o los dióxidos de zinc y magnesio). Algunos compuestos impiden la recombinación de hidrógeno atómico a molecular, como ejemplo se tienen los cationes As<sup>3+</sup> y Sb<sup>3+</sup> utilizados en baños de decapado. Otros captan el oxígeno preciso para el proceso catódico en soluciones neutras o alcalinas como la hidrazina o el sulfito de sodio.<sup>29-31</sup>

### **2.2.2.1.3 Inhibidores mixtos**

También llamados inhibidores de doble acción o inhibidores de adsorción. La mayoría de ellos contienen nitrógeno (como los nitritos orgánicos y aminas), azufre (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> o en anillos aromáticos), ó ambos (como las tiocarbamidas). Se adsorben en toda la superficie del metal y actúan retardando los procesos anódicos y catódicos.<sup>29-31</sup>

### **2.2.2.2 Inhibidores con diferente mecanismo de acción**

Esta clasificación comprende a los que actúan formando barreras entre el metal y la solución agresiva como los pasivadores, los inhibidores de adsorción en medio ácido y los catódicos formadores de películas., y los que actúan sobre el medio e indirectamente sobre la interfase metal-solución como los neutralizadores, secuestradores y los misceláneos que presentan características de ambos.<sup>29-31</sup>



#### **2.2.2.2.1 Inhibidores pasivadores**

Estos inhibidores tienen la capacidad de depositarse y/o inducir la formación de óxidos en la superficie metálica e interferir con la reacción de corrosión. Se utilizan en electrolitos neutros y retardan preferencialmente la reacción anódica. Como ejemplos se tienen los aniones oxidantes como cromatos, nitritos y nitratos que son capaces de pasivar el acero por sí solos, y los fosfatos y molibdatos que requieren la presencia de oxígeno para conseguirlo.<sup>29-31</sup>

#### **2.2.2.2.2 Inhibidores de adsorción**

Este tipo de inhibidores forman un enlace con la superficie metálica por medio de adsorción electrostática [ácido bencensulfónico, moléculas de ácido benzoico y sus derivados, o compuestos orgánicos como amonio, sulfonio, oxonio y fosfonio], adsorción física o quimisorción [aminas o átomos de N, S, O, Cl], o bien por adsorción a través de orbitales pi [alcoholes y compuestos alifáticos como etileno, acetileno, benceno]. En la práctica más de una de estas formas de adsorción pueden ser exhibidas por un inhibidor orgánico, sin embargo se puede distinguir su tipo en base a una forma predominante de enlace metal-inhibidor.<sup>29-31</sup>

#### **2.2.2.2.3 Inhibidores catódicos formadores de películas**

Presentan una acción inhibitoria en los sitios catódicos de una superficie metálica y su aplicación es característica de medios neutros. Las sales de zinc y el carbonato de calcio son ejemplos de este tipo de inhibidores.<sup>29-31</sup>

#### **2.2.2.2.4 Inhibidores neutralizadores**

Este tipo de inhibidores reduce la concentración de iones hidrógeno en el medio.



Son principalmente utilizados en campos petroleros y en la industria de procesos. Algunos ejemplos son: amoníaco, morfolina, ciclohexilamina, poliaminas, alquilaminas, aminas grasas, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, etc.<sup>29-31</sup>

#### **2.2.2.2.5 Inhibidores secuestradores**

Son sustancias que reaccionan con compuestos corrosivos presentes en pequeñas cantidades. Este tipo de inhibidores deben ser hechos a la medida del proceso de corrosión particular. Existen secuestradores de oxígeno como el sulfito de sodio, ampliamente utilizado en calderas y plantas atómicas. También se utiliza el dióxido de azufre, hidrosulfito de sodio, tiosulfato de sodio, hidrazina, entre otros. Las aminas, óxido de etileno, dioxano y el metilbutanol se utilizan como secuestradores de ácido clorhídrico. Compuestos como la hidroquinona son efectivos en el bloqueo de radicales libres de peróxido.<sup>29-31</sup>

#### **2.2.2.2.6 Inhibidores misceláneos**

Son sustancias capaces de inhibir la corrosión y que también tienen otros beneficios. Como ejemplo se tienen los biocidas tales como compuestos cuaternarios de amonio que pueden controlar la corrosión y la incrustación que resulta del excesivo crecimiento biológico. Los fosfonatos, gluconatos y ácidos poliacrílicos previenen el crecimiento de depósitos en superficies de transferencia de calor. Agentes quelantes como el EDTA se utilizan también para prevenir la formación de depósitos.<sup>29-31</sup>

#### **2.2.2.3 Requisitos para la utilización de inhibidores**

Se recurre al uso de inhibidores sólo cuando resultan rentables, cuando no existe



incompatibilidad con otras sustancias presentes, que su eficacia para combatir el ataque debido al oxígeno disuelto en las soluciones acuosas sea buena<sup>30</sup>, pero sobre todo, cuando se está seguro de que su utilización no resulta perjudicial al ser humano y al medio ambiente.

Uno de los requisitos de los inhibidores es que contengan grupos funcionales fuertemente polares para asegurar su adsorción sobre las superficies a proteger, esto les confiere un cierto grado de actividad superficial, pudiendo comportarse, con frecuencia, como jabones o detergentes.<sup>30,32</sup>

Finalmente, para determinar si una sustancia realmente funciona como inhibidor es recomendable determinar las condiciones de su efectividad<sup>32</sup>. La eficiencia del inhibidor se calcula por medio de la ecuación 15:

$$Eficiencia = \frac{V_{corr}(blanco) - V_{corr}(inhibido)}{V_{corr}(blanco)} \times 100 \quad (15)$$

donde  $V_{corr}(blanco)$  y  $V_{corr}(inhibido)$  es la velocidad de corrosión obtenida en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente.

Un inhibidor es considerado efectivo cuando al ser utilizado en bajas concentraciones [en partes por millón] reduce la velocidad de corrosión.<sup>32</sup>

### 2.2.3 AGENTES EMULSIFICANTES O TENSOACTIVOS

Los agentes emulsificantes o tensoactivos son moléculas complejas 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.<sup>26</sup> Existen tres tipos de emulsificantes: aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Los emulsificantes aniónicos son comúnmente usados en polimerizaciones en



emulsión, éstos incluyen jabones de ácidos grasos, sales de sodio, de ácidos sulfónicos y carboxílicos de cadenas largas. Estas moléculas son capaces de soportar carga negativa en la región polar.

Los emulsificantes catiónicos son mucho menos usados que los aniónicos debido a que son más caros, tienen una ineficiente acción emulsificante y afectan la descomposición del iniciador en una polimerización. Estos surfactantes tienen carga positiva en la zona polar.

Los *emulsificantes no iónicos* son ésteres o éteres y algunas veces son usados conjuntamente con los aniónicos, para controlar el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partículas debido a que no tienen carga. Los no iónicos se usan rara vez solos, ya que su eficiencia en la producción de emulsiones estables es menor que la de los aniónicos. Los aniónicos son generalmente usados a nivel de 0.2-3 % en peso basados en la cantidad de agua; los no iónicos son usados de 2-10 % en peso.<sup>26</sup>

### **2.2.3.1 Concentración micelar crítica**

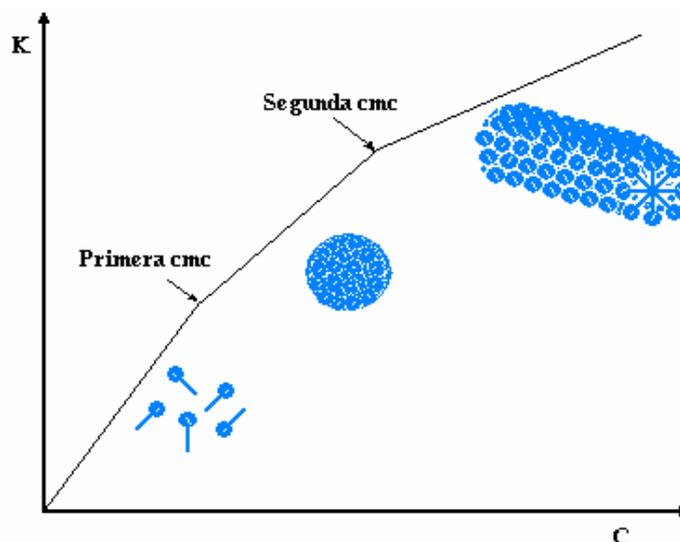
La concentración micelar crítica (*cmc*) es un intervalo de concentración estrecho donde la o las propiedades de una solución de tensoactivo muestran un cambio abrupto debido a la formación cooperativa de micelas en el seno de la solución.<sup>27</sup> Por debajo de esta concentración las moléculas de tensoactivo están libres o migran a las superficies y, por arriba de la *cmc*, parte de las moléculas continúan estando libres y el resto forma agregados micelares.

#### **2.2.3.1.1 Determinación de la CMC**

Se utilizan técnicas sensibles a la variación de propiedades fisicoquímicas de una solución de tensoactivo en función de la concentración<sup>33</sup> como la densimetría,

viscosimetría, presión de vapor, velocidad de ultrasonido, resonancia magnética nuclear, espectroscopía de fluorescencia y conductimetría, esta última es la que se describirá a continuación.

Las mediciones de conductividad han sido ampliamente usadas para la determinación de *cmc* de surfactantes iónicos. Es posible usar esta técnica para tensoactivos iónicos ya que a bajas concentraciones los surfactantes tienen comportamiento de un electrolito, es decir, al aumentar la concentración la conductividad aumenta de manera lineal. Sin embargo, al formarse las micelas los iones pierden movilidad y por consiguiente la conductividad no sigue aumentando a la misma razón, este cambio de velocidad se representa por un cambio de pendiente al graficar la conductividad de una solución en función de la concentración de tensoactivo<sup>33</sup> como se muestra en la figura 2.7.



**Fig. 2.7** Determinación de la primera y segunda *cmc* por conductimetría. En esta figura se muestra la transición esfera-cilindro que ocurre de 2 a 3 veces la primera *cmc*.<sup>33</sup>

Para determinar la *cmc* se sigue el criterio de Williams que dice que la *cmc* es la concentración de surfactante a la cual la concentración de micelas se haría cero si



la concentración de micelas continuara cambiando de la misma manera en que lo hace a concentraciones ligeramente mayores. Por medio de este criterio la *cmc* se encontraría en la intersección de dos líneas rectas correspondientes a la zona de tensoactivo libre y a la zona de micelas. La precisión del método depende de la cantidad de puntos que se tomen antes y después de la *cmc* en el ajuste lineal, así como con el ancho de la región de transición, el cual a su vez depende de la propiedad fisicoquímica que se esté midiendo y al balance entre la parte hidrofóbica e hidrofílica de la molécula.<sup>33</sup>

*CAPÍTULO* 3

***MATERIALES Y MÉTODOS***



### 3.1 EL INHIBIDOR DE CORROSIÓN

En este trabajo se utilizó un fosfato de polioxietilen-octadecenil ester cuyo nombre comercial es Rhodafac PA-32<sup>®</sup>, sintetizado por los laboratorios de Rhodia, Inc. para corroborar las supuestas propiedades anticorrosivas de éste surfactante.

Las principales características reportadas por el fabricante son su biodegradabilidad y nula toxicidad. Algunas propiedades físicas y químicas, reportadas en la hoja técnica del inhibidor, se presentan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Datos técnicos del inhibidor de corrosión comercial utilizado.

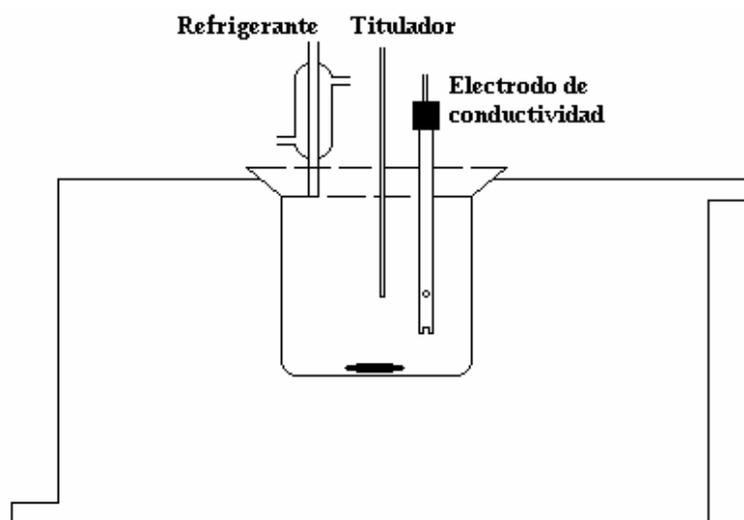
<b>Rhodafac PA-32<sup>®</sup></b>	
<b>Nombre químico</b>	Fosfato de polioxietilen-octadecenil éster
<b>Composición</b>	Fosfato de polietilenglicol monooleico de éster > 89% Éster de polietilenglicol monooleico < 8% Ácido fosfórico < 1% Agua < 2%
<b>Propiedades físicas y químicas</b>	Líquido viscoso amarillo opaco, olor ligero, soluble en agua pH: <1.5 [a 10 % peso] densidad: 1.03 a 1.04 g/ml a 25 °C Presión de vapor: < 0.1 mmHg a 25°C

#### 3.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN

##### 3.1.1.1 *Concentración micelar crítica*

La concentración micelar crítica [CMC] se determinó por medio de *conductimetría* utilizando un electrodo de conductividad marca Hamilton con una constante de celda de 1.03 conectado a un equipo Anton Paar EKA. La celda de vidrio donde se llevaron a cabo las mediciones se mantuvo a una temperatura constante de 25°C

por medio de un baño térmico Hakke B. Se utilizó una parrilla Cole Parmer de agitación magnética y para variar la concentración una bureta digital Brand.



**Fig. 3.1** Dispositivo experimental usado en la técnica de conductimetría.

Se prepararon 500 ml de una solución de NaCl 3% peso con una concentración de  $0.2066 \text{ mg ml}^{-1}$  de inhibidor. Una vez montado el dispositivo experimental mostrado en el esquema de la figura 3.1, se agregaron 75 ml de solución de NaCl 3% peso sin inhibidor en la celda de vidrio. La disolución del inhibidor se agregó a la celda en aforos de 0.5 ml bajo agitación continua y registrando la conductividad en Siemens. Este paso se repitió hasta detectar un cambio brusco en la conductividad.

### 3.2 LA RESINA ACRÍLICA

Se utilizó una emulsión acrílica comercial sintetizada por la compañía National Starch para estudiar las propiedades protectoras del recubrimiento. El fabricante no proporcionó información adicional de la emulsión.



### 3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA RESINA ACRÍLICA

#### 3.2.1.1 *Cantidad de sólidos*

Se utilizó la técnica de *gravimetría* para determinar la tasa de sólidos de la resina acrílica. Se utilizaron charolas de aluminio, previamente pesadas en una balanza analítica, para depositar una muestra de 1 g de resina acrílica. Se indujo la evaporación del solvente con la ayuda de una parrilla Cole Parmer a una temperatura de 120°C durante 10 minutos. La muestra se enfrió a condiciones ambientales y se determinó el peso de la charola con la resina seca. Se utilizó la siguiente ecuación para determinar el porcentaje de sólidos real, % SR:

$$\%SR = \frac{Ph}{Ps} \times 100 \quad (1)$$

donde  $Ph$  es el peso húmedo de la muestra, y  $Ps$  es el peso de la muestra seca. El ensayo se hizo por triplicado.

#### 3.2.1.2 *Tamaño de partículas y polidispersidad*

Se aplicó la técnica de *Dispersión cuasielástica de luz* (DCEL) con un dispersor de luz Coulter 230 con el paquete LS32 versión 3.01. En la celda del equipo se colocó una gota de la emulsión polimérica para que el equipo la diluyera automáticamente antes de ser aplicado un haz de luz monocromática [laser]. Los resultados se reportan como número de partículas en función de su tamaño. El cálculo de los diferentes momentos de la distribución de tamaños y el índice de polidispersidad se realizan con las ecuaciones 6 a 9 del capítulo 2.

### 3.3 EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR

La evaluación del Rhodafac como inhibidor de corrosión se llevó a cabo en dos condiciones diferentes: el inhibidor en solución con el electrolito agresivo, y como



aditivo en una resina acrílica base agua.

### 3.3.1 EL INHIBIDOR EN SOLUCIÓN

#### 3.3.1.1 *Especímenes de trabajo*

Se utilizaron paneles de acero al carbono comercial AISI 1018 de 1/16 plg. de espesor para obtener los especímenes de trabajo de dimensiones de 20 x 20 mm. La preparación superficial se realizó según las recomendaciones de las normas de cada técnica a aplicar, esto es,

##### 1. Preparación superficial por *decapado químico*

Se utiliza una solución de ácido inhibido [cuya composición se indica en la tabla 3.2] para sumergir los cupones metálicos a temperatura ambiente durante 10 minutos<sup>34</sup>, o bien

##### 2. Preparación superficial con papel abrasivo

Se pule la superficie con papel de carburo de silicio de finuras 200, 400 y 600 hasta retirar completamente restos de óxido rojo y negro.

**Tabla 3.2** Componentes de la solución decapante recomendada para hierro y acero<sup>34</sup>.

Solución decapante para Fe y acero	
<b>Componentes</b>	HCl (37.4% pureza, $\rho = 1.1890$ 60°/60° F), 500 ml Hexametilén tetramina 3.5 g Agua destilada, necesaria para aforar a 1 l

#### 3.3.1.2 *Electrolitos de trabajo*

Se utilizó cloruro de sodio al 3 % peso con una concentración de 1 g l<sup>-1</sup> de inhibidor



[concentración sugerida por el fabricante del inhibidor] como electrolito de trabajo. Para averiguar el pH donde se obtiene un óptimo desempeño del inhibidor la solución se ajustó a 4 pHs diferentes, 7, 9, 11 y 13, con hidróxido de sodio [solución 1N para ajustar los pHs 7 y 9 y escamas para alcanzar los pHs 11 y 13].

Se utilizaron soluciones de NaCl al 3% peso ajustadas a los pHs 7, 9 11 y 13 como soluciones blanco, según se presenta en tabla 3.3. Todas las sustancias utilizadas fueron de grado reactivo sin ninguna preparación previa.

**Tabla 3.3** Electrolitos de trabajo usados en la sección experimental.

Electrolitos de trabajo	Composición	pH
Solución inhibida	NaCl 3% peso + 1 gr l <sup>-1</sup> inhibidor	7
		9
		11
		13
Solución blanco	NaCl 3% peso	7
		9
		11
		13

### 3.3.1.3 Equipo

Para las evaluaciones electroquímicas se utilizó un potenciostato Gill AC de ACM Instruments, una celda para contener el electrolito de trabajo, como se puede ver en la figura 3.2. Se utilizó un sistema de tres electrodos, uno de referencia de calomel saturado, una barra de grafito como electrodo auxiliar y como electrodo de trabajo cada uno de los especímenes. La calibración del equipo se realizó de acuerdo a las normas ASTM G 59<sup>35</sup> y ASTM G-106<sup>36</sup> utilizando una celda Dummy compuesta por una resistencia de 10  $\Omega$  en serie con un circuito conformado por una resistencia de 100  $\Omega$  en paralelo con un capacitor de 100  $\mu$ F.



**Fig. 3.2** Equipo utilizado: a la izquierda se muestra un potenciostato, a la derecha la celda de trabajo con los tres electrodos, de referencia (calomel saturado), de grafito y de trabajo.

### 3.3.1.4 Técnicas de evaluación

#### 3.3.1.4.1 Pérdida de peso

La técnica de pérdida de peso se realizó siguiendo las normas ASTM G 1<sup>34</sup> y ASTM G 31<sup>37</sup>. Los especímenes se decaparon químicamente, se lavaron con agua destilada y desengrasaron con acetona antes de determinar su peso inicial ( $P_0$ ) en una balanza analítica.

En cada electrolito de trabajo se realizó la inmersión simultánea de un grupo de 4 cupones, cada uno manteniendo una relación de volumen-área de 10 ml de electrolito por cada  $\text{cm}^2$  de área expuesta, como se muestra en la figura 3.3.

Al final de la primera semana de inmersión se retiró uno de los cuatro cupones de cada solución de trabajo para realizar la limpieza con solución decapante, agua y acetona y registrar el peso perdido. Este ciclo de limpieza-peso se realizó hasta retirar completamente restos de óxido formado y obtener un peso constante ( $P_f$ ). La velocidad de corrosión se determinó por la cantidad total de masa perdida en el intervalo de tiempo según la norma ASTM G 31<sup>37</sup>.



**Fig. 3.3** Espécimen metálico inmerso en una solución de trabajo.

Los 3 cupones restantes se retiraron al término de 2, 3 y 4 semanas de inmersión realizando el mismo procedimiento de limpieza-pesado y determinación del peso final. Esta técnica se realizó por duplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados.

#### **3.3.1.4.2 Polarización potenciodinámica**

Se tomó como guía las normas ASTM G 3<sup>38</sup> y ASTM G 5<sup>39</sup> para la aplicación de esta técnica. Se utilizaron especímenes desbastados con papel abrasivo, lavados con agua destilada y acetona previamente a la exposición.

Una vez colocado el espécimen en la celda se agregó una solución de trabajo para registrar durante una hora el comportamiento del potencial de corrosión libre ( $E_{corr}$ ) en función del tiempo con un potenciostato Gill AC.

Al término de la medición del  $E_{corr}$  (la estabilización del potencial de corrosión se alcanzó en este intervalo de tiempo) se aplicó una polarización desde  $\Delta E = -500$  mV



a  $\Delta E = +500$  mV, respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Los ensayos se hicieron por triplicado.

#### **3.3.1.4.3 Resistencia a la Polarización**

Con base a las normas ASTM G 59<sup>35</sup> y ASTM G 3<sup>38</sup> se llevaron a cabo las mediciones de resistencia a la polarización potenciodinámicas. Se utilizaron especímenes desbastados con papel abrasivo, lavados con agua destilada y acetona para exponerlos inmediatamente en cada una de las 8 soluciones de trabajo. Con la ayuda de un potencióstato Gill AC y electrodos de calomel saturado y de grafito se midió el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de los especímenes expuestos en cada electrolito de trabajo durante 1 hora y se aplicó una polarización de  $\Delta E = -30$  mV a  $\Delta E = +30$  mV, respecto al  $E_{corr}$ , con una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . La aplicación de la polarización se realizó diariamente durante 15 días.

#### **3.3.1.4.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

Se siguió el procedimiento recomendado por las normas ASTM G 106<sup>36</sup>, y ASTM G 3<sup>38</sup>. Esta técnica se aplicó a cada espécimen expuesto en los electrolitos de trabajo al término de la técnica de resistencia a la polarización permitiendo la estabilización del potencial durante 2 minutos. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se utilizó en un intervalo de frecuencias de  $1 \times 10^4$  a  $1 \times 10^{-1}$  Hz con una amplitud de señal de 10 mV y registrando 10 puntos por década de frecuencia. La técnica de EIE se aplicó diariamente durante 15 días.

#### **3.3.1.5 Nomenclatura**

Los especímenes utilizados en cada una de las técnicas expuestos en electrolitos



de trabajo con inhibidor se identificaron con la nomenclatura: 7-I, 9-I, 11-I y 13-I y para los blancos correspondientes los letreros: 7-B, 9-B, 11-B y 13-B.

### 3.3.2 EL INHIBIDOR EN UNA RESINA ACRÍLICA

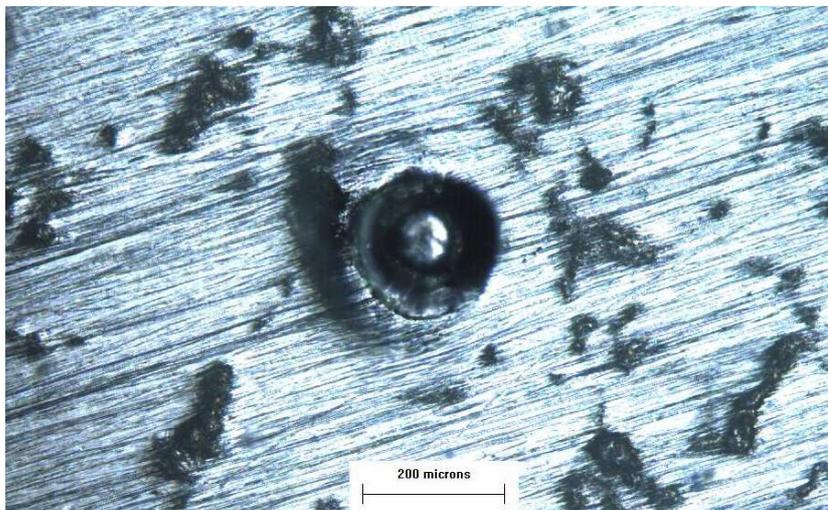
#### 3.3.2.1 *Especímenes de trabajo*

El inhibidor de corrosión se agregó a la emulsión acrílica en concentraciones de 0, 1 y 3 % peso respecto a la materia sólida. Cada mezcla se ajustó a pH 7 (pH donde se obtuvo un buen desempeño del inhibidor) con una solución 0.1 N de NaOH.

Se utilizaron cupones de 75 x 100 mm desbastados a lija 600 hasta retirar completamente óxido rojo y negro de la superficie, lavados con agua corriente y jabón y enjuagados con agua destilada y acetona justo antes del proceso de recubrimiento.

Cada emulsión se aplicó sobre los paneles metálicos utilizando un rasador BYK-Gardner de acero inoxidable fijando un espesor de película húmeda de 200  $\mu\text{m}$ . El secado se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una semana. Se utilizó un medidor digital de espesores de recubrimientos marca Elcometer para determinar el espesor de película seca, se obtuvieron valores promedio de  $85 \pm 5 \mu\text{m}$ .

Con el objeto de analizar el comportamiento del inhibidor ante defectos artificiales, se realizó un defecto circular con un alfiler a paneles recubiertos con resina acrílica con 0, 1 y 3 % de inhibidor. Se utilizó un microscopio metalográfico para comprobar que el poro artificial llegó hasta el sustrato metálico y además para medir el tamaño del defecto realizado, un ejemplo se muestra en la figura 3.4.



**Fig.3.4** Ejemplo de un defecto realizado sobre paneles metálicos recubiertos con resina acrílica e inhibidor.

### **3.3.2.2 Electrolitos de trabajo**

Se utilizó solución de cloruro de sodio al 3 % peso como electrolito de trabajo.

### **3.3.2.3 Equipo**

Se utilizó un potencióstato Gill AC de ACM Instruments, una celda para contener el electrolito, un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar. La calibración del equipo se realizó de acuerdo a las normas ASTM G 59<sup>35</sup>.y ASTM G 106<sup>36</sup>.

### **3.3.2.4 Técnicas de evaluación**

#### **3.3.2.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

Se siguió el procedimiento recomendado por las normas ASTM G 106<sup>36</sup>, y ASTM G



3<sup>38</sup>. Los especímenes recubiertos con acrílico más 0, 1 y 3% peso de inhibidor, con y sin defecto, se colocaron en celdas de trabajo, se agregó el electrolito y se aplicó la técnica de EIE en un intervalo de frecuencias de  $10^4$  a  $10^2$  Hz [6 décadas de frecuencia] con una amplitud de señal de corriente alterna de  $\pm 50$  mV\*, y registrando 10 puntos por década de frecuencia. Las mediciones se hicieron cada hora el primer día de exposición, y posteriormente cada 7 días hasta detectar la falla del recubrimiento.

### **3.3.2.5 Nomenclatura**

La nomenclatura utilizada para nombrar a los especímenes recubiertos con resina acrílica fue: 1P para aquellos recubiertos con resina acrílica más 1% en peso de inhibidor, 3P para los recubiertos con resina acrílica más 3% peso de inhibidor y OP para los especímenes blanco, cupones recubiertos con resina acrílica.

Se utilizó la misma nomenclatura para los especímenes recubiertos con resina acrílica con un defecto artificial en su superficie.

---

\* amplitud seleccionada debido a que el voltaje aplicado lo recibe el recubrimiento principalmente y el voltaje neto aplicado a la doble capa sería menor a 1 mV.<sup>40</sup>

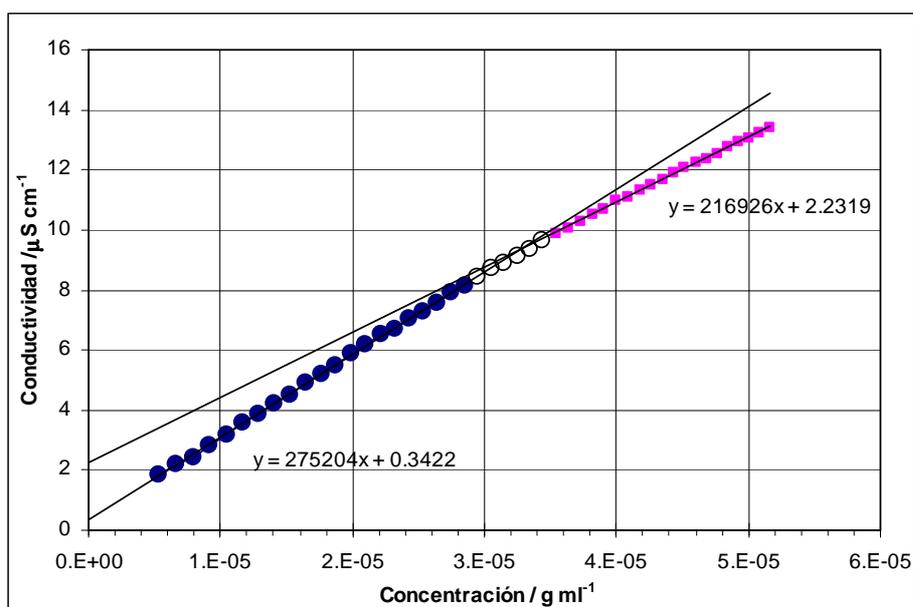
*CAPÍTULO* **4**

***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL INHIBIDOR

### 4.1.1 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

La variación de la conductividad en función de la concentración del inhibidor se muestra en la figura 4.1. Se utilizó el criterio de Williams<sup>33</sup> para determinar la concentración micelar crítica (*cmc*) por la intersección de dos líneas rectas en regiones por arriba [cuadrados] y debajo de la concentración micelar [círculos oscuros]. La región de transición se muestra con círculos vacíos.

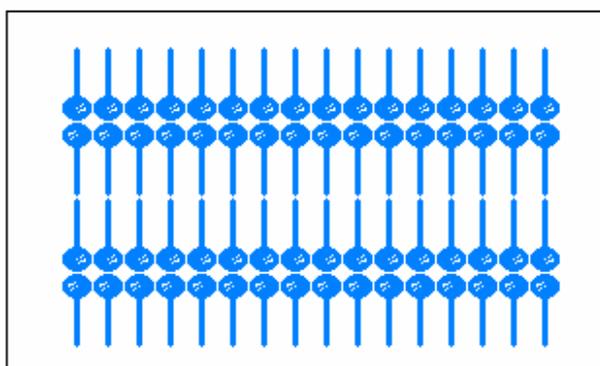


**Fig. 4.1** Gráfico de conductividad en función de la concentración del inhibidor. Se observan tres regiones: los círculos oscuros representan la región previa a la *cmc*, los círculos vacíos indican una zona de transición y los cuadrados muestran la región por arriba de la *cmc*. Se indican las ecuaciones de las rectas de la región 1 y 3.

Con la resolución de las dos ecuaciones simultáneas con dos incógnitas se halló la intersección de las dos rectas para determinar que la concentración micelar crítica

del inhibidor Rhodafac PA32<sup>®</sup> en solución de NaCl 3% peso, a 25°C, es de  $[3.2425 \pm 0.1613] \times 10^{-5} \text{ g ml}^{-1}$  ó  $0.0324 \pm 0.0016 \text{ g l}^{-1}$ .

Por sugerencias del fabricante, en este trabajo se utilizó una concentración del inhibidor de  $1 \text{ g l}^{-1}$ , esto es, una concentración 30 veces mayor a la *cmc*. Esto implica que las moléculas del inhibidor, al estar en exceso se acomodarán en forma de capas planas dobles o bicapas tal como se muestra en la figura 4.2.



**Fig. 4.2** Geometría de las micelas formadas las moléculas del inhibidor cuando excede la *cmc*. Las partes hidrofílicas o "cabezas" e hidrofóbicas o "colas" se acomodan para disminuir el contacto hidrocarbón/agua.<sup>26</sup>

Estas micelas podrán estar la interfase metal-electrolito con la parte hidrofóbica cerca del metal, o bien en la interfase electrolito-aire, con la parte hidrofílica dentro del electrolito y además formando una gran cantidad de micelas esféricas distribuidas en todo el electrolito.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA RESINA ACRÍLICA

### 4.2.1 CANTIDAD DE SÓLIDOS

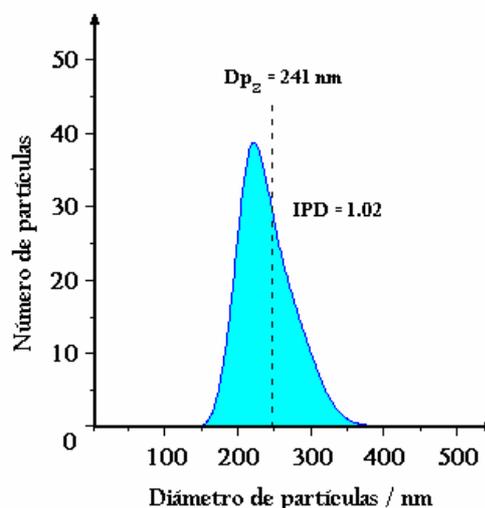
Con la determinación de peso en húmedo y peso en seco de 3 muestras de resina

acrílica se encontró que la emulsión acrílica contiene  $50.31 \pm 0.01\%$  de sólidos, es decir, casi la mitad del peso de la resina está conformado por agua, el disolvente de la emulsión.

#### 4.2.2 TAMAÑO DE PARTÍCULAS Y POLIDISPERSIDAD

La técnica de dispersión cuasielástica de luz (DCEL) reportó los resultados mostrados en la figura 4.3.

Número de partículas		Diámetro / nm
Ni	Ni'	Di
11.2	0.112	188.9
48.1	0.481	217.3
25.9	0.259	249.9
13.9	0.139	287.5
0.9	0.009	330.7



**Fig. 4.3** Resultados de la técnica de Dispersión cuasielástica de luz. A la izquierda se presentan los datos arrojados por la técnica, a la derecha la gráfica de la distribución de tamaños de partículas en función del número.

Con los datos mostrados en figura 4.3 se realizaron los cálculos mediante las ecuaciones 6, 7, 8 y 9 del capítulo de soporte teórico para determinar los diferentes momentos de la distribución: diámetro promedio en número,  $Dp_n = 233$  nm, diámetro promedio en peso,  $Dp_w = 237$  nm, diámetro promedio en z,  $Dp_z = 241$  nm, y el índice de polidispersidad,  $IPD = 1.02$ .



El valor del índice de polidispersidad inferior a 1.10 indica que la población de partículas es *monodispersa* y que la función de distribución puede ser ajustada a una función de Poisson. La alta monodispersidad mostrada por la emulsión acrílica anticipa que las partículas cumplen con una de las principales condiciones para formar películas homogéneas a alta velocidad de secado. Este tipo de películas, al formarse, presentan excelentes propiedades mecánicas y resistencia a esfuerzos cíclicos [stress cracking].

El valor promedio del diámetro de partícula  $Dp_z$  es empleado para caracterizar la dispersión polimérica debido a que corresponde a los diámetros observados por técnicas como la microscopía electrónica de barrido.

### 4.3 EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR

#### 4.3.1 EL INHIBIDOR EN SOLUCIÓN

La nomenclatura utilizada para especímenes de acero al carbono expuestos en solución de NaCl 3% peso inhibida con 1 g l<sup>-1</sup> de Rhodafac PA-32<sup>®</sup> es: 7-I, 9-I, 11-I y 13-I y para los especímenes expuestos en soluciones blanco de NaCl 3% peso: 7-B, 9-B, 11-B y 13-B, como se indica en la tabla 4.1. Con el número se indica el pH y con las letras “I” y “B” que la solución es inhibida y blanco, respectivamente.

**Tabla 4.1** Nomenclatura utilizada para designar a los especímenes de trabajo.

Electrolitos de trabajo	Composición	pH	Nomenclatura
Solución inhibida	NaCl 3% peso + 1g l <sup>-1</sup> de inhibidor	7	7-I
		9	9-I
		11	11-I
		13	13-I
Solución blanco	NaCl 3% peso	7	7-B
		9	9-B
		11	11-B
		13	13-B



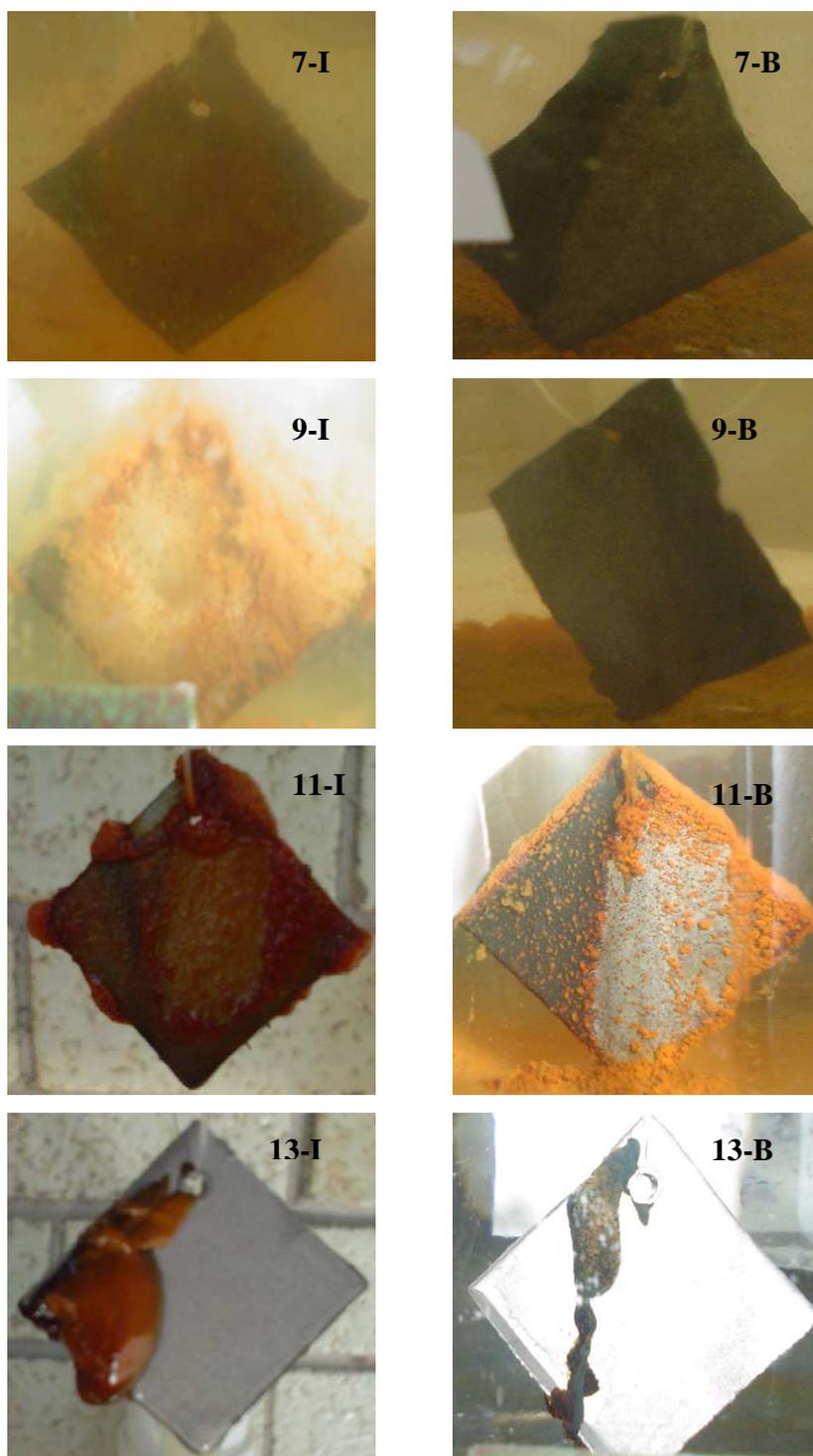
### 4.3.1.1 Pérdida de peso

#### 4.3.1.1.1 Observaciones realizadas

Las principales observaciones registradas durante el periodo de exposición de especímenes en las soluciones de trabajo se concentran en la tabla 4.2, las fotografías de los especímenes al final de 4 semanas de exposición se muestran en la figura 4.4.

**Tabla 4.2** Observaciones generales de especímenes en cada una de las soluciones de trabajo durante cuatro semanas de exposición.

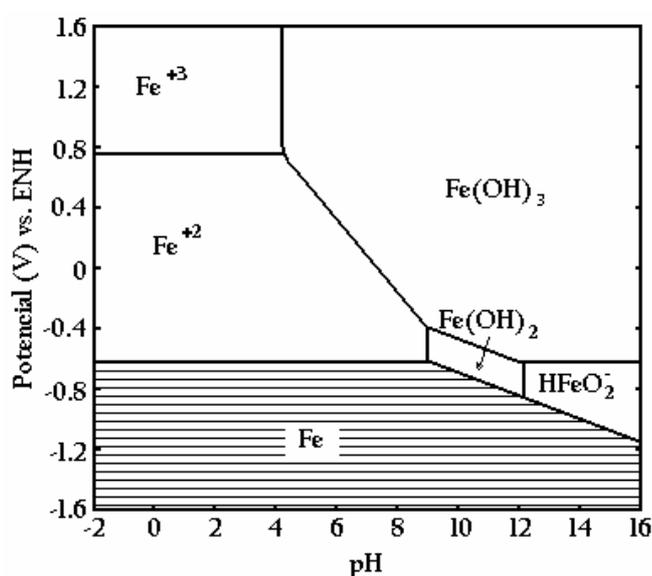
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
<b>7-I</b>	Óxido naranja	Óxido naranja	Zonas limpias con "nube" superficial blanca, zonas de óxido negro	Zonas limpias con "nube" superficial blanca, zonas más grandes de óxido negro
<b>7-B</b>	Óxido naranja	Óxido negro generalizado	Óxido negro, óxido naranja precipitado en el fondo del recipiente.	Zonas limpias-zonas de óxido negro. Óxido negro superficial. Óxidos negro y naranja precipitados
<b>9-I</b>	Óxido naranja	Óxido naranja, algunos gránulos color naranja	Zonas limpias con "nube" superficial blanca, pequeñas zonas de óxido negro	Zonas limpias con "nube" superficial blanca, zonas más grandes de óxido negro
<b>9-B</b>	Óxido naranja	Óxido negro generalizado, óxido naranja depositado	Óxido negro, óxido naranja superficial	Zonas limpias-zonas de óxido negro. Óxido negro superficial. Óxidos negro y naranja precipitados
<b>11-I</b>	Óxido naranja	Óxido naranja, pequeños gránulos color naranja	Óxido naranja, pequeños gránulos color naranja, "nube" blanca suspendida	Óxido naranja oscuro "escurrido", persisten protuberancias
<b>11-B</b>	Óxido naranja	Zonas limpias con poco óxido naranja superficial, zonas de óxido negro	Zonas limpias con poco óxido naranja superficial. Zonas de óxido negro	Zonas limpias-zonas de óxido negro. Óxido naranja superficial
<b>13-I</b>	Probeta limpia	Probeta limpia, dos gránulos color naranja	Probeta limpia, con realces naranja oscuro	Probeta limpia, con realces naranja oscuro, laterales negros
<b>13-B</b>	Probeta limpia	Probeta limpia, con gránulos negros	Probeta limpia, con manchas alargadas negras	Probeta limpia, con manchas alargadas negras



**Fig. 4.4** Apariencia de especímenes al final de 4 semanas de exposición en soluciones de trabajo. En cada fotografía se indica con número el pH de la solución de NaCl 3% peso y con una I o una B si la solución es inhibida o blanco, respectivamente.

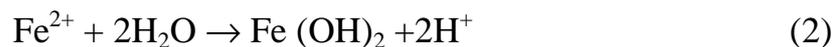
Como puede verse, estas probetas presentaron zonas de corrosión y zonas sin daño aparente, esto es, corrosión heterogénea. Estas diferencias evidencian la formación de diferentes productos de corrosión en función del pH de la solución.

En base a los diagramas de Pourbaix para el hierro (figura 4.5) presentados en la literatura especializada<sup>23,24,31,41-43</sup> y de acuerdo a las observaciones realizadas, se plantea en seguida los probables productos de corrosión formados:



**Fig. 4.5** Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O.<sup>24, 42</sup>

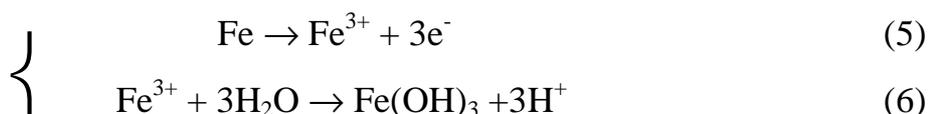
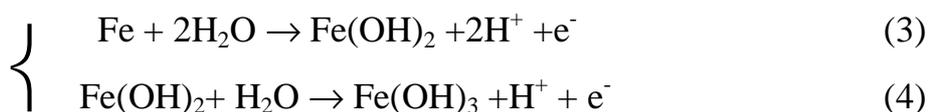
Los especímenes expuestos en las soluciones inhibidas a los pHs 7 y 9 [7-I y 9-I] presentaron zonas limpias con “nubes” blanquecinas suspendidas típicas de los hidróxidos ferrosos. El mecanismo de reacción sugerido es el siguiente:



En cambio, en las soluciones inhibidas a los pHs 11 y 13 [11-I y 13-I] debido al alto contenido de NaOH se observan zonas completamente limpias que podría indicar la



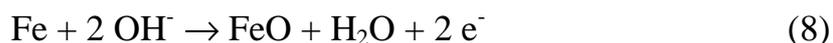
presencia de una capa pasiva invisible de hidróxido férrico,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , y zonas de productos de corrosión voluminosos de color anaranjado oscuro típicas de los hidróxidos férricos envejecidos<sup>43</sup> [óxidos hidratados altamente voluminosos]. El mecanismo de formación podría llevarse a cabo de dos maneras:<sup>24,29</sup>



Los especímenes expuestos en las soluciones blanco a los pHs 7, 9 y 11 (7-B, 9-B y 11-B) al principio de la inmersión presentaron productos de corrosión anaranjados,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , [formados bajo las ecuaciones 1 y 2] para posteriormente mostrar en algunas zonas productos de corrosión negros, típicos de la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , [compuesta por  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ]. El óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es el equivalente al hidróxido férrico deshidratado<sup>43</sup> posiblemente se formó bajo las reacciones 4 ó 6 para posteriormente deshidratarse bajo la reacción:



Mientras que para la formación del  $\text{FeO}$  se propone la reacción:



La magnetita también se presentó en los especímenes 13-B en menor proporción.

La reacción de reducción predominante en las soluciones, con y sin inhibidor es probablemente la de reducción de oxígeno en condiciones neutras y alcalinas:



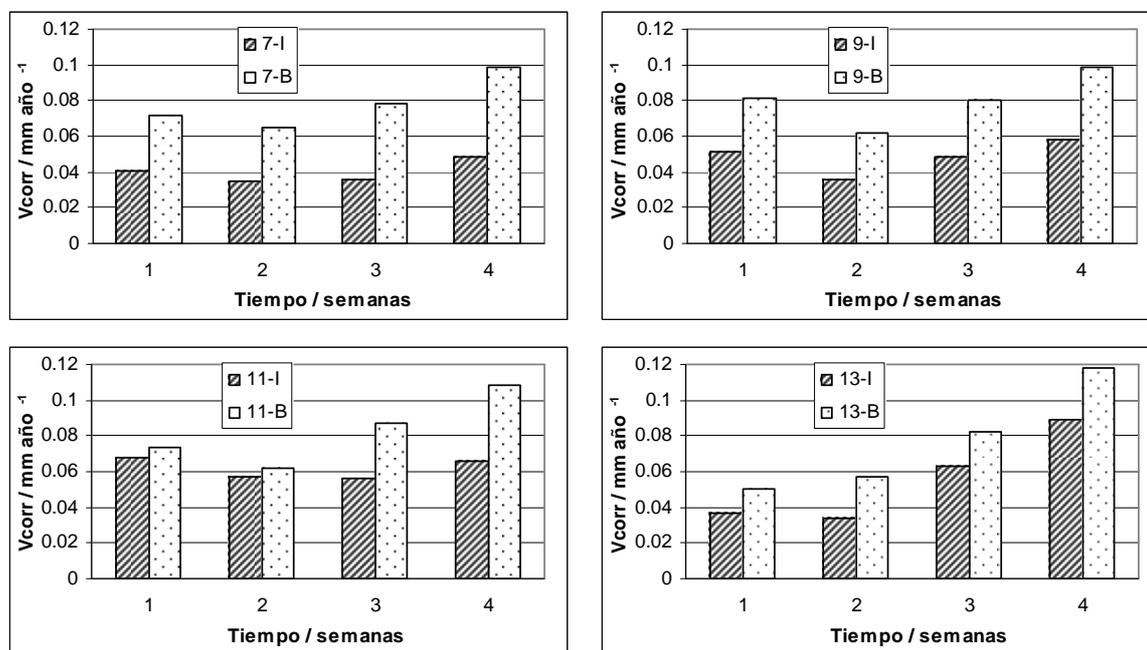
Con todo esto puede decirse que los especímenes expuestos en soluciones inhibidas presentan hidróxidos ferroso y/o férrico [óxidos hidratados], de acuerdo con lo reportado por Hirayama<sup>40</sup>, Nigam<sup>44</sup>, Thomas<sup>45</sup>, Ocón<sup>46</sup> y Aramaki<sup>47</sup>, o bien complejos de hierro debido a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica

como lo mencionan Zor<sup>48</sup> y Ashassi-Sorkhabi<sup>49</sup> en sus trabajos.

En las soluciones blanco los productos de corrosión parecen ser óxidos deshidratados (óxido férrico y óxido ferroso) en concordancia con Thomas<sup>45</sup>, Ocón<sup>46</sup> y Sathiyarayanan<sup>14,50</sup>.

#### 4.3.1.1.2 Parámetros medidos

Los cupones de trabajo se sometieron a ciclos de limpieza bajo el procedimiento señalado por la técnica de pérdida de peso incluido en el apéndice A. La velocidad de corrosión,  $V_{corr}$ , se determinó de acuerdo al peso perdido por unidad de área por unidad de tiempo de exposición de cada cupón, asumiendo corrosión uniforme y un comportamiento lineal de la velocidad de corrosión<sup>24,51</sup>. En la figura 4.6 aparecen las gráficas de la  $V_{corr}$  promedio (el ensayo se hizo por duplicado), en  $\text{mm año}^{-1}$ .



**Fig. 4.6** Velocidad de corrosión promedio obtenida por pérdida de peso para especímenes 7-I, 9-I, 11-I y 13-I (y una réplica) y blancos correspondientes. El número indica el pH de la solución y las letras I y B indican solución inhibida y blanco, respectivamente.



El primer efecto notorio en la gráfica 4.6 es que la velocidad de corrosión de los especímenes metálicos es menor cuando el inhibidor está presente en la solución salina, siendo los pHs 7 y 9 los que presentan una marcada diferencia con respecto a sus propios blancos. El comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo es semejante, se observa que en la segunda semana de exposición la  $V_{corr}$  presenta un mínimo debido a la formación de productos de corrosión. Estos productos de corrosión se desprenden de la superficie y precipitan debido a la presencia de iones agresivos en la solución<sup>41</sup> ( $Cl^-$ ), provocando que la velocidad de corrosión aumente para las semanas 3 y 4.

La excepción la presentan los especímenes 13-I y los 13-B, pues en las primeras dos semanas de inmersión muestran las menores velocidades de corrosión. Esto puede atribuirse al alto contenido de NaOH, que además de aumentar el pH también funciona como un inhibidor de corrosión<sup>29</sup> al promover la formación de capas pasivas de hidróxido férrico,  $Fe(OH)_3$ ,<sup>41</sup> aunque éstas resultan protectoras sólo por dos semanas en inmersión continua.

En la tabla 4.3 se presentan los valores numéricos de la  $V_{corr}$  promedio determinada para los especímenes en cada una de las soluciones de trabajo.

**Tabla 4.3** Velocidad de corrosión promedio para especímenes expuestos en cada solución de trabajo y una réplica.

Solución de trabajo	$V_{corr} / \text{mm año}^{-1}$			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
<b>7-I</b>	<b>0.041</b>	<b>0.035</b>	<b>0.036</b>	<b>0.048</b>
7-B	0.072	0.065	0.078	0.099
<b>9-I</b>	<b>0.051</b>	<b>0.036</b>	<b>0.048</b>	<b>0.058</b>
9-B	0.081	0.062	0.080	0.099
<b>11-I</b>	<b>0.068</b>	<b>0.057</b>	<b>0.056</b>	<b>0.066</b>
11-B	0.074	0.062	0.087	0.108
<b>13-I</b>	<b>0.037</b>	<b>0.034</b>	<b>0.063</b>	<b>0.089</b>
13-B	0.050	0.057	0.082	0.118



La eficiencia del inhibidor en inmersión continua se determinó por medio de la ecuación 15 del capítulo 2, los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 4.4** Eficiencia del inhibidor en función del pH de la solución de trabajo.

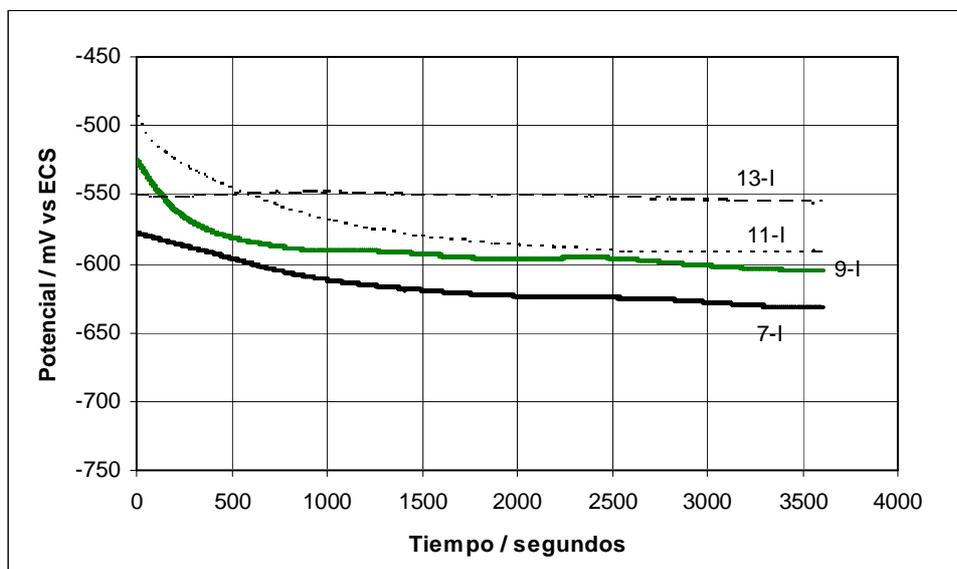
pH de la solución	Eficiencia / %
7	53.84
9	41.41
11	38.89
13	24.58

El Rhodafac PA32<sup>®</sup> muestra su mayor eficiencia a pH neutro y la eficiencia del inhibidor disminuye conforme se incrementa el pH de la solución. Esta eficiencia es menor a la reportada por Morales-Gil<sup>32</sup> que utiliza cupones de hierro inmersos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 25 ppm de 2-mercapto-benzoimidazol (99%); por Zor<sup>48</sup> para el alquil-benceno-sulfonato-lineal (76% utilizando 300 ppm) y por Amar<sup>52</sup> que utiliza 50x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> de ácido fosfónico de 4-fosfono-piperazinil (92%), ambos probados en cupones de hierro inmersos en NaCl 3% peso.

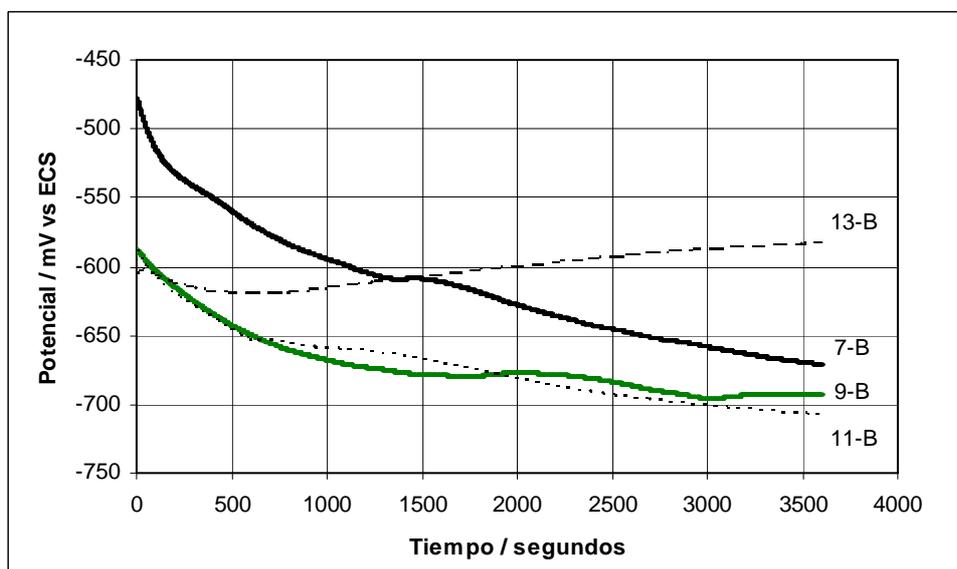
#### 4.3.1.2 *Curvas de potencial contra tiempo*

El propósito principal de realizar el seguimiento del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión de especímenes en cada una de las soluciones de trabajo fue el de estimar el tiempo de estabilización del potencial, sin embargo también se logró observar el efecto del pH y del inhibidor de corrosión sobre el comportamiento del potencial.

En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan las curvas del potencial de corrosión durante 1 hora de inmersión de especímenes en soluciones inhibidas y en soluciones blanco, respectivamente, a los pHs 7, 9, 11 y 13.



**Fig. 4.7** Curvas de potencial contra tiempo para especímenes expuestos en NaCl 3 % peso con  $1 \text{ g l}^{-1}$  de Rhodafac a los pHs 7, 9, 11 y 13 (7-I, 9-I, 11-I y 13-I, respectivamente).



**Fig. 4.8** Curvas de potencial contra tiempo para los especímenes expuestos en soluciones blanco (NaCl 3 % peso) a los pHs 7, 9, 11 y 13 (7-B, 9-B, 11-B y 13-B, respectivamente).



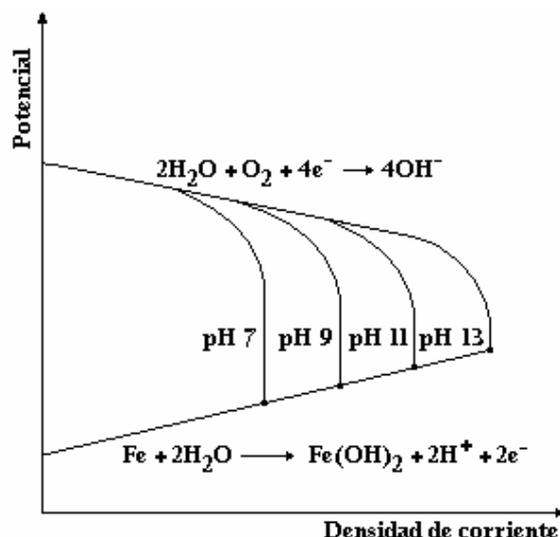
#### 4.3.1.2.1 Observaciones en las gráficas

En la figura 4.7 puede verse que conforme el pH se incrementa los potenciales se desplazan a valores más nobles y con pocas fluctuaciones en el potencial a partir de 900 segundos. El comportamiento de los blancos correspondientes es contrario, se observa en la figura 4.8 que el potencial es más negativo conforme aumenta el pH de la solución y disminuye en todo el periodo de tiempo sin alcanzar una apreciable estabilidad. La excepción la presenta el espécimen expuesto a pH 13 sin inhibidor, su potencial de corrosión es el más positivo y muestra un continuo aumento conforme transcurre el tiempo de inmersión.

Para el espécimen expuesto en solución inhibida a pH 13 (13-I) el débil aumento del potencial de corrosión puede indicar que el inhibidor se está adsorbiendo sobre la superficie metálica como lo indica P. Bommersbach<sup>53</sup>, o bien que el metal se pasiva por la formación de una película compacta y protectora sobre la superficie metálica como lo indican Amar y colaboradores<sup>52</sup>. Para el espécimen 13-B el aumento del potencial (más acentuado que en el espécimen 13-I) puede atribuirse a la formación de una capa pasiva tal como se indica en los diagramas de Pourbaix para el hierro a pHs muy alcalinos<sup>24,41,42</sup>.

#### 4.3.1.2.2 Interpretación mediante diagramas de Evans

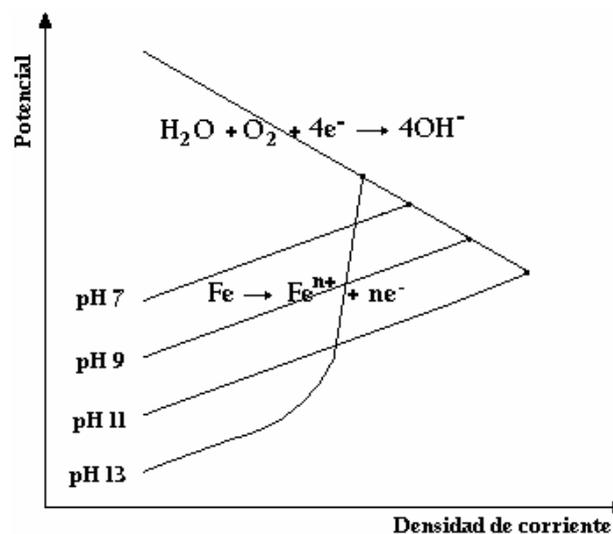
El uso de diagramas de Evans ayuda a explicar el comportamiento del potencial de corrosión mediante el trazo de líneas para las reacciones anódica y catódica que generan el potencial de corrosión o potencial mixto. Para los especímenes expuestos en las soluciones inhibidas el diagrama mostrado en la figura 4.9 podría explicar el cambio del potencial de corrosión en función del incremento del pH.



**Fig. 4.9** Diagrama de Evans para especímenes expuestos en soluciones inhibidas a pH 7, 9, 11 y 13. Se ejemplifica que el aumento de pH mueve los potenciales de corrosión a valores más nobles.

Este diagrama es parecido al mostrado por V.E Carter<sup>54</sup> cuando el oxígeno es el reactivo catódico y su concentración o difusión limita la densidad de corriente de corrosión. A nivel de suposición, el inhibidor debe imponer un fuerte control catódico en cada uno de los pHs de la solución, esto es, para cada pH se presentaría una curva catódica de reducción del oxígeno mientras que la reacción anódica, correspondiente a la oxidación del hierro, no se vería afectada por el pH de la solución.

Para los especímenes expuestos en las soluciones blanco, los potenciales de corrosión disminuyen conforme se incrementa el pH de la solución, es decir, conforme aumenta la cantidad de iones negativos en la solución<sup>41</sup> (iones OH<sup>-</sup>). El diagrama de Evans sugerido para explicar el comportamiento del potencial en función del pH para los blancos es el que se muestra en la figura 4.10.

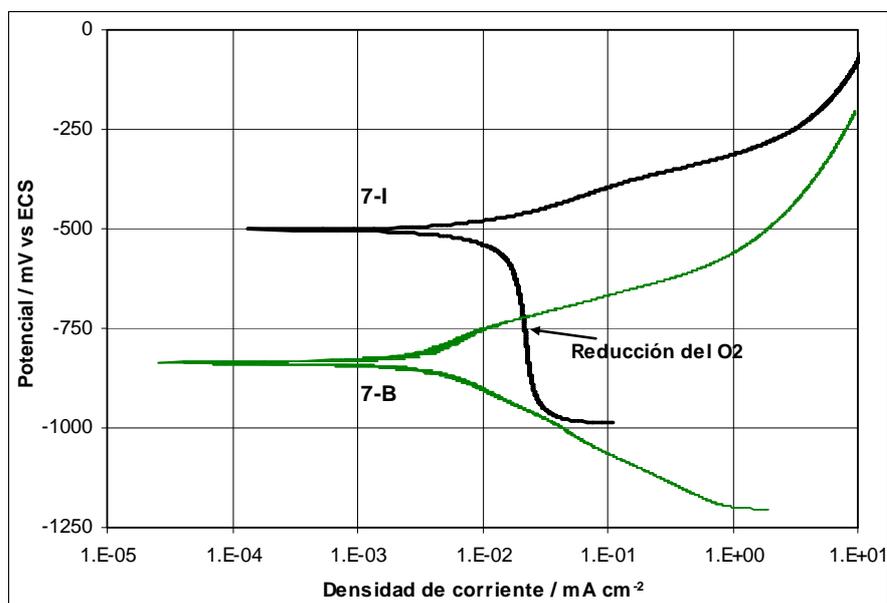


**Fig. 4.10** Diagrama de Evans para especímenes expuestos en soluciones blanco a pH 7, 9, 11 y 13. Se ejemplifica que la disminución del pH mueve los potenciales de corrosión a valores más nobles, el comportamiento de especímenes a pH 13 es típico de metales pasivables.

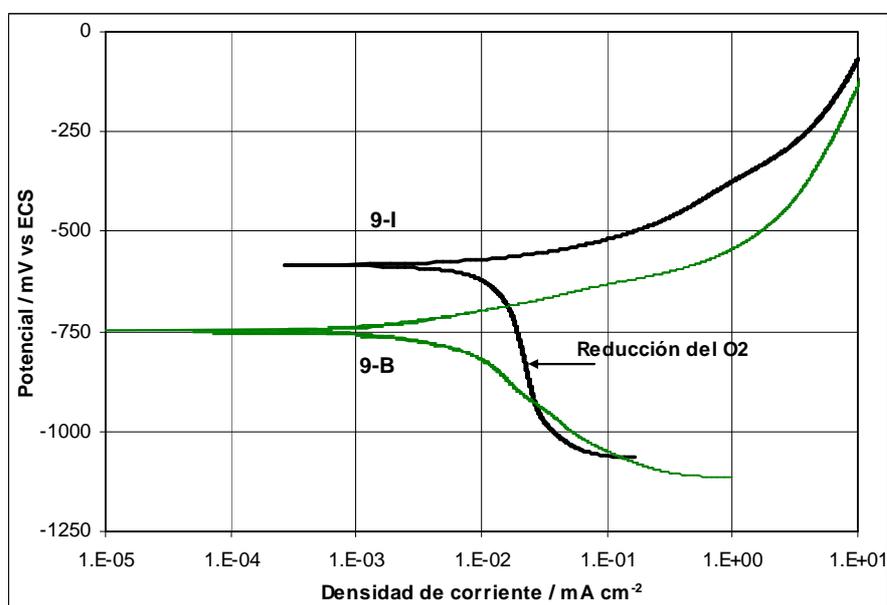
Con este diagrama se está infiriendo que el hidróxido de sodio afectará las reacciones anódicas del sistema, principalmente a pH 13 donde se precisaría la formación de películas pasivas para justificar un aumento en el potencial de corrosión.

#### 4.3.1.3 Curvas de polarización potenciodinámicas

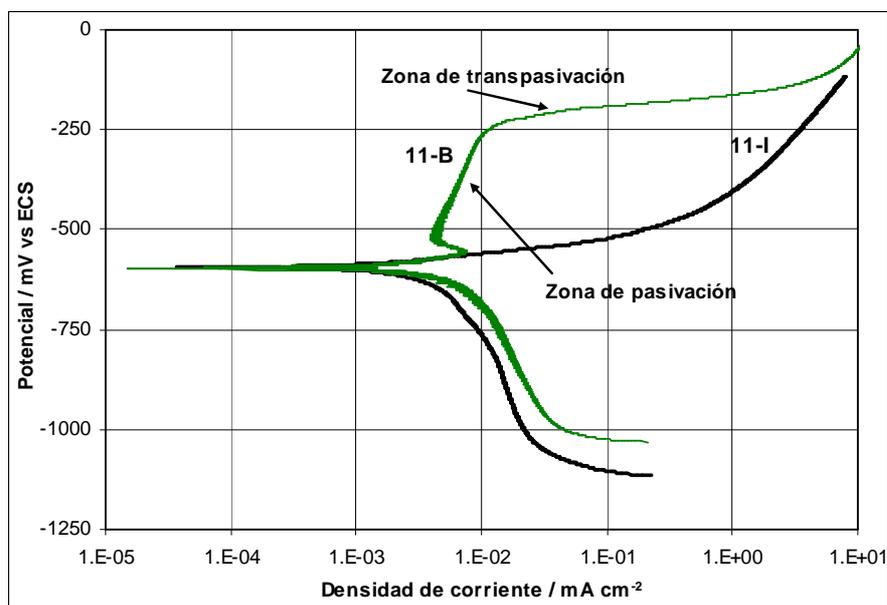
Las curvas de polarización obtenidas para especímenes expuestos en las soluciones inhibidas y soluciones blanco a los pHs 7, 9, 11 y 13 se muestran en las figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14, respectivamente. El ensayo se realizó por triplicado sin embargo sólo se presenta la curva más representativa de cada grupo. El análisis de tales curvas fue cualitativo, observando el efecto que tiene el inhibidor de corrosión sobre los ramales catódico y anódico y sobre el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).



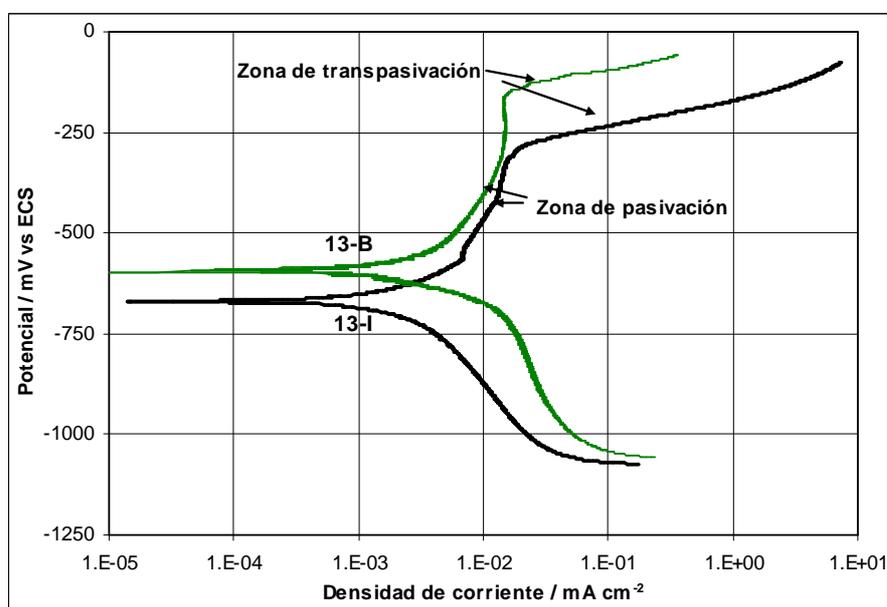
**Fig. 4.11** Curvas potenciodinámicas para especímenes expuestos en soluciones 7-I y 7-B, el número indica el pH de la solución de NaCl 3% peso y las letras I: solución inhibida, B: solución blanco. La velocidad de barrido aplicada fue de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 4.12** Curvas potenciodinámicas para especímenes expuestos en soluciones 9-I y 9-B, el número indica el pH de la solución de NaCl 3% peso y las letras I: solución inhibida, B: solución blanco. La velocidad de barrido aplicada fue de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 4.13** Curvas potenciodinámicas para especímenes expuestos en soluciones 11-I y 11-B, el número indica el pH de la solución de NaCl 3% peso y las letras I: solución inhibida, B: solución blanco. La velocidad de barrido aplicada fue de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 4.14** Curvas potenciodinámicas para especímenes expuestos en soluciones 13-I y 13-B, el número indica el pH de la solución de NaCl 3% peso y las letras I: solución inhibida, B: solución blanco. La velocidad de barrido aplicada fue de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



#### 4.3.1.3.1 Observaciones en las gráficas

En las figuras 4.11 y 4.12 se observa que los potenciales de corrosión de los especímenes expuestos en soluciones inhibidas a pH 7 y 9 se presentan en valores más positivos que los de sus blancos correspondientes. Esto indica que el inhibidor está anulando el proceso anódico principalmente<sup>47,55-57</sup>. Sin embargo, el cambio principal lo muestran los ramales catódicos de las curvas de polarización, se observa una pendiente casi vertical que corrobora que el inhibidor impone un fuerte control difusivo al oxígeno, esto es que la velocidad de reducción del oxígeno no puede ser superada debido a la limitada difusión del oxígeno a través del electrolito [tal como se planteó en los diagramas de Evans para explicar el comportamiento del potencial en función del tiempo] debido a la presencia de grandes cantidades de micelas formadas por el inhibidor. Además se aprecia que la densidad de corriente de corrosión se presenta a valores mayores cuando está presente el inhibidor, es decir, con esta técnica se encuentra que el inhibidor a pH 7 y 9 acelera la reacción de corrosión en vez de disminuirla.

A pH 11 el potencial de corrosión es igual para especímenes en soluciones inhibidas y sin inhibir (figura 4.13) lo cual podría indicar un control mixto<sup>41</sup>. Sin embargo, se puede observar que el trazado de la curva catódica para el espécimen 11-I se modifica ligeramente en la región del cambio de pendiente lo cual indica un control resistivo y que puede ser causado por la presencia de películas o precipitados sobre la superficie metálica que se oponen al paso de corriente, como lo indica E. Otero<sup>41</sup>. En el ramal anódico para el espécimen expuesto en la solución blanco (11-B) se manifiesta una zona de pasivación bien definida debido a la formación de una capa de productos de corrosión que con el aumento de potencial se rompe paulatinamente<sup>24,41,42,52</sup>. Los especímenes expuestos en la solución inhibida (11-I) no presentan tal zona lo que denota que el inhibidor, al tener un efecto tensoactivo hace que los productos de corrosión permanezcan hidratados y que no funcionen como una película protectora, efecto por supuesto indeseable.



En la figura 4.14 los especímenes expuestos en soluciones inhibidas a pH 13 [13-I] presentan valores de  $E_{corr}$  más negativos que sus propios blancos [13-B] lo cual indica que el inhibidor está suprimiendo el proceso catódico<sup>47,55-57</sup>. En ambos casos se presenta una zona de pasivación debida a la formación de una capa pasiva que produce una pendiente casi vertical en el ramal anódico que confirma que el pH altamente alcalino ayuda a formar una capa pasiva. Sin embargo, la presencia del inhibidor parece ser perjudicial debido a que la película pasiva se rompe a potenciales ligeramente menores que la formada sin inhibidor y muestra una larga zona de transpasivación. Los ramales catódicos también muestran diferencias, cuando el inhibidor está presente se observa una pendiente relajada que indica un control resistivo mientras que sin inhibidor se aprecia un ligero control difusivo y resistivo<sup>41</sup>.

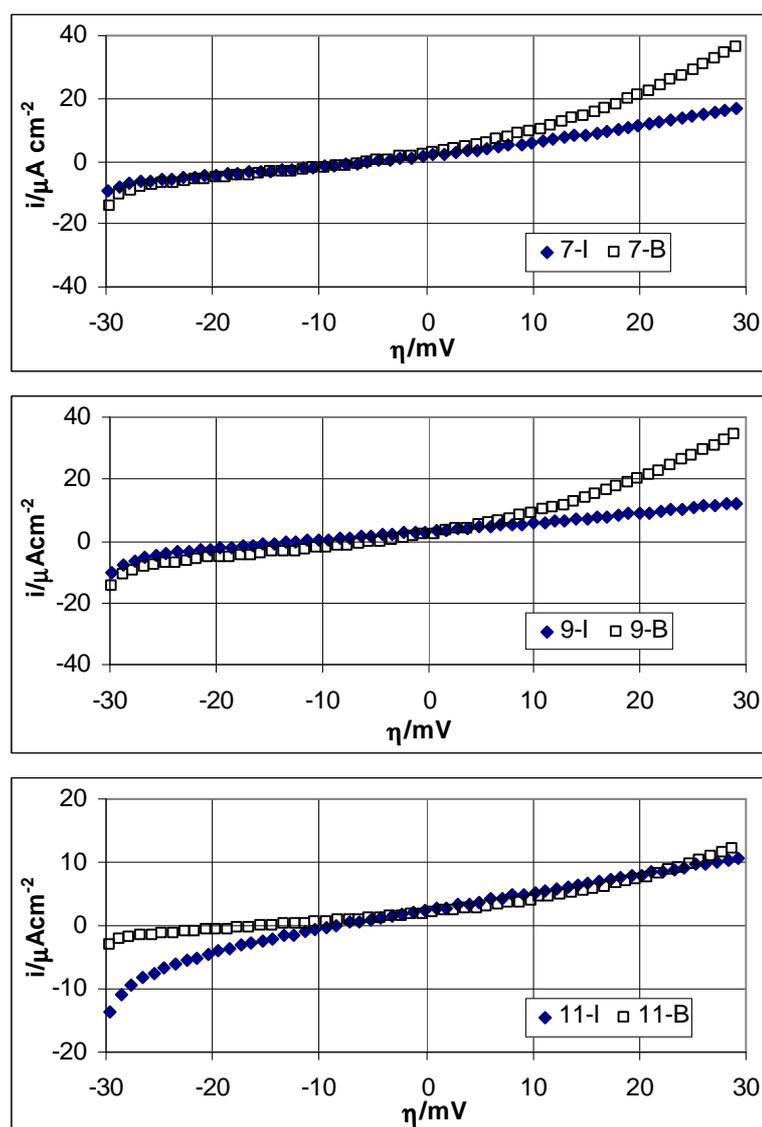
Con esta técnica se encontró que a pH 7 y pH 9 el Rhodafac PA-32<sup>®</sup> funciona como tensoactivo anódico, no como inhibidor debido a que no disminuye la velocidad de corrosión, pero impone un fuerte control difusivo debido a que su concentración, mucho mayor a la *concentración micelar crítica*, hace que se formen una gran cantidad de micelas que impiden el paso del oxígeno a través del electrolito. A pH 11 actúa ligeramente como inhibidor catódico y a pH 13 parece comportarse como un inhibidor mixto, sin embargo, en ambos casos el efecto del Rhodafac parece ser perjudicial pues mientras que a pH 11 no permite la formación de una capa pasiva, a pH 13 el inhibidor hace que la capa pasiva formada se rompa a potenciales más bajos que sus propios blancos.

La gran semejanza de las curvas de polarización para los especímenes expuestos en solución inhibida y sin inhibir a pH 13, indica que el hidróxido de sodio por sí solo pasiva al metal y además controla la difusión del oxígeno a través del electrolito sin requerir la presencia de un inhibidor, por tal motivo se tomó la decisión de no considerar más el estudio del Rhodafac a éste pH.



#### 4.3.1.4 Resistencia a la polarización

Las gráficas obtenidas de la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización a especímenes en soluciones de trabajo con y sin inhibidor se muestran en la siguiente figura:

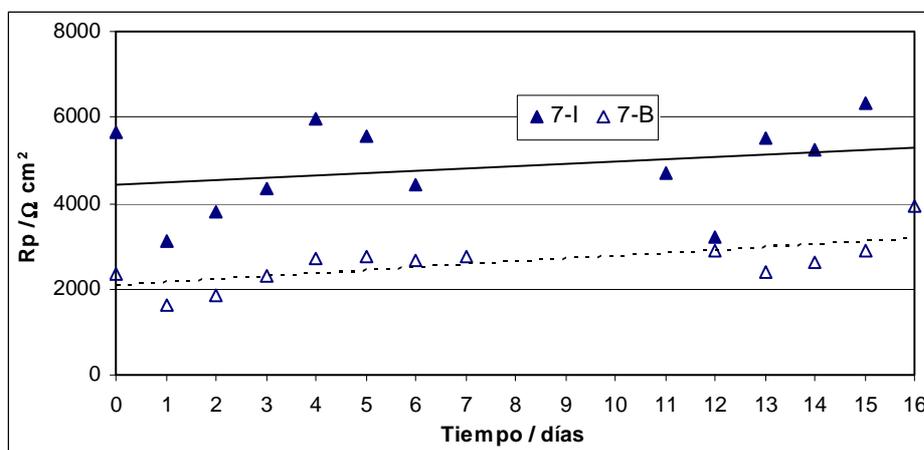


**Fig. 4.15** Gráficas de la densidad de corriente de corrosión en función del sobrepotencial aplicado para especímenes expuestos en soluciones inhibidas 7-I, 9-I y 11-I y en soluciones blanco 7-B, 9-B, y 11-B (el número indica el pH de la solución).  $(1/R_p) = (\partial I/\partial E)_{E_{\text{corr}}}$

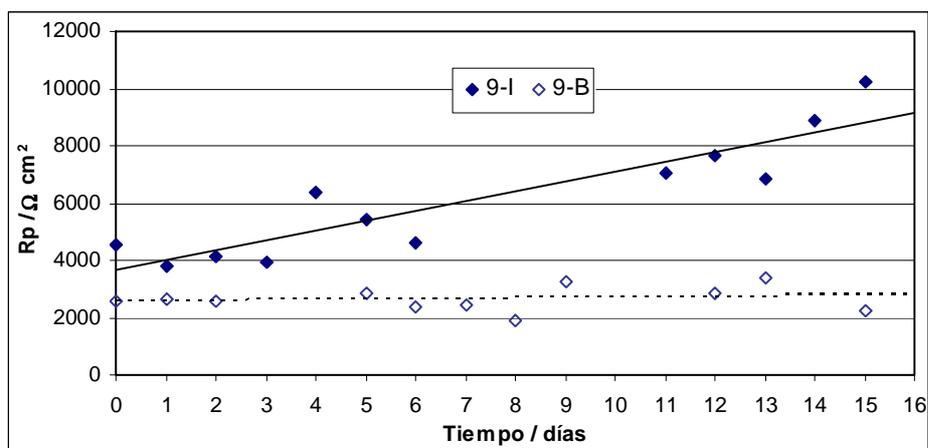
En estas gráficas la resistencia a la polarización,  $R_p$ , es determinada por:  $[1/R_p] = (\partial I / \partial E)_{E_{corr}}$ , es decir, de acuerdo a la ecuación de Stern y Geary,  $[1/R_p]$  es proporcional a la velocidad de corrosión.

Con las gráficas de la figura 4.15 es fácil apreciar el mecanismo de acción del inhibidor<sup>32</sup> de acuerdo al pH de la solución: el Rhodafac PA-32<sup>®</sup> funciona como inhibidor anódico a pH neutro o ligeramente alcalino (pH 7 y pH 9) y como tensoactivo catódico a pH 11 (no se le llama inhibidor debido a que se observa que  $[1/R_p]$  del espécimen inhibido es mayor que  $[1/R_p]$  del espécimen blanco).

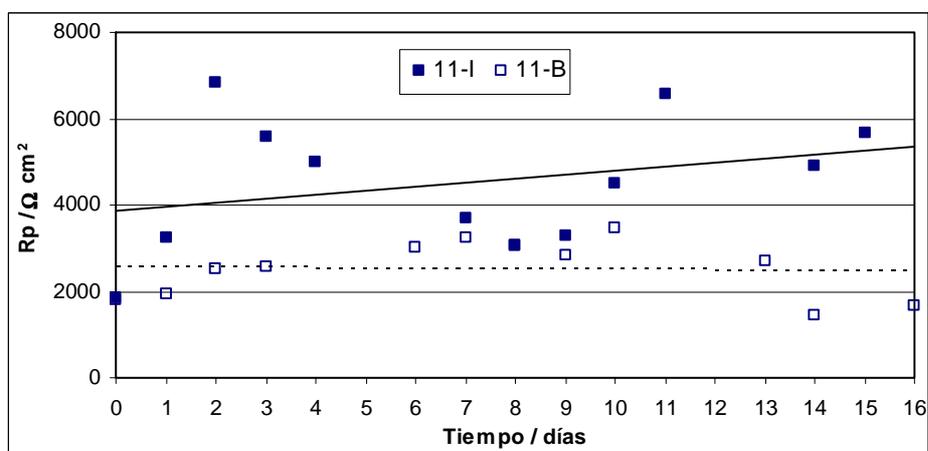
El parámetro  $R_p$  fue determinado por el equipo para cada uno de los especímenes expuestos en las soluciones de trabajo. En las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se presenta la  $R_p$  promedio debido a que la técnica se realizó por duplicado. Se muestra además una línea como apoyo visual de tendencia, línea continua para los especímenes expuestos en solución inhibida y línea cortada para aquellos expuestos en las soluciones blanco.



**Fig. 4.16** Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión para especímenes 7-I y 7-B, el número indica el pH de la solución y las letras I- solución inhibida y B-solución blanco. La técnica se realizó aplicando una polarización de  $\pm 30$  mV respecto a  $E_{corr}$ , con una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Se presentan las líneas de tendencia, continua para 7-I y cortada para 7-B.



**Fig. 4.17** Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión para especímenes 9-I y 9-B, el número indica el pH de la solución y las letras I- solución inhibida y B- solución blanco. La técnica se realizó aplicando una polarización de  $\pm 30$  mV respecto al  $E_{corr}$ , con una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Se presentan las líneas de tendencia, continua para 9-I y cortada para 9-B.



**Fig. 4.18** Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión para especímenes 11-I y 11-B, el número indica el pH de la solución y las letras I- solución inhibida y B- solución blanco. La técnica se realizó aplicando una polarización de  $\pm 30$  mV respecto al  $E_{corr}$ , con una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Se presentan las líneas de tendencia, continua para 11-I y cortada para 11-B.



#### 4.3.1.4.1 Observaciones en las gráficas

Los especímenes expuestos en las soluciones inhibidas presentan valores mayores y con tendencia al aumento del parámetro  $R_p$  comparados con los blancos correspondientes en todo el intervalo de tiempo estudiado. A pH 9 se observa la mayor tendencia al aumento, es decir, las velocidades de corrosión van disminuyendo conforme transcurre el tiempo de inmersión probablemente debido a la formación de una mejor capa de productos de corrosión a este pH. Los especímenes expuestos en las soluciones 7-I y 11-I presentan una tendencia al aumento semejante aunque en estos últimos los valores de  $R_p$  son muy fluctuantes desde los primeros días de exposición.

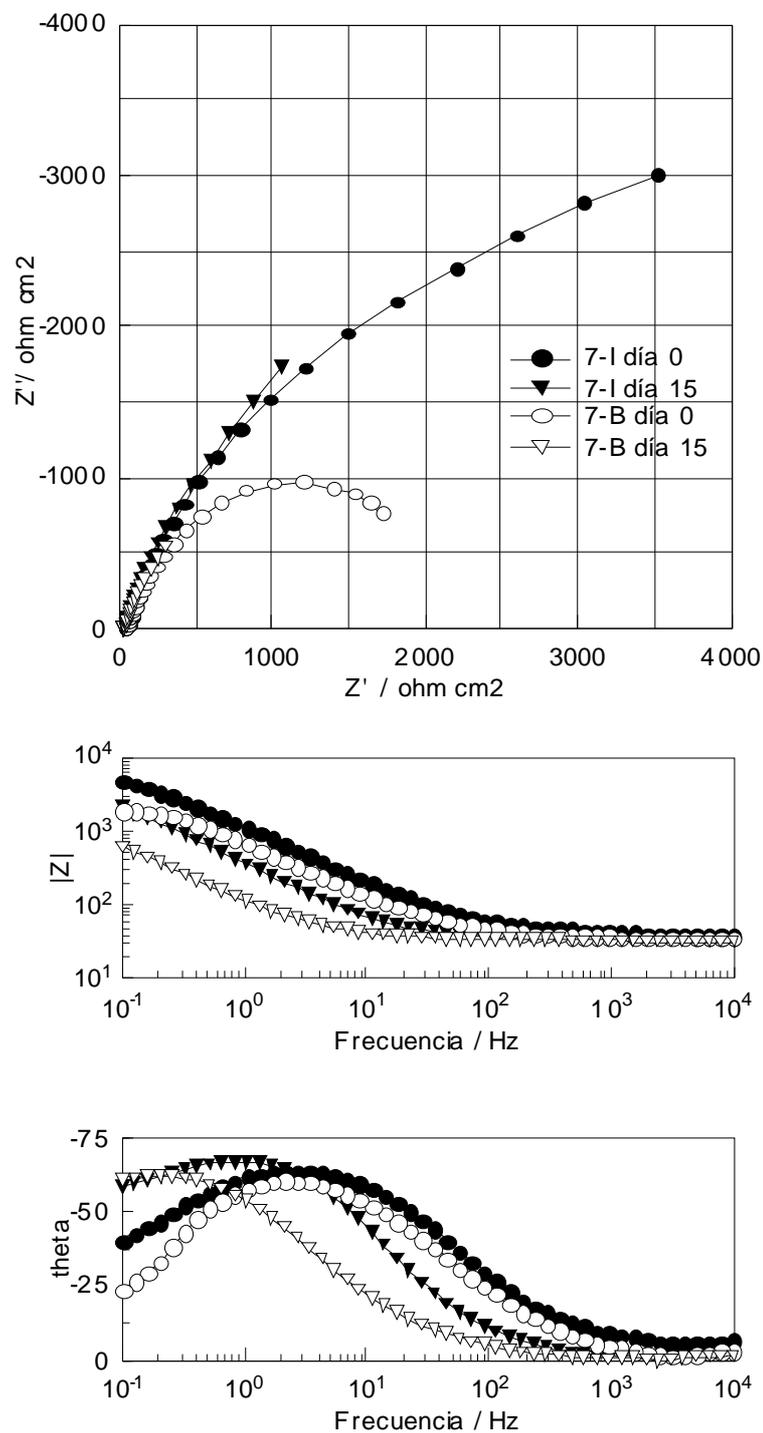
Los especímenes expuestos en las soluciones blanco muestran una ligera tendencia al aumento del parámetro  $R_p$  (un poco más marcada a pH 7) lo cual indica que la velocidad de corrosión va disminuyendo lentamente debido a la formación de los productos de corrosión correspondientes.

#### 4.3.1.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica

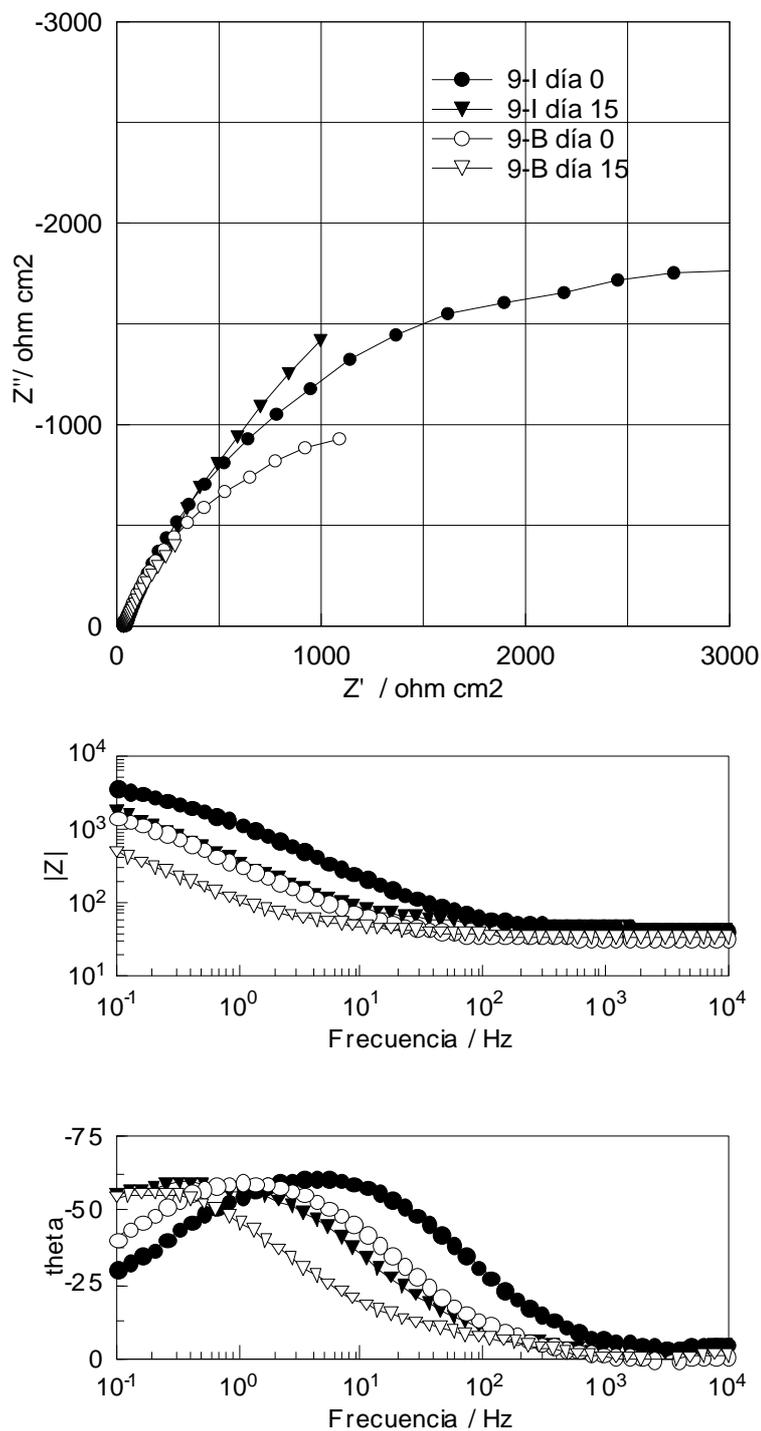
Los espectrogramas de impedancia para los especímenes expuestos en las soluciones a pH 7, 9 y 11, con y sin inhibidor, se muestran en las figuras 4.19, 4.20 y 4.21, respectivamente. La técnica se realizó por duplicado, sin embargo se presenta sólo una serie y únicamente las curvas del inicio y del final de la exposición (15 días) para una mejor apreciación de los cambios.

Para cada pH estudiado se presenta un diagrama de Nyquist y dos de Bode, uno para el módulo de la impedancia y el otro para el ángulo de fase, theta, en función del intervalo de frecuencias aplicado.

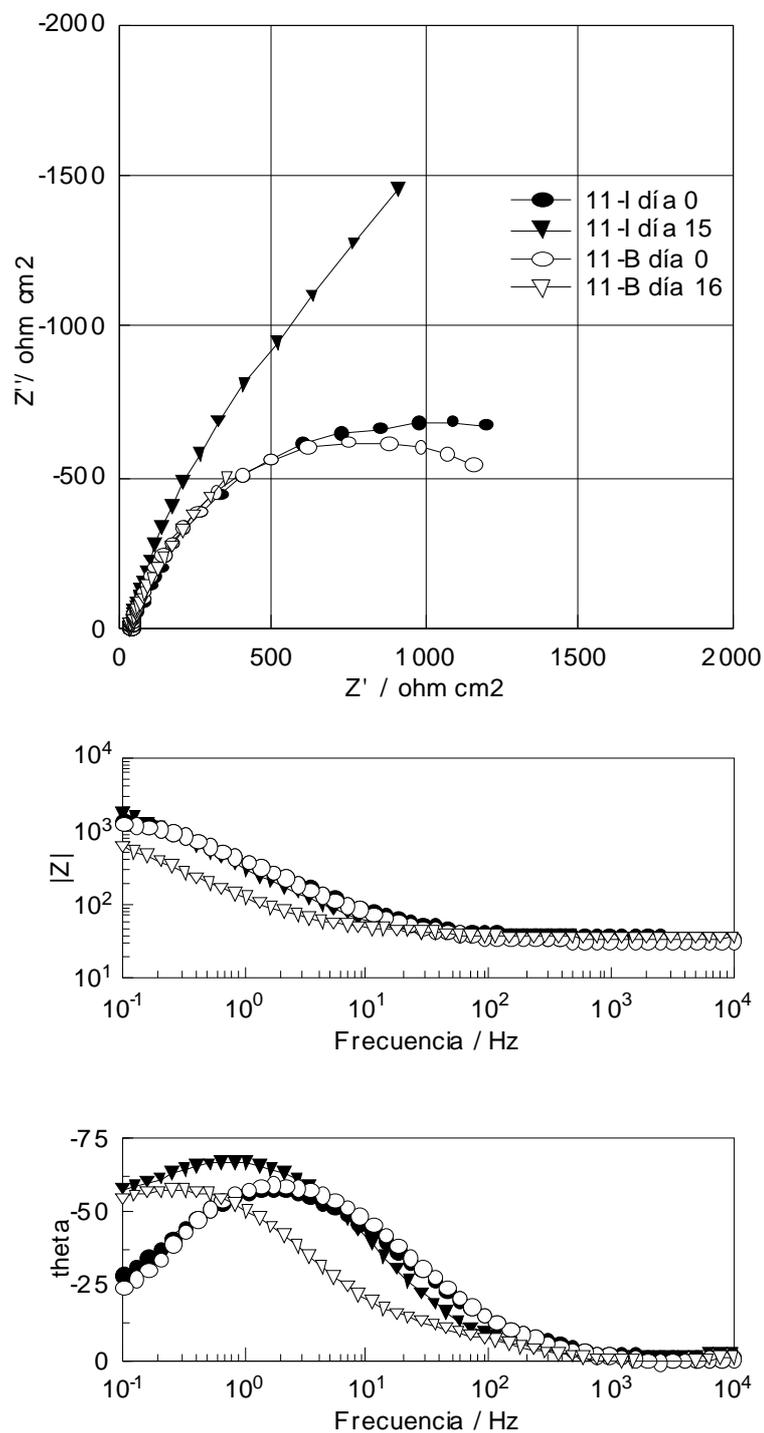
En el apéndice B se presenta la validación de los datos experimentales por medio de las transformadas de Kramers-Kronig.



**Fig. 4.19** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para especímenes expuestos en soluciones 7-I y 7-B (el número indica el pH de la solución y las letras I y B indican soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se muestran las curvas obtenidas para el inicio y fin de la prueba.



**Fig. 4.20** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para especímenes expuestos en soluciones 9-I y 9-B (el número indica el pH de la solución y las letras I y B indican soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se muestran las curvas obtenidas para el inicio y fin de la prueba.



**Fig. 4.21** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para especímenes expuestos en soluciones 11-I y 11-B (el número indica el pH de la solución y las letras I y B indican soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se muestran las curvas obtenidas para el inicio y fin de la prueba.



#### 4.3.1.5.1 Observaciones en los diagramas

En todos los diagramas de Nyquist se presenta, durante todo el tiempo de inmersión, un solo semicírculo cuyo diámetro disminuye paulatinamente conforme transcurren los 15 días de inmersión continua. La excepción la presentan los especímenes expuestos en solución inhibida a pH 11 [11-l] donde se observa que el diámetro aumenta ligeramente con el tiempo de inmersión. También se puede advertir que el diámetro del semicírculo para especímenes en soluciones inhibidas siempre es mayor comparado con el de especímenes expuestos en las soluciones blanco correspondientes, lo cual indica una inhibición del proceso de corrosión<sup>58</sup>. La presencia de un semicírculo en las gráficas de Nyquist revela que se está llevando a cabo el proceso de corrosión más simple, consistente de dos reacciones electroquímicas simples, una anódica y una catódica, y la presencia de una doble capa electroquímica<sup>59</sup> [creada por la formación de óxido o hidróxido sobre la superficie] y además, que la corrosión es uniforme sobre la superficie metálica<sup>51,59</sup>. Por otra parte, en la gran mayoría de los semicírculos se observa una ligera depresión, es decir que el centro del semicírculo se encuentra por debajo del eje real, esto es llamado dispersión de frecuencias y es atribuido a una superficie rugosa e inhomogénea<sup>58</sup>.

En los diagramas de Bode para el módulo de la impedancia,  $|Z|$ , en el límite de bajas frecuencias (BF) se observa que para los especímenes expuestos en soluciones inhibidas éste parámetro es mayor que el que presentan los especímenes expuestos en las soluciones blanco lo cual indica una inhibición del proceso de corrosión<sup>58</sup>. El módulo de la impedancia también disminuye en función del tiempo de inmersión.

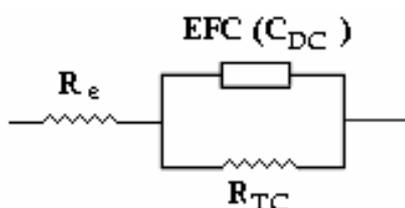
En los diagramas de Bode para el ángulo de fase ( $\theta$ ) se observa una sola constante de tiempo (un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist). En el límite de bajas frecuencias (BF) se aprecia que  $\theta$  es prácticamente igual en los especímenes inhibidos y sin inhibir al inicio de la inmersión y que aumenta en

ambos casos [en valor absoluto] conforme transcurren los 15 días de inmersión. La excepción la muestran los especímenes 11-B, al final de la inmersión muestran valores de theta menores que al inicio de la inmersión.

La disminución del tamaño del semicírculo así como la disminución del módulo de la impedancia indican en general que las películas de productos de corrosión formados en la superficie del metal van adelgazándose o deteriorándose en función del tiempo de inmersión de acuerdo con P. Bommersbach<sup>53</sup>, M. A. Amín<sup>60</sup> y A. K. Nigam<sup>44</sup>.

#### 4.3.1.5.2 Parámetros medidos

El circuito que modela el proceso de corrosión más simple, propuesto por Randles<sup>25</sup>, se muestra en la figura 4.22. Se utilizó el software Z view para realizar el ajuste de este circuito a las gráficas de Nyquist y de Bode y extraer los valores de la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{TC}$ , y de la capacitancia de la doble capa,  $C_{DC}$ .



**Fig. 4.22** Circuito eléctrico equivalente utilizado para obtener la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{TC}$ ) y la capacitancia de la doble capa ( $C_{DC}$ ).<sup>25</sup>

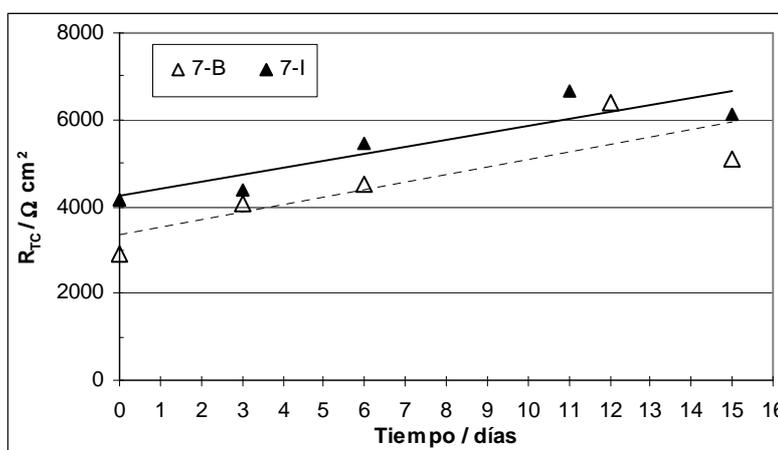
$R_e$  representa la resistencia del electrolito,  $EFC$  es el elemento de fase constante de la capacitancia de la doble capa,  $C_{DC}$ , y  $R_{TC}$  es la resistencia a la transferencia de carga. La combinación en paralelo de estos dos elementos representa la interfase



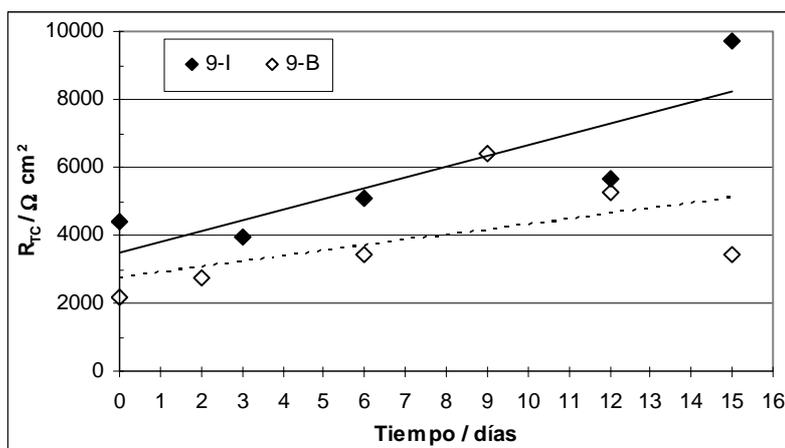
que se corroe. La  $C_{DC}$  resulta de los iones adsorbidos en la superficie metálica y de las moléculas de agua, y la  $R_{TC}$  determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En un proceso controlado por activación ésta es la cantidad medida por la técnica de resistencia a la polarización, esto es, la  $R_{TC}$  es equivalente a la  $R_p$ .<sup>25</sup>

Se utilizó un elemento de fase constante (EFC) para obtener un mejor ajuste, sin embargo el coeficiente  $n$  encontrado fue mayor a 0.85, típico de un capacitor<sup>4,12,14,50,60</sup>.

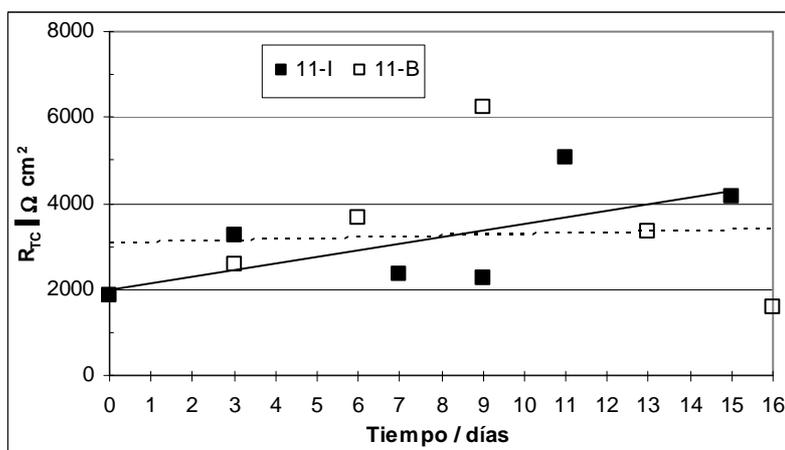
Los valores determinados para la resistencia a la transferencia de carga se presentan en las figuras 4.23, 4.24 y 4.25 como función del tiempo de inmersión para especímenes 7-I, 9-I y 11-I respectivamente.



**Fig. 4.23** Resistencia a la transferencia de carga de especímenes expuestos en soluciones 7-I y 7-B (el número indica el pH del electrolito y las letras I y B que son soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se presentan las líneas de tendencia, continua para 7-I y cortada para 7-B.



**Fig. 4.24** Resistencia a la transferencia de carga de especímenes expuestos en soluciones 9-I y 9-B (el número indica el pH del electrolito y las letras I y B que son soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se presentan las líneas de tendencia, continua para 9-I y cortada para 9-B.



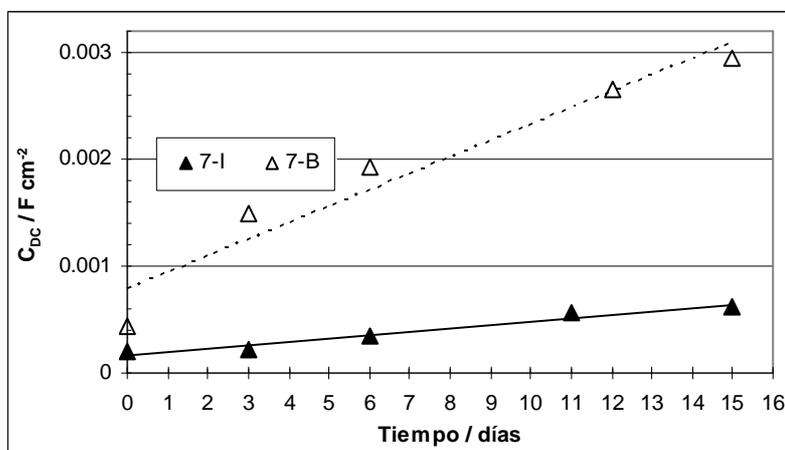
**Fig. 4.25** Resistencia a la transferencia de carga de especímenes expuestos en soluciones 11-I y 11-B (el número indica el pH del electrolito y las letras I y B que son soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se presentan las líneas de tendencia, continua para 11-I y cortada para 11-B.

En las figuras 4.24 y 4.25 se observa una gran dispersión de los datos de  $R_{TC}$  con respecto a la línea de tendencia, esto puede ser debido a que, en general, en los

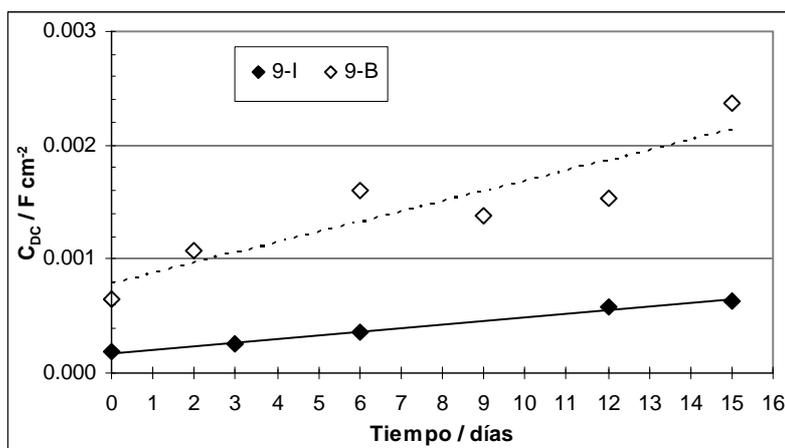
diagramas de Nyquist a partir del día 6 de inmersión sólo se presenta una pequeña parte del semicírculo y es difícil determinar los parámetros en el límite de bajas frecuencias por medio de la extrapolación de datos. Este es un problema frecuentemente encontrado cuando se trata con metales pasivos o con una película superficial conductora y porosa debido a la gran área superficial que implica y a la capacitancia de la doble capa, como lo reportan R. Cottis y Turgoose<sup>61</sup>.

A pesar de lo anterior, la mayor tendencia al aumento del parámetro  $R_{TC}$  la presentan los especímenes expuestos en soluciones inhibidas a pH 9 indicando que a este pH la velocidad de corrosión del acero al carbono es más baja en comparación con los otros especímenes expuestos en soluciones inhibidas y en soluciones blanco.

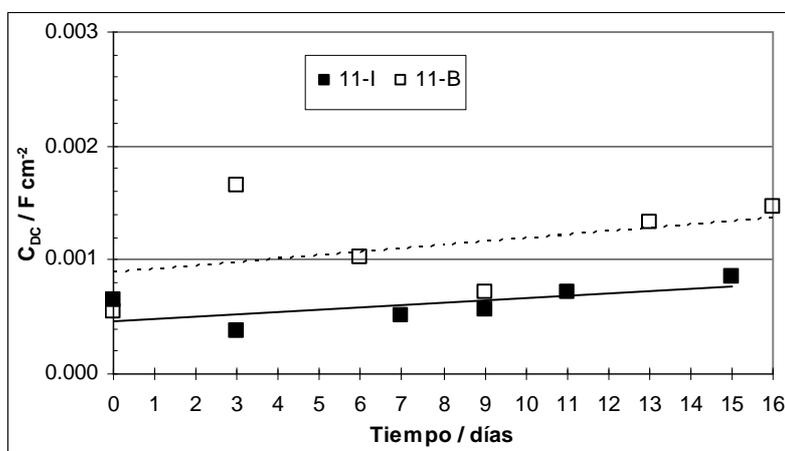
El comportamiento de la capacitancia de la doble capa para especímenes 7-I, 9-I y 11-I se presenta en las figuras 4.26, 4.27 y 4.28, respectivamente.



**Fig. 4.26** Capacitancia de la doble capa de especímenes expuestos en soluciones 7-I y 7-B (el número indica el pH del electrolito y las letras I y B indican que son soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se presentan las líneas de tendencia, continua para 7-I y cortada para 7-B.



**Fig. 4.27** Capacitancia de la doble capa de especímenes expuestos en soluciones 9-I y 9-B (el número indica el pH del electrolito y las letras I y B indican que son soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se presentan las líneas de tendencia, continua para 9-I y cortada para 9-B.



**Fig. 4.28** Capacitancia de la doble capa de especímenes expuestos en soluciones 11-I y 11-B (el número indica el pH del electrolito y las letras I y B indican que son soluciones inhibidas y soluciones blanco, respectivamente). Se presentan las líneas de tendencia, continua para 11-I y cortada para 11-B.

En estas gráficas se observa una tendencia al aumento tanto para especímenes expuestos en soluciones inhibidas como en soluciones blanco. Si se considera que



la  $C_{DC}$  es inversamente proporcional al espesor de la película de óxido formado<sup>62-66</sup>, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$d = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{C_{DC}} \quad (14)$$

donde  $d$  es el espesor de la película pasiva,  $\varepsilon$  la constante dieléctrica de la película pasiva,  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío ( $8.854 \times 10^{-14}$  F cm<sup>-1</sup>),  $A$  es el área efectiva del electrodo, y  $C_{DC}$  es la capacitancia medida, entonces un continuo incremento del parámetro indica una disminución paulatina en el espesor de la capa formada de productos de corrosión que podría indicar una compactación de la capa o un adelgazamiento por deterioro.

En las gráficas 4.26 a 4.28 se puede apreciar que la  $C_{DC}$  para los especímenes expuestos en las soluciones inhibidas es siempre menor que para los blancos correspondientes, es decir que el espesor de la capa de productos de corrosión formados es mayor cuando está presente el inhibidor o bien que además de la película de óxido el inhibidor se encuentra adsorbido en la interfase metal-electrolito [formando micelas acomodadas en capas dobles planas, con la parte hidrofóbica cerca del metal y la parte hidrofílica hacia el electrolito], como se había anunciado con anterioridad. Además, también se observa que la tendencia al aumento de la  $C_{DC}$  para los especímenes expuestos en las soluciones inhibidas es prácticamente igual a los 3 pHs analizados.

Para los especímenes expuestos en solución de trabajo sin inhibidor los valores de la  $C_{DC}$  son más altos y con una tendencia mayor al aumento que señalan la presencia de una capa de óxido más delgada y un adelgazamiento acelerado.

Analizando en conjunto los parámetros  $R_{TC}$  y  $C_{DC}$  se puede determinar, para los especímenes expuestos en soluciones inhibidas como en soluciones blanco, que la tendencia al aumento del parámetro  $R_{TC}$  denota una tendencia a la disminución de la velocidad de corrosión y, si la  $C_{DC}$  presenta una tendencia al aumento indica un



cada vez menor espesor de la película de óxido formado, con lo que se deduce que la película de óxido está compactándose y por lo tanto haciéndose más protectora y que el desempeño del inhibidor es mejor a pH 7 y 9 que a pH 11.

### **4.3.2 EL INHIBIDOR EN UNA EMULSIÓN ACRÍLICA**

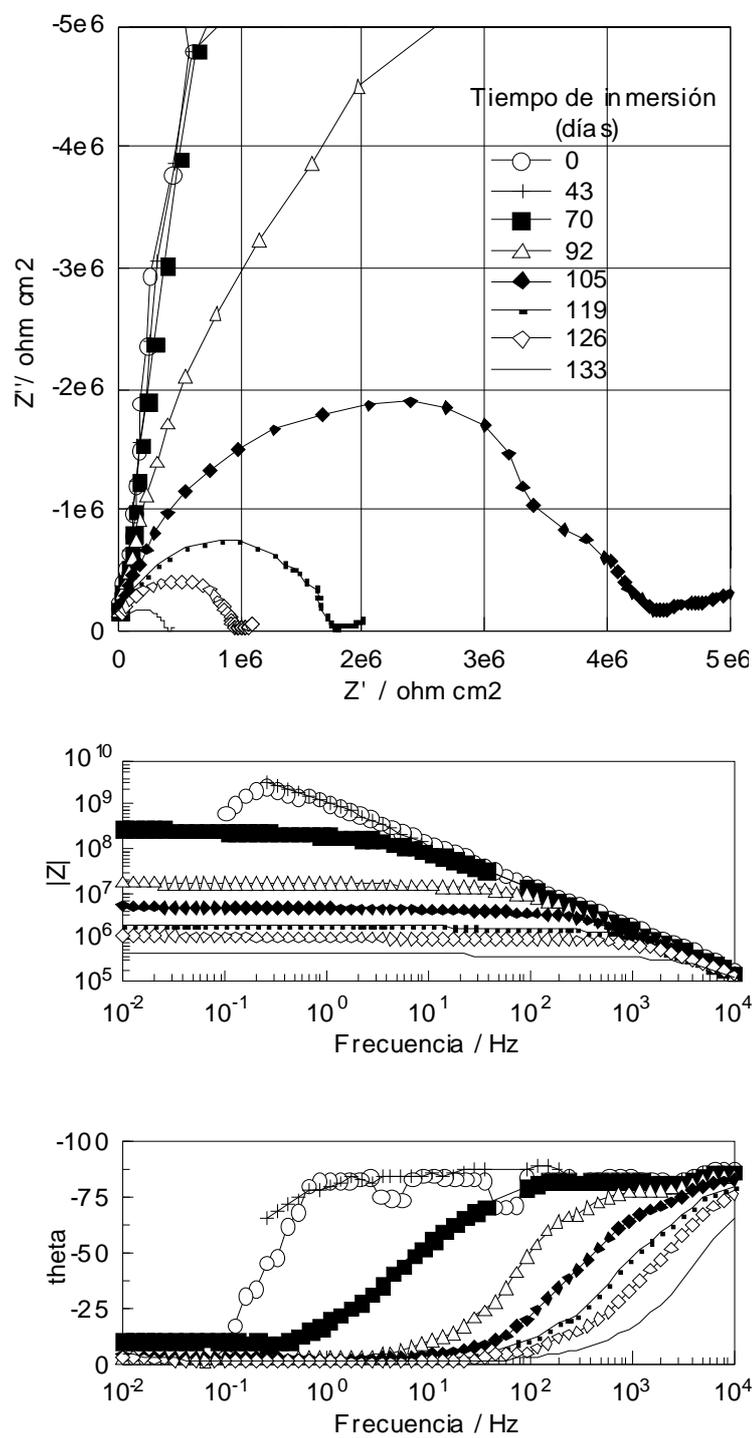
En ésta parte experimental se utilizó una emulsión acrílica base agua junto con el Rhodafac PA-32<sup>®</sup> ajustando su pH a 7 por tres razones principales: uno, el mejor desempeño del inhibidor lo muestra a pH neutro o ligeramente alcalino (como se determinó en la evaluación del inhibidor en solución en la sección anterior); dos, la mezcla de la emulsión e inhibidor era muy cercana a pH 7, por lo que se requería de una mínima cantidad de NaOH diluido para alcanzar el pH, y tres, para evitar una degradación química del recubrimiento a causa de pHs elevados, como lo señalan Deflorian y Rossi<sup>67</sup>.

#### **4.3.2.1 Especímenes sin defecto**

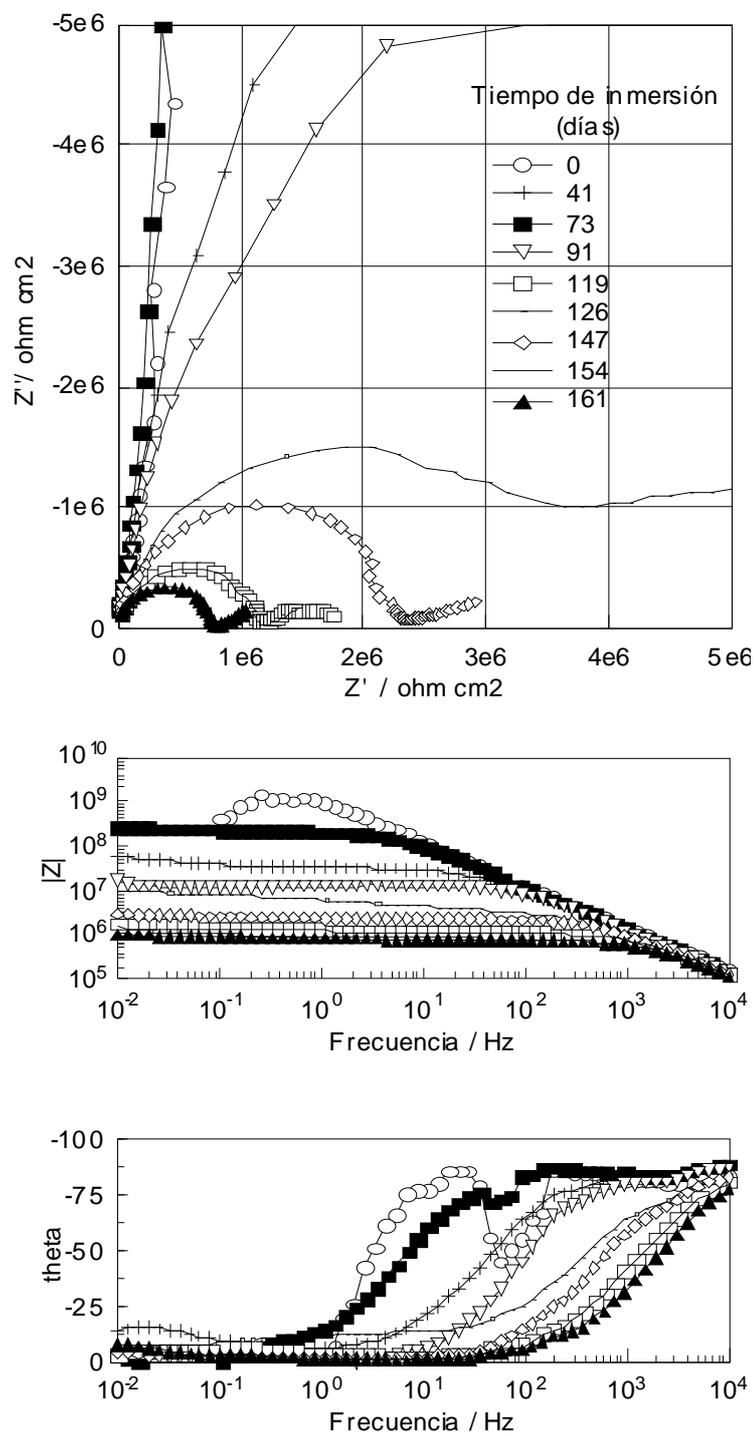
Los códigos utilizados para denominar a estos especímenes fueron: 1P y 3P para paneles metálicos recubiertos con acrílico más 1% y 3% peso de inhibidor Rhodafac, respectivamente; OP para las placas recubiertas con acrílico únicamente (especímenes blanco).

##### **4.3.2.1.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

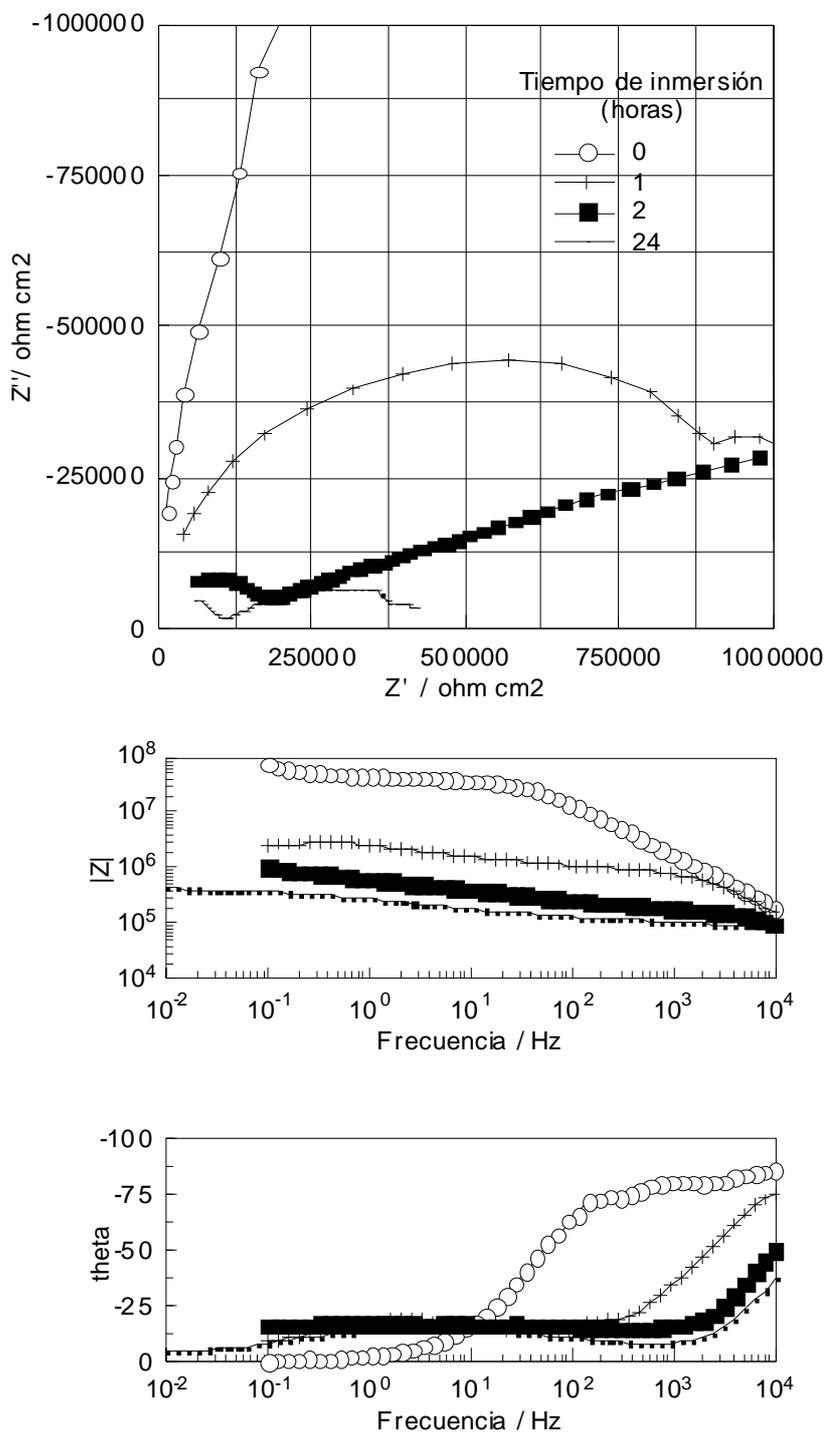
Las gráficas de impedancia en el plano complejo (diagramas de Nyquist) para los especímenes recubiertos con resina acrílica sin inhibidor (OP), con 1% peso (1P) y 3% peso (3P) de inhibidor se presentan en las figuras 4.29, 4.30 y 4.31, respectivamente, se muestran además los diagramas de Bode para el módulo de la impedancia y el ángulo de fase.



**Fig. 4.29** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para especímenes OP (recubiertos con acrílico sin inhibidor). Se indica el tiempo de inmersión en solución de NaCl 3% peso.



**Fig. 4.30** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para especímenes 1P (recubiertos con acrílico con 1% peso de inhibidor). Se indica el tiempo de inmersión en solución de NaCl 3% peso.



**Fig. 4.31** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para especímenes 3P (recubiertos con acrílico con 3% peso de inhibidor). Se indica el tiempo de inmersión en solución de NaCl 3% peso.



#### 4.3.2.1.1.1 Observaciones en los diagramas

En el diagrama de Nyquist de la figura 4.29 se aprecia que el espécimen recubierto con resina acrílica sin inhibidor (**OP**) presentó un comportamiento casi puramente capacitivo<sup>68-71</sup> durante un periodo mayor a 40 días y que es característico de un recubrimiento intacto con excelentes propiedades protectoras y de baja porosidad aparente<sup>68</sup>. El casi nulo cambio en este periodo de tiempo sugiere que el sistema es relativamente estable y que hay poca absorción de agua<sup>68</sup>. En el límite de bajas frecuencias el módulo de la impedancia se desplegó a valores muy altos ( $> 1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ) mientras que el ángulo de fase permaneció cercano a los  $90^\circ$  en la mayor parte del intervalo de frecuencias aplicadas en las mediciones. Estos valores son semejantes a los obtenidos para recubrimientos de cloruro de vinilo aplicados sobre acero al carbono reportados por Skerry<sup>68</sup> ( $> 1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ) y son superiores a los reportados por Sathiyarayanan para recubrimientos de polianilina-acrílico<sup>14</sup> ( $< 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ ), para recubrimientos vinílicos con polidifenilamina<sup>50</sup> ( $< 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ ) y para composites de polianilina-TiO<sub>2</sub><sup>4</sup> ( $< 1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ).

Luego de este intervalo de tiempo se advierte ya en el diagrama de Nyquist la presencia de un semicírculo cuyo diámetro muestra una progresiva disminución en el tamaño del semicírculo, una disminución paulatina en el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias y el intervalo de frecuencias donde el ángulo de fase es cercano a  $90^\circ$  es cada vez menor hasta presentarse sólo a altas frecuencias. Todos estos cambios indican que el recubrimiento va perdiendo sus propiedades protectoras conforme transcurre el tiempo de inmersión debido a procesos parciales actuando en conjunto como una lenta formación de porosidades<sup>68</sup>, a la permeación de agua, de oxígeno o de iones a través de la película como lo indican Walter<sup>72</sup>, Hirayama<sup>40</sup>, Thomas<sup>45</sup> y Nguyen<sup>66</sup>.

Si se considera un límite inferior de  $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  en el módulo de la impedancia como valor frontera en donde todavía se considera que el recubrimiento ofrece una



protección al sustrato<sup>69</sup>, entonces puede advertirse que este valor se alcanza después de 126 días de inmersión continua.

Con el diagrama de Nyquist y apoyados en las dos gráficas de Bode, se puede determinar que se presenta solo un semicírculo en todo el intervalo de inmersión, esto es, una sola constante de tiempo que indica un excelente comportamiento del recubrimiento acrílico.

Para los especímenes recubiertos con resina acrílica con 1% peso de inhibidor, **1P**, (fig. 4.30) el comportamiento casi puramente capacitivo se presenta en los primeros 40 días de inmersión. En el límite de bajas frecuencias el módulo de la impedancia se desplegó a valores altos, alrededor de  $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ . El ángulo de fase permaneció cercano a los  $90^\circ$  sólo en la mitad del intervalo de frecuencias aplicado.

Luego de este intervalo de tiempo se observa en el diagrama de Nyquist que el tamaño del semicírculo algunas veces aumenta en diámetro y luego vuelve a disminuir. El aumento en el tamaño del semicírculo después de una disminución habla de la favorecedora intervención del inhibidor en el recubrimiento acrílico tal vez debido a sus propiedades tensoactivas. También se observa que después de este periodo se presenta además del primer semicírculo a altas frecuencias, otro no bien definido en el intervalo de bajas frecuencias. El primer semicírculo en el diagrama de Nyquist se relaciona con las propiedades del recubrimiento y el segundo indica el inicio del proceso de corrosión entre el metal y el electrolito.<sup>49,73,74</sup> Esta parte final del semicírculo en el diagrama de Nyquist puede ser relacionada con un proceso difusivo a pesar de que no se observan valores de theta aproximados a  $45^\circ$  en el diagrama de bode para el ángulo de fase. Esto lo explica Walter diciendo que la impedancia de Warburg a bajas frecuencias también contiene una contribución resistiva la cual disminuye la pendiente y el ángulo de fase.<sup>74</sup>

Aún cuando ya se observa un proceso de corrosión, el límite inferior de protección del recubrimiento [ $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ] en el módulo de la impedancia se alcanza después de 150 días de inmersión continua.

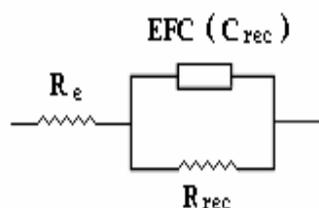
En la figura 4.31 se presentan los diagramas de Nyquist y de Bode para los especímenes recubiertos con resina acrílica más 3% peso de inhibidor **(3P)**. En el diagrama de Nyquist se advierte un semicírculo en el intervalo de 1 hora de inmersión y para la segunda hora se observa ya la presencia de dos semicírculos difusos que indica no solo la penetración del electrolito a través del recubrimiento sino también el daño que ha ocasionado al sustrato metálico.

En el diagrama de Bode sólo en el tiempo cero se observa el módulo de la impedancia cercano a  $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$  en el límite de bajas frecuencias, después de una hora de inmersión se aprecia una disminución drástica y en sólo 2 horas de inmersión se rebasa el límite inferior de protección requerida para un recubrimiento.

El ángulo de fase permaneció cercano a los  $90^\circ$  sólo en el tiempo cero de exposición en un intervalo pequeño de frecuencias altas.

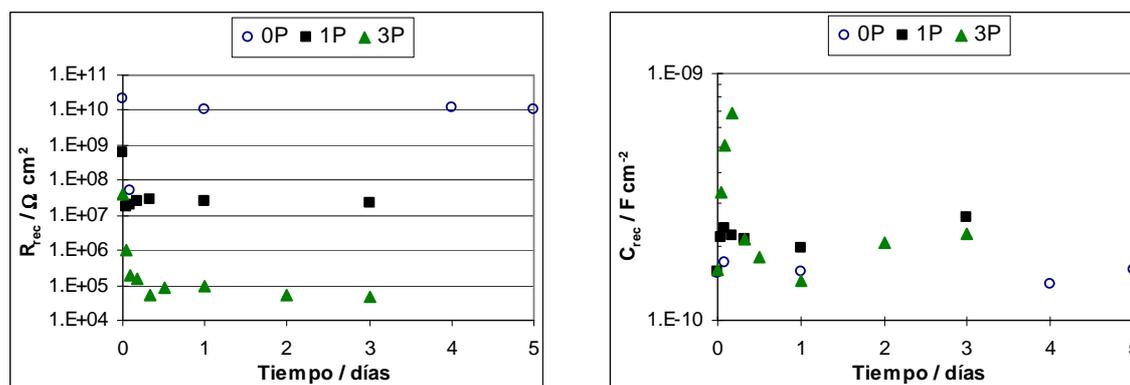
#### **4.3.2.1.1.2** *Parámetros medidos*

Los valores de la resistencia y capacitancia del recubrimiento ( $R_{rec}$  y  $C_{rec}$ ) en función del tiempo de inmersión se extrajeron de los diagramas de Nyquist y de Bode por medio del ajuste de un circuito eléctrico equivalente para recubrimientos no defectuosos mostrado en la figura 4.32<sup>58,66,71,73</sup>. No se obtuvo información del segundo semicírculo (a bajas frecuencias) debido a que apareció siempre muy difuso o no se contaba con los puntos suficientes para realizar el ajuste. Además, como la intención era detectar el momento de la falla del recubrimiento, fue suficiente el semicírculo obtenido a altas frecuencias.



**Fig. 4.32** Circuito eléctrico equivalente para recubrimientos no defectuosos utilizado para extraer la resistencia y capacitancia del recubrimiento ( $R_{rec}$  y  $C_{rec}$ ).<sup>73</sup>

La  $R_{rec}$  y  $C_{rec}$  para los primeros 5 días de inmersión se muestran a continuación:

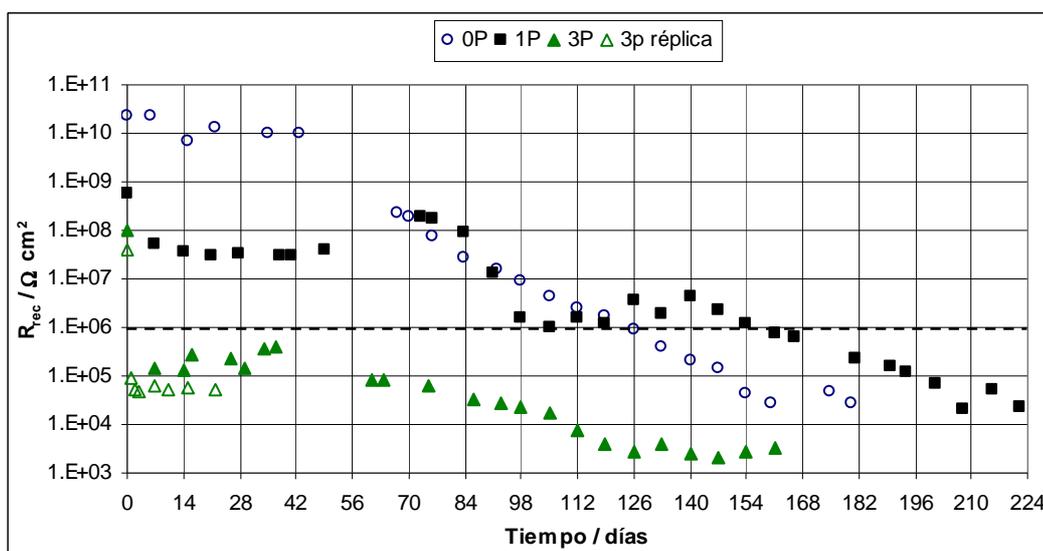


**Fig. 4.33** Resistencia del recubrimiento (izquierda) y capacitancia del recubrimiento (derecha) en función del tiempo de exposición de especímenes recubiertos con acrílico con una concentración de 0, 1 y 3% peso de inhibidor durante la primera semana de exposición.

En la gráfica 4.33 se puede ver que los valores de la resistencia del recubrimiento,  $R_{rec}$ , en el inicio de la exposición son cercanos a  $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$  para los especímenes 1P, arriba de  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  para los 3P y de más de  $1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$  para los blancos. También se aprecia en las primeras horas de inmersión una disminución drástica de la resistencia que indica que el agua está siendo absorbida por el recubrimiento según G. Walter<sup>72</sup>. Luego de unas horas la resistencia regresa casi a los valores de inicio para la resina acrílica sin inhibidor (0P) mientras que la resina con 1% de

inhibidor sólo se recupera ligeramente y para la resina con 3% de inhibidor el proceso de absorción de agua parece continuar. Estos resultados muestran la naturaleza protectora del recubrimiento acrílico y que sus resistencias ( $R_{rec}$ ) disminuyen conforme aumenta la concentración del inhibidor.

La gráfica de  $R_{rec}$  en todo el intervalo de exposición se muestra en la figura 4.34.



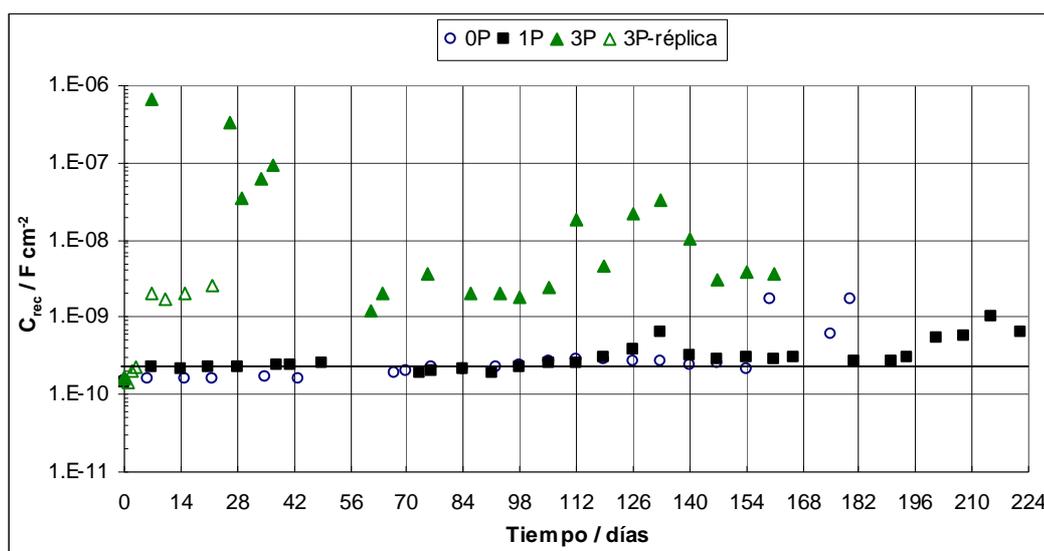
**Fig. 4.34** Resistencia del recubrimiento en función del tiempo de inmersión para especímenes recubiertos con resina acrílica (0P) y con resina acrílica más 1 y 3 % de inhibidor (1P y 3P). Se exhiben los resultados para un segundo espécimen 3P. Se insertó una línea en  $R_{rec} = 1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  para indicar el límite inferior de protección de un recubrimiento.

Si se considera el límite inferior de  $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  para la  $R_{rec}$  para indicar que debajo de este valor el recubrimiento ya no cumple con sus funciones protectoras<sup>69</sup>, puede verse que el recubrimiento acrílico con una concentración de 3% peso de inhibidor casi de manera inmediata pierde sus propiedades protectoras y alcanza en 2 horas el límite especificado. De éste espécimen se realizó una réplica para verificar el comportamiento de los datos, se obtuvieron valores muy semejantes de  $R_{rec}$ .

El recubrimiento del espécimen 1P mantiene valores de  $R_{rec}$  por arriba de  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  durante un intervalo largo de tiempo (84 días) y posteriormente permanece ligeramente arriba del límite inferior establecido durante 2 meses más hasta que después de 154 días de inmersión deja de ser un recubrimiento protector.

El comportamiento de los especímenes OP es relevante, los valores de  $R_{rec}$  se mantienen alrededor de  $1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$  por más de 40 días para luego mostrar un continuo descenso en función del tiempo de inmersión debido al ingreso de agua y iones corrosivos<sup>72</sup> y rebasa el límite especificado en aproximadamente 130 días.

Los datos de la  $C_{rec}$  en todo el intervalo de inmersión se muestra en la figura 4.35.



**Fig. 4.35** Capacitancia del recubrimiento en función del tiempo de exposición para especímenes recubiertos con resina acrílica (OP), con resina acrílica más 1 y 3 % de inhibidor (1P y 3P, respectivamente). Se muestran los resultados para un segundo espécimen 3P. Se insertó una línea sólo como apoyo visual de tendencia.

Con las gráficas de  $C_{rec}$  en función del tiempo, mostradas en la figura 4.35 puede verse que las  $C_{rec}$  para el recubrimiento con 1% peso de inhibidor y el blanco son



prácticamente iguales, indicando que el espesor de ambos recubrimientos es muy semejante y que mantienen tal espesor durante 154 días. Después de éste intervalo de tiempo los especímenes sin inhibidor comienzan a mostrar valores más altos de capacitancia debido al ingreso de agua y iones corrosivos<sup>72</sup> que provocan un deterioro acelerado y un consecuente adelgazamiento del recubrimiento. El recubrimiento con 1% de Rhodafac mantiene por 40 días más las propiedades protectoras del recubrimiento, es decir, a casi 200 días de inmersión continua el recubrimiento comienza a mostrar señales de deterioro.

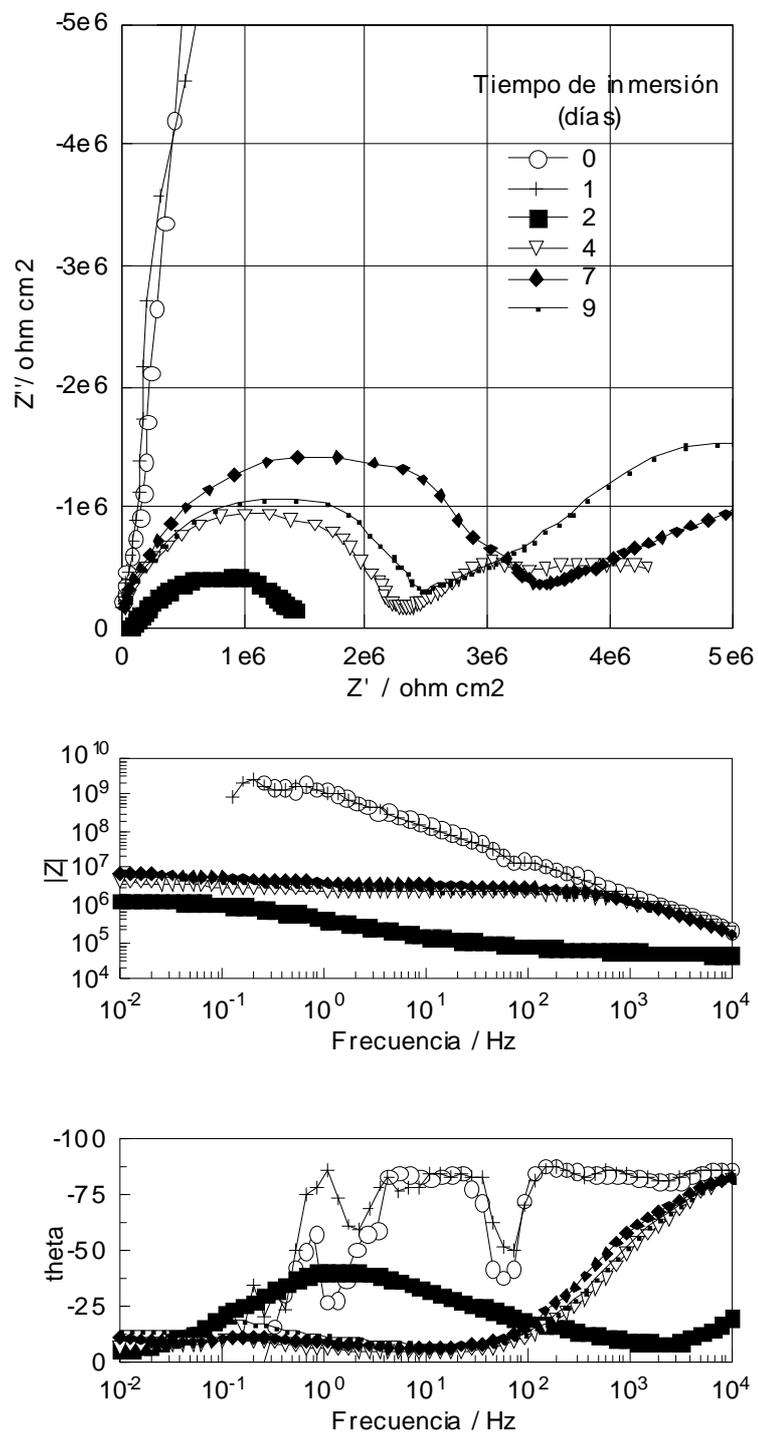
Al inicio de la inmersión los especímenes 3P presentan valores de  $C_{rec}$  parecidos a los de OP y 1P, indicando que el espesor del recubrimiento es semejante, sin embargo después de 3 días de inmersión se observa una gran dispersión de los datos con lo que se hace patente el gran deterioro del recubrimiento.

#### **4.3.2.2 Especímenes con defecto artificial**

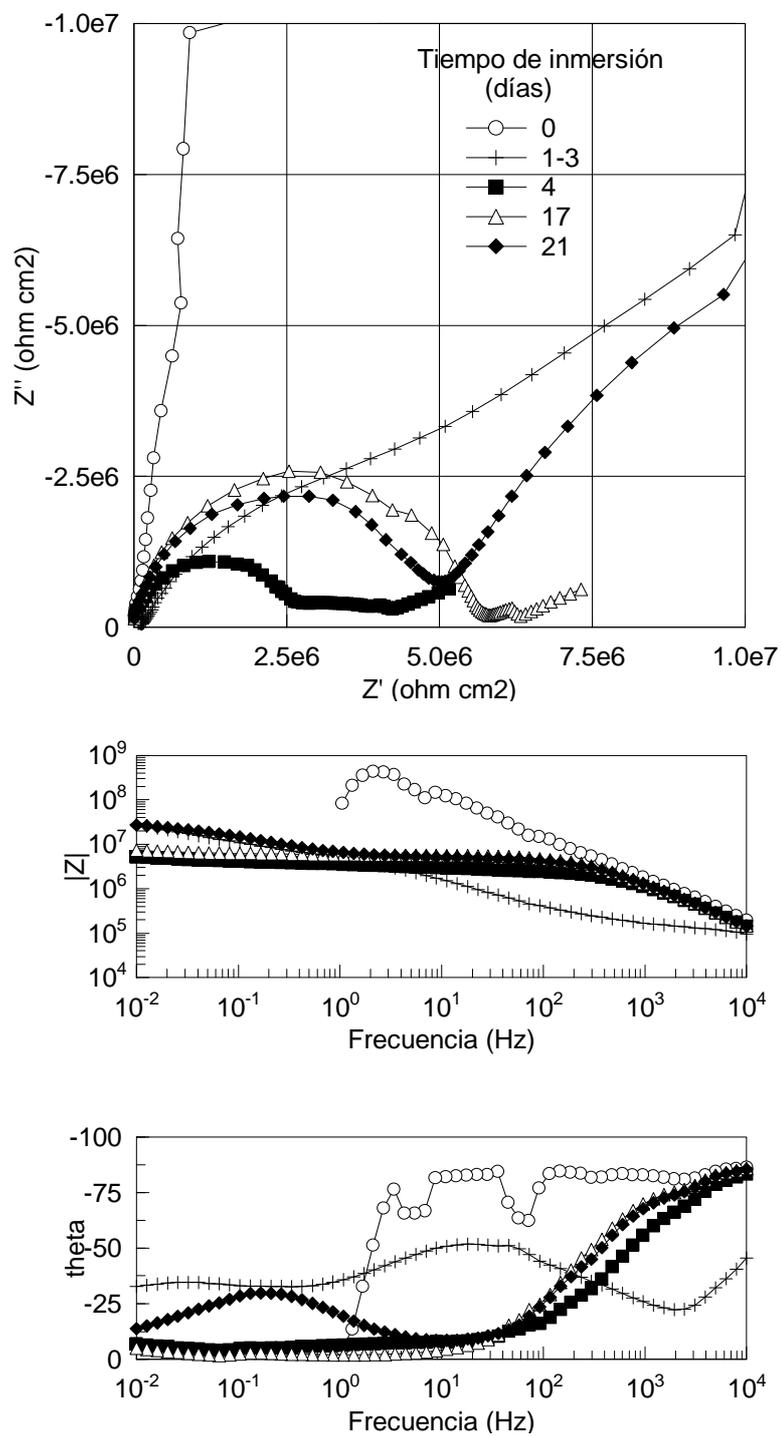
Los códigos utilizados para denominar a estos especímenes fueron 1P y 3P para paneles metálicos recubiertos con acrílico más 1% y 3% peso de inhibidor Rhodafac respectivamente, OP para las placas recubiertas con acrílico únicamente. Se intentó hacer un orificio de tamaño semejante en todos los especímenes sin embargo en el 3P no se logró debido a que el recubrimiento era muy quebradizo. El diámetro del defecto realizado en el espécimen OP fue de  $51 \pm 1 \mu\text{m}$ ; de  $54 \pm 2 \mu\text{m}$  en el espécimen 1P, y de  $37 \pm 1 \mu\text{m}$  en el espécimen 3P.

##### **4.3.2.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

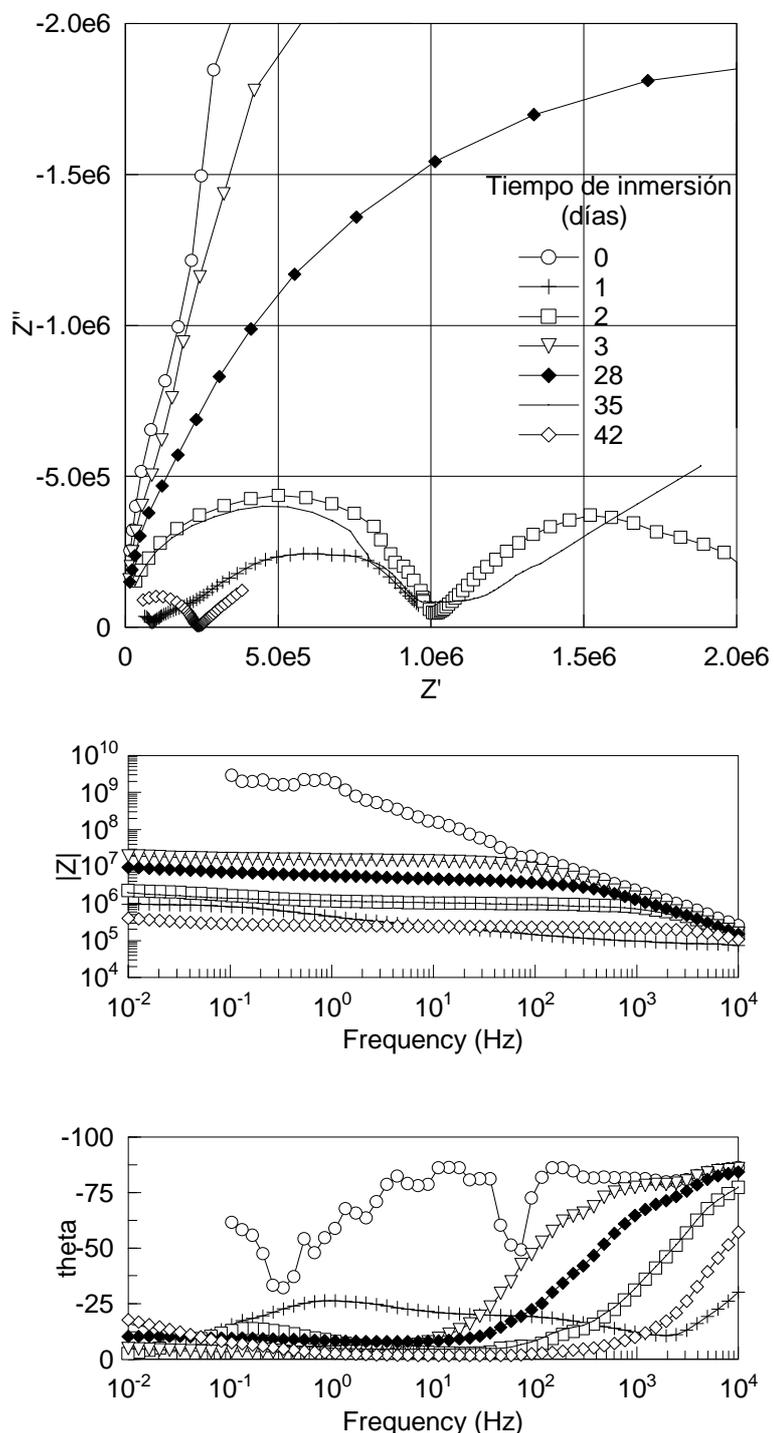
Los datos obtenidos de la aplicación de EIE se muestran mediante diagramas de Nyquist y de Bode en las figuras 4.36, 4.37 y 4.38 para especímenes OP, 1P y 3P respectivamente, todos con un defecto o poro artificial.



**Fig. 4.36** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para un espécimen recubierto con acrílico sin inhibidor (OP), con un defecto de  $51 \pm 1 \mu\text{m}$  de diámetro en su superficie, expuesto en una solución de NaCl 3% peso.



**Fig. 4.37** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para un espécimen recubierto con acrílico más 1 % de inhibidor (IP), con un defecto de  $54 \pm 2 \mu m$  de diámetro en su superficie, expuesto en una solución de NaCl 3% peso.



**Fig. 4.38** Diagramas de Nyquist (arriba) y de Bode (abajo) para un espécimen recubierto con acrílico más 3% peso de inhibidor (3P), con un defecto de  $37 \pm 1 \mu\text{m}$  de diámetro en su superficie, expuesto en una solución de NaCl 3% peso.



#### 4.3.2.2.1.1 Observaciones en los diagramas

En la figura 4.36 el espécimen **OP** presentó un comportamiento casi puramente capacitivo durante las primeras 24 horas de inmersión en el electrolito de trabajo. En el límite de bajas frecuencias el módulo de la impedancia se desplegó a valores muy altos ( $>1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ) mientras que el ángulo de fase permaneció cercano a los  $90^\circ$  en la mitad del intervalo de frecuencias aplicadas en las mediciones. Se observa una sola constante de tiempo que indica un excelente comportamiento del recubrimiento a pesar de tener un defecto de  $51 \pm 1 \mu\text{m}$  en su superficie.

En el segundo día de inmersión se advierte ya la presencia de un semicírculo a altas frecuencias, el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias disminuye a valores cercanos al límite inferior especificado para recubrimientos protectores ( $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) y theta presenta valores que nunca supera los  $45^\circ$  en todo el intervalo de frecuencias aplicado. Todo esto indica el inicio de un intercambio aniónico entre la solución y el interior del recubrimiento,<sup>25,46,72</sup> esto es, el electrolito requirió de menos de dos días para pasar por el poro artificial y llegar al sustrato metálico.

Del día 2 en adelante se observa un progresivo aumento en el diámetro del semicírculo a altas frecuencias y una pendiente característica de la impedancia de Warburg que parece formar un segundo semicírculo difuso a bajas frecuencias indicando un proceso controlado por difusión en el recubrimiento<sup>25,46,72,74</sup>. El módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias sube a valores mayores de  $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  y el ángulo de fase es cercano a  $90^\circ$  en el límite de altas frecuencias ( $1 \times 10^4 \text{ Hz}$ ). Tanto el aumento del diámetro del semicírculo como el aumento en el módulo de la impedancia señalan que se han formado productos de corrosión en el interior del poro hasta sellarlo completamente. Este efecto de “retapado” de orificios ha sido reportado por Souto<sup>75</sup> en recubrimientos de poliuretano aplicados sobre acero al carbono y expuestos en diferentes electrolitos, y por



Sathiyandarayanan<sup>4,14</sup> al realizar poros artificiales en la superficie de un recubrimiento de resina epóxica y pigmentos de polianilina aplicado sobre acero al carbono.

Para el espécimen **1P** en el inicio de la inmersión se presentó comportamiento casi puramente capacitivo con valores superiores a  $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$  en el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias mientras que el ángulo de fase permaneció cercano a los  $90^\circ$  en la mitad del intervalo de frecuencias aplicado. Además se observa una sola constante de tiempo que indica un excelente comportamiento del recubrimiento a pesar de tener un defecto de  $54 \pm 2 \mu\text{m}$  en su superficie.

Del día 1 al día 3 se observa una línea que parece esbozar un semicírculo en el diagrama de Nyquist, se observa una disminución en el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias a valores superiores a  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  y el ángulo de fase nunca sobrepasa los  $45^\circ$  indicando un proceso de difusión del electrolito al interior del poro durante estos días<sup>25,46,72</sup>.

En el día 4 de inmersión se observa una drástica disminución del diámetro del semicírculo, el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias disminuye a valores inferiores a  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  todavía característicos de un buen recubrimiento y el ángulo de fase es cercano a  $90^\circ$  sólo en el límite de altas frecuencias para después presentar valores de theta cercanos a  $0^\circ$  en la mayor parte del intervalo de frecuencias. Todo lo anterior indica que el electrolito ha alcanzado el sustrato metálico a través del poro artificial o por los poros naturales del recubrimiento.<sup>25,46,72</sup>

Del día 4 al día 17 se observa un aumento del diámetro del semicírculo a altas frecuencias y un pequeño aumento en el módulo de la impedancia que señalan que se han formado productos de corrosión en el interior del poro hasta sellarlo completamente.<sup>4,14,75</sup>



Luego del día 17 de inmersión se advierte una continua disminución del diámetro del semicírculo a altas frecuencias y la presencia de un segundo semicírculo a bajas frecuencias. También se observa más claramente una segunda constante de tiempo en los diagramas de Bode en el intervalo de frecuencias de 10 a 0.001 Hz. El diámetro del semicírculo a bajas frecuencias aumenta conforme transcurre el tiempo de inmersión y el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias, que caracterizan al proceso corrosivo, aumenta en este intervalo de tiempo desde  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  hasta valores cercanos a  $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ . Todos estos cambios indican una continua degradación del recubrimiento polimérico y un proceso de corrosión creciente e irreversible en la interfase sustrato-recubrimiento<sup>49,68,73</sup>

En la figura 4.38, el espécimen **3P** presentó un comportamiento casi puramente capacitivo en el inicio de la inmersión. En el límite de bajas frecuencias el módulo de la impedancia se desplegó a valores cercanos a  $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$  mientras que el ángulo de fase mostró valores de  $90^\circ$  en casi la mitad del intervalo de frecuencias aplicado. Todas estas observaciones indican un mejor comportamiento del recubrimiento que el de los especímenes OP y 1P debido a que el defecto realizado fue más pequeño en éste espécimen ( $37 \pm 1 \mu\text{m}$  de diámetro).

En el primer día de inmersión se observa un semicírculo a altas frecuencias, el módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias es cercano a  $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  y theta nunca supera los  $45^\circ$  en todo el intervalo de frecuencias aplicado, todo lo cual indica un intenso proceso difusivo de iones o agua a través del poro artificial.<sup>25,46,72</sup>

En el segundo día de inmersión se advierte ya la presencia de un semicírculo a altas frecuencias y otro de igual tamaño a bajas frecuencias. El módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias se encuentra cerca de  $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  y theta presenta valores cercanos a  $0^\circ$  en la mayor parte del intervalo de frecuencias



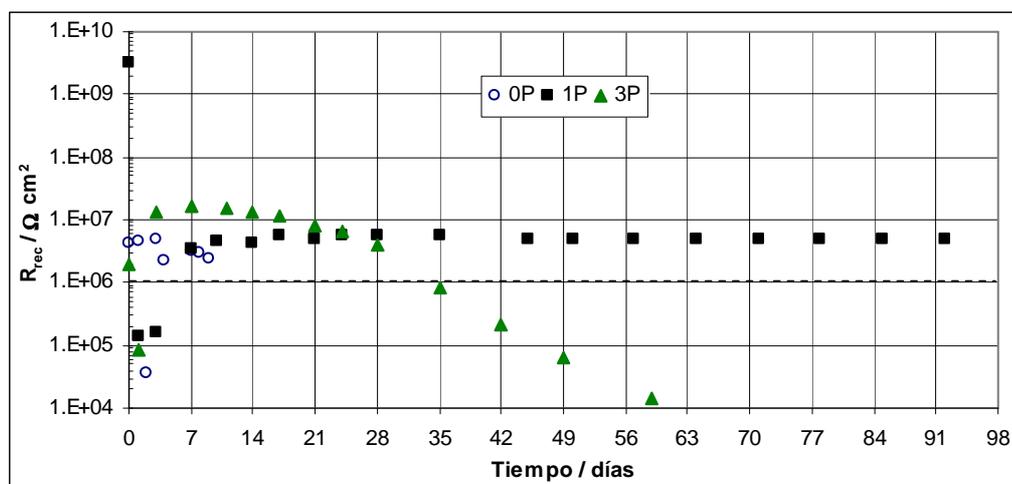
aplicado. Todo esto denota un considerable proceso de corrosión en la interfase sustrato-recubrimiento.<sup>49,68,73</sup>

Para el día 3 de inmersión se aprecia un aumento en el semicírculo a altas frecuencias. El módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias sube a valores mayores de  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  y el ángulo de fase es cercano a  $90^\circ$  en el límite de altas frecuencias. Estos cambios indican la recuperación momentánea del recubrimiento o el sellado del poro por la formación de productos de corrosión en su interior.<sup>4,14,75</sup>

Del día 3 al día 28 se observa una lenta disminución del diámetro del semicírculo a altas frecuencias y la presencia de una pendiente característica de la impedancia de Warburg que parece formar un segundo semicírculo difuso a bajas frecuencias. El módulo de la impedancia en el límite de bajas frecuencias también disminuye conforme transcurre el tiempo de inmersión hasta valores un poco menores a  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ . El ángulo de fase se presenta en  $90^\circ$  sólo en un pequeño intervalo de altas frecuencias. Todo esto denota un creciente proceso de corrosión en la interfase metal-recubrimiento.<sup>46,49,68,73</sup>

#### 4.3.2.2.1.2 Parámetros medidos

De los diagramas de Nyquist y de Bode se extrajeron los parámetros de resistencia y capacitancia del recubrimiento ( $R_{rec}$  y  $C_{rec}$ ) mediante el ajuste de un circuito equivalente del tipo R-R-C como el mostrado en la figura 4.32 sólo para el primer semicírculo debido a que éste muestra el comportamiento del recubrimiento, y el segundo muestra las reacciones que se están llevando a cabo en la interfase metal-recubrimiento<sup>49,68,73</sup>. Las gráficas de los parámetros  $R_{rec}$  y  $C_{rec}$  se muestran en las figuras 4.39 y 4.40 respectivamente.



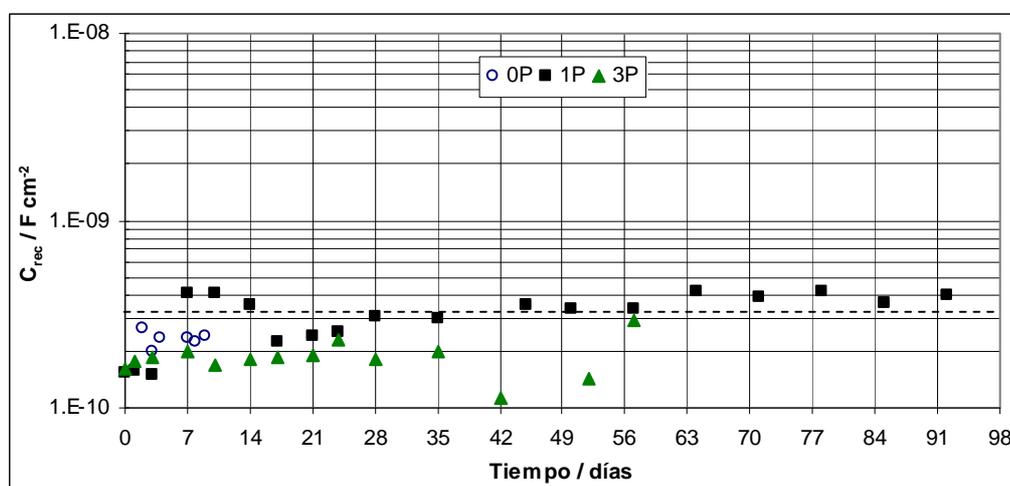
**Fig. 4.39** Resistencia del recubrimiento en función del tiempo de exposición para especímenes 0P, 1P y 3P (especímenes recubiertos con resina acrílica más 0, 1 y 3 % de inhibidor, respectivamente). El diámetro del defecto realizado es de  $51 \pm 1 \mu\text{m}$  para el espécimen 0P,  $54 \pm 2 \mu\text{m}$  para el 1P y de  $37 \pm 1 \mu\text{m}$  para el 3P. Se muestra una línea en  $R_{rec} = 1 \times 10^6$  para indicar el límite inferior de protección para un recubrimiento.

El comportamiento de la resistencia del recubrimiento mostrado en la figura anterior pone de manifiesto nuevamente que, agregar inhibidor Rhodafac a la resina acrílica en una concentración de 1% peso ayuda a mantener las propiedades protectoras del recubrimiento en valores aceptables de  $R_{rec}$  de alrededor de  $5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  y sin mostrar tendencias a la baja durante el periodo de prueba de más de 90 días en inmersión continua, a pesar de tener un defecto artificial en su superficie. Si bien es cierto que el valor frontera es alcanzado en los primeros días de inmersión, existe una recuperación favorable en las propiedades del recubrimiento probablemente debido a la formación de productos de corrosión en el interior del poro que lo sellan completamente como se indicó ya en la sección de observaciones realizadas y a una excelente resistencia a la delaminación.

Los especímenes 3P muestran un comportamiento semejante, al inicio de la inmersión se observan valores bajos en la  $R_{rec}$ , después del día 3 y hasta los 21 días se observan valores de  $R_{rec}$  ligeramente mayores a los mostrados por especímenes

1P e incluso a los OP, debido a que el diámetro del poro realizado es menor en comparación con los otros dos. Sin embargo el 3% peso de inhibidor no es capaz de mantener esta tendencia por más de 20 días, luego de este periodo se observa una disminución drástica en la  $R_{rec}$ , hasta que en 35 días rebasa el límite inferior de protección.

A continuación se muestra la gráfica de la  $C_{rec}$  en función del tiempo de inmersión:



**Fig. 4.40** Capacitancia del recubrimiento en función del tiempo de exposición para especímenes 0P, 1P y 3P (especímenes recubiertos con resina acrílica más 0, 1 y 3 % peso de inhibidor, respectivamente). El diámetro del defecto realizado es de  $51 \pm 1 \mu m$  para el espécimen 0P,  $54 \pm 2 \mu m$  para el 1P y de  $37 \pm 1 \mu m$  para el 3P. Se muestra una línea horizontal como apoyo visual de tendencia.

En la figura 4.40 se observa un comportamiento diferente al mostrado por los especímenes recubiertos con resina acrílica libres de defectos. En este caso existe un evidente aumento de la  $C_{rec}$  casi al inicio de la inmersión, que indica que el electrolito está difundiendo a través del poro artificial provocando el aumento de la constante dieléctrica del recubrimiento que resulta en un aumento de la capacitancia.<sup>28</sup>



Este efecto es más notorio en el recubrimiento con 1% peso de inhibidor (1P) a partir del 3er. día de inmersión y hasta el día 10. Luego de este intervalo de tiempo se observa una disminución en la  $C_{rec}$  debido a la formación de productos de corrosión en el interior del poro<sup>4,14,75</sup>. Posteriormente, un lento aumento de la capacitancia indica una nueva penetración del electrolito a través del poro o los poros naturales del recubrimiento, o bien un continuo adelgazamiento del recubrimiento por deterioro<sup>44,53,60</sup>.

Los especímenes 3P presentan un ligero aumento de la  $C_{rec}$  durante la primera semana para luego mostrar un muy ligero descenso de la  $C_{rec}$  que parece indicar el sellado del poro por la formación de productos de corrosión y que hace que el parámetro se mantenga alrededor de  $2 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$  durante 35 días de inmersión. Posteriormente, el movimiento hacia menores valores de la  $C_{rec}$  indican un hinchamiento del recubrimiento debido a la formación de productos de corrosión en la interfase metal-recubrimiento<sup>49,68 73</sup>.

El comportamiento de los especímenes OP fue seguido por sólo una semana, sin embargo se presume que tanto la  $R_{rec}$  y la  $C_{rec}$  siguieron un comportamiento semejante al de aquellos obtenidos para el espécimen OP sin defecto.

*CAPÍTULO* 5

***CONCLUSIONES***



El éster fosfatado de nombre comercial Rhodafac PA-32<sup>®</sup> demostró funcionar como inhibidor de corrosión del acero al carbono inmerso en una solución de NaCl 3% peso. Al ser utilizado en una concentración de 1 g l<sup>-1</sup> muestra su mejor desempeño a pH neutro y ligeramente alcalino retardando principalmente las reacciones anódicas, es decir es un inhibidor anódico.

El recubrimiento formado por la resina acrílica comercial base agua de National Starch con una concentración de 1% peso del inhibidor Rhodafac PA-32<sup>®</sup> ofrece una excelente protección contra la corrosión del acero al carbono durante más de 5 meses de inmersión continua en NaCl 3 % peso. Concentraciones mayores resultan perjudiciales al no permitir la adecuada formación del recubrimiento.

El recubrimiento formado por la resina acrílica comercial base agua de National Starch con una concentración de 1% peso del inhibidor Rhodafac PA-32<sup>®</sup> también demostró un excelente comportamiento ante la presencia de defectos artificiales en su superficie debido a que es resistente a la delaminación y a que se forman productos de corrosión en el interior del poro que lo sellan efectivamente.

## ***REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS***



1. C. G. Munger, "Corrosion prevention by protective coatings", National Association of Corrosion Engineers, USA, (1984), 5-14.
2. K. D. Weiss, *Progress in polymer science*, **22** (1997), 203-245.
3. R. M. Torresi, S. De Souza, J. E. Pereira da Silva, and S.I. Córdoba de Torresi, *Electrochimica Acta*, **50** (2005), 2213-2218.
4. S. Sathiyarayanan, S. S. Azim and G. Venkatachari, *Electrochimica Acta*, en prensa, (2007).
5. O. Topcuoglu, S. A. Altinkaya and D. Balkose, *Progress in organic coatings*, **56** (2006), 269-278.
6. D. K. Chattopadhyay, S. S. Panda and K.V.S.N. Raju, *Progress in Organic Coatings*, **54** (2005) 10-19.
7. M. Shalati, *et al.*, *Progress in Organic Coatings*, **48** (2003), 236-250.
8. E. Almeida, D. Santos and J. Uruchurtu , *Progress in Organic Coatings*, **37** (1999), 131-140.
9. P. Vink, T.P.M. Koster, H.F.N. Fontijn and A. Mackor, *Polymer degradation and stability*, **48** (1995), 155-160.
10. V. Goossens, *et al.*, *Thin solid films*, **493** (2005), 35-40.
11. N. S. Allen, *et al.*, *Polymer degradation and stability*, **47** (1995), 117-127.
12. S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan and G. Venkatachari, *Progress in Organic Coatings*, **55** (2006), 5-10.
13. M. Fratricová, P. Simon, P. Schwarzer and H. Wilde, *Polymer degradation and stability*, **91** (2006), 94-100.
14. S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan and G. Venkatachari, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 6313-6319.
15. P. Katangur, P. K. Patra and S. B. Warner, *Polymer Degradation and Stability*, **91** (2006), 2437-2442.
16. V. C. Malshe and N. S. Sangaj, *Progress in Organic Coatings*, **53** (2005), 207-211.
17. M. Zielecka and E. Bujnowska, *Progress in Organic Coatings*, **55** (2006), 160-167.
18. P. Vandervorst, *et al.*, *Progress in Organic Coatings*, **57** (2006), 91-97.
19. Z. Wang, E. Han and W. Ke, *Polymer degradation and stability*, **91** (2006), 1937-1947.



20. M. Selvaraj, S. Palraj and P. Jayakrishnan, *Progress in Organic Coatings*, **54** (2005), 1-4.
21. E. Spengler, F.L. Fragata, I.C.P. Margarit and O.R. Mattos, *Progress in Organic Coatings*, **30**, (1997), 51-57.
22. Y. Reyes, *et al.*, *Progress in organic coatings*, **52** (2005), 366-371.
23. W. K. Lu, S. Basak and R. L. Elsenbaumer, "Corrosion inhibition of metals by conductive polymers", en "Electrochemistry and corrosion of conducting polymers", 881.
24. D. A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", Prentice Hall, USA, (1996), 24-34, 59.
25. K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson, *Br. Corros. J.*, **15** (1980), 20-25.
26. R. Reynoso, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México (2006), 20.
27. Y. P. Khanna, M.E. McDonnell and P.K. Han, "Rheology and molecular weight of polymers" in "A guide to materials characterization and chemical analysis", J. P. Sibilía, Ed., VCH publishers, Inc., U.S.A. (1996), 298.
28. A.S. Castela, A.M. Simões, *Corrosion Science*, **45** (2003), 1631-1646.
29. J. M. Malo, "Inhibidores de la corrosión", Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión, México (1990), 4-24.
30. J. A. González Fernández, "Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas", Consejo superior de investigación científica, España (1989), 407.
31. G. Wranglén, "An introduction to corrosion and protection of metals", Chapman and Hall, Great Britain (1985), 165-172.
32. P. Morales-Gil, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **49** (2004), 4733-4741.
33. Y. Reyes, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México, México (2004), 5.
34. ASTM G 1-90, Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 15.
35. ASTM G 59-97, Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 233.



36. ASTM G 106-89, Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 450.
37. ASTM G 31-72, Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 99.
38. ASTM G 3-89, Practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 38.
39. ASTM G 5-94, Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 57.
40. R. Hirayama and S. Haruyama, *Corrosion*, **47** (1991) 953-958.
41. E. Otero, "Corrosión y degradación de materiales", Editorial Síntesis, España, 1997, 62-72.
42. F. L. LaQue and N. D. Greene, "Basics of corrosion" in "Corrosion Basics, An introduction", A. de S. Brasunas, Ed. National Association of Corrosion Engineers, EUA, 1984, 25, 150.
43. Fr. R. Bacon, Apuntes de su cátedra de química analítica cuantitativa en la U.C.A. 18.
44. A. K. Nigam, R. Balasubramaniam, S. Bhargava and R. G. Baligidad, *Corrosion Science*, **48** (2006), 1666-1678.
45. N. L. Thomas, *Progress in organic coatings*, **19** (1991), 101-121.
46. P. Ocón, A. B. Cristobal, P. Herrasti and E. Fatas, *Corrosion Science*, **47** (2005), 649-662.
47. K. Aramaki, *Corrosion Science*, **42** (2000), 2023-2036.
48. S. Zor, B. Yazici, M. Erbil, *Corrosion Science*, **47** (2005), 2700-2710.
49. H. Ashassi-Sorkhabi, S. A. Nabavi-Amri, *Electrochimica Acta*, **47** (2002), 2239-2244.
50. S. Sathiyarayanan, S. Muthkrishnan and G. Venkatachari, *Shynthetic Metals*, en prensa (2007).
51. ASTM G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, "Annual Book of ASTM Standards", 03.02, ASTM International, USA (2000), 429.



52. H. Amar, *et. al.*, *Journal of electroanalytical chemistry*, **558** (2003) 131-139.
53. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, and B. Normand, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 4011-4018.
54. V. E. Carter, "Metallic coatings for corrosion control", Newnes-Butterworths, England (1977), 7.
55. K. Aramaki, *Corrosion Science*, **42** (2000), 1975-1991.
56. J. Z. Ai, X. P. Guo and Z. Y. Chen, *Applied surface science*, (2006).
57. J. Z. Ai, *et. al.*, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **281** (2006), 147-155.
58. K. F. Khaled, *Applied surface science*, **230** (2004), 307-318.
59. D. C. Silverman, "Primer on the AC impedance technique", in "Electrochemical techniques for corrosion engineering", R. Baboian, Ed., National Association of Corrosion Engineers, EUA, 1986, 75.
60. M. A. Amin, S. S. Abd El Rehim, E. E. F. El Sherbini, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 4754-4764.
61. R. Cottis and S. Turgoose, "Electrochemical impedance and noise", NACE International, USA (1999), 37.
62. J. R. Scully, "Electrochemical methods for laboratory corrosion testing", "Corrosion testing and evaluation: Silver anniversary volume", R. Baboian and S. W. Dean, Eds., American Society for Testing and materials, USA (1990), 351-378.
63. L. Liu, Y. Li, C. Zeng and F. Wang, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 4736-4743.
64. A. S. Castela, and A.M. Simões, *Corrosion Science*, **45** (2003), 1647-1660.
65. B. R. Hinderliter, *et. al.*, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), 4505-4515.
66. V. N. Nguyen, F. X. Perrin and J. L. Vernet, *Corrosion Science*, **47** (2005), 397-412.
67. F. Deflorian, and S. Rossi, *Electrochimica acta*, **51** (2006) 1736-1744.
68. B. S. Skerry and D. A. Eden, *Progress in organic coatings*, **15** (1987), 269-285.
69. S. Rossi, F. Deflorian and M. Risatti, *Surface and Coatings technology*, **201** (2006), 1173-1179.
70. M. Mahdavian and M.M. Attar, *Corrosion Science*, **48** (2006), 4152-4157.
71. S. Sathiyarayanan, S. Syed, and G. Venkatachari, *Applied Surface Science*, **156** (2006), 1208-1212.
72. G.W. Walter, *Corrosion Science*, **26** (1986), 27-38.



73. R. M. Souto, L. Fernández-Mérida, S. González and D.J. Scantlebury, *Corrosion Science*, **48** (2006) 1182-1192.
74. G. W. Walter, *Corrosion Science*, **26** (1986), 681-703.
75. R. M. Souto, Y. González-García and S. González, *Corrosion Science*, **47** (2005), 3312-3323.
76. S. Barnartt, "Electrochemical nature of corrosion", en "Electrochemical techniques for corrosion engineering", R. Baboian, Ed., National Association of Corrosion Engineers, EUA, (1986),1.
77. F. J. Rodríguez-Gómez, "Resistencia a la polarización", en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", J. Genescá, Ed., Universidad Nacional Autónoma de México, México (1992), 29-39.
78. J. Mendoza, R. Durán y J. Genescá, "Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión", en "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", J. Genescá, Ed., Universidad Nacional Autónoma de México, México (1992), 53-91.
79. D. Macdonald, "Application of electrochemical impedance spectroscopy in electrochemistry and corrosion science", in "Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes", R. Varma & J. R. Selman, Ed., J. W. & Sons, USA (1991), 515.

*APÉNDICE* **A**

***MÉTODOS PARA DETERMINAR  
LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN***



### **Pérdida de peso**

La naturaleza electroquímica de la corrosión brinda un medio para determinar la velocidad de corrosión instantánea mediante el método de exposición de cupones metálicos. Luego de una correcta preparación de superficie, los cupones rectangulares o circulares se pesan con una precisión de  $\pm 0.1$  mg. Se sumergen en el ambiente corrosivo elegido manteniendo una relación de 100 o 200 litros por metro cuadrado de área expuesta el tiempo adecuado para generar una pérdida de peso suficiente para una lectura precisa.<sup>24,76</sup>

La velocidad de corrosión en milímetros por año se calcula mediante la ecuación<sup>24</sup>:

$$V_{corr} = \frac{3.65m}{\rho A t} \quad (1A)$$

donde  $m$  es el peso total perdido, en mg,  $\rho$  es la densidad en  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $A$  es el área del espécimen en  $\text{cm}^2$ ,  $t$  es el tiempo de exposición en días y la constante 3.65 resulta de la conversión de unidades de masa, longitud y de tiempo.

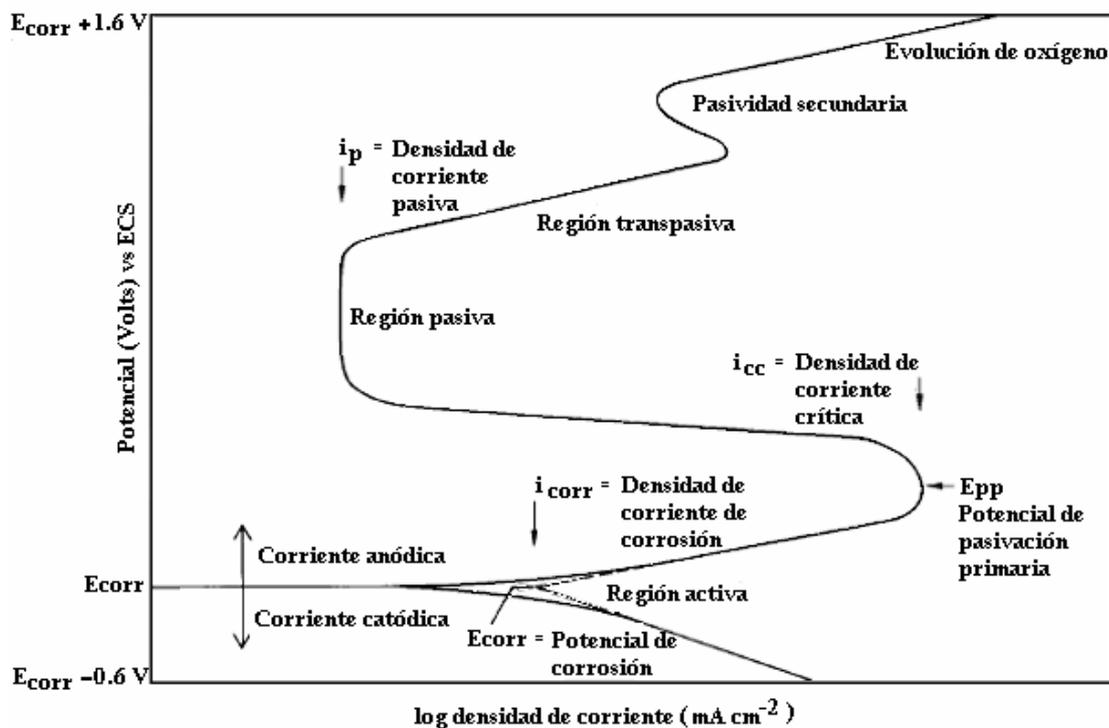
### **Polarización potenciodinámica**

Las reacciones electroquímicas ocurren a velocidades finitas. Si se aplicara un sobrepotencial ( $\eta$ ) externo negativo, existiría un exceso de electrones para la reacción catódica y por lo tanto el potencial de superficie sería más negativo debido al exceso de electrones con sus respectivas cargas negativas acumuladas en la interfase metal-solución esperando para reaccionar. Esto significa que la reacción no es lo suficientemente rápida para aprovechar todos los electrones disponibles. Este cambio de potencial negativo se denomina *polarización catódica*. De manera similar, la aplicación de un sobre-potencial externo positivo provocaría una deficiencia de electrones en el metal que produciría un cambio de potencial positivo denominado *polarización anódica*.<sup>23,24</sup>



La técnica de polarización potenciodinámica consiste en aplicar sobrepotenciales negativos y positivos altos, generalmente desde el  $(E_{corr} - 0.6 \text{ V})$  hasta  $(E_{corr} + 1.6 \text{ V})$ . El barrido se aplica a una velocidad de  $0.6 \text{ V h}^{-1}$  y registrando la respuesta en corriente de manera inmediata a la aplicación del potencial. Más detalles experimentales y principios se pueden encontrar en las norma ASTM G 3<sup>38</sup>, ASTM G 5<sup>39</sup>, ASTM G 59<sup>35</sup> y ASTM G 102<sup>51</sup>.

En coordenadas semilogarítmicas las corrientes resultantes de la aplicación de los sobrepotenciales negativo y positivo se representan en la figura 1A.

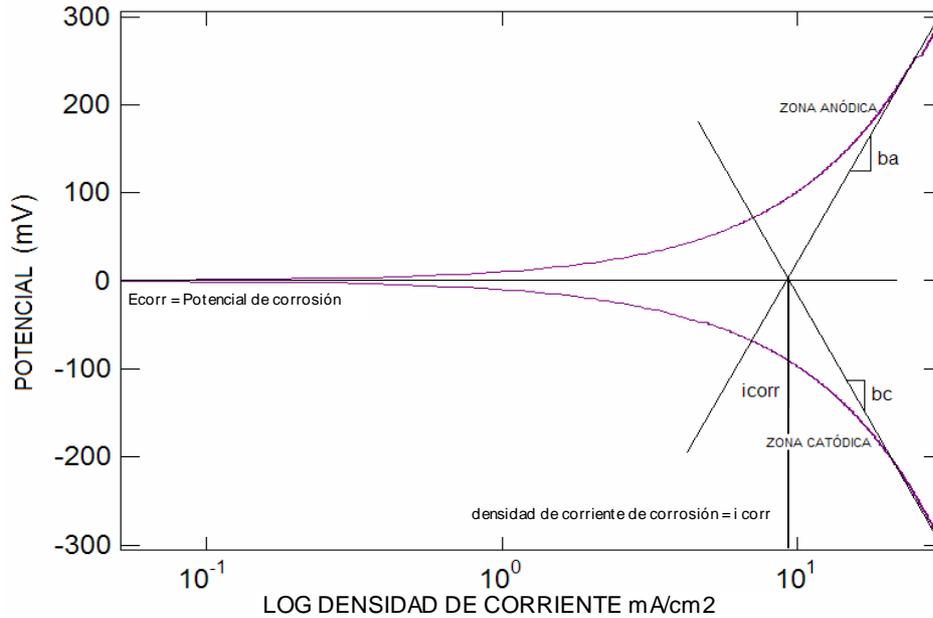


**Fig. 1A** Curvas de polarización anódica y catódica hipotéticas. Se muestra la región activa (sobrepotencial negativo), y las regiones pasiva, transpasiva, y de pasividad secundaria (sobrepotencial positivo) de un electrodo pasivado.<sup>38</sup>

Para determinar la velocidad de corrosión se realiza una extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las zonas anódica y catódica de una curva de polarización experimental, como se ejemplifica en la figura 2A. Es conveniente que la zona en la cual se vaya a realizar la extrapolación presente como mínimo una



década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente para determinar en este punto de intersección la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ . La intersección con el eje del potencial proporciona el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ .<sup>23</sup>



**Fig. 2A** Esquema típico de una curva de polarización anódica y catódica en coordenadas semilogarítmicas. Se muestra el trazado de líneas para realizar la extrapolación de Tafel<sup>38</sup>.

La velocidad de corrosión se puede determinar por medio de la Ley de Faraday donde la proporcionalidad de la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , y la masa,  $m$ , que intervino en la reacción electroquímica por unidad de tiempo,  $t$ , y por unidad de área expuesta,  $A$ , está dada por:<sup>24</sup>

$$V_{corr} = \frac{m}{tA} = \frac{i_{corr} a}{nF} \quad (2A)$$

donde  $m$  está en gramos,  $t$  en segundos,  $A$  en  $\text{cm}^2$ ,  $i_{corr}$  está en  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $a$  es el peso atómico, en  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $n$  es el número de equivalentes intercambiados por cada mol reaccionado, y  $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ coulombs equivalente}^{-1}$ ). Para determinar la  $V_{corr}$  en  $\text{mm año}^{-1}$  se utiliza la siguiente ecuación:<sup>24</sup>

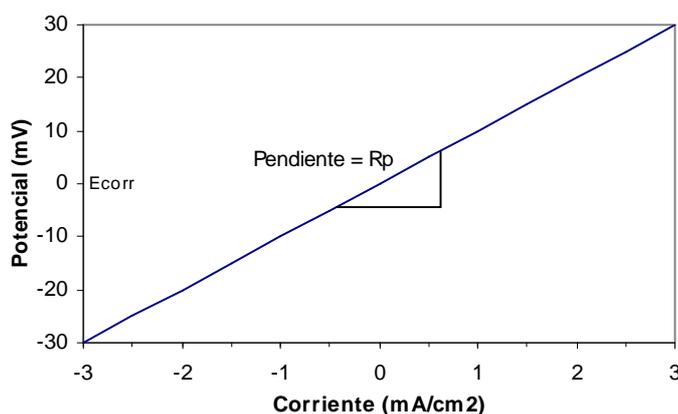


$$V_{corr} = 3.27 \frac{ai_{corr}}{n\rho} \quad (3A)$$

la constante 3.27 resulta del producto de la constante de Faraday y la conversión de unidades de corriente y tiempo, y  $\rho$  es la densidad del material en  $\text{g cm}^{-3}$ .

### Resistencia a la polarización

Es el caso de la aplicación de sobrepotenciales bajos. En esta técnica se aplica un barrido de potencial desde  $(E_{corr} - 0.03 \text{ V})$  hasta  $(E_{corr} + 0.03 \text{ V})$  y se registran las corrientes resultantes, como se muestra en la figura 3A.



**Fig. 3A** Recta esquemática de potencial vs densidad de corriente para el cálculo de la  $R_p$ .

La resistencia a la polarización,  $R_p$ , de un electrodo en corrosión se define como la pendiente de la recta de potencial contra densidad de corriente en  $i = 0$ .<sup>35</sup>

$$R_p = \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad (4A)$$

La densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , puede extraerse de la relación entre el coeficiente de Stern y Geary,  $B$ , y la resistencia a la polarización,  $R_p$ :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (5A)$$



donde

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (6A)$$

$i_{corr}$  debe estar en  $A\text{ cm}^{-2}$ ,  $B$  en Volts y  $R_p$  en  $\text{ohm cm}^2$ . Las constantes  $b_a$  y  $b_c$  (en Volts) son las pendientes de Tafel anódica y catódica. La velocidad de corrosión,  $V_{corr}$ , en milímetros por año se determina como en la técnica anterior, por medio de la ecuación (3A).

Queda evidenciado que para determinar la  $i_{corr}$  se requiere de las constantes  $b_a$  y  $b_c$  (determinadas por la técnica de polarización potenciodinámica), aunque en ocasiones bastaría con conocer el comportamiento de la  $R_p$  en función del tiempo debido a que al ser inversamente proporcionales, sería muy fácil determinar la variación de  $i_{corr}$ .<sup>77</sup>

### **Espectroscopía de impedancia electroquímica**

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es un método electroquímico de corriente alterna. Emplea como perturbación una señal de potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, aproximadamente entre 5-10 mV, a un intervalo de frecuencias suficientemente amplio que permita detectar la mayor parte de los procesos que tienen lugar en la interfase metal-electrolito. La respuesta del sistema es otra señal de tipo sinusoidal, proporcional a la perturbación con la misma frecuencia que la señal incidente más una serie de armónicos secundarios:

$$E = E_{\max} \text{sen}(\omega t) \quad (7A)$$

[señal de perturbación]

$$I = I_{\max} \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (8A)$$

[respuesta del material]

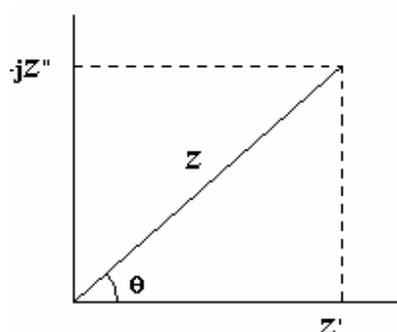
donde  $E$  es el potencial,  $I$  es la corriente,  $E_{\max}$  es la amplitud máxima del potencial,  $I_{\max}$  es la amplitud de la corriente,  $\omega$  es la frecuencia angular de la corriente alterna,  $\theta$  es el ángulo de fase (proporcional al cambio en tiempo entre el pico de la corriente y el pico del voltaje) y  $t$  es el tiempo.



El software utilizado en el análisis de datos de EIS procesa la señal de voltaje de entrada ( $E$ ) y el flujo de corriente de salida ( $I$ ) y genera como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia mediante la relación:<sup>36,78</sup>

$$Z = \frac{E}{I} \quad (9A)$$

donde  $Z$  recibe el nombre de “impedancia” y puede representarse gráficamente mediante el *diagrama de Argand*, como se muestra en la figura 4A.



**Fig. 4A** Diagrama de Argand para la representación de la impedancia caracterizándola por sus componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $jZ''$ ) y un ángulo  $\theta$ .

donde  $Z'$  es la componente real de la impedancia total y  $Z''$  es el componente imaginario de la impedancia total y  $\theta$  es el ángulo formado con el eje positivo. Los componentes real e imaginario se relacionan entre sí por medio de las siguientes expresiones:<sup>74,78</sup>

$$Z = Z' + jZ'' \quad (10A)$$

$$Z' = Z \cos \theta \quad (11A)$$

$$Z'' = Z \sen \theta \quad (12A)$$

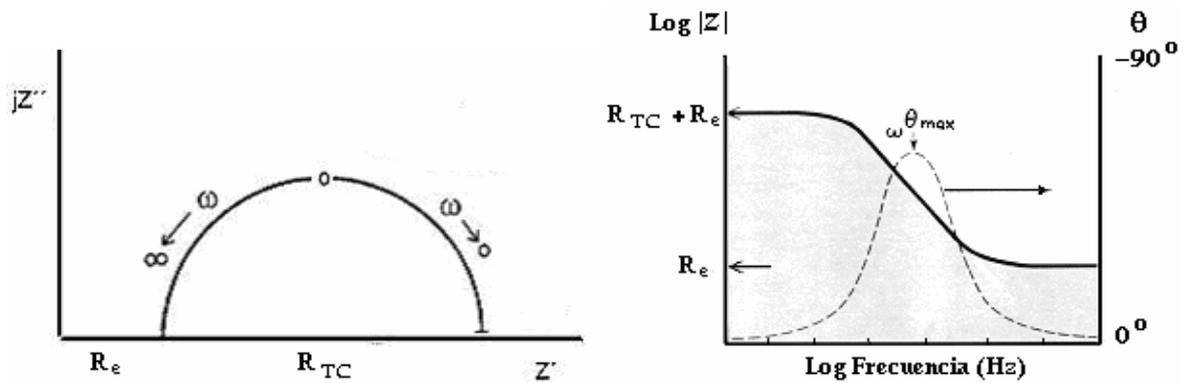
$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (13A)$$

$$\tan \theta = Z''/Z' \quad (14A)$$

También se puede representar gráficamente la impedancia mediante el *diagrama de Nyquist*, donde se representa la componente real de la impedancia vs la imaginaria en función de la frecuencia, y mediante la representación de *Bode* en la



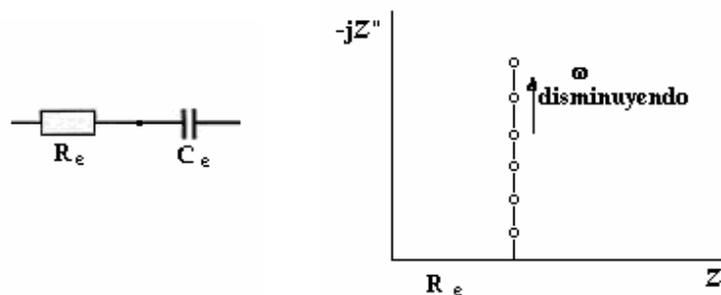
que se presenta la componente real de la impedancia frente a la frecuencia y/o con el ángulo de fase [figura 5A].



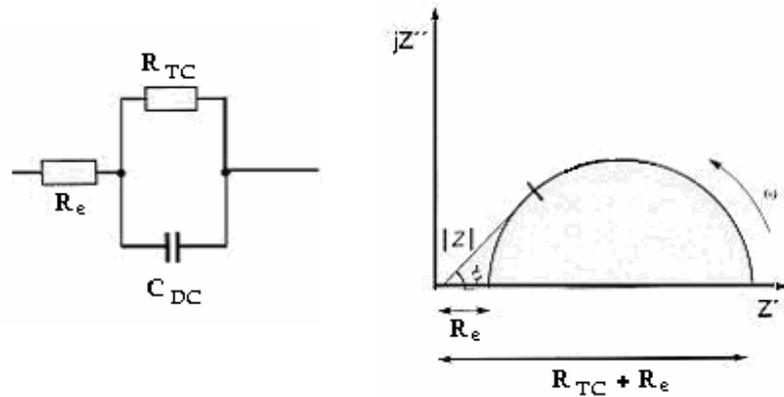
**Fig. 5A** Diagrama típicos de Nyquist (izquierda) y de Bode (derecha).

Los valores de resistencia del electrolito [ $R_e$ ] y la resistencia a la transferencia de carga [ $R_{TC}$ ] pueden ser determinados de la intersección del semicírculo sobre el eje real como se muestra en la figura 5A.

Un proceso electroquímico puede ser modelado por elementos de circuitos lineales tales como resistores, capacitores e inductores. Algunos ejemplos se muestran en las figuras 6A, 7A y 8A. La capacidad de modelar un proceso de corrosión de esta manera surge de un atributo práctico de la técnica de impedancia electroquímica. Tal modelado puede facilitar la comprensión y conducir a una mejor predicción de las velocidades de corrosión y en general el comportamiento de la corrosión.



**Fig. 6A** Combinación de un resistor y un capacitor en serie, a la derecha su respuesta en el plano complejo.<sup>25</sup>



**Fig. 7A** Circuito tipo Randles que muestra la combinación de un resistor en serie con un capacitor y un resistor en paralelo, a la derecha la respuesta en el plano complejo.<sup>25</sup>

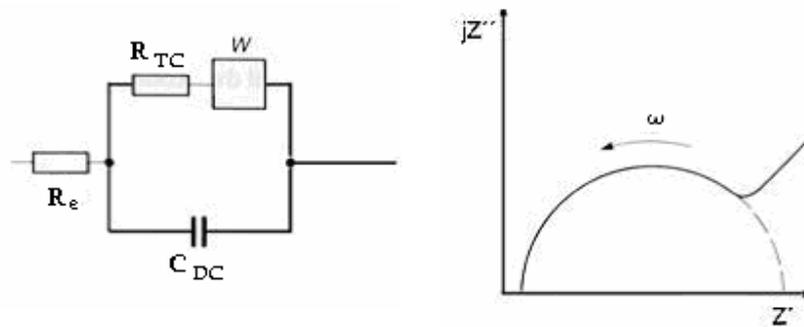
El circuito equivalente propuesto por Randles (Fig. 7A) ha encontrado una amplia aplicación en muchos sistemas electroquímicos.  $R_e$  representa la resistencia del electrolito, la combinación paralela de un resistor y un capacitor representa la interfase corroyéndose,  $C_{DC}$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica resultante de los iones adsorbidos y moléculas de agua, y  $R_{TC}$  es la resistencia a la transferencia de carga que determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En un sistema controlado por activación ésta es la cantidad medida por la técnica de resistencia a la polarización, esto es,  $R_{TC}$  es equivalente a  $R_p$ .<sup>25</sup>

En la práctica, la velocidad de corrosión controlada por activación ocurre raramente, en cambio se presentan con frecuencia complicaciones debido a efectos de concentración o difusión. Por tal motivo se requiere un elemento adicional en el circuito, la impedancia de Warburg,  $W$ , cuya ecuación tiene la forma de un número complejo:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (15A)$$

donde  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg. Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia,  $\omega$ , las partes real e imaginaria son proporcionales a  $1/\sqrt{\omega}$ . En un

diagrama de Nyquist esta impedancia es representada por una línea a  $45^\circ$ , como se puede observar en la figura 8A.



**Fig. 8A** Un circuito tipo Randles incluyendo un componente de impedancia de Warburg, a la derecha la respuesta en el plano complejo.<sup>25</sup>

*APÉNDICE* ***B***

***TRANSFORMADAS DE  
KRAMERS-KRONIG***



Con la sola inspección de los datos experimentales de EIS no es posible asegurar si los datos son válidos o han sido distorsionados por algún asunto experimental. Este problema puede ser solucionado utilizando las transformadas de Kramers-Kronig [K-K] que se basan en el cumplimiento de cuatro condiciones generales del sistema:<sup>79</sup>

1. **Causalidad.** La respuesta del sistema es debido únicamente a la perturbación aplicada y no contiene componentes significantes de fuentes espurias.
2. **Linealidad.** La perturbación-respuesta del sistema es descrito por un grupo de ecuaciones diferenciales lineales. Prácticamente esta condición requiere que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.
3. **Estabilidad.** El sistema debe ser estable en el sentido de que regresa a su estado original después de que la perturbación sea retirada.
4. La impedancia debe tener un valor finito [ $0 < \omega < \infty$ ].

Si las condiciones anteriores son satisfechas, las transformadas de K-K son un resultado matemático puro y no refleja ninguna otra propiedad física o condición del sistema. Estas transformadas han sido ampliamente utilizadas en el análisis de circuitos eléctricos pero escasamente en el caso de sistemas electroquímicos.

Las transformadas de Kramers-Kronig pueden ser establecidas como sigue:

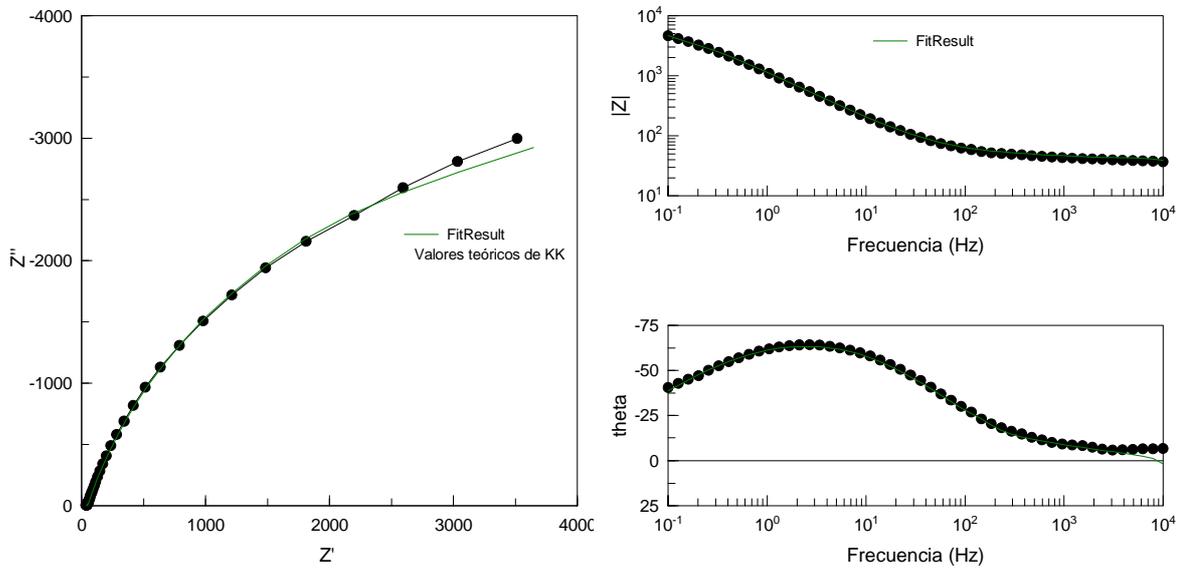
$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx$$

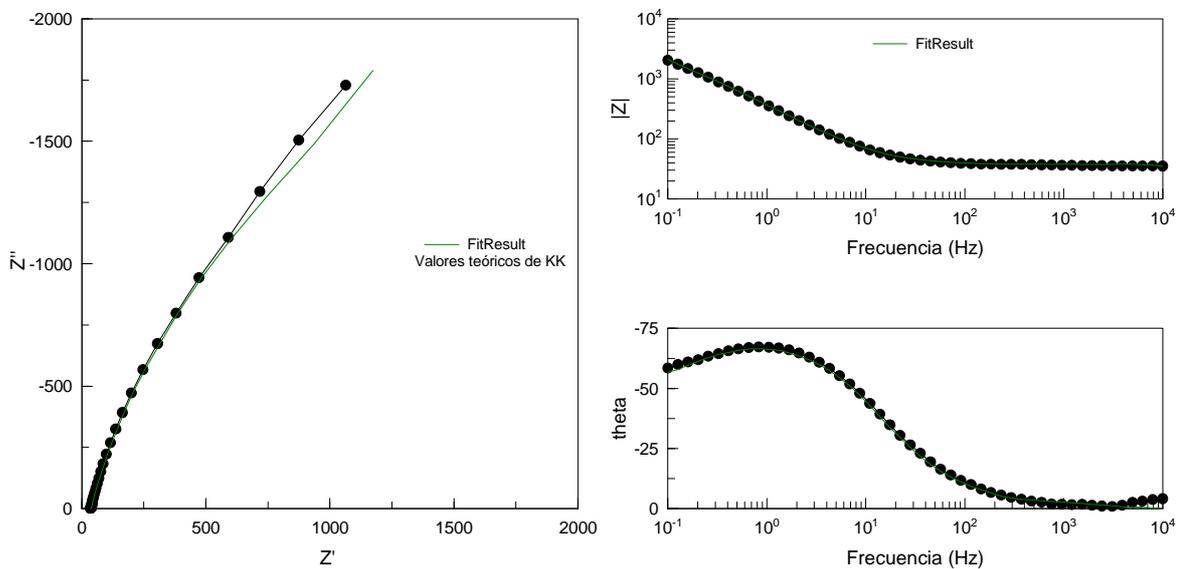
$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$\phi(\omega) = \left( \frac{2\omega}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx$$

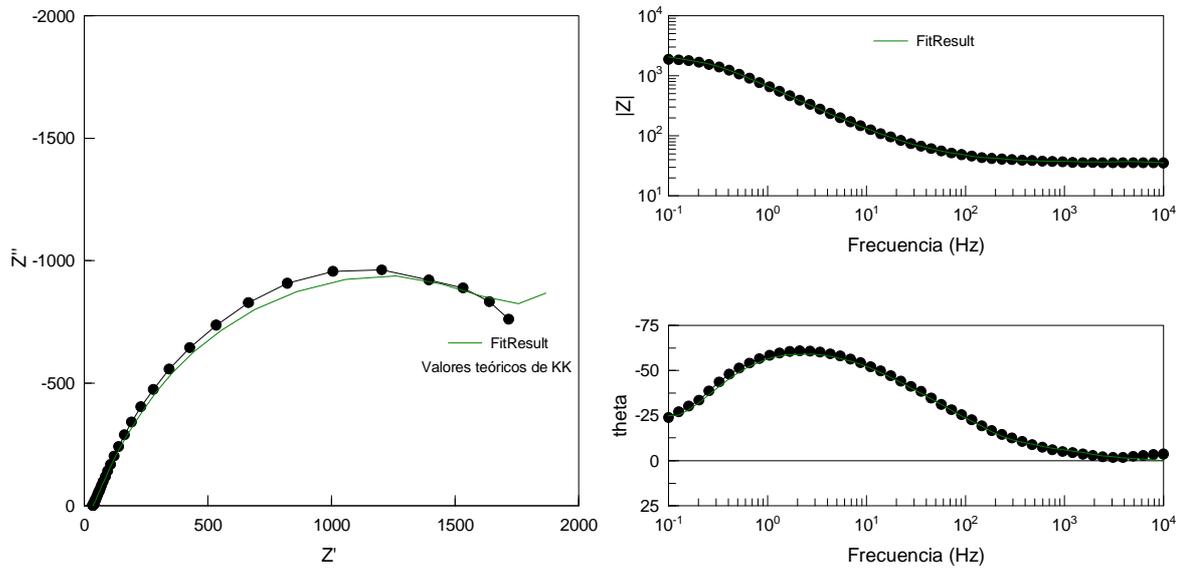
donde  $\phi(\omega)$  es el ángulo de fase,  $Z'$  y  $Z''$  son las componentes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, y  $\omega$  y  $x$  son frecuencias.



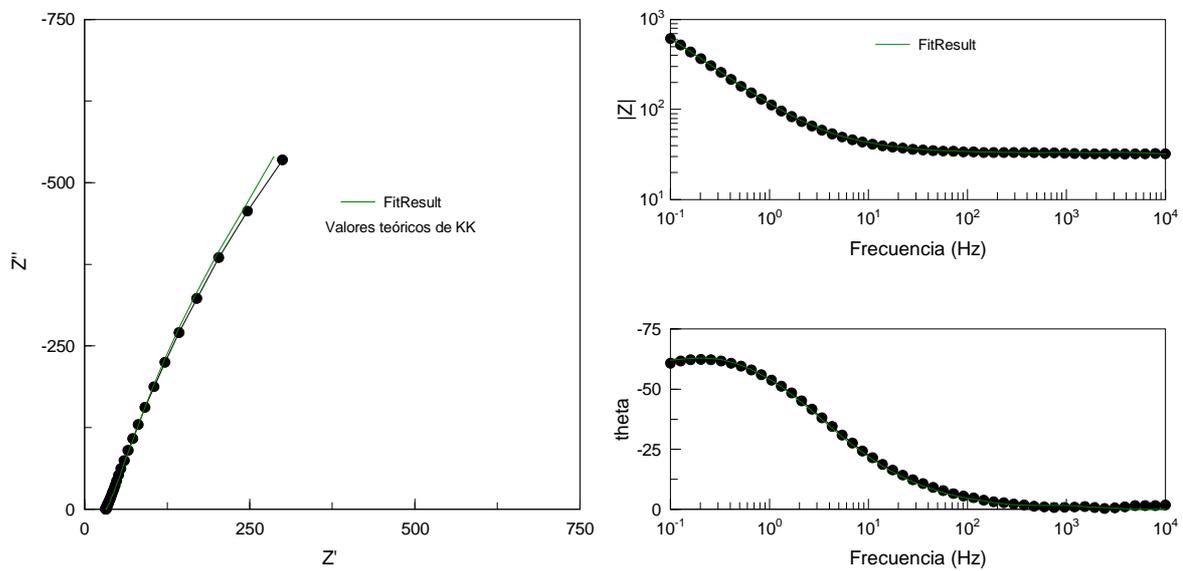
**Fig. 1B** Diagramas de Nyquist y de Bode experimentales (señalada con círculos negros) para espécimen de hierro al carbono expuesto en una solución de cloruro de sodio al 3% peso a pH 7 inhibida (7-I) en el día 0 de inmersión. Se indica con una línea continua los datos teóricos obtenidos mediante las transformadas de Kramers-Kronig con el programa Z-view.



**Fig. 2B** Diagramas de Nyquist y de Bode experimentales (señalada con círculos negros) para espécimen de hierro al carbono expuesto en una solución de cloruro de sodio al 3% peso a pH 7 inhibida (7-I) en el día 15 de inmersión. Se indica con una línea continua los datos teóricos obtenidos mediante la transformadas de Kramers-Kronig con el programa Z-view.



**Fig. 3B** Diagramas de Nyquist y de Bode experimentales (señalada con círculos negros) para espécimen de hierro al carbono expuesto en una solución de cloruro de sodio al 3% peso a pH 7 (7-B) en el día 0 de inmersión. Se indica con una línea continua los datos teóricos obtenidos mediante la transformadas de Kramers-Kronig con el programa Z-view.



**Fig. 4B** Diagramas de Nyquist y de Bode experimentales (señalada con círculos negros) para espécimen de hierro al carbono expuesto en una solución de cloruro de sodio al 3% peso a pH 7 (7-B) en el día 15 de inmersión. Se indica con una línea continua los datos teóricos obtenidos mediante la transformadas de Kramers-Kronig con el programa Z-view.