



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DOS
INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA SU
EMPLEO EN PINTURAS ANTICORROSIVAS
BASE AGUA.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

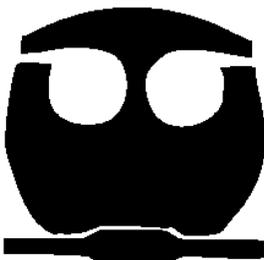
MATERIALES - CORROSIÓN

P R E S E N T A :

ORTEGA MENDOZA MANUEL

TUTOR:

DR. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GÓMEZ



MÉXICO

2008



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Genescá Llongueras Juan.
Secretario:	M en I. Arganis Juárez Carlos Rosendo.
Vocal:	Dr. Vázquez Moreno Flavio Salvador.
1^{er.} Suplente:	Dra. Arce Estrada Elsa Miriam.
2^{do.} Suplente:	Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier.

El presente trabajo se realizó, en el laboratorio de corrosión la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con el laboratorio de polímeros del Instituto Mexicano del Petróleo.

TUTOR DE TESIS
Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez

FIRMA



Quiero agradecer a la vida.

Por que me permitió conocer a mis primeros, más grandes y verdaderos amigos: Luis Enrique, Carlos y Javier a quienes nunca olvidaré y a quienes agradezco el haberme brindado la amistad sincera y honesta, que solo un niño puede dar.

De igual forma le agradezco, el haberme permitido sentir una de las más grandes alegrías al saberme aceptado en la que sería por mucho tiempo, mi segundo hogar, la **Universidad Nacional Autónoma de México**, donde tuve la oportunidad de conocer a el Dr. Alfredo Osornio y las Dras. Lilia Mendiola y Claudia Ramírez, sin cuya ayuda, no podría haber seguido adelante y concluir este trabajo. Siempre recordare sus consejos.

A mi Familia.

En especial a mis padres Ana María Mendoza García y Luis Ortega Nolasco por todo su apoyo y paciencia brindados a lo largo de mi vida. Agradezco también a mis hermanas Laura, Guadalupe y Cecilia, a las que quiero expresar mi gran respeto y admiración por su valentía y coraje ante la vida y por mostrarme que las cosas más hermosas de ella no son para los cobardes. Muchas gracias Laura por esa lección.

A Bertha, Melesio, Enrique y María que aunque un tanto distanciados, me han demostrado que puedo contar con ustedes.

A mis amigos.

Lizbeth y Edgar quienes siempre estuvieron a mi lado apoyándome en los momentos más difíciles en la maestría, agradezco sinceramente su amistad.

A Dolores, gran persona y amiga, junto a la que aprendí que los verdaderos amigos están dispuestos a arriesgar la vida juntos por defender lo que piensan. Dolores, cuando recuerdo aquellos momentos, me lleno de fuerza y coraje para seguir adelante y aunque ya no estemos juntos para darnos la mano y seguir, sé que siempre puedo contar contigo.



A mi asesor, el Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por permitirme formar parte de su grupo de investigación y por todo su apoyo académico durante mi tesis de licenciatura y de maestría.

Al Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno, por haberme proporcionado los inhibidores y la resina evaluados en la parte experimental, y por sus revisiones en la parte de síntesis que indudablemente fueron un gran aporte a este trabajo.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Juan Genescá Llongueras, a la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada y al M en I. Carlos Rosendo Arganis Juárez, por sus muy valiosas críticas en la revisión de la parte escrita del trabajo.

Al M en I. Carlos Rodríguez Rivera, encargado del laboratorio de corrosión de la facultad de química, por todo el apoyo desinteresado y facilidades recibidas en el laboratorio para poder culminar la parte experimental de mi tesis. Muchas gracias profesor.

A la M en I. Margarita Portilla Bauza, responsable del laboratorio de calorimetría de la Facultad de Química por su apoyo en los análisis de calorimetría diferencial de barrido.

Al Dr. Yuri Reyes Mercado, por su apoyo en la síntesis de la resina, en los laboratorios de síntesis del Instituto Mexicano del Petróleo.



Índice

Resumen	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
Planteamiento del problema	<i>iii</i>
Objetivos	<i>iv</i>
Hipótesis	<i>v</i>
<u>Capítulo I</u>	
1.0.- Bases teóricas	1
1.1.- El fenómeno de la corrosión	1
1.2.- Formas de corrosión y daños en los en los recubrimientos	4
1.3.- Termodinámica de la corrosión	4
1.4.- Cinética de la corrosión	6
1.5.- Técnicas electroquímicas	9
1.6.- Inhibidores de la corrosión	22
1.7.- Recubrimientos base agua	30
1.8.- Caracterización de los polímeros	37
<u>Capítulo II</u>	
2.0.- Materiales y métodos	43
2.1.- Trabajo de laboratorio	44
2.2.- Preparación de superficie y pintado de las placas	44
2.3.- Método de pintado	45
2.4.- Arreglo de celda	45
2.5.- Evaluación de los inhibidores y la resina	46
2.6.- Obtención de la resina estiren-acrítica	47
2.7.- Caracterización de la resina	49
<u>Capítulo III</u>	
3.0.- Resultados y discusión de resultados	53
3.1.- Pruebas de potencial vs tiempo y de resistencia a la polarización	53



3.2.- Eficiencia de los inhibidores	60
3.3.- Curvas de polarización	63
3.4.- Caracterización de la resina estiren-acrítica	75
3.5.- Impedancia electroquímica	81

Capítulo IV

4.0.- Conclusiones	90
---------------------------	----

Bibliografía	91
---------------------	----



“Evaluación electroquímica de dos inhibidores de corrosión y su uso en recubrimientos base agua”

Resumen

Cuando una superficie pintada ha sido expuesta a un ambiente corrosivo, tanto la superficie como el recubrimiento sufren cambios físicos y químicos debido principalmente a la permeabilidad del recubrimiento a ciertos agentes agresivos como oxígeno, agua y iones cloruro que con el paso del tiempo disminuyen las propiedades protectoras del recubrimiento como la permeabilidad y adhesión causando corrosión a la superficie metálica.

El uso y aplicación de recubrimientos protectores base agua se ha incrementado ampliamente debido a que su empleo permite reducir la emisión de solventes orgánicos al medio ambiente cuando al secarse se evaporan. Así, se ha buscado mejorar sus propiedades protectoras agregándoles algún tipo de inhibidor el cual actúa de diferentes formas sobre los sitios activos de la superficie metálica formando capas pasivas que bloquean la entrada del agua e interfieren en el transporte de oxígeno hacia la superficie metálica.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ha sido una herramienta muy utilizada al evaluar el desarrollo de un recubrimiento debido a que éste presenta alta resistencia al paso de iones aplicado sobre una superficie de acero al carbono, así como también es útil al estudiar las interacciones adhesivas entre el recubrimiento y la superficie pintada cuando los valores obtenidos se relacionan con la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento y algunos parámetros eléctricos tales como; resistencias y capacitancias para determinar la eficiencia de protección del recubrimiento.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el desempeño de dos inhibidores de corrosión: uno comercial (Croda[®]) y otro desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP inhibidor problema), en diferentes concentraciones (a partir de una solución de 54ppm de cada inhibidor) mediante pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización y curvas de polarización. Así mismo, evaluar en inmersión continua (NaCl al 3%(p/p) durante 24h, las propiedades protectoras de una resina estiren-acrítica base agua conjuntamente con el inhibidor de mejor desempeño, al ser aplicada como un recubrimiento protector mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La resina estiren-acrítica de partículas compósitas (80% de núcleo y 20% de coraza con 4% de ácido acrílico en la coraza) se obtuvo en un proceso semicontinuo (polimerización en emulsión) de dos adiciones, y se determinaron algunas de sus propiedades mediante las técnicas de viscosimetría, dispersión cuasielástica de luz y calorimetría diferencial de barrido.



“Electrochemical evaluation of two corrosion-inhibitors and their use in waterborne coatings”

Abstract

When a painted surface has been exposed to a corrosive environment, both the surface and the coating, undergo physical and chemical changes mainly because of coating permeability to certain aggressive agents such as oxygen, water and chloride ions which diminish the coating protective properties, (permeability and adhesion) causing corrosion.

The use and application of protective waterborne coatings have been increasing remarkably; because they have low emission of Volatile Organic Compounds (VOC) during film formation, furthermore protective properties can be improved by blending polymers with corrosion inhibitors which act in different ways depending on its mechanisms over active sites of the metallic surface by forming passive films which block water and oxygen transportation toward the metallic surface.

The Electrochemical Impedance Spectroscopy is a very useful tool to assess high resistance polymeric coatings performance when applied on carbon steel plates, as well as to study the adhesive interaction among the coating and the painted plate related with water uptake and some electrical parameters such as resistance and capacitance which determine the coating protection efficiency.

The aim of the present work was to evaluate the performance of two organic base-amine inhibitors: one commercial (Croda[®]) and another one developed in the Mexican Petroleum Institute identified as IMP. These inhibitors were evaluated in different concentrations (from a 54ppm of each inhibitor) applying potentiodynamic electrochemical tests of polarization resistance and anodic polarization.

A styrene-acrylic waterborne coating obtained by an emulsion polymerization process together with the best inhibitor applied on AISI 1018 carbon steel as a protective film was evaluated by using Electrochemical Impedance Spectroscopy.

The core-shell waterborne coating (80% core and 20% shell with 4% of acrylic acid in the shell) was obtained by a two addition semicontinuous process (emulsion polymerization) and then some properties of the coating were determined by mean of viscosimetry, differential scanning calorimetry and quasi-elastic light scattering.



Planteamiento del Problema

Evaluar la eficiencia de dos inhibidores de corrosión dispersados en una resina estiren-acrítica base agua, la cual es empleada para formar recubrimientos sobre placas de acero al carbono.



Objetivos

- ✓ Determinar la eficiencia de protección de dos inhibidores de tipo amínico a diferentes concentraciones en placas de acero al carbono AISI 1018.
- ✓ Determinar la capacidad protectora de una resina estiren-acrítica con diferentes concentraciones de inhibidor en placas de acero al carbono AISI 1018.
- ✓ Conocer la velocidad de corrosión de placas de acero al carbono AISI 1018, recubiertas con una resina estiren-acrítica mediante impedancia electroquímica (EIE).



Hipótesis

Una forma de proteger a los metales de la corrosión es con el uso de inhibidores y recubrimientos, de forma que, si se utiliza un inhibidor con un buen desempeño dispersado en una resina estiren-acrítica, cuyas partículas poseen una estructura núcleo-coraza (4% de ácido acrílico en la coraza) entonces, la protección que en conjunto brindarán a la superficie sobre la que se aplican (acero al carbono AISI 1018) mejorará notablemente debido a la acción combinada tanto del inhibidor como de la resina protectora.

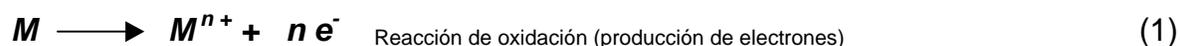
CAPÍTULO 1



1.0.- Bases teóricas

1.1.- El fenómeno de la corrosión

La corrosión es un proceso electroquímico causante de la degradación de un material (generalmente metálico) a su forma más simple (óxidos) por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción (ecuación 1 y 2).



Las reacciones de oxidación y reducción ocurren al mismo tiempo, sin importar el tipo y forma de corrosión que puede ser clasificada de acuerdo al medio circundante como: a) Corrosión húmeda o electroquímica, en una interfase metal-solución y b) Corrosión seca ó química, en sistemas no electrolíticos.

En una interfase metal-recubrimiento se presenta corrosión electroquímica, debido a factores como: la exposición del metal a condiciones agresivas del medio (alta humedad y temperatura) y al efecto de algún agente corrosivo que pasa a través del recubrimiento¹ cuando este último presenta daños en la superficie y pobres propiedades físicas.

Cuando dos metales se encuentran sumergidos en un electrolito, instantáneamente entre ellos existe una diferencia de potencial (ΔE) generado por las reacciones óxido-reducción (ecuaciones 1 y 2), llamado potencial de celda (E_{celda}), que es una medida de la tendencia del sistema hacia el estado estacionario en cuyo valor están incluidas las contribuciones anódicas y catódicas.



$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (3)$$

La celda en estudio puede ser galvánica o electrolítica²; en el primer caso E_{celda} indica el potencial almacenado por una celda galvánica donde las reacciones ocurren espontáneamente, en el segundo caso E_{celda} es el potencial necesario para que funcione una celda electrolítica y se puedan llevar a cabo las reacciones óxido-reducción. Este tipo de celdas necesitan la existencia de diferentes componentes³.

- 1.- Un ánodo; donde ocurren reacciones de oxidación (ecuación 1).
- 2.- Un cátodo; donde ocurren reacciones de reducción (ecuación 2).
- 3.- Un electrolito ó solución conductora, por donde se transportan los iones generados en el ánodo y cátodo, debido a una diferencia de potencial.
- 4.- Una fuente de energía externa (cuando se trata de una celda electrolítica).

La tendencia que tiene un metal a contribuir anódica o catódicamente (oxidarse o reducirse) al formar una celda, puede observarse en la serie electromotriz (tabla 1), que es una lista donde se muestra el potencial de electrodo de los metales en sentido de la reducción u oxidación, construida en condiciones estándar (1atm y 25°C) haciendo referencia al electrodo normal de hidrógeno, que consiste en una lámina de platino platinada sobre la cual se burbujea hidrógeno a una presión de 1atm. La placa está sumergida en una solución ácida donde la actividad del hidrógeno es igual a uno y tiene un potencial asignado de cero a cualquier temperatura y pH=0, de esta forma el potencial de los demás electrodos está dado por la celda que forman con el electrodo de hidrógeno.

Tabla 1. Serie electromotriz de los metales¹

	Sistema	Semirreacción	Potencial E^0 (v) $T=25^\circ\text{C}$	
NEGATIVO	Li ⁺ /Li	Li + 1e ⁻ ⇌ Li	-3.045	ACTIVO
	K ⁺ /K	K ⁺ + 1e ⁻ ⇌ K	-2.925	
	Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻ ⇌ Cs	-2.923	
	Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	-2.90	
	Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sr	-2.89	
	Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2.87	
	Na ⁺ /Na	Na ⁺ + 1e ⁻ ⇌ Na	-2.714	
	Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2.37	
	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1.66	
	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1.18	
	Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cr	-0.913	
	V ³⁺ /V	V ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ V	-0.876	
	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0.762	
	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0.74	
	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0.44	
	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0.402	
	In ³⁺ /In	In ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ In	-0.342	
	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Co	-0.277	
	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0.250	
	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0.136	
	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0.126	
	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0.036	
	H ⁺ /H	H ⁺ + 1e ⁻ ⇌ H	0.000	
	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0.337	
	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	0.789	
	Ag ²⁺ /Ag	Ag ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ag	0.799	
	Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pd	0.987	
	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt	1.19	
POSITIVO	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	1.50	NOBLE



1.2.-Formas de corrosión y daños en los recubrimientos

Como se definió al inicio la corrosión, puede ser específicamente un fenómeno que ocurre a los materiales metálicos, sin embargo, existen otros materiales como los cerámicos, concreto, plásticos y polímeros que pueden ser afectados por la corrosión cambiando su apariencia y propiedades internas⁴ provocando fallas, como sucede con los recubrimientos al estar expuestos a los efectos de la lluvia, altas o bajas temperaturas, fricción, etc.

La corrosión entre un metal y un recubrimiento se presenta según Leidheiser⁵ como:

- a) Ampollamiento y pérdida de adherencia, en regiones donde se acumula agua, O_2 , Cl^- y SO_4^{2-} que pasan a través del recubrimiento⁶.
- b) Delaminación catódica, Ritter citado por Greenfield⁷ menciona que es el resultado de una alta alcalinidad que provoca pérdida de adherencia.
- c) Flash rusting; es una capa de óxido en los aceros formada cuando un recubrimiento base agua se va evaporando.
- d) Corrosión filiforme presente en forma de filamentos formados por una cabeza y cola debido a una humedad relativa mayor al 60% y la corrosividad del medio⁸.

1.3.- Termodinámica de la corrosión

Cuando una reacción química sucede espontáneamente a presión y temperatura constante, libera energía, hasta llegar al equilibrio donde su energía es mínima. Este tipo de energía llamada energía libre que representa la tendencia natural de



una reacción a producirse⁹, puede ser empleada para efectuar algún trabajo como el necesario para transportar cargas de un electrodo a otro. Matemáticamente se expresa de la siguiente manera.

$$\Delta G = -W \quad (4)$$

W es el trabajo eléctrico generado, por la presencia de dos fases distintas (una solución y un metal), al generar una diferencia de potencial (ΔE^0), que varía en forma directa con el cambio de energía libre creando un transporte de carga representado como.

$$-\Delta G = nF\Delta E \quad (5)$$

Donde n es el número de electrones transportados y F es el Faraday. Al expresar el cambio de energía libre de reacción en función de la constante de la ley de acción de las masas (K) se tiene lo siguiente.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \quad (6)$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre, ΔG_0 el cambio de energía libre a 1atm y 273K y K es la constante de la ley de acción de masas en un sistema óxido-reducción representado de la forma $aA + bB \rightleftharpoons pP + qQ$ expresada como:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT * \ln \left\{ \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \right\} \quad (7)$$

Considerando el potencial, se expresa como;

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} * \ln \left\{ \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \right\} \quad (8)$$

La ecuación anterior, conocida como la ecuación de Nernst, describe la variación del potencial de los electrodos en función de la actividad de sus iones expresada en función de las concentraciones que son mucho más fáciles de conocer¹⁰ y considera un sistema ideal con valores unitarios de actividades y fugacidades para líquidos puros y gases.

1.4.-Cinética de la corrosión

La termodinámica de un proceso describe la espontaneidad de un sistema o si se encuentra en equilibrio, sin embargo, no proporciona información sobre el mecanismo ni el tiempo necesario para que el sistema alcance dicho equilibrio. La cinética de los procesos electroquímicos describe el flujo de masa a través del sistema, que involucra; a) el desplazamiento del ión desde el seno de la solución hasta los electrodos, donde posteriormente se reducen o se oxidan, b) la velocidad a la que estos procesos ocurren y c) determina cuál es la etapa que controla el proceso; estas velocidades dependen de las siguientes variables¹¹

figura 1.

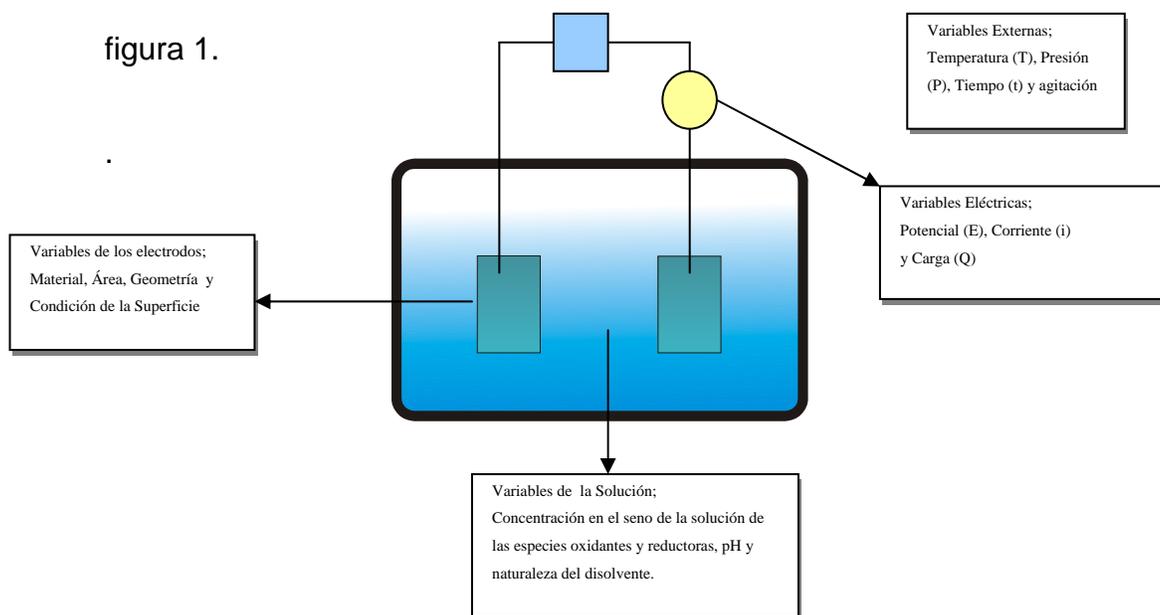


Fig. Variables que afectan la velocidad de reacción¹¹



Para que un metal quede expuesto a un electrolito, tiene que estar libre de la película de óxido (del orden de angstroms) que siempre lo recubre y que, para fines prácticos se ignora, de manera que se idealiza el sistema al considerar que el electrodo actúa como ánodo, que es un metal puro y desnudo en el que la única reacción posible es la disolución, cuando sobre este se aplica un potencial externo¹². Sin embargo, en realidad se presenta no solo la formación de esta capa instantánea de óxido sino que, automáticamente se forma una interfase metal desnudo-electrolito (por donde se transportan iones y electrones) cargada por el lado del electrodo (ánodo) negativamente y positivamente en el lado del electrolito. Bockris¹³ afirma que justo en el momento de la inmersión, la interfase está electrónicamente neutra es decir, no hay transferencia de electrones a través de ella, hasta que debido a una diferencia de potencial comienza la transferencia de electrones desde el electrodo hacia el electrolito y viceversa, creando un campo eléctrico perdiendo entonces su neutralidad.

Cuando circula corriente por un electrodo, éste se polariza cambiando su potencial, la diferencia entre el potencial que el electrodo adquiere y su potencial original se llama sobrepotencial (η) que se define como el cambio del potencial desde el valor de equilibrio (E_{eq}) hasta el valor desplazado (E).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (9)$$

Cuando se presentan reacciones de oxidación-reducción, el potencial que se alcanza en el equilibrio se llama potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial mixto (E_{mixto}), siendo en este potencial donde las corrientes anódica (I_a) y catódica (I_c)

son iguales en magnitud y de signo contrario, dando como resultado la llamada densidad de corriente de Intercambio I_0 que se representa como:

$$I_0 = I_a + I_c \quad (10)$$

Las corrientes anódica y catódica son una medida cuantitativa de la velocidad de reacción que se produce en la interfase cuando se alcanza el equilibrio, no es posible medirlas directamente, ya que en el equilibrio los electrones se mueven al azar y no conducen un flujo neto de corriente. Estas corrientes se expresan de la siguiente manera.

$$I_a = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad I_c = -I_0 \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (11,12)$$

De forma que cuando polarizamos el sistema y lo sacamos del equilibrio podemos obtener una corriente total (ecuación 13), resultado de la suma de cada una de las contribuciones parciales.

$$I = I_0 \left[\underbrace{\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)}_{\text{Parte Anódica}} - \underbrace{\exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right)}_{\text{Parte Catódica}} \right] \quad (13)$$

Conocida como la ecuación de Butler-Volmer, la ecuación anterior representa la variación de la corriente (I) con el sobrepotencial (η), α y β son los coeficientes de transferencia de carga con un valor entre cero y uno, relacionados con la caída de potencial a través de la interfase, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y F es el Faraday (96,500C).



La ecuación de Butler-Volmer considera que para sobrepotenciales pequeños (menores a 0.01V), la variación entre el sobrepotencial y la corriente es lineal, mientras que para sobrepotenciales altos (mayores a 0.12V) la variación que se presenta entre éstos parámetros es de tipo exponencial y cuando en el sistema predomina ya sea un comportamiento anódico o catódico, una parte de la ecuación se vuelve despreciable con respecto a otro según sea el caso.¹⁴

1.5.- Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se usan para determinar la velocidad de corrosión cuando la aplicación de la técnica de pérdida de peso es impráctica e insuficiente debido a sus limitaciones para predecir el comportamiento de un sistema. De forma que, para obtener resultados rápidos se recurre a técnicas como: resistencia a la polarización, curvas de polarización (anódica o catódica) y la impedancia electroquímica, que se basan en la imposición de una perturbación en corriente al sistema metal-electrolito en estudio y la medida de la respuesta obtenida en términos de la velocidad de corrosión (V_{corr}). Sin embargo, la obtención de resultados confiables en la aplicación de estas técnicas considerando sus ventajas y desventajas, depende entre otros factores del sistema en estudio, la forma de aplicarlas, de la manera en que se procesen los datos experimentales obtenidos¹⁵ y de la interpretación que se les dé a los mismos.

1.5.1.-Curvas de polarización

Cuando se desvía del equilibrio un sistema electroquímico (se polariza), se establece una variación potencial-corriente que representada gráficamente en

coordenadas semilogarítmicas genera una curva de polarización, que no es más que el registro de la variación de la corriente o del potencial cuando se aplica respectivamente, un potencial o una corriente creciente al electrodo.

La forma de la curva de polarización depende de factores como: a) el signo del potencial que se esté aplicando (positivo o negativo) con respecto al potencial de electrodo, b) el comportamiento del metal y c) el electrolito en el cual el metal está sumergido.

Fontana¹⁶ muestra una curva de polarización típica de un metal activo-pasivo inmerso en un electrolito (figura 2). En esta curva se puede observar la variación del potencial y la corriente en cada uno de los estados por los que pasa un metal en su proceso de disolución cuando se polariza anódicamente.

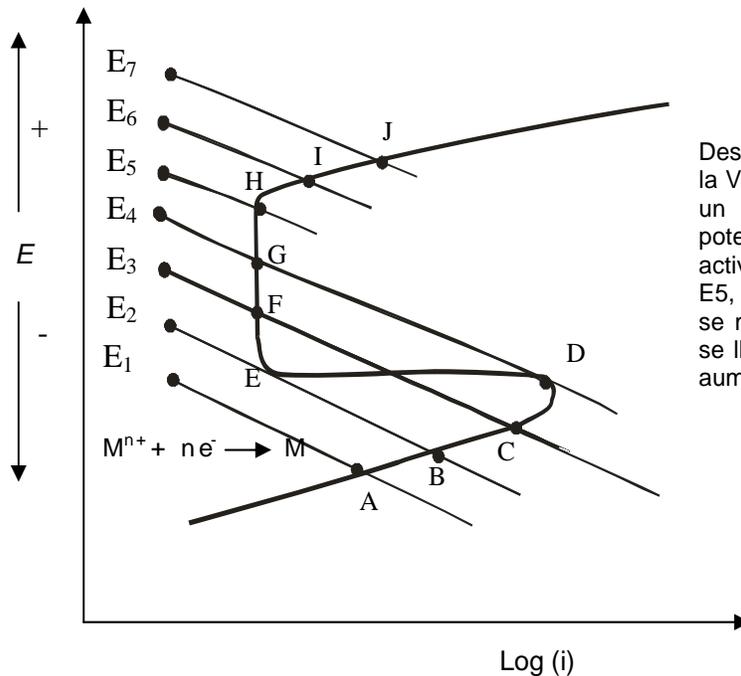


Fig.2 Curva de polarización de un metal activo-pasivo¹⁶

Cuando el metal se polariza a potenciales más negativos a partir del potencial de corrosión, se favorece entonces el proceso catódico y se obtiene una curva de polarización catódica (figura 3), donde se observa el efecto llamado de polarización por difusión que aparece como una desviación de la ley de Tafel y que va aumentando hasta alcanzar el valor de la corriente límite.

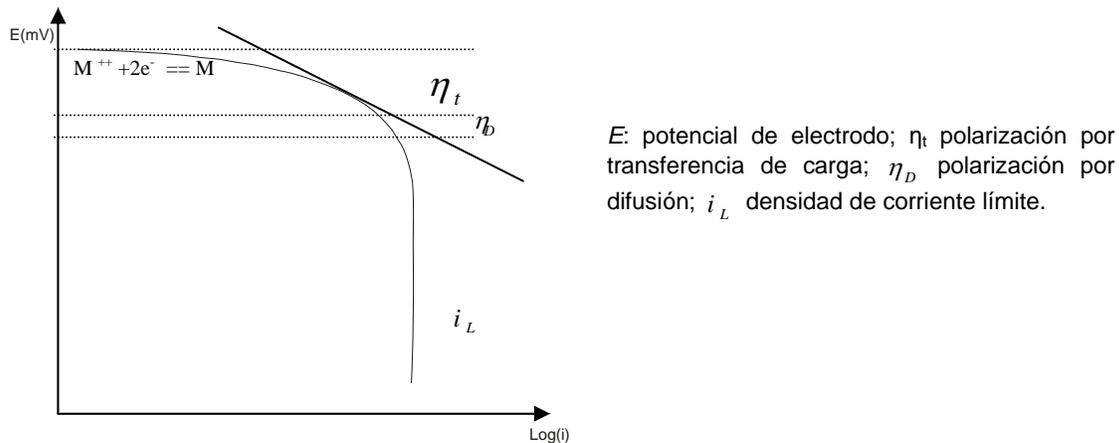


Fig.3. Curva de polarización catódica¹⁸

1.5.2.- Resistencia a la polarización

Cuando un sistema metal-electrolito es desplazado del estado estacionario aplicando potenciales en un rango muy cercano a su potencial de reposo ($\pm 5 - 10\text{mV}$),¹⁷ se establece una relación casi lineal entre la densidad de corriente y el potencial. Esta relación de linealidad cerca del potencial de reposo, se representa matemáticamente en la ecuación desarrollada por Stern y Geary en 1957 (ecuación 15), para el caso de sobrepotenciales pequeños.

$$Rp = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} \right] = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (14)$$

Que puede ser representada como;

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (15)$$

Donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente, esta ecuación relaciona cuantitativamente la pendiente de una curva de polarización (denominada R_p o resistencia a la polarización) con la densidad de corriente cerca del potencial de corrosión tomando en cuenta que cualquier cambio en la superficie que pudiera resultar de polarizar a altas corrientes puede ser despreciado.

En la figura 4 se observa la forma típica de una curva de resistencia a la polarización que cambia dependiendo del tiempo de inmersión y del valor de las pendientes de Tafel involucradas en la ecuación (15).

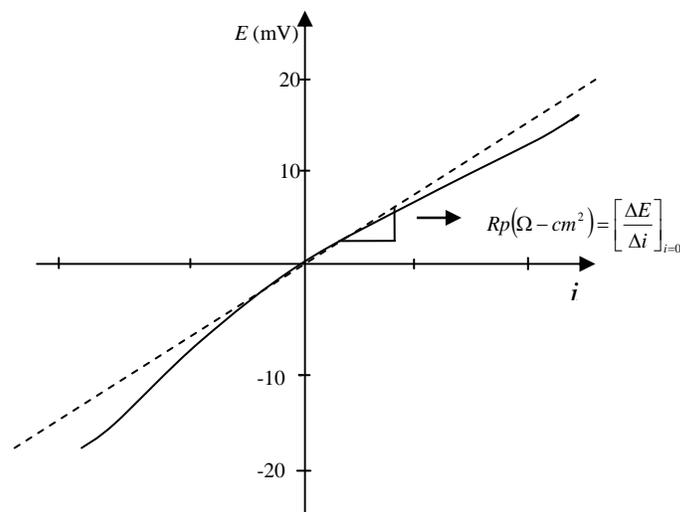


Fig. 4. Representación gráfica de la resistencia a la polarización.



Es importante mencionar que para obtener resultados convincentes en la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización, se deben tener en cuenta ciertas limitaciones de la técnica como: el considerar que no aplica para medios altamente resistivos, no considera la presencia de otras reacciones que no sean las reacciones de oxidación-reducción, no discrimina las contribuciones resistivas del sistema (caída óhmica, resistencia de formación de película, resistencia del electrolito, etc.), no considera las condiciones de la superficie del área evaluada, además que se debe tener un control activacional en el sistema y que para calcular velocidades de corrosión, hay que hacer uso de las pendientes de Tafel anódica y catódica que cambian de valor con el paso del tiempo debido a factores como: a) cambios en la superficie del electrodo (transiciones activo-pasivas), b) control difusional y c) errores en la determinación de su valor ya que se obtienen a partir de una curva de polarización, o en su defecto se deben asumir valores teóricos.

Mansfeld¹⁸ presenta una recopilación de valores que pueden tomar las pendientes de Tafel dependiendo del material y del medio corrosivo en el que esté sumergido. Ahora bien, a pesar de todas las desventajas que esta técnica presenta, es rápida, de fácil aplicación y no destructiva.

1.5.3.-Impedancia electroquímica

La impedancia se entiende como la resistencia de un circuito (capacitivo, resistivo o inductivo) al flujo o paso de corriente eléctrica cuando se aplica un potencial de forma sinusoidal de corriente alterna.



Como técnica electroquímica, es una técnica de corriente alterna y de bajo campo (no destructiva), que proporciona información cinética sin el requisito de que el sistema electroquímico (interfase metal-solución) esté en estado estacionario, dicha interfase está representada por medio de un circuito eléctrico como una combinación de: (1) Una resistencia óhmica del sistema (resistencia del electrolito) R_e . (2) Un condensador o capacitor de láminas paralelas, que debido a la capacidad que tiene para almacenar cargas, representa la presencia de una doble capa electroquímica generada al introducir un metal en una disolución cuyo valor dependerá de variables como la temperatura, las capas formadas en la superficie, de los tipos de iones y de la reacción del electrodo.

La impedancia es un término utilizado para describir el equivalente de la resistencia de un circuito de corriente directa, en un circuito de corriente alterna. Para un circuito de corriente directa se cumple la ley de Ohm;

$$V = I * R \quad (16)$$

Donde V =voltaje aplicado, R =resistencia e I =corriente cuyas unidades son: volt [V], ohm [Ω] y ampere [A] respectivamente. Mientras que para un circuito donde la frecuencia no es cero debido a la imposición de una corriente alterna¹⁹ se tiene;

$$V = I * Z \quad (17)$$

Donde Z es la impedancia del circuito, que depende de la frecuencia, de la señal aplicada y de la reactancia del componente de circuito que se trate, por lo que la ecuación (17) puede ser representada en forma general como;

$$V = Z * X \quad (18)$$

En la ecuación (18) X puede ser expresado como la reactancia del elemento en estudio, y la reactancia de un inductor o un capacitor puede ser expresada como un número complejo $j = \sqrt{-1}$. Estos elementos (resistores, capacitores e inductores) pueden ser descritos como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Elementos comunes de un Circuito¹⁹

Elemento	Representación	Impedancia
Resistor		$Z=R$
Capacitor		$Z=1/j\omega C$ $\omega=2\pi f$
Inductor		$Z=j\omega L$ $\omega=2\pi f$

Donde ω es la frecuencia angular $\omega = 2\pi \cdot f$ y f es la frecuencia expresada en hertzios (Hz). Una impedancia puede estar definida en forma gráfica como un vector de magnitud $|Z|$ y un ángulo φ formado con el eje de las abscisas. En el diagrama de Argand (figura.5), se observan las impedancias capacitivas en la parte superior del eje imaginario.

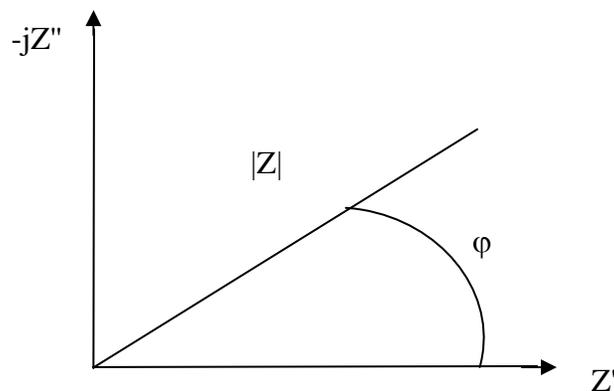


Fig. 5. Diagrama de Argand²¹

1.5.4.-Circuitos equivalentes

La impedancia de una interfase corroyéndose se representa por medio de un diagrama de circuito equivalente, el cual es una combinación de elementos de circuitos eléctricos básicos con un significado físico del sistema en cuestión, es decir, que dichos elementos se comportan de manera similar a la superficie del electrodo que se está corroyendo²⁰. El más común de los circuitos equivalentes (válido solo bajo aquellas condiciones donde la respuesta en voltaje y corriente son lineales) fue propuesto por Randles (figura 6).

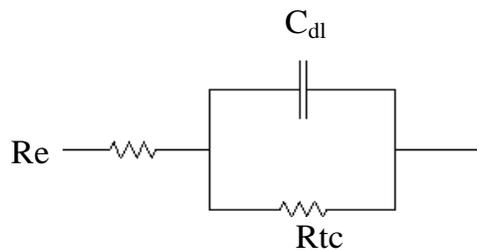


Fig.6 Circuito de Randles²²

Donde (R_e) representa la resistencia del electrolito, (C_{dl}) un capacitor que combinado con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), representan la interfase corroyéndose, aunque cada uno de estos tres elementos se asocia a diferentes fenómenos electroquímicos. El capacitor por ejemplo, se asocia a la doble capa electroquímica resultado del ordenamiento de iones cargados y dipolos orientados²¹ (negativos en el lado de la placa y positivos en el lado del electrolito) mientras que por medio de (R_{tc}) se determina la velocidad de reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie.



La técnica de impedancia electroquímica ofrece la ventaja respecto a las técnicas de corriente continua, que en la mayoría de los casos, la baja conductividad del medio en estudio no afecta la exactitud de las mediciones, así mismo, permite obtener información sobre el mecanismo de reacción de corrosión. La principal desventaja de esta técnica consiste en que solo puede determinarse el valor de la R_p , ya que las pendientes de Tafel deben obtenerse por otra técnica.

1.5.5.- Diagramas de Nyquist y Bode

Hay varias formas de representar los datos obtenidos de una prueba de impedancia, una de ellas es representarlos como un vector cuya longitud es el valor absoluto de la impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase es la rotación de dicho vector, sin embargo, las dos formas más comunes de hacerlo es por medio de las gráficas de Nyquist y de Bode.

1.5.6.- Diagramas de Nyquist

Los procesos sencillos de transferencia de carga como el simulado en el circuito de Randles, pueden representarse gráficamente como una semicircunferencia sobre el eje de las abscisas (figura 7), esta gráfica (diagrama de Nyquist) es muy útil para analizar los datos obtenidos de una prueba de impedancia. En ella, se representa en el eje vertical, la parte imaginaria (Z'') (componente capacitivo) contra la parte real de la impedancia (Z') (componente resistivo), en el eje horizontal. Debido a que la mayoría de los procesos de corrosión dan valores negativos para Z'' se grafica ($-Z''$). Los valores en altas frecuencias se representan del lado izquierdo del diagrama y proporcionan información sobre las impedancias

dominadas por la resistencia de la solución, mientras que las bajas frecuencias se grafican del lado derecho y representan fenómenos de transferencia de masa, capacitancias asociadas a crecimientos de película y fenómenos pseudocapacitivos de adsorción. Se debe mencionar que, a cada valor de impedancia representado en el diagrama le corresponde un valor de frecuencia dada aunque no se observa explícitamente.

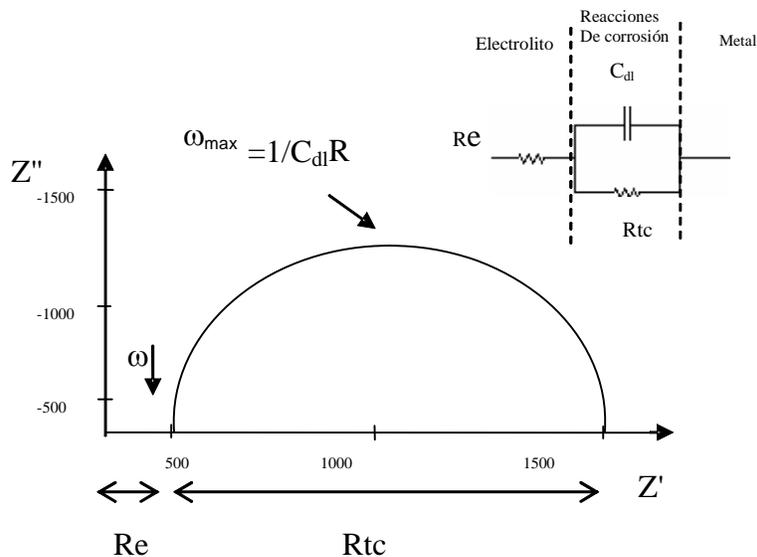


Fig.7. Diagrama de Nyquist que representa el proceso del circuito de Randles

Con la velocidad de corrosión controlada por activación, la resistencia a la transferencia de carga se puede calcular directamente del diámetro de la circunferencia del diagrama, mientras que el valor de la resistencia del electrolito se obtiene intersecando el primer punto en altas frecuencias con el eje en la parte de las abscisas. En el máximo de la circunferencia ($\omega_{m\acute{a}x}$) se tiene una ecuación que permite calcular la capacidad de la doble capa electroquímica (ecuación 19).

$$R_{tc} = \frac{1}{\omega * C_{dl}} \quad (19)$$

Cuando la reacción está controlada por difusión (debido a la acumulación de productos de reacción sobre la superficie metálica), en bajas frecuencias el diagrama de Nyquist muestra además de la región controlada por la transferencia de carga (semicírculo), la región controlada por difusión que se observa como una línea recta a 45° sobre el eje de las abscisas de pendiente unitaria, esto implica incluir un nuevo elemento de circuito llamado impedancia de Warburg (W), conectado en serie con la R_{tc} , en este caso la R_{tc} puede ser calculada extrapolando los puntos a bajas frecuencias sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje de las abscisas (figura 8).

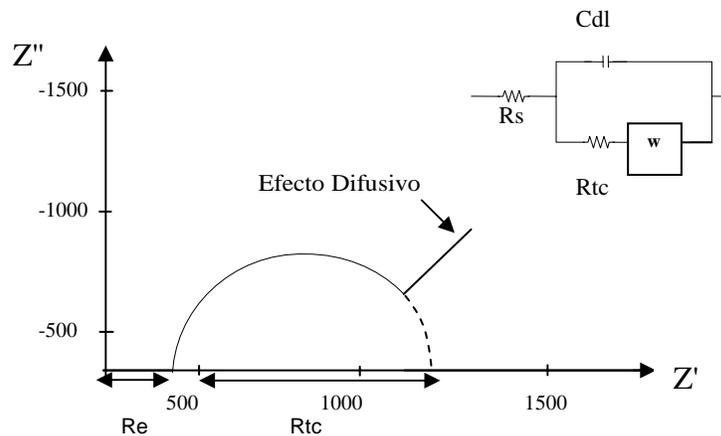


Fig.8. Representación del diagrama de Nyquist del fenómeno de difusión.

Cuando un metal pintado está en contacto con una solución, el diagrama de Nyquist se representa con la formación de dos semicírculos, el primero se observa en altas frecuencias y su primera intersección con el eje de las abscisas determina

el valor de la resistencia del electrolito, con la diferencia entre la segunda y la primera intersección del semicírculo formado en altas frecuencias se puede obtener el valor de la resistencia del poro (R_p) de la película depositada sobre el metal al paso del electrolito, es importante mencionar que este semicírculo proporciona información sobre el desempeño de la película depositada sobre el metal, mientras que el segundo semicírculo proporciona información sobre la resistencia a la transferencia de carga del metal (figura 9).

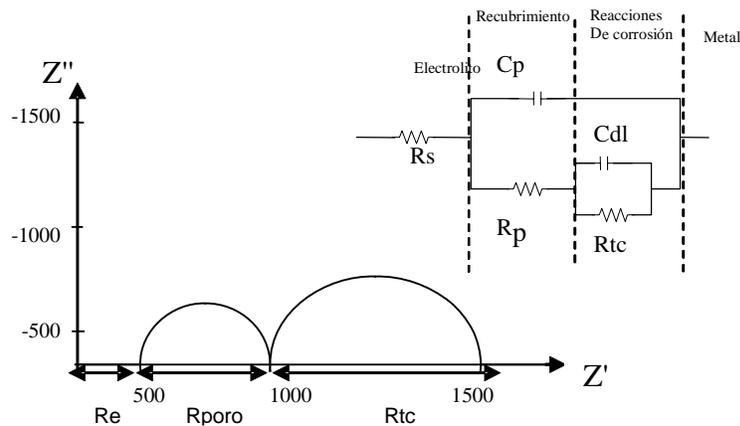


Fig.9 Representación del diagrama de Nyquist de una interfase metal pintado-electrolito.

1.5.7.- Diagramas de Bode

Los diagramas de Bode (figura10) son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia que en la mayoría de los casos varía desde 10^5 a 10^{-2} Hz razón por la que se grafican en forma logarítmica. Los diagramas de Bode más comunes son²²:



- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (figura 10a).
- b) El ángulo de fase (φ) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (figura 10b).

Los diagramas de Bode presentan información cuando sobre el electrodo tiene lugar más de una reacción, así como, en aquellos sistemas que tienen varias constantes de tiempo^a, las cuales pueden cambiar con el potencial.

Se puede calcular la resistencia a la transferencia de carga del diagrama representado en la figura 10a, intersecando el primer valor a bajas frecuencias con el eje del $\log |Z|$, cuando la frecuencia es cero, ya que el comportamiento del sistema es puramente resistivo, de igual forma se calcula la resistencia del electrolito intersecando el último valor de la curva obtenida en altas frecuencias con el eje del $\log |Z|$.

En el mismo diagrama también se puede observar la formación de mesetas, las cuales denotan la presencia de un medio resistivo mientras que la aparición de una pendiente negativa denota la presencia de un capacitor.

^a En los diagramas de Nyquist y Bode (figura 7 y 10b), las constantes de tiempo se reflejan como: un semicírculo (Nyquist) y la aparición de un punto máximo (Bode) respectivamente, estas constantes de tiempo se asocian a elementos capacitivos.

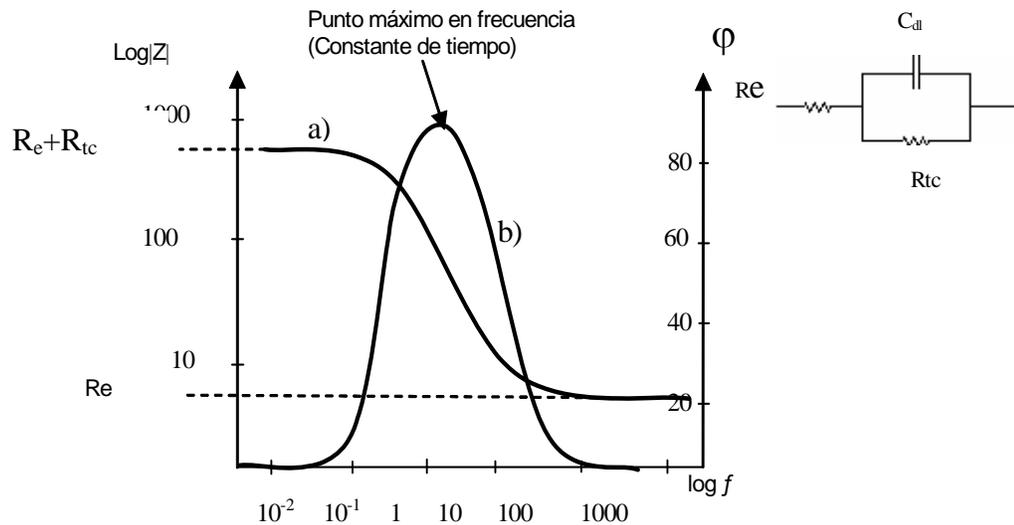


Fig.10 Diagramas de Bode a) $\log |Z|$ vs $\log f$ y b) ϕ vs $\log f$.

1.6.-Inhibidores de la corrosión

La corrosión de los metales genera pérdidas económicas considerables, es por eso que se protegen del medio que los rodea de distintas formas:

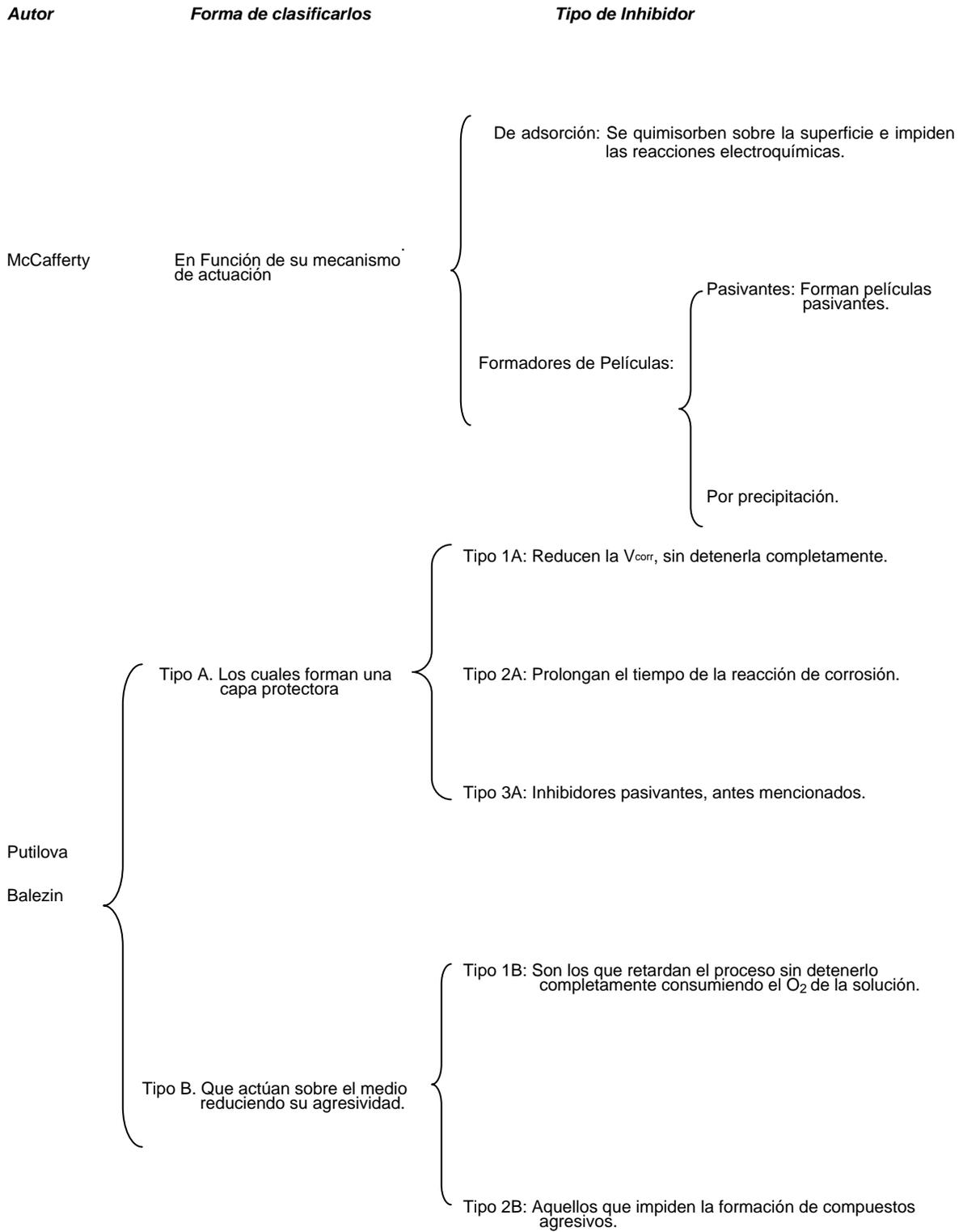
- Al modificar el metal (aleaciones resistentes a la corrosión)
- Con recubrimientos protectores
- Modificando el medio en el que se encuentran con el uso de inhibidores.

Los Inhibidores son sustancias agregadas en pequeñas cantidades a una solución corrosiva en contacto con un metal, con la propiedad de disminuir considerablemente la velocidad de corrosión²³, gracias a que pueden actuar sobre tres (ánodo, cátodo y electrolito), de los cuatro componentes necesarios para que funcione una celda de corrosión.

Los inhibidores se pueden clasificar de diferentes formas, Damborenea²⁴ hace mención de algunas de las más comunes.



<i>Autor</i>	<i>Forma de clasificarlos</i>	<i>Tipo de Inhibidor</i>
Evans	En Función de su Naturaleza Química	{ <ul style="list-style-type: none"> Orgánicos: (aminas, piridinas, etc.) Inorgánicos: (nitritos, cromatos y fosfatos).
Feliu	En Función de la reacción que inhiben	{ <ul style="list-style-type: none"> Anódicos Catódicos Mixtos
Hackerman	En Función de su capacidad para pasivar el metal	{ <ul style="list-style-type: none"> Oxidantes: No requieren O₂ disuelto en la fase líquida para mantener la película de óxido formada. No oxidantes: Requieren oxígeno
-----	En función de la concentración mínima necesaria para que sea eficaz	{ <ul style="list-style-type: none"> Seguros: Aún en concentraciones bajas para lograr una alta inhibición, permiten solo corrosión uniforme. Peligrosos: Cuando disminuyen su concentración aceleran el proceso de corrosión.





Otra clasificación más aceptada en Estados Unidos, desarrollada por un grupo de trabajo de la NACE (National Association Corrosion Engineers) es la siguiente:

Dean y Col.	{	Formadores de Capas Barrera: Que actúan directamente sobre el metal interfiriendo en las reacciones de corrosión formando capas adsorbidas o pasivando la superficie.
		Neutralizadores: Aquellos que reducen la agresividad del medio por eliminación de los iones hidrógeno.
		Captadores de Oxígeno ("scavengers"): Que reducen la agresividad del medio, eliminando el O ₂ no disuelto.
		Otros tipos: Cuyo mecanismo no es fácil de incluir en los anteriores, por ejemplo los que impiden el crecimiento de microorganismos.

Existen otras clasificaciones como la de Fisher (primarios y secundarios) respecto a su campo de aplicación, y la propuesta por Lorenz y Mansfeld (de intercara y de interfase). Lo anterior indica que hasta el momento no se tiene una clasificación totalmente incluyente de los tipos de inhibidores existentes, sin embargo, una clasificación muy general es la propuesta por Sastri²³ que es la que se aplica en este trabajo para clasificar los inhibidores evaluados:

- 1.- En función de la naturaleza química de la molécula empleada (orgánicos e inorgánicos).
- 2.- Respecto a la reacción que retardan (anódicos, catódicos y mixtos).
- 3.- Como formadores de películas (oxidantes y no oxidantes).

1.6.1.- La doble capa electroquímica

Cuando se agrega un inhibidor a una solución en contacto con un metal, el inhibidor se transporta desde el seno de la solución hasta la superficie metálica y forma una película delgada, una capa pasiva o modifica el medio neutralizándolo y por lo tanto desacelera el proceso de corrosión.

La manera en la que el inhibidor interactúa con la superficie metálica es adsorberse sobre ella. Existen tres formas en las que las moléculas de los inhibidores se adsorben²⁵ figura 11.

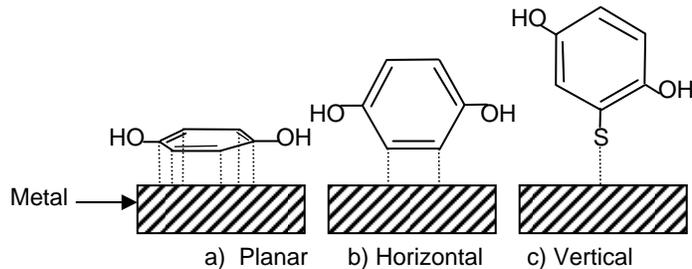


Fig. 11. Formas de adsorberse de un inhibidor²⁵

La adsorción del inhibidor se presenta en la interfase metal-solución con una distribución no uniforme de cargas tanto en la superficie del metal (cargas negativas) como en el electrolito (cargas positivas), dando lugar a la llamada doble capa electroquímica cuyas propiedades afectan el proceso de transferencia de carga, en los fenómenos de corrosión. La estructura de la doble capa se representa como en la figura 12.

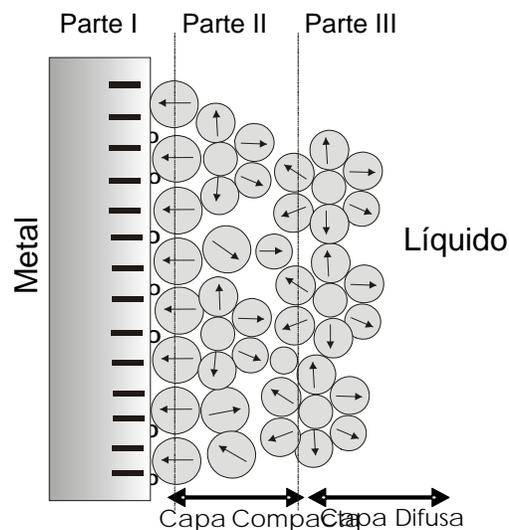


Fig.12 Representación de la doble capa electroquímica²³



La parte I de la capa es una fila de cargas en la superficie del metal causada por un exceso o deficiencia de electrones; dentro de la parte II se encuentra la capa más cercana al electrodo que contiene moléculas de solvente no solvatadas adsorbidas específicamente, cuyos centros definen la capa compacta o plano interno de Helmholtz. La tercera parte, es llamada capa difusa o plano externo de Helmholtz, formada por iones hidratados de signo contrario a los iones de la capa anterior. Se considera que los iones que forman la doble capa están distribuidos no solo debido a su movimiento sino también a sus interacciones con la interfase. La adición de los inhibidores de corrosión va a originar una distorsión tanto en la carga como en la composición y estructura de la doble capa, generando una diferencia de potencial y alterando la cinética del electrodo.

1.6.2.-Mecanismo de adsorción de los inhibidores

Los inhibidores de corrosión actúan generalmente por adsorción sobre la superficie metálica, las formas principales en las que un inhibidor se adsorbe sobre una superficie metálica son:

- a) *Física o electrostática*. Este tipo de adsorción se debe solamente a interacciones electrostáticas metal-solución y es débil, su principal característica es que los iones adsorbidos no están en verdadero contacto físico con el metal.
- b) *Químisorción*. Se caracteriza por que los compuestos se adsorben, estableciendo enlaces entre el metal y el inhibidor, en los que tiene que ver la naturaleza de la molécula del inhibidor²⁶ (tamaño, longitud de cadena de



carbón, número de enlaces, etc.). Los elementos capaces de adsorberse químicamente son los situados en los grupos V o VI de la tabla periódica y su tendencia a formar un enlace fuerte aumenta con la disminución de la electronegatividad, es decir la adsorción será mejor cuanto menos electronegativo sea el átomo del grupo funcional.

La siguiente tabla resume las principales características de los procesos de adsorción física y química.

Tabla 3 Principales características de los procesos de adsorción física y química²⁴

PROPIEDADES	CARACTERÍSTICAS DEL ENLACE DE ADSORCIÓN.	
	Adsorción Física	Adsorción Química
Reversibilidad	Especies adsorbidas fácilmente quitadas por lavado	Adsorción permanente e irreversible
Energía	Baja energía de activación	Alta energía de activación
Cinética	Adsorción rápida	Es por lo general un proceso lento
Especificidad	Las especies adsorbidas son casi independientes de la naturaleza del adsorbente	Interacción específica. Fuerte dependencia de la naturaleza del adsorbente
Tipo de interacción electrónica	Fuerzas electrostáticas de Van der Waals	Transferencia de carga o compartición de electrones.

Los modos de adsorción mencionados dependen de factores entre los que están: estructura, composición química de la molécula, naturaleza del metal, y la diferencia de potencial en la interfase electroquímica.

1.6.3.- Mecanismos de inhibición

Thomas citado por Damborenea²³ propone cuatro mecanismos para la inhibición.

a) *Cambios en la doble capa*: Cuando se introduce un inhibidor en la doble capa



se produce un reajuste de cargas que tiene como consecuencia directa un cambio en el potencial que modifica la cinética de las reacciones electroquímicas.

b) *Formación de barreras de difusión*: Los inhibidores al adsorberse pueden formar una película que actúe como barrera e impedir la difusión de iones hacia la superficie retardando el proceso de corrosión.

c) *Reducción de la reactividad del metal*: El inhibidor se adsorbe en sitios activos de la superficie metálica (bordes de grano, esquinas, dislocaciones, impurezas en los bordes de grano o en la matriz ferrítica del acero).

d) *Participación del inhibidor en el proceso electroquímico*: Las sustancias orgánicas inhibidoras forman parte de compuestos intermedios adsorbidos que dependiendo de la estabilidad de enlace del intermedio formado, será la efectividad del inhibidor para reducir el proceso de corrosión.

1.6.4.- Estabilidad de los inhibidores

Cuando un inhibidor se agrega a una solución, puede volverse inestable debido a su descomposición y formación de nuevas especies; la inhibición debido a la acción del inhibidor recién agregado se conoce como inhibición primaria y la inhibición debido a la acción de los productos de reacción (capas pasivas), se conoce como inhibición secundaria cuya efectividad depende de la porosidad y composición de las capas pasivas que determinan la velocidad de transporte de iones hacia la superficie del metal.

La formación de dichas capas pasivas ha sido estudiada por diferentes autores; Bockris propone la existencia de una capa formada por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita),



mientras que otros autores²⁷ proponen la existencia de una capa interna formada por Fe_3O_4 (magnetita) de aproximadamente 10 Å y una capa externa conformada por $\gamma-Fe_2O_3$, sin embargo, los productos de corrosión del acero conocidos como óxidos, están formados por compuestos como: FeO (wustita), Fe_3O_4 (magnetita), $\alpha-FeOOH$ (goetita), $\gamma-FeOOH$ (lepidocrocita), $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita), $Fe(OH)_2$ (hidróxidos)²⁸, cuyas propiedades como porosidad, adherencia a la superficie del acero y selectividad a ciertos iones afectarán la interacción del inhibidor con el metal (porosidad y adherencia) y el transporte de iones (selectividad) a través de las capas de óxidos.

1.7.-Recubrimientos base agua

Una de las principales desventajas de utilizar recubrimientos base solvente es la toxicidad que presentan durante su evaporación, es por eso, que se ha tratado de sustituirlos con recubrimientos base agua cuyas ventajas son entre otras: inflamabilidad, poca o nula toxicidad, bajo costo de producción en comparación con los recubrimientos base solvente, además de no tener olor.

De acuerdo a como se dispersa la resina (acrílica, epóxica, alquidámica y poliuretánica), los recubrimientos base agua se pueden clasificar en tres tipos²⁹:

a) *Soluciones*: Una solución, es una mezcla homogénea de dos o más sustancias completamente miscibles, con aspecto claro que se diferencian de las emulsiones y las dispersiones por tener el tamaño de partícula más pequeño aproximadamente $0.001\mu m$ y por su bajo peso molecular $< 20,000$.



b) *Emulsiones* (Látex^b): Una emulsión es una suspensión de partículas finas (0.001 a 2 μ) de un líquido dentro de otro y se define como un sistema de dos fases (líquidos) completamente miscibles, de los cuales uno va a ser disperso en otro (dispersante). El líquido dispersado o fase interna es aquel que se rompe en pequeños glóbulos, el líquido que rodea a estos pequeños glóbulos es conocido como fase continua o externa³⁰. El proceso de obtención de los polímeros en emulsión es conocido como polimerización en emulsión y se describirá brevemente más adelante.

c) *Dispersiones*: Una dispersión es una mezcla de partículas de resina dispersas y suspendidas en un líquido, difieren de las emulsiones en que no requieren de emulsificadores, para formar una mezcla estable, pueden ser clasificadas como dispersables en agua y reducibles en agua, tienen una apariencia que va de opaca a lechosa, con un tamaño de partícula mayor a 2 μ m.

1.7.1.-Componentes de una emulsión

La polimerización en emulsión se inicia mediante un mecanismo de radicales libres en el que un monómero se polimeriza en presencia de una solución acuosa (medio dispersante) y de un surfactante o jabón para formar un producto conocido como látex (dispersión coloidal o emulsión) que puede estar monodisperso ó polidisperso. Los componentes que intervienen en un proceso de polimerización en emulsión son los siguientes³²:

^b Un látex es una dispersión de partículas de polímeros en agua, dando un fluido lechoso generalmente blanco o blanco opaco. Con excepción de los látex de resinas epóxicas, los látex son producidos por polimerización por emulsión. Debido a esto, los látex algunas veces son conocidos como emulsiones³¹.



- a) *Agua*. Conocida como fase continua de la emulsión, sirve como medio dispersante y mantiene una baja viscosidad favoreciendo una buena transferencia de calor.
- b) *Monómero*. Compuesto químico poco soluble en agua, capaz de unirse con otros monómeros para formar un polímero, los más usados en la polimerización en emulsión son: estireno, butadieno, ácido acrílico y cloruro de vinilo.
- c) *Emulsificante* (surfactante o jabón). Agente de superficie activa que provee sitios para la formación de partículas, está formado de una parte hidrófila y otra hidrófoba, su función es bajar la tensión superficial entre los líquidos. Se clasifican como aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos.
- d) *Iniciador*. Son compuestos solubles en agua, los más comúnmente utilizados para iniciar las reacciones de polimerización son los peróxidos y los persulfatos que generan radicales libres por ruptura de su enlace.
- e) *Modificadores*. Generalmente son aldehídos, sirven para controlar la reacción de polimerización, restringir el entrecruzamiento y controlar el peso molecular.
- f) *Protectores de Coloides*. Son materiales poliméricos solubles en agua, que sirven para estabilizar el látex final.

1.7.2.- El proceso de polimerización en emulsión

El proceso de polimerización en emulsión se lleva a cabo de la siguiente manera; Antes que la reacción inicie, se tiene monómero, surfactante e iniciador. El monómero está presente en tres partes³³: a) gotas muy grandes con respecto a las partículas del polímero (glóbulos de reserva), b) disuelto en agua y



c) solubilizado en micelas de jabón.

El surfactante también se encuentra en tres formas diferentes: a) moléculas disueltas o iones, b) en forma de micelas y c) adsorbido en las gotas del monómero. Por otra parte, el iniciador está disuelto en la fase acuosa.

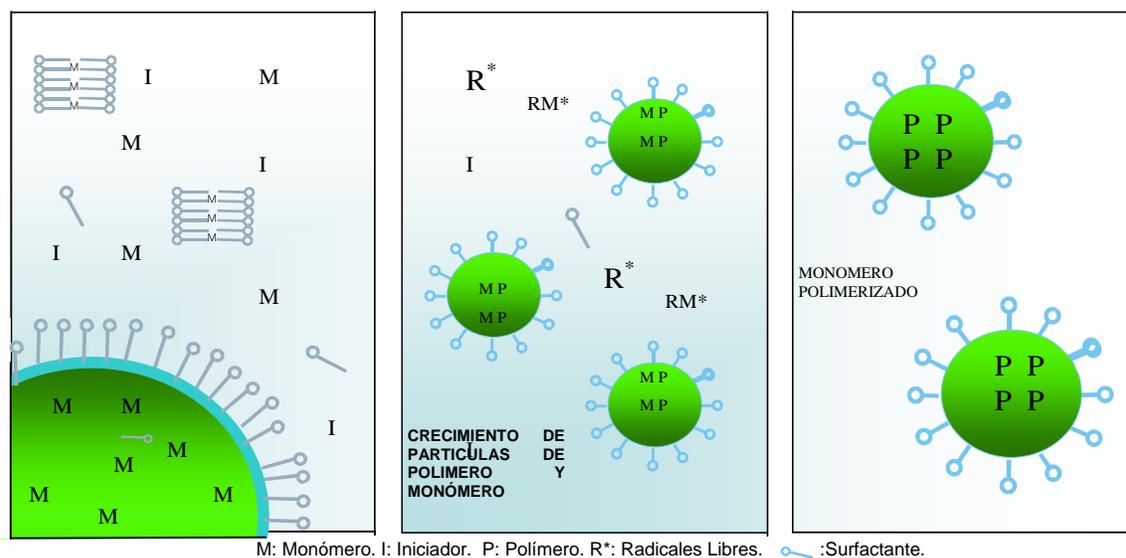
El proceso de polimerización en emulsión puede ser dividido en tres etapas:

En la primera etapa llamada de *nucleación* (figura 13a), cuando se agrega el primer iniciador (persulfato) se descompone por la acción de la temperatura del proceso entre 40 y 80°C³⁴ generando radicales libres ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), que se unen con una molécula de monómero (disperso hasta en un 95% en forma de gotas de 1 μm de diámetro), para formar un radical libre más complejo y adicionarse con otros monómeros hasta formar moléculas pequeñas de monómeros (oligómeros) que se difunden a las micelas³⁵, las cuales están formadas por moléculas de surfactante orientadas con el grupo polar o hidrofílico hacia fuera y el grupo no polar o hidrofóbico hacia el interior o centro de la micela (laminar o esférica), cuyo tamaño depende de la concentración de surfactante³⁶.

Las micelas se favorecen como sitios de reacción para iniciar la polimerización debido a que tienen más altas concentraciones de monómero comparadas con las gotas de monómero dispersas en el medio, lo que provoca que las pequeñas gotas de monómero disperso disminuyan hasta que se alcanza un 20% de conversión. En la segunda etapa (figura 13b), llamada de *crecimiento*, la polimerización continúa solo por crecimiento de las partículas ya nucleadas³⁷ (solo

se tiene crecimiento de micelas) sin formación de nuevas, su tamaño se incrementa pero la polidispersidad (los diferentes tamaños de partícula) disminuye. Durante todo este tiempo la conversión es lineal y mucho más rápida que en la primera etapa hasta alcanzar un 60% de conversión. Es importante mencionar que en esta parte del proceso las gotas de monómero que no migraron al interior de las micelas, se mantienen como monómero de reserva y que ésta es una etapa en la que se incrementa el área interfacial total y termina cuando el monómero disperso se agota casi totalmente. En la tercera etapa (figura 13c) la reserva de monómero disminuye a un grado tal que la polimerización ya no es lineal y la velocidad de reacción disminuye quedando solo partículas de polímero (látex) hinchadas cuyo tamaño varía de los 40 a 600nm en la fase acuosa.

En la siguiente figura se presenta un esquema del proceso descrito.



(a) Nucleación. Descomposición del iniciador y las micelas comienzan a crecer.

(b) Debido al crecimiento de las partículas se incrementa el área de contacto y el monómero se consume.

(c) Etapa final. El monómero se ha consumido por completo.

Fig. 13. Etapas del proceso de Polimerización en emulsión³³



1.7.3.- Formación de película

Las propiedades de aplicación de un látex dependen de la ruta que éste siga para formar una película continua y el tiempo en que tarde en secarse. El proceso de formación de película ocurre de diferentes formas:

a) *Formación de película por evaporación de solventes*, donde la formación de la película comienza una vez evaporado el solvente que puede ser de dos tipos:

1).- *activos* que fácilmente disuelven la resina

2).- *latentes* que son menos activos pero que al estar combinados ambos se obtiene una película de resina lisa y continua lográndose una evaporación uniforme.

b) *Formación de película por cambio de fase*, donde la resina es llevada de un estado sólido a un líquido y finalmente a un estado sólido por calentamiento para su formación.

c) *Formación de película por oxidación*, se da ya que una película líquida delgada se pone en contacto con el oxígeno de la atmósfera que se absorbe para reaccionar con los compuestos del látex y desprender productos volátiles como agua, anhídrido carbónico y ácidos hasta que se endurece y se seca. El proceso de formación de película (figura 14) ocurre en tres etapas³⁸⁻³⁹:

Etapa I: Evaporación, concentración de partículas y ordenamiento. En esta primera etapa se evapora el agua a través de una película porosa. Es el estado más largo de los tres y dura hasta que el polímero ha alcanzado al menos un 60 al 70% de conversión ó hasta que el área de la superficie de la interfase líquido-aire



disminuye por la formación de película de la superficie del látex y comienza una concentración del contenido de sólidos.

Etapa II: Deformación de partículas. La segunda etapa se inicia cuando las partículas entran en contacto entre sí, es durante este intervalo donde la velocidad de evaporación de agua disminuye gradualmente; el final de esta etapa se alcanza cuando las partículas dejan de deformarse, en este estado la densidad de empaquetamiento o deformación alcanza de un 70 a un 85% y las partículas toman una forma de dodecaedro.

Etapa III: Interdifusión de polímero a través de los límites partícula-partícula. Se inicia con la formación de una película continua debido a la unión de las partículas deformadas, el agua remanente sale de la película vía canales interpartículas y después por una difusión lenta a través de la interfase polímero-aire; es en ésta etapa donde se tiene la formación de una película continua, homogénea y donde el látex adquiere todas sus propiedades mecánicas. Antes de aplicar cualquier tipo de pintura o recubrimiento es importante considerar cuestiones como el material del sustrato/superficie a pintar, medio al que va a estar expuesta (ácidos u otros agentes corrosivos) la superficie pintada, tipo o estado del recubrimiento actual (si es que lo hay), método de aplicación (manual o automática), las condiciones ambientales de temperatura y humedad a las que será expuesto el recubrimiento y la preparación de superficie a pintar que es muy importante e involucra varios métodos, ya que sin una preparación de superficie adecuada, algunas de las

propiedades de los recubrimientos mencionadas desaparecen o fallan causando el daño de la película.

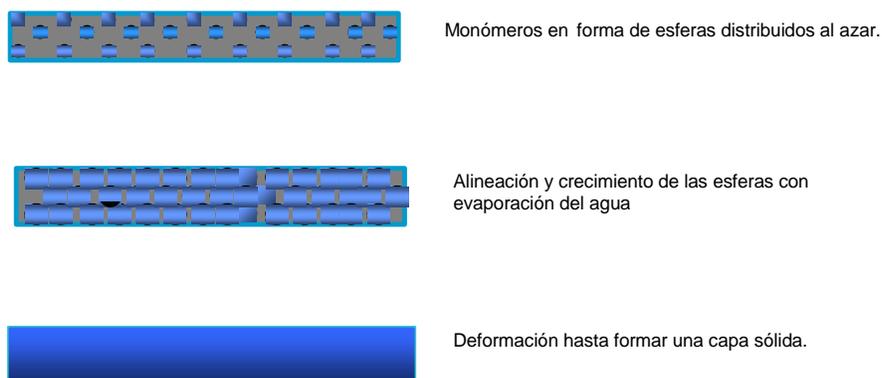


Fig. 14. Estados de formación de una película

1.8.- Caracterización de los polímeros

1.8.1.-Viscosimetría

La viscosimetría es el método más ampliamente usado para determinar el peso molecular de los polímeros puesto que es básicamente una medida del tamaño de las moléculas de un polímero, y se relaciona empíricamente con el peso molecular de los polímeros lineales, además de que necesita de una instrumentación mínima (viscosímetros tipo Ostwald-Fenske y Ubbelohde). Las medidas de viscosidad de una disolución se realizan por comparación del tiempo de flujo requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar a temperatura constante con el tiempo de flujo de un disolvente (t_0 para el disolvente y t para las soluciones) para poder obtener magnitudes como la viscosidad relativa $[\eta_{rel}]$ que es la relación de las viscosidades de una disolución de



un polímero y la del disolvente, la viscosidad específica $[\eta_{sp}]$ que es el valor de la viscosidad relativa menos 1, la viscosidad reducida $[\eta_{red}]$ que se obtiene al dividir la viscosidad específica por la concentración de la disolución, entre otras cuyas ecuaciones se dan a continuación ⁴⁰.

$$\text{Viscosidad Reducida.} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (20)$$

$$\text{Viscosidad Relativa.} \quad \eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (21)$$

$$\text{Viscosidad Inherente.} \quad \eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_{rel})}{c} \quad (22)$$

$$\text{Viscosidad Específica.} \quad \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (23)$$

Staudinger, demostró que la viscosidad intrínseca de una disolución está relacionada con el peso molecular medio del polímero. La forma actual de esta relación se expresa por la ecuación de Mark-Houwink.

$$[\eta] = k \cdot M_v^a \quad \text{o} \quad M_v = \left(\frac{[\eta]}{k} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (24,25)$$

Donde K es una constante de proporcionalidad característica del polímero y del disolvente, mientras que el exponente es una función de la forma del polímero en la disolución en un rango entre 0.5 y 0.8.



1.8.2.- Dispersión cuasielástica de luz

La viscosidad del polímero fundido, la dureza, la resistencia al impacto, al calor y a la corrosión dependen de su peso molecular y de su distribución⁴¹. Un método utilizado para determinar el peso molecular absoluto de un polímero y su distribución es la técnica de dispersión cuasielástica luz, este método relaciona la energía que se dispersa por segundo cuando un haz de luz entra en contacto con algún tipo de materia en solución cuyos núcleos y átomos experimentan vibraciones con las ondas de luz incidente y la propagan, la magnitud de la propagación tiene que ver con el tamaño y la forma de la partícula dispersante. En una prueba de dispersión de luz, la intensidad de luz dispersada se mide con respecto al ángulo de dispersión θ (si es estática) o con respecto al tiempo (si es dinámica) y depende tanto de la posición como de la orientación de cada material dispersante⁴². Rayleigh estableció las relaciones matemáticas que describen la intensidad de luz dispersada en un gas, suponiendo que las partículas están dispuestas al azar, sin embargo, esta situación no sucede cuando se trata de líquidos donde tiene una mayor influencia la compresibilidad del líquido⁴³. El parámetro más importante a medir en una prueba de dispersión de luz, es el coeficiente de difusión, D , o difusividad de la partícula, la cual puede ser relacionada con el diámetro de la partícula por medio de la ecuación de Stokes-Einstein.

$$D = \frac{k_B * T}{3\pi * \eta * d} \quad (26)$$



Donde η es la viscosidad, k_B es la constante de Boltzmann, d el tamaño de partícula y T es la temperatura absoluta para soluciones de baja concentración y partículas monodispersas. En el caso de sistemas polidispersos y multimodales el análisis se hace mediante un análisis más complejo de funciones exponenciales por técnicas de regresiones no lineales. Algunas ventajas del método son: 1). Es una prueba relativamente rápida, 2). El rango de análisis está entre los 0.003 y 5 μm , 3). Requiere poco manejo de la muestra, 4). Se requiere poca cantidad de muestra (2ml o menos) y 5) Tiene una alta precisión en las mediciones. Las limitaciones que este método presenta son: 1). no detecta fácilmente distribuciones multimodales, 2). se requiere un análisis matemático complicado, 3). las partículas tienen que ser esféricas, 4). alto costo del equipo y 5). tiene cierta sensibilidad al polvo.⁴⁴

1.8.3.-Calorimetría diferencial de barrido

Así como en los análisis termogravimétricos, y el análisis térmico diferencial, en la calorimetría diferencial de barrido se mide una propiedad física de una sustancia (polímero) y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras que la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Específicamente, en la calorimetría diferencial de barrido se miden las diferencias en la cantidad de energía (calor) aportada a una sustancia muestra y a una referencia en función de la temperatura de la sustancia muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Para obtener los datos en calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizan dos métodos:

a) DSC de potencia compensada. La muestra y el material de referencia se calientan por separado a la misma temperatura, que se aumenta o disminuye linealmente y se controla mediante resistencias de platino, b) DSC de flujo de calor. En esta prueba se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra en estudio aumenta o disminuye linealmente. En las curvas obtenidas por DSC se grafica la energía (mW) contra la temperatura (T). Una curva característica de un ensayo de DSC es la siguiente⁴⁵ (Figura 15).

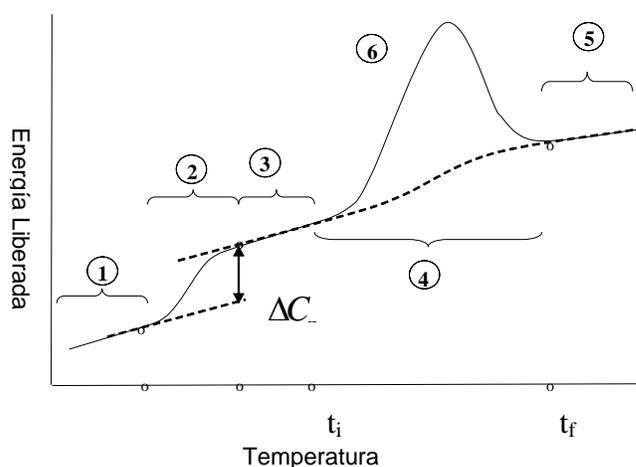


Fig.15. Curva de DSC típica. (1) Segmento inicial de la curva, (2) Salto en la curva debido a un ΔC_p , (3) Curva medida. (4) Interpolación de la línea cero (entre t_i y t_f) (5) Segmento final de la curva, (6) Pico .⁴⁵

La línea cero es la curva obtenida con el instrumento vacío (sin muestra y sin contenedores), la línea de interpolación es la parte de la línea base que abarca el área de la curva donde se formó el pico y su forma depende de parámetros como: el tipo del gas usado, así como de la velocidad de calentamiento entre otros. Un pico (determinado por propiedades de la muestra como conductividad térmica y



estructura) aparece cuando el estado estacionario se ve perturbado por la generación o consumo de calor de la muestra y se interpreta como la temperatura de transición vítrea.

1.8.4.-Temperatura de transición vítrea

A temperaturas altas, los polímeros se vuelven líquidos viscosos, sus cadenas están constantemente en movimiento y se deslizan unas sobre las otras. A temperaturas muy bajas, el mismo polímero sería un sólido duro, rígido y frágil debido a que el polímero tiene una transición. La calorimetría diferencial de barrido detecta la transición vítrea de un polímero, por un cambio en la capacidad calorífica cuando se calienta o se enfría la muestra, dentro de la región de transición, varias propiedades (viscosidad, propiedades mecánicas y dieléctricas) cambian sus valores en esta transición. Los principales parámetros para determinar la transición vítrea se muestran en la figura 16.

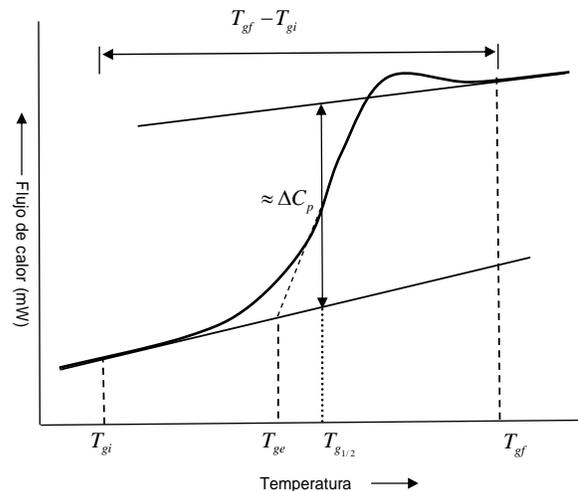


Fig.16. Parámetros para determinar la T_g . T_{ge} : Temperatura extrapolada onset, $T_{g1/2}$: Temperatura intermedia, ΔC_p : cambio del C_p a la Temperatura intermedia, T_{gi} y T_{gf} : Transición vítrea inicial y final⁴⁵

CAPÍTULO 2

2.0.- Materiales y métodos

Para cumplir con los objetivos planteados en el estudio de la “**Evaluación electroquímica de dos inhibidores de corrosión para su empleo en pinturas anticorrosivas base agua**”, se evaluó la eficiencia de dos inhibidores (Croda[®] e IMP) en una solución de 54ppm agregados en diferentes concentraciones (0.54, 1.08 y 1.62ppm) a una solución de NaCl 3%(p/p) en contacto con placas de acero al carbono AISI 1018 (5 x 3.5 x 0.1cm) mediante pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización y curvas de polarización. La estructura general de los inhibidores es la siguiente:

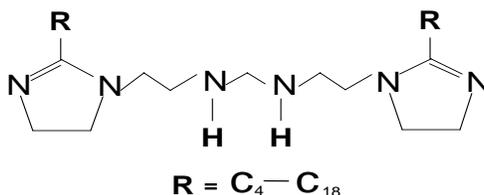


Fig. 17. Estructura general de los inhibidores.

Posteriormente el inhibidor de mejor desempeño en las concentraciones mencionadas, se adicionó a una resina estiren-acrítica obtenida vía polimerización en emulsión, para evaluar con espectroscopia de impedancia electroquímica la protección que en conjunto (resina más inhibidor) brindan al aplicarse manualmente sobre placas de acero al carbono AISI 1018.

Se debe mencionar que todas las pruebas electroquímicas se realizaron después de alcanzar la estabilización del sistema, lo que se logró al dejar en contacto el



electrolito con las placas por un tiempo determinado, que se obtuvo al realizar pruebas de potencial a circuito abierto monitoreado con respecto al tiempo.

2.1.-Trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio se dividió en cuatro partes:

1).Preparación de superficie y pintado de las placas, 2).Evaluación electroquímica de los inhibidores mediante curvas de polarización, gráficas de potencial contra tiempo y de resistencia a la polarización, 3).Síntesis (vía polimerización en emulsión) y caracterización de la resina estiren-acrítica mediante las técnicas de dispersión cuasielástica de luz, calorimetría diferencial de barrido, viscosimetría así como determinación de la tasa de sólidos 4). Evaluación de la capacidad protectora de la resina con inhibidor sobre placas de acero al carbono con pruebas de impedancia electroquímica.

2.2.- Preparación de superficie y pintado de las placas

Para limpiar las placas, se realizó una limpieza manual sencilla debido a que no requerían de una preparación de superficie minuciosa.

El método de preparación de superficie es el siguiente:

- Lavado: Se realizó con detergentes y agua de llave, para eliminar toda clase de aceites y grasas fácilmente desprendibles.
- Lijado: Para promover un mejor anclaje (al aplicar la resina) y remover pequeñas cantidades de óxido visible que no se desprendió en el lavado las placas se lijaron con papel de carburo de silicio grado 600 (14.5 μ m de rugosidad).



- Enjuague: Para obtener superficies de las placas libres de grasa y óxido lo más aceptablemente posible, después de los dos pasos anteriores se enjuagaron las placas con agua destilada y acetona para agilizar el secado y evitar su oxidación.

2.3.-Método de pintado

Las placas fueron pintadas con la resina estiren-acrítica en una sola cara usando un rasero. Para agilizar el secado (al tacto) de la resina y evitar la oxidación de las placas, primero se calentó la placa ($T=35^{\circ}\text{C}$) sobre la que se aplicó la resina estiren-acrítica y después se dio un tiempo de curado de un día haciendo pasar una corriente de aire a temperatura ambiente. El espesor de película seca en las placas se midió con un equipo digital Elcometer[®] 345, calibrado a $80\mu\text{m} \pm 2$, obteniéndose espesores de $120\mu\text{m}$.

2.4.-Arreglo de celda

Las pruebas electroquímicas propuestas se realizaron empleando un arreglo de celda (figura 18) de tres electrodos: como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado, el electrodo auxiliar o contra electrodo fue una barra de grafito y como electrodo de trabajo se utilizaron placas de acero AISI 1018 sobre las que se aplicó la resina, con un área de exposición de 1.327cm^2 empleando un equipo modelo *Gill AC*[®] conectado a una computadora personal en la que se registraron los datos obtenidos de las pruebas electroquímicas para después ser procesados en el software *Z-View*[®].

A petición del personal del Instituto Mexicano del Petróleo, el electrolito utilizado en las pruebas electroquímicas de potencial contra tiempo e impedancia electroquímica, fue una solución de NaCl al 3% (p/p) (utilizada como blanco), mientras que para evaluar el desempeño de los inhibidores (CRODA[®] e IMP) se obtuvo una solución de 54ppm de éstos y se adicionaron a la solución de NaCl 3%(p/p) para obtener las concentraciones finales de 0.54, 1.08 y 1.62ppm.

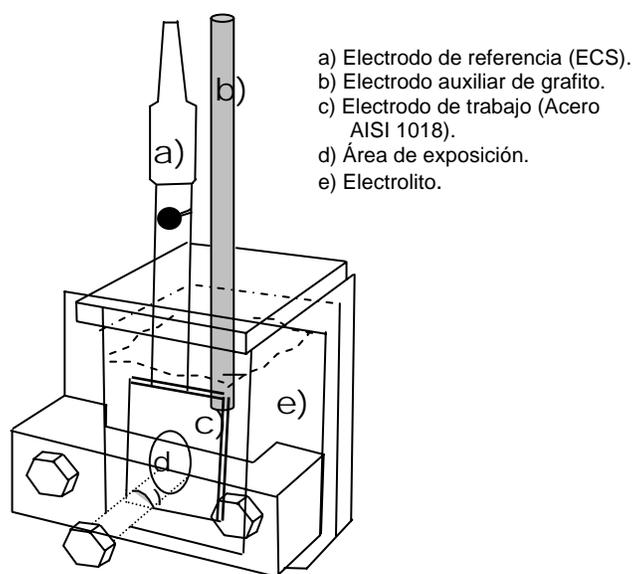


Fig. 18. Arreglo de Celda

2.5.-Evaluación de los inhibidores y la resina: Curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica

Con la finalidad de obtener el potencial de reposo, determinar el tiempo de estabilización del sistema en estudio y evaluar el desempeño de los inhibidores (con curvas de polarización y resistencia a la polarización) se realizaron curvas de potencial contra tiempo. Posteriormente se caracterizo la resina para finalmente evaluar la capacidad protectora de la resina estiren-acrítica con el inhibidor de

mejor desempeño mediante impedancia electroquímica. Las gráficas de resistencia a la polarización y las curvas de polarización, se obtuvieron potenciodinámicamente polarizando de -20mV a +20mV en el primer caso y desde -500mV catódicos a +500mV para obtener las curvas de polarización con una velocidad de barrido de 6 mV/min (resistencia a la polarización) y 60mV/min (curvas de polarización), partiendo del potencial de corrosión. Por otra parte, las pruebas de impedancia electroquímica se realizaron aplicando una amplitud de 10mV, en un rango de frecuencias de 10,000 a 0.01Hz, graficando 10 puntos por década en 6 décadas. Las pruebas se realizaron en estado estable por triplicado.

2.6.- Obtención de la resina estiren-acrítica

Se sintetizó una resina de partículas compósitas como la esquematizada en la figura 19 (80% de núcleo y 20% de coraza con 4% de ácido acrílico en la coraza) en un proceso semicontinuo (polimerización en emulsión) de dos adiciones, en un reactor principal y un tanque de adición.

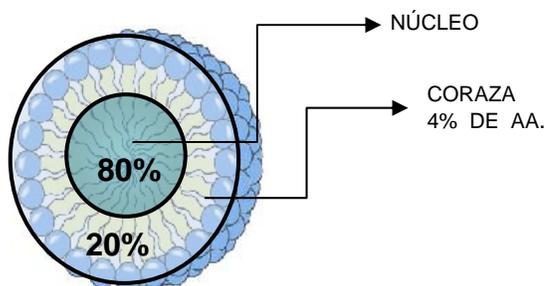


Fig.19. Estructura de una partícula compósita

En la primera parte de la síntesis se mezclaron agua, bicarbonato de sodio y surfactante en el reactor principal que se calentó hasta alcanzar una temperatura aproximada de 80°C, mientras circulaba una corriente continua de nitrógeno

(durante todo el tiempo de síntesis) para mantener el reactor libre de una atmósfera oxidante. Después de un periodo de tiempo de 30 a 45 minutos (tiempo necesario para alcanzar una temperatura de 80°C), se agregó una solución de persulfato de amonio (iniciador) y se dejó estabilizar la mezcla dentro del reactor (10 a 15 minutos), después de este tiempo, se comenzó la primera adición de la pre-emulsión contenida en el tanque de adición formada por agua, surfactante, iniciador y el 80 % de la mezcla de monómeros (acrilato de n-butilo, estireno y metacrilato de metilo) a una velocidad aproximada de 0.2L/h, con agitación constante durante el tiempo que duró la primera adición.

Al término de la primera adición (3 a 4h) se inició la segunda adición, con una mezcla de 50ml de agua, surfactante, iniciador y el 20% de la mezcla de monómeros restantes además de un 4% de ácido acrílico para formar la coraza. El diagrama del sistema utilizado se muestra en la figura 20.

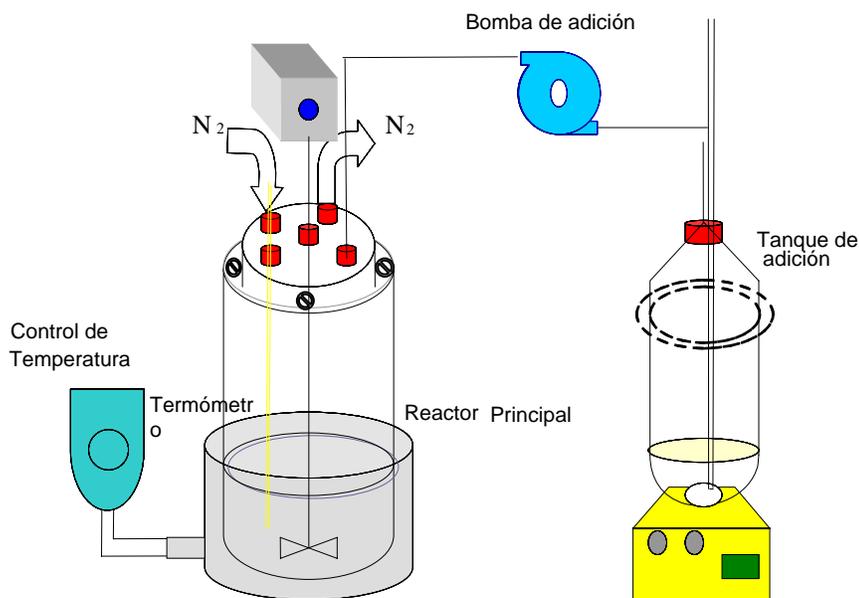


Fig. 20. Diagrama del sistema utilizado para obtener la resina



2.7.- Caracterización de la resina

2.7.1.- Determinación de la tasa de sólidos

Después de obtener la resina, se dejó enfriar a temperatura ambiente por un día y antes de ajustarle el pH a 7 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) se determinó la tasa de sólidos de la siguiente manera.

- 1.- Se pesó una pequeña cantidad de la resina líquida (muestra húmeda) junto con el contenedor.
- 2.- Con la finalidad de evaporar el agua y acelerar el secado, la resina se colocó en una estufa (80°C aproximadamente), y posteriormente se determinó el peso de la resina (muestra seca junto con su contenedor).
- 3.- Por diferencia de peso entre la muestra húmeda en su contenedor y el peso del contenedor se obtuvo el peso de la resina húmeda (M_{hum}), es decir, el peso de la resina mezclada con solventes y agua.
- 4.- Por diferencia de peso entre la muestra seca en su contenedor y el peso del contenedor, se obtuvo el peso de la resina seca (M_{seca}), esto es, el peso de la resina libre de solventes y agua.
- 5.- Se determinó la tasa de sólidos (T_s) mediante.

$$\text{Tasa de sólidos } T_s = \frac{M_{seca}}{M_{húmeda}} \quad (27)$$

2.7.2.-Pruebas de Viscosimetría

Con la finalidad de determinar el peso molecular^c de la resina obtenida, se realizaron pruebas de viscosimetría a partir de una muestra de 0.0515g de resina seca, diluida en 100ml de acetona y se tomó una alícuota (c) de 25mL, del cual se obtuvieron diferentes diluciones (c/2, c/4 y c/8). Figura 21.

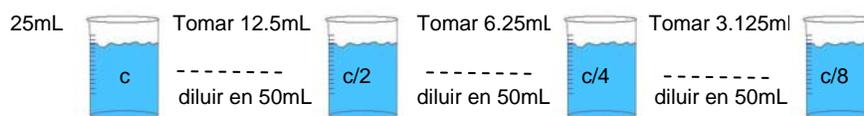


Fig. 21. Diluciones para prueba de viscosimetría

Para cada una de las diluciones anteriores: a) se introdujo un volumen determinado en un viscosímetro Ubbelohde que está en un baño a $T=25^{\circ}\text{C}$, b) se midió el tiempo que tarda cada una de las disoluciones en descender y c) se compararon los tiempos obtenidos con los tiempos para un solvente conocido (acetona).

2.6.3.- Calorimetría diferencial de barrido

La prueba de calorimetría diferencial de barrido se realizó por medio de los laboratorios de la USAI Facultad de Química (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación), para obtener la temperatura de transición vítrea y tener una referencia de la temperatura a la que se podía calentar la placa para agilizar el secado de la resina. Para esta prueba, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC821[®] en un rango de temperatura de -60 a 150°C , con

^c Criterio para determinar el tamaño de cadena molecular, que varía directamente con el peso molecular.



una velocidad de calentamiento (H) de 10°C/min, en una atmósfera de Nitrógeno con 2.39mg de muestra.

2.6.4.- Dispersión cuasielástica de luz.

Los resultados de dispersión cuasielástica de luz fueron proporcionados por personal del Instituto Mexicano del Petróleo, con la finalidad de conocer la distribución del tamaño de partículas de la resina estiren-acrítica.

En esta prueba, se partió de pequeñas cantidades de muestra (del tamaño de una gota) altamente diluidas en agua destilada, que se colocaron en un dispersor de partículas *Coulter Malvern Autosizer 4800*[®] el cual, establece automáticamente el rango de concentración de la muestra y barre todas las longitudes de onda de medición haciendo pasar un rayo de luz a través de la muestra. Los datos obtenidos son el número de partículas (n_i) con un diámetro d_i con los cuales se calculó el diámetro promedio, utilizando las siguientes ecuaciones estadísticas.

$$D_n = \frac{\sum n_i * d_i}{\sum n_i} \quad (28)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i * d_i^2}{\sum n_i * d_i} \quad (29)$$



$$D_z = \frac{\sum n_i * d_i^3}{\sum n_i * d_i^2} \quad (30)$$

$$I = \frac{D_w}{D_n} \quad (31)$$

Donde:

D_n = Diámetro promedio basado en la longitud (una dimensión)

n_i = Porcentaje de partículas con diámetro n_i

d_i = Diámetro de partícula d_i

d_w = Diámetro promedio basado en el área (dos dimensiones)

d_z = Diámetro promedio basado en el volumen (tres dimensiones)

I = Índice de polidispersidad, (proporciona una medida del ancho de la distribución de diámetros de partícula del látex obtenido).

CAPÍTULO 3



3.0.- Resultados y discusión de resultados

Las gráficas obtenidas de potencial de corrosión así como las de resistencia a la polarización vs tiempo, muestran cambios muy pequeños tanto en el potencial de corrosión como en la resistencia a la polarización que no son muy significativos, debido a que el inhibidor se utilizó muy diluido y aunque esencialmente los inhibidores se deben agregar en pequeñas cantidades, el adicionar estos inhibidores en concentraciones de 0.54, 1.08 y 1.62ppm a partir de una solución de 54ppm, no modificó drásticamente el medio corrosivo pues los valores de pH son casi los mismos como se observa en la tabla 4.

Tabla 4. Valores de pH obtenidos en las concentraciones de inhibidor utilizadas.

VALORES REGISTRADOS DE pH		
	CRODA	IMP
0.54ppm	6.32	6.44
1.08ppm	6.35	6.40
1.62ppm	6.24	6.31
54ppm	9.43	9.15
NaCl 3%(p/p)	6.24	6.24

3.1.- Pruebas de potencial de corrosión vs. tiempo y de resistencia a la polarización

En las gráficas potencial de corrosión vs tiempo, se observa que al agregar cada uno de los inhibidores, el potencial de corrosión (obtenido de las curvas E vs.t en estado estable) tiende a desplazarse hacia valores más negativos que el valor del potencial



de la muestra testigo (acero 1018 en NaCl 3%(p/p)), en casi todo el tiempo de prueba. La teoría del potencial mixto nos dice que los mecanismos de oxidación y reducción presentes en un sistema electroquímico pueden influenciarse mutuamente, resultando en el sistema una polarización (con una disminución de la velocidad de corrosión) o una despolarización (con un aumento en la velocidad de corrosión).

Con base en lo anterior se puede afirmar que el sistema en estudio sufre una despolarización. Abdallah⁴⁶ relaciona dicha caída de potencial en sistemas estabilizándose, con la destrucción de películas de óxido formadas en la superficie del electrodo antes y durante la inmersión. Sin embargo, Bockris¹³ y Kowata²⁸ mencionan que el tamaño de los óxidos formados es del orden de angstroms, y el asegurar que la disminución en el potencial es debido al rompimiento de alguna capa de óxido, cuando se ha monitoreado el potencial en tiempos muy cortos, sería de alguna forma suponer que mediante curvas E vs t se pueden discernir contribuciones resistivas de películas muy delgadas, lo cual solo se puede hacer con la técnica de impedancia electroquímica. Debido a esto, la caída del potencial hacia valores más negativos, se interpreta como una despolarización de la reacción anódica que genera una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo de trabajo en la interfase metal solución.

Al analizar las gráficas obtenidas para el inhibidor IMP, se observa el potencial desplazado a valores más positivos cuando se agrega en la concentración de 1.08ppm al inicio de la prueba, lo que implica que a esta concentración el inhibidor polariza al sistema anódicamente aunque al final, al igual que cuando se agrega a 1.62ppm, el potencial tiende a desplazarse hacia valores más negativos (40mV



aproximadamente) muy cercanos al potencial de corrosión de la muestra testigo (figura 22). Por el contrario cuando se agrega en una concentración de 0.54ppm se tiene una tendencia del potencial a desplazarse en sentido positivo lo que indica que el sistema se polariza anódicamente, aunque hay un punto en el tiempo de la prueba en el que los potenciales en todas las concentraciones agregadas son más negativos que el potencial de la muestra testigo (acero 1018 en NaCl3% (p/p)), lo anterior puede ser debido a la presencia de alguna película de productos de corrosión depositada sobre la superficie del acero, que después de varias horas de prueba, es muy probable que sí esté formada y cuyo crecimiento, puede verse favorecido al aumentar la concentración del inhibidor.

Lo anterior puede dar pauta a decir que el inhibidor IMP tiende a polarizar anódicamente el sistema al ser agregado una solución de NaCl3%(p/p) en una concentración de 0.54ppm, y a despolarizarlo cuando se agrega en las concentraciones de 1.08 y 1.62ppm.

Los valores de resistencia a la polarización obtenidos en la evaluación del inhibidor IMP (figura 23), son menores al inicio de la prueba con el inhibidor agregado en 0.54 y 1.62ppm, y posteriormente tienen una tendencia a incrementarse (aunque no significativamente) alcanzando valores de aproximadamente $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (con 0.54ppm) para después comenzar a disminuir hasta el final de la prueba teniendo el valor más alto cercano a los $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y valores mínimos entre los 1500 y 1600 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (1.08 y 1.62ppm). Como se observa, los dos últimos valores de resistencia a la polarización son muy parecidos a los encontrados para la muestra testigo y de hecho no existe una gran diferencia entre el valor más alto y los más bajos ($500 \Omega \cdot \text{cm}^2$



aproximadamente), debido a que las concentraciones en las que se evaluó el inhibidor son muy bajas.

Se aprecia en la figura 23 que los valores de resistencia a la polarización más altos para el inhibidor IMP se encuentran en tiempos intermedios de la prueba, antes que disminuyan y la velocidad de corrosión del sistema se incremente, este comportamiento puede ser debido a que el inhibidor se agotó o porque tal vez, el inhibidor está formando películas de productos de corrosión inestables que actúan protegiendo al acero que se disuelven en tiempos largos de exposición de manera que permite el paso del electrolito a la superficie metálica y disminuye la resistencia a la polarización.

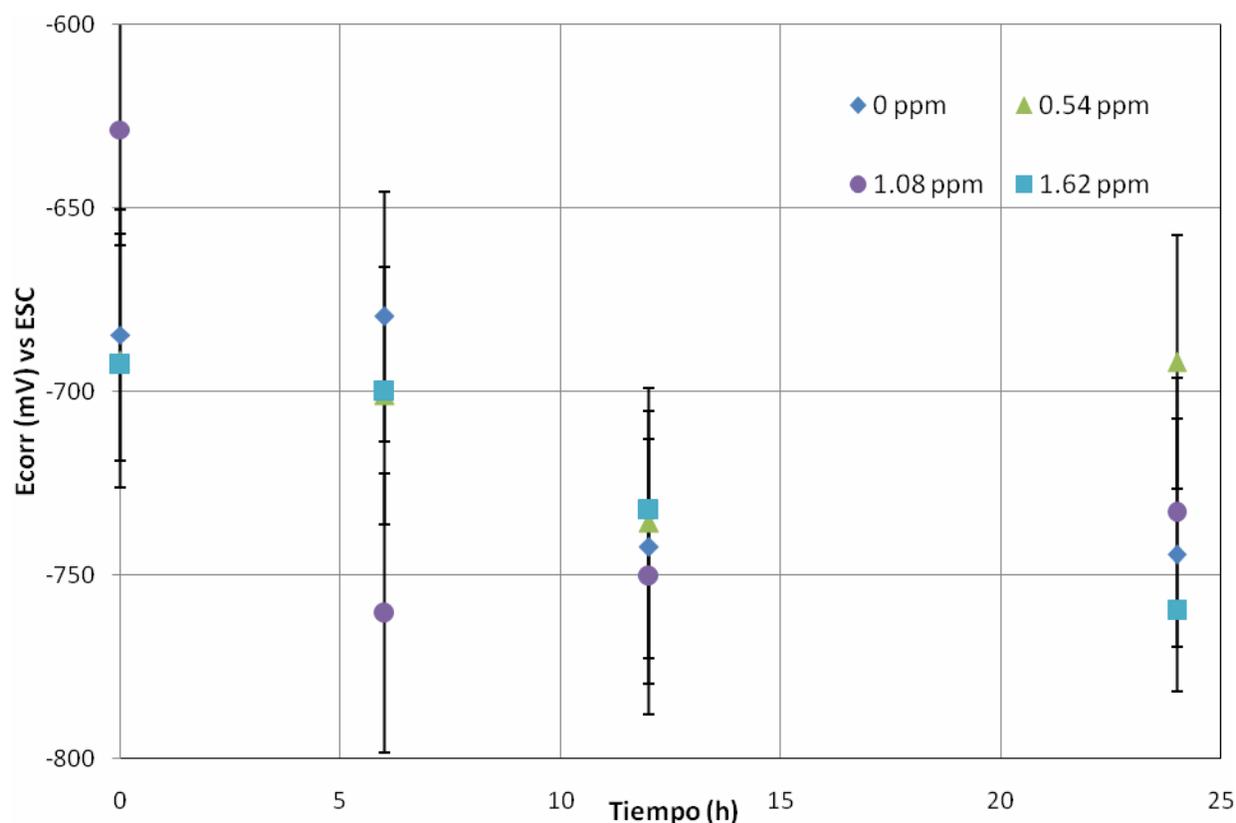


Fig.22 Variación del potencial de corrosión del inhibidor IMP vs tiempo

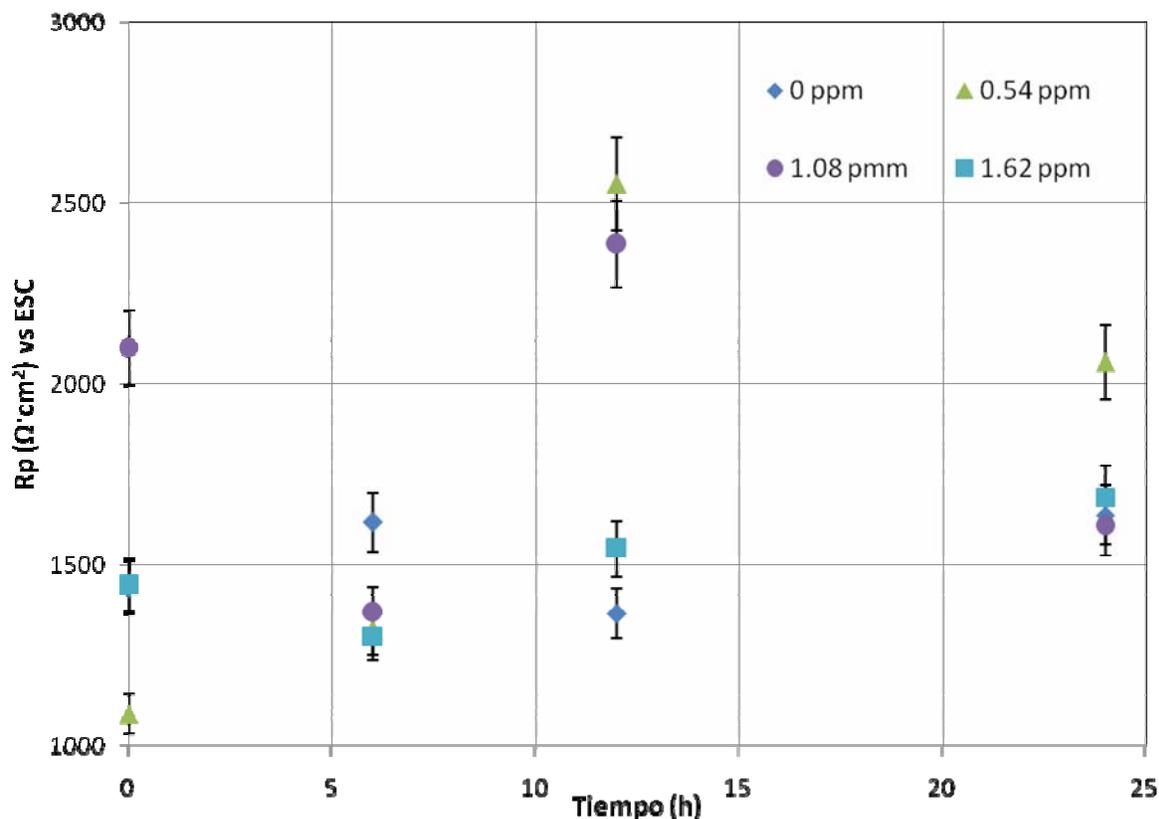


Fig.23 Variación de la resistencia a la polarización del inhibidor IMP vs tiempo

La variación del potencial de corrosión vs tiempo del inhibidor CRODA (figura 24), muestra que al inicio de la prueba el aumentar la concentración de inhibidor de 0.54 a 1.62ppm, polariza el sistema y los potenciales se desplazan hacia valores más positivos que el potencial de la muestra testigo lo que puede implicar que el carácter del inhibidor es anódico. Sin embargo debe observarse que la tendencia de este inhibidor es llevar a valores más negativos el potencial de corrosión (incluso que el potencial de la muestra testigo) cuando se agrega a concentraciones de 0.54 y 1.62ppm, excepto cuando se agrega a una concentración de 1.08ppm, el cual en casi todo el tiempo de prueba presenta valores más positivos de potencial que la muestra



testigo, lo que implica que a esta concentración el sistema puede reducir su velocidad de corrosión por más tiempo y aunque claramente se ve que tiene una tendencia a llevar el potencial a valores más negativos, puede ser que debido a que se agregó en pequeñas cantidades, se está agotando y por lo tanto deja de proteger.

Al inicio de la prueba, los valores más altos de resistencia a la polarización del inhibidor CRODA (figura 25) se obtienen cuando se agrega en concentraciones de 0.54 y 1.62ppm, mientras que el valor más bajo se obtiene al agregar el inhibidor en una concentración de 1.08ppm que después presenta una tendencia a aumentar.

Se observa además, que este inhibidor tiene un mejor desempeño al ser agregado en dos concentraciones (1.08 y 1.62ppm) y aunque al final de la prueba sus valores de resistencia a la polarización son del mismo orden que los valores obtenidos para el inhibidor IMP ,(alrededor de $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$), puede decirse que a la mitad de la prueba superan este valor y se alcanzan valores de $2700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y que si bien, la diferencia no es demasiada, comparativamente sí se puede decir que el inhibidor CRODA tiene mejores propiedades protectoras que el inhibidor IMP ya que sus valores de resistencia a la polarización son más altos y tienden a mantenerse así en casi todo el tiempo de prueba.

Una forma de explicar lo anterior puede ser porque posiblemente este inhibidor actuó formando películas de productos de corrosión hasta cierto punto más estables que el inhibidor IMP.

Ahora bien, aceptar lo expuesto anteriormente es hasta cierto punto erróneo ya que no se puede asegurar fehacientemente que alguno de los inhibidores formó capas protectoras (óxidos o hidroxidos) debido a que la técnica de resistencia a la



polarización no permite separar contribuciones resistivas ni tampoco da información de tipo mecanístico sobre lo que está pasando en la interfase metal solución.

Con la información obtenida hasta el momento, tampoco pueden clasificarse los inhibidores como anódicos catódicos o mixtos, de forma que, con base en los resultados arrojados por las pruebas de resistencia a la polarización solo se puede asegurar que el inhibidor con un mejor desempeño al ser agregado en las concentraciones propuestas es el inhibidor CRODA, razón por la que fue el elegido para ser agregado a la resina estiren-acrílica y evaluar conjuntamente su capacidad protectora aplicada en placas de acero al carbono 1018.

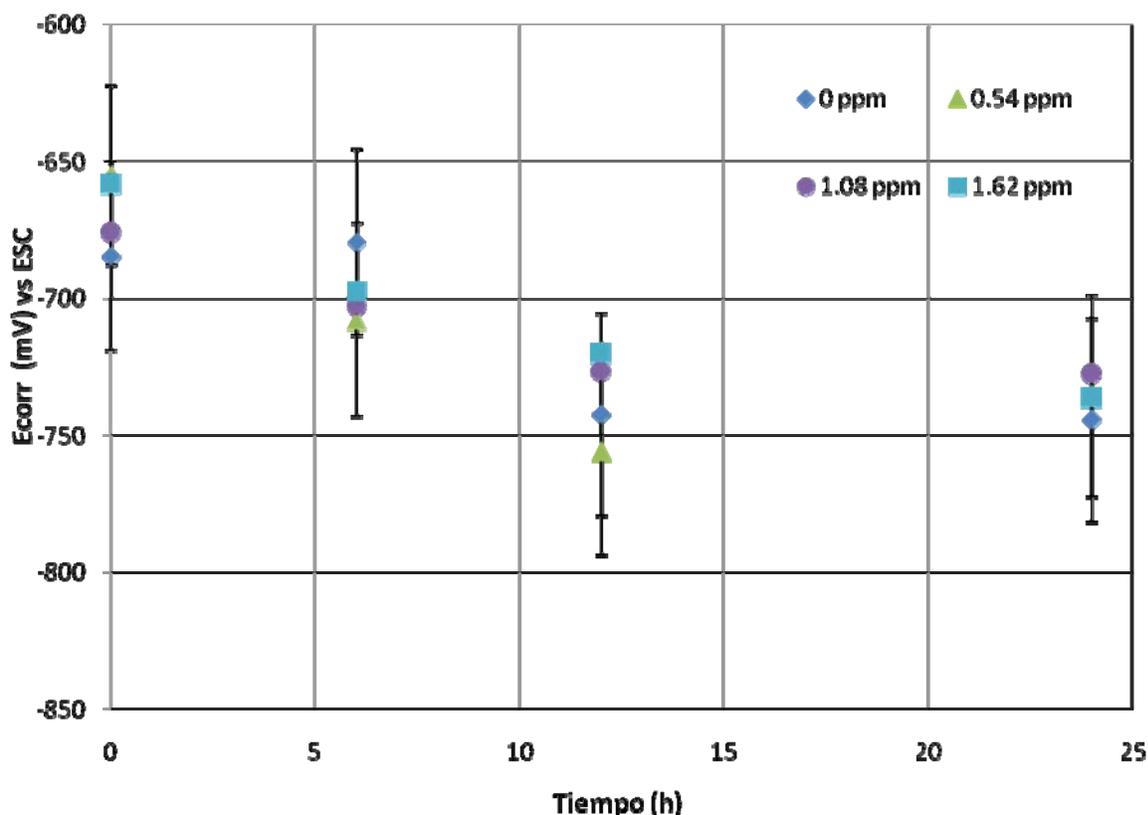


Fig.24 Variación del potencial del inhibidor CRODA vs tiempo

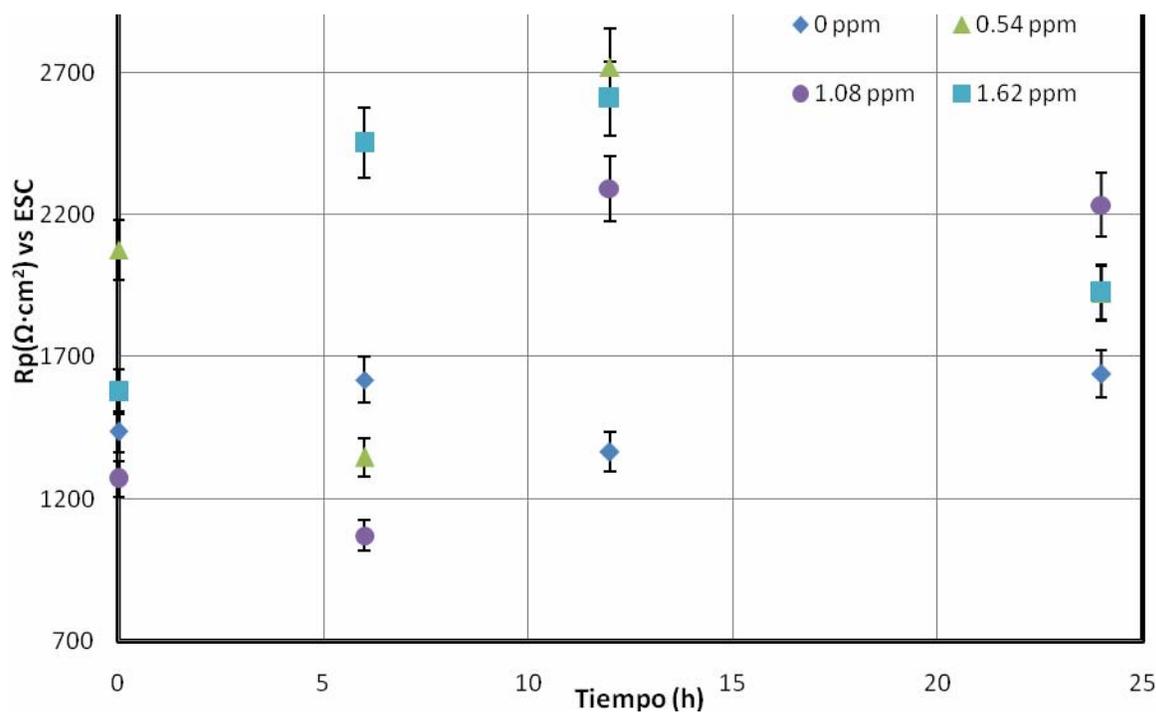


Fig.25 Variación de la resistencia a la polarización del inhibidor CRODA vs tiempo

3.2.-Eficiencia de los inhibidores

El porcentaje de eficiencia de los inhibidores se calculó a partir de los valores de las pendientes obtenidas de las pruebas potenciodinámicas de resistencia a la polarización. Para hacer lo anterior se parte del hecho que la velocidad de corrosión (V_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p) varían de forma inversa, y por lo tanto se puede hacer referencia a el valor de resistencia a la polarización del sistema obtenido sin inhibidor ($R_{p_{s/i}}$) y con inhibidor ($R_{p_{c/i}}$) para obtener el porciento de eficiencia de la siguiente manera.



$$\% E = \frac{\frac{1}{R_{ps/t}} - \frac{1}{R_{pc/t}}}{\frac{1}{R_{ps/t}}} \times 100 \quad (32)$$

Al graficar los porcentajes de eficiencia obtenidos para los inhibidores IMP y CRODA, se puede decir que el inhibidor IMP (figura 26) presenta los valores de eficiencia más bajos comparado con los obtenidos para el inhibidor CRODA, como lo habían predicho los valores de resistencia a la polarización, ya que este inhibidor (IMP) es el que presenta, en la mayoría del tiempo de prueba, los valores de resistencia a la polarización más bajos y esto implica un menor valor de eficiencia, y aún cuando es agregado en una concentración de 1.08ppm (concentración en la que presenta los valores más altos de eficiencia), su eficiencia es menor que la del inhibidor CRODA, aunque éste inhibidor (IMP) tiene tendencia a mejorar y después de un cierto tiempo disminuyen sus valores tanto de resistencia a la polarización como de eficiencia por lo que el inhibidor IMP tiene un mejor desempeño al ser agregado en una concentración de 1.08ppm.

El Inhibidor CRODA presenta los valores más altos (figura 27) tanto de eficiencia como de resistencia a la polarización durante todo el tiempo de prueba. En comparación con el inhibidor IMP se puede decir que el inhibidor CRODA tiene un mejor desempeño ya que presenta los valores más altos de eficiencia cuando se agrega en concentraciones de 1.08 y 1.62ppm durante las 24h de prueba.

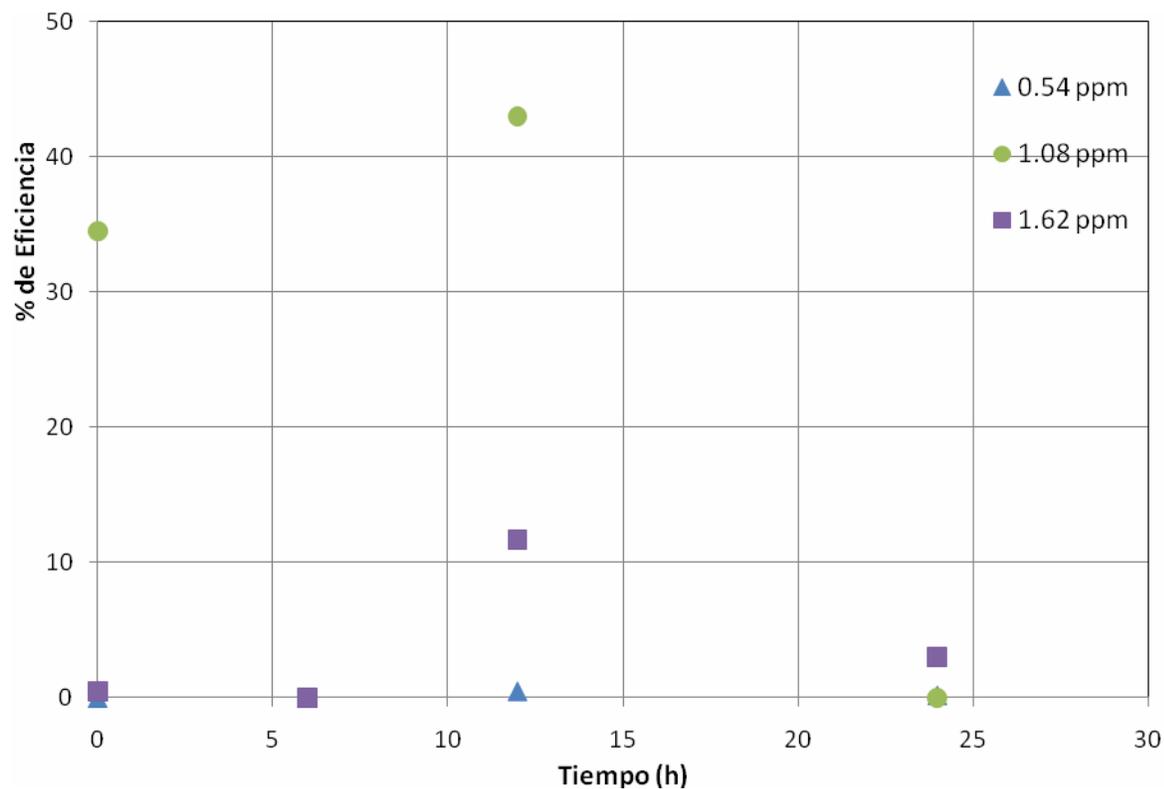


Fig. 26 Eficiencia del inhibidor IMP vs tiempo

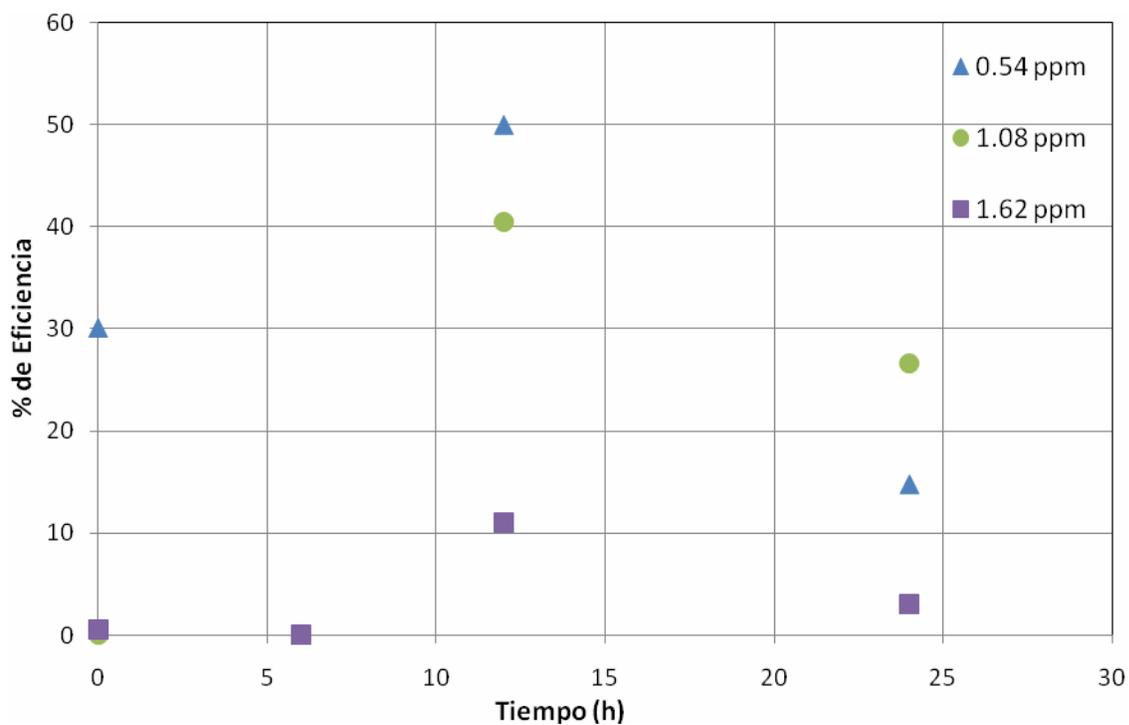


Fig. 27 Eficiencia del inhibidor CRODA vs tiempo



3.3.- Curvas de polarización

Para lograr establecer cuál es el mecanismo de actuación de los inhibidores (CRODA e IMP) y observar la tendencia que tiene el inhibidor a formar sobre la superficie del metal películas pasivas⁴⁷ o algún tipo de capas protectoras, se determinaron curvas de polarización potenciodinámicas de -500 a +500 mV, el rango anterior se estableció con la finalidad de comprobar que no existe alguna modificación en la rama catódica en ninguna de las concentraciones propuestas.

Se observa que los potenciales de corrosión en ambos inhibidores se desplazan hacia valores muy negativos entre -800 y -1000, este hecho puede explicarse al tomar en cuenta la velocidad de barrido a la que se obtuvieron las curvas de polarización (60 mV/min), la cual es una velocidad rápida para la evaluación de inhibidores, porque no se permite tener información electroquímica (resistencia a la polarización y pendientes de Tafel) que sea del todo correcta. Sin embargo, el realizar las pruebas a velocidades de barrido altas, no limita el identificar regiones donde se tiene actividad anódica y se ha reportado que tampoco limita observar regiones anódicas con formación de películas delgadas⁴⁸, de forma que aunque con esta velocidad no se halla obtenido el valor correcto del potencial de corrosión en estado estable (razón por la cual se tienen valores más negativos que el potencial de corrosión obtenido en las curvas E_{corr} vs tiempo), sí se puede obtener información para establecer cuál es el mecanismo de actuación de los inhibidores probados y por lo tanto clasificarlos como anódicos, catódicos o mixtos y así cumplir con uno de los objetivos de este trabajo.



Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, puede entonces decirse que el desplazamiento del potencial presente en las gráficas obtenidas para el inhibidor IMP es lo suficientemente negativo para afirmar que el inhibidor es catódico, sin embargo, existe también una modificación muy clara en la mayoría de las ramas anódica en las curvas de polarización, que indica que el inhibidor está afectando la reacción anódica polarizándola y también, que sobre la superficie del electrodo se está formando una película de productos de corrosión sobre los sitios anódicos⁴⁹ que actúan hasta cierto punto protegiendo la superficie del acero al inicio de la prueba cuando el inhibidor se agrega en concentraciones de 0.54 y 1.62ppm.

Lo anterior se puede comprobar si se observa la variación de la resistencia a la polarización, que aunque en un principio en las concentraciones antes mencionadas tiene tendencia a disminuir, en un periodo no muy largo de tiempo de la prueba dicha tendencia cambia favorablemente (aumenta); por el contrario, cuando el inhibidor se agrega en una concentración de 1.08ppm, no se observa ninguna modificación clara en la rama anódica ni en la catódica aunque el potencial de corrosión se desplaza en sentido menos negativo y aunque esto indica que la superficie es menos activa, no se observa una clara indicación de que el inhibidor tenga algún tipo de actividad sobre la superficie del electrodo de trabajo y no está actuando de ninguna manera, por lo tanto no se puede predecir algún tipo de comportamiento como en el caso del inhibidor al ser agregado en concentraciones de 0.54 y 1.62ppm.

En las curvas de polarización obtenidas para el acero después de 6 horas de inmersión en una solución de NaCl 3%(p/p) con inhibidor IMP (figura 29), se observan las mismas características que en el caso anterior, es decir, se observan

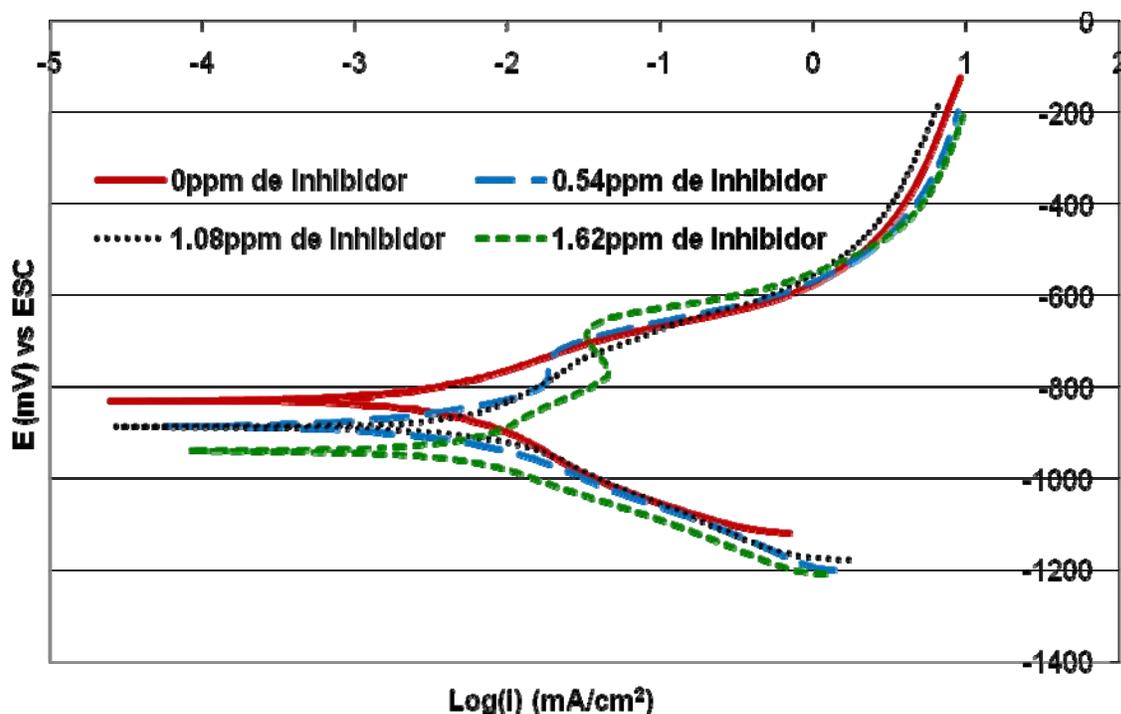


Fig.28 Efecto de la concentración: inhibidor IMP T=0h

los potenciales desplazados hacia valores más negativos, las pendientes catódicas sin modificación y una modificación directa en la rama anódica (pendientes), con la diferencia de que el inhibidor tiende a polarizar más la reacción anódica al ser agregado en cualquiera de las concentraciones probadas (0.54, 1.08 y 1.62 ppm), sin embargo, no es muy seguro que sea el inhibidor el que esté formando algún tipo de películas de productos de corrosión sobre el acero, ya que se observa el mismo efecto en la curva obtenida para la placa que se tomó como testigo. Se observa además que las curvas obtenidas para el inhibidor agregado en concentraciones de 0.54 y 1.08 ppm están un poco más desplazadas hacia la derecha, lo indica que en dichas concentraciones de inhibidor, el sistema tendrá mayores densidades de corriente (del orden de 10^{-2} mA·cm²) y por lo tanto, mayores velocidades de



corrosión aunque esto no se puede asegurar ya que se observa que las salidas de corriente son muy parecidas por el hecho de haber agregado el inhibidor en concentraciones tan bajas. Aún así, se puede observar que en este intervalo de tiempo la tendencia de la resistencia a la polarización para estas concentraciones es a aumentar lo que indica una mejoría del inhibidor en sus propiedades anticorrosivas.

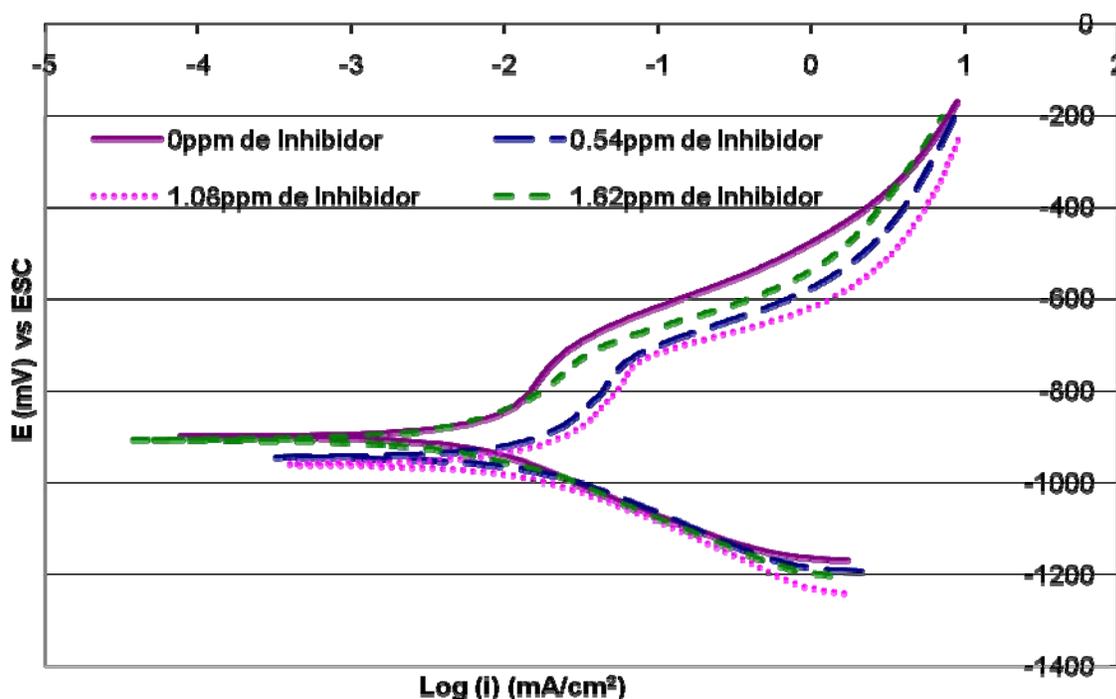


Fig.29 Efecto de la concentración: inhibidor IMP T=6h

Transcurridas doce horas de prueba se observa que el potencial de corrosión sigue con valores más negativos en las soluciones con inhibidor IMP (figura 30) que en una solución de NaCl 3% (p/p), algo importante de señalar en este punto es que las curvas obtenidas muestran que las películas de productos de corrosión posiblemente formadas sobre la superficie del acero, no son tan protectoras debido a que todas las curvas se desplazaron hacia valores más grandes de salida de



corriente y siguen siendo del orden de $10^{-2} \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ lo que indica que realmente no se está protegiendo al acero ya que se considera una película protectora pasiva cuando las salidas de corriente obtenidas son del orden de $10^{-3} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ y esta tendencia en las salidas de corriente se conserva hasta el final de la prueba, por lo que no se puede decir que la placa de acero se esté pasivando, de forma que el comportamiento hasta aquí descrito solo se puede explicar como una formación de películas de productos de corrosión inestables.

El comportamiento observado para las concentraciones de 0.54 y 1.08ppm, concuerda el comportamiento observado en la gráfica de resistencia a la polarización, en la que claramente se define una mejor resistencia a la corrosión del inhibidor IMP agregado a estas concentraciones denotado por presentar los valores de resistencia a la polarización más altos, no así cuando se agrega en una concentración de 1.62ppm ya que presenta valores de resistencia a la polarización más bajos y por lo tanto altas velocidades de corrosión y aunque en la curva de potencial contra tiempo se observa que el inhibidor agregado en una concentración de 1.08ppm, tiene los valores de potencial menos negativos al inicio de la prueba, también se observa que al final de la prueba esta concentración de inhibidor así como la de 0.54ppm, muestran los potenciales de corrosión más nobles, lo cual concuerda también con los valores de resistencia a la polarización.

Las curvas de polarización obtenidas para el acero en contacto con el inhibidor IMP al final de la prueba (figura 31) muestran que de las concentraciones probadas en las que este inhibidor puede ser agregado para obtener su mejor desempeño son 0.54 y

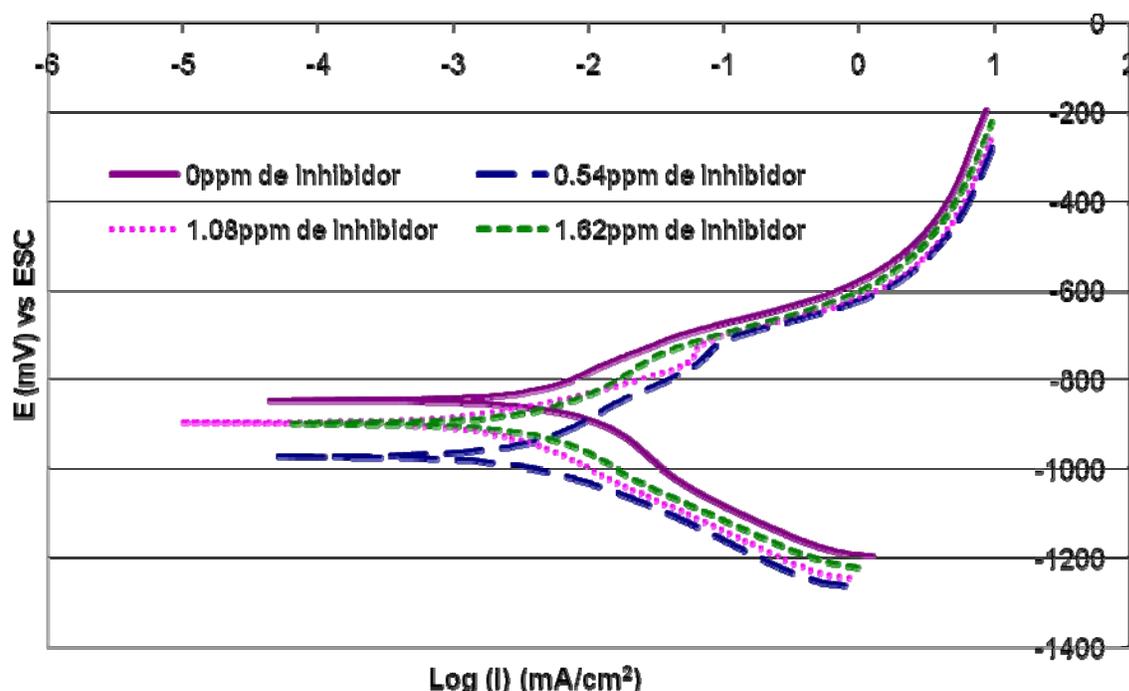


Fig. 30 Efecto de la concentración: inhibidor IMP T=12h

1.08ppm aunque no con mucha eficiencia (ver gráfica de eficiencia), sin embargo, es un mejor comportamiento que el que presenta cuando se agrega en una concentración de 1.62ppm cuya tendencia es a llevar al sistema a comportarse de la misma manera cuando está agregado que cuando no lo está, hecho que se puede comprobar al observar las curvas de polarización y de resistencia a la polarización obtenidas para éste inhibidor.

En general, se puede decir que el inhibidor es de tipo anódico, es decir, se afecta la reacción anódica polarizándola y es por eso que en la parte anódica de las curvas de polarización obtenidas, es donde se observa una mayor modificación.

Cuando se agrega el inhibidor CRODA en las diferentes concentraciones (0.54, 1.08 y 1.62ppm), se puede observar que los potenciales al inicio de la prueba (figura 32) se

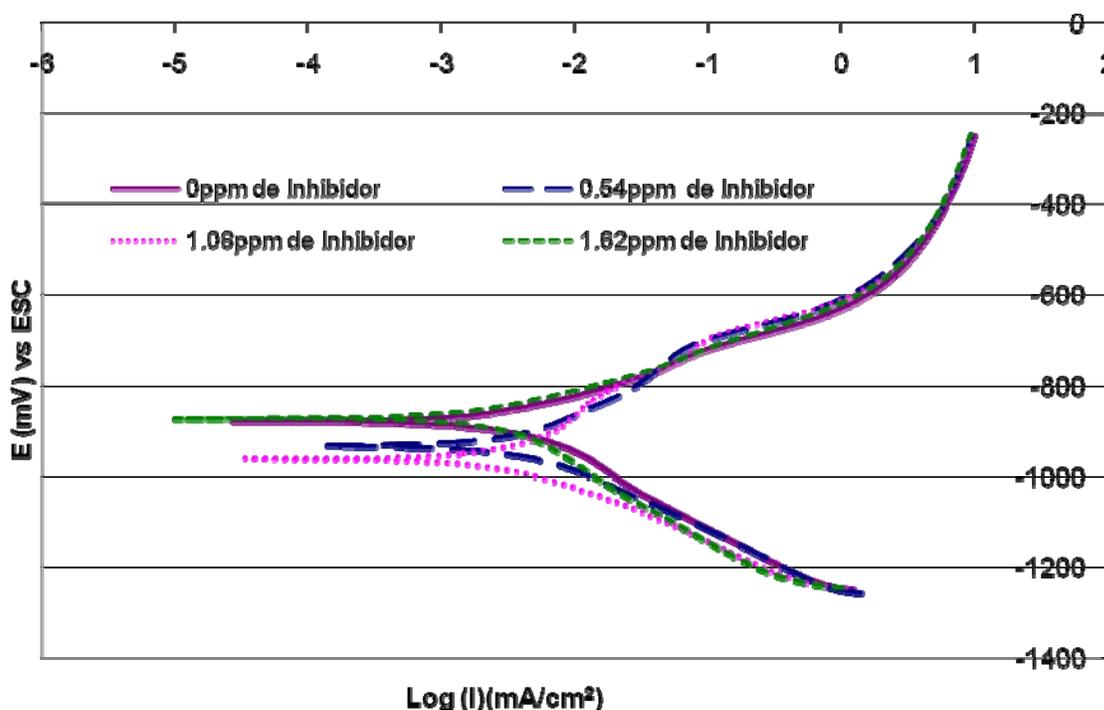


Fig.31 Efecto de la concentración: Inhibidor IMP T=24h

desplazan hacia valores más negativos y que solo existe una modificación de la rama anódica a lo largo de la prueba. Sin embargo, es importante notar que, el inhibidor en una concentración de 0.54ppm tiene un efecto que podría ser atribuido a la formación de una película de productos de corrosión que está protegiendo a la superficie del acero, aunque al igual que pasó con el inhibidor IMP, debido a las salidas de corriente obtenidas no se puede asegurar que el inhibidor tenga un efecto protector hacia el acero, aunque se esté modificando la pendiente de la rama anódica además de que en concentraciones de 1.08 y 1.62ppm el efecto antes mencionado está menos definido. Comparando la tendencia se observa que la resistencia a la polarización aumenta cuando se agrega en 0.54ppm, seguido de la concentración de 1.62pp manteniendo esta tendencia en toda la prueba.

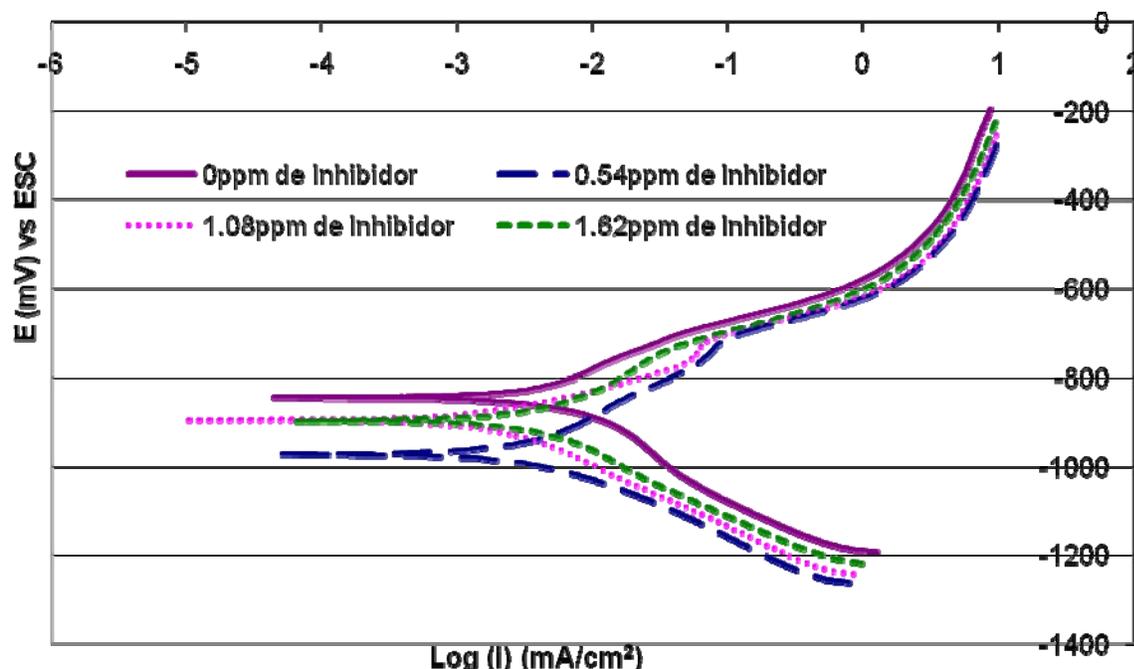


Fig.32 Efecto de la concentración: Inhibidor CRODA T=0h

Después de 6 horas de inmersión de las placas de acero en la solución con inhibidor CRODA (figura 33), se observa una mejor definición de un comportamiento protector por parte del inhibidor al igual que un desplazamiento generando salidas de corriente incluso mayores que las obtenidas para las placas evaluadas sin inhibidor (al igual que ocurrió con el inhibidor IMP), esto se puede explicar al tomar en cuenta que la velocidad de barrido y al rango de potencial al que se realizaron las pruebas son muy altos por lo que, si las capas protectoras se estaban formando, al mismo tiempo se destruyeron debido a que en cierta forma se realizó una limpieza de la superficie, aunque no se destruyeron del todo las capas protectoras formadas y es por eso que se tiene indicio de ellas. También se observa que sobre la placa de acero 1018 inmersa en NaCl 3%(p/p) sin inhibidor, se está formando algún tipo de capa protectora. Kunitsugu⁵⁰ menciona varios autores que han reportado un cambio



abrupto en el potencial de corrosión y lo atribuyen a la formación de películas formadas por la acción del oxígeno conjuntamente en algunos casos con algún inhibidor y que posteriormente desaparecen por la acción de los iones Cl^- , en soluciones buffer a pH entre 8-9, de forma que si se observan las curvas de potencial contra tiempo, se puede ver que en este intervalo de tiempo existe un cambio en el potencial hacia valores más positivos lo que indica que dicho comportamiento puede estar presente en este tiempo de prueba. Por otra parte, en las concentraciones de 1.08 y 1.62ppm, las curvas de polarización presentan una modificación en la rama anódica más notable comparadas con las obtenidas al inicio de la prueba, esto puede ser atribuido a que las capas de productos de corrosión que se han logrado formar son más estables y el inhibidor aún tiene la capacidad de seguir formándolas.

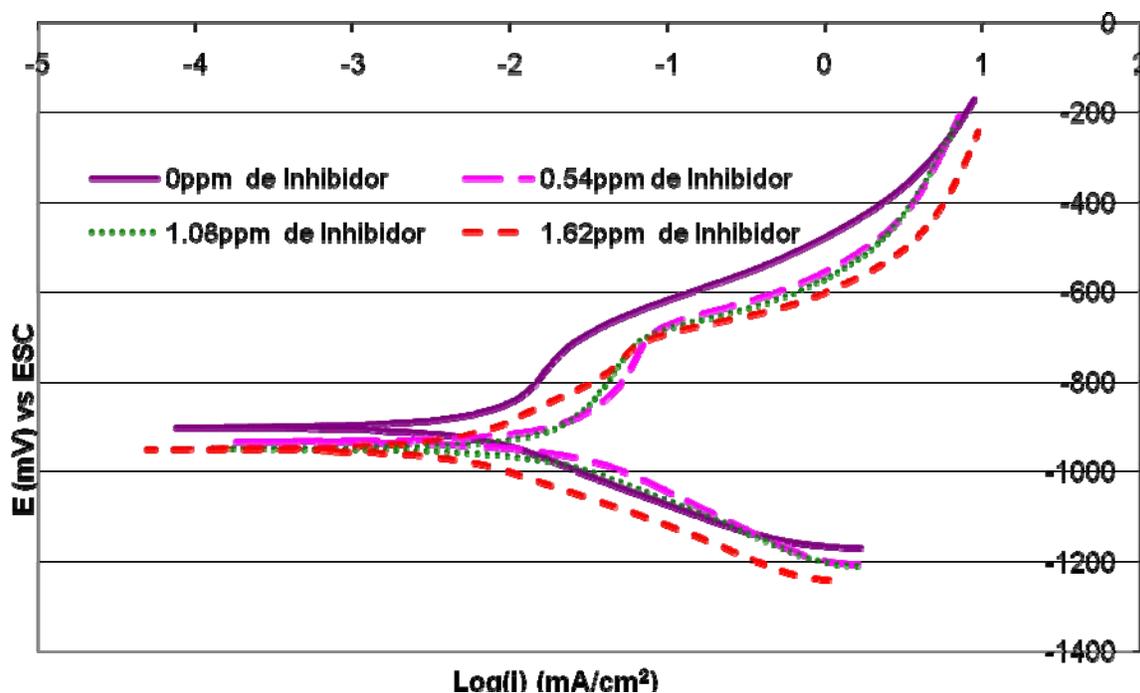


Fig.33 Efecto de la concentración: Inhibidor CRODA T=6h



Después de 12 horas de prueba, el comportamiento de la curva de polarización para acero en NaCl 3%(p/p), en la que parecía haberse formado algún tipo de capa protectora ya no existe del todo, debido a que solo se aprecia una ligera deformación de la curva (figura 34). Por el contrario, las curvas obtenidas para las concentraciones de 0.54, 1.08 y 1.62ppm de inhibidor, presentan una zona donde se observa una mejor protección, lo que se puede corroborar en la curva de resistencia a la polarización, donde se observa que de alguna forma, se está protegiendo la superficie metálica. De hecho, en este intervalo de tiempo se obtienen los valores más altos de resistencia a la polarización.

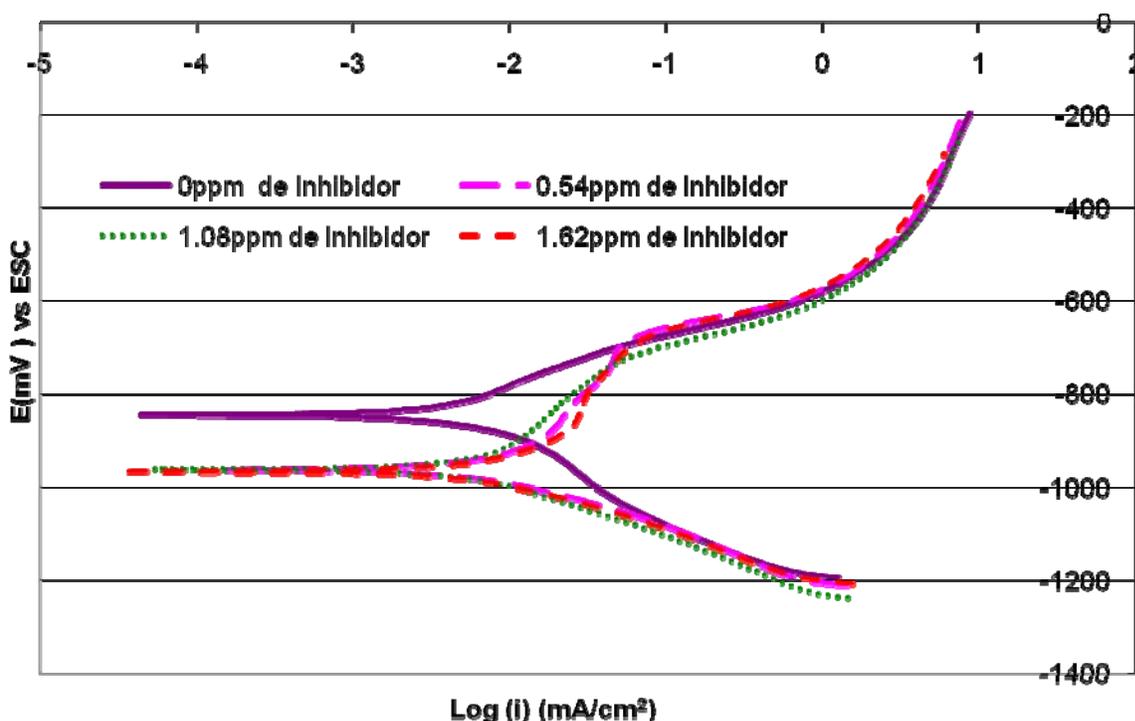


Fig. 34 Efecto de la concentración: Inhibidor CRODA T=12h

Al final de la prueba del inhibidor CRODA, desapareció el indicio de alguna capa en el acero en presencia de Cl^- , lo que implica que si estaba formada por iones



adsorbidos se rompió o si eran óxidos se disolvieron (figura 35). Las capas de productos de corrosión que se formaron sobre el acero se conservan al final observándose para todas las concentraciones del inhibidor el mismo comportamiento. Si bien no se pudieron haber formado capas protectoras sobre la superficie del acero, debido a los valores de salida de corriente que se muestran en todas las curvas de polarización, las tendencias en las gráficas de resistencia a la polarización muestran que de alguna forma las placas de acero se estaban protegiendo y este efecto se observa más claramente con los valores de resistencia a la polarización para el inhibidor CRODA en concentraciones de 1.08 y 1.62ppm, por lo que se puede determinar que de los dos inhibidores probados el que mejor funciona es el de CRODA a lo largo de la prueba comparado con el inhibidor IMP.

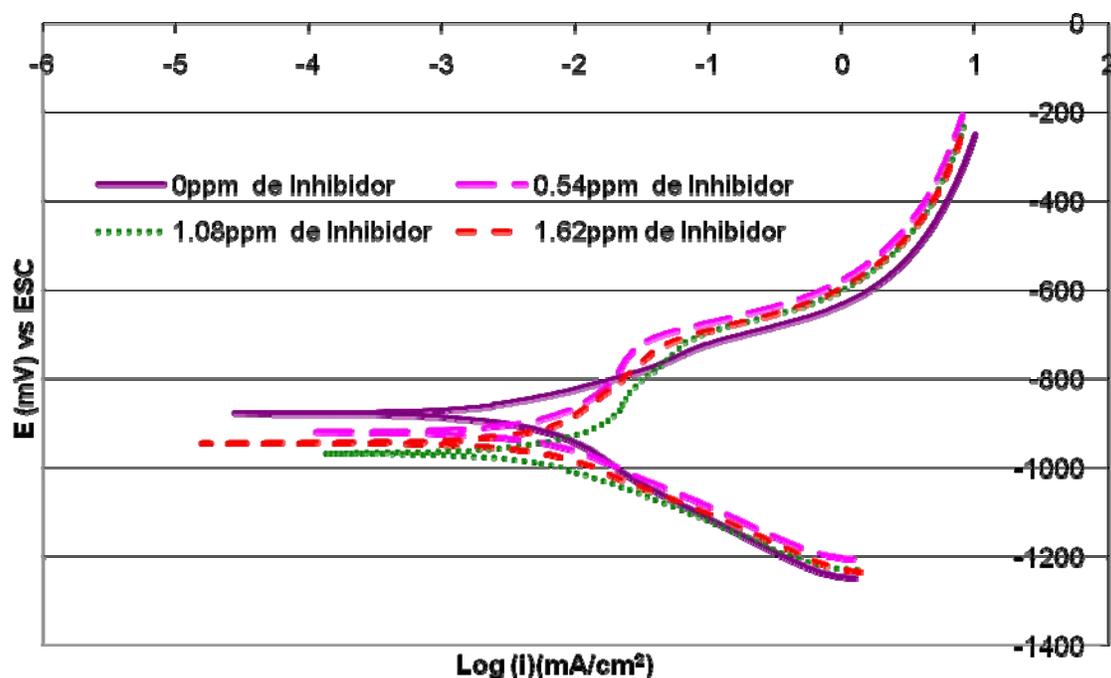


Fig. 35 Efecto de la concentración: Inhibidor CRODA T=24h



A continuación se muestra una tabla comparativa de los parámetros electroquímicos evaluados en los inhibidores.

Tabla 5. Tabla comparativa de los resultados electroquímicos obtenidos.

Valores obtenidos en la evaluación electroquímica de los inhibidores										
Inhibidor IMP						Inhibidor CRODA				
	Tiempo (h)	E (mV)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E (mV)*	% de Eficiencia	Tiempo (h)	E (mV)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E (mV)*	% de Eficiencia
0.54ppm	0	-691.57	1089.6	-884.6	0	0	-679.86	2080.5	-966.89	31
	6	-698.15	1322.6	-944.8	0	6	-709.8	1362.5	-932.9	0
	12	-730.5	2358.6	-959.3	0	12	-759.01	2722.4	-961.3	49
	24	-688.5	1928.5	-907.3	0	24	-745.43	1783.85	-918.9	15
1.08ppm	0	-629.41	2061.42	-885.6	35	0	-678.08	1268.12	-908.8	0
	6	-765.93	1385.8	-959.3	0	6	-699.66	1049.02	-947.3	0
	12	-750.49	2393.4	-894.3	43	12	-717.3	2517.93	-965.5	40
	24	-732.12	1618.5	-960.4	0	24	-731.84	2232.9	-968.7	27
.62ppm	0	-692.84	1443.4	-937.6	0	0	-645.99	1569.3	-917.8	9
	6	-701.59	1305.85	-907.4	0	6	-673.23	2461.43	-950.3	34
	12	-732.12	1545.8	-896.4	12	12	-729.83	2615.15	-971	48
	24	-751.4	1640.5	-870.8	3	24	-750.99	1920.85	-944.2	15

- E* : Potencial registrado en las curvas de polarización.

3.4.- Caracterización de la resina estiren-acrítica

3.4.1.- Composición de la resina estiren-acrítica

La formulación empleada para sintetizar la resina estiren-acrítica es dada a continuación:

Tabla 6. Composición de la resina

Sustancia	Pie de Cuba (g)	Tanque de Adición (g)	
		Etapa 1. (80%)	Etapa 2 (20%)
n-ABu (Acrilato de butilo)	0	96	24
S (Estireno)	0	82.56	20.64
AA (Ácido acrílico)	0	0	9.6
NH ₄ PS(5%) (Persulfato de amonio)	26	56	14
Na ₂ CO ₃ (1%) (Bicarbonato de sodio)	2.4	0	0
ABEX	0	48	12
DISPONIL	0	48	12
H ₂ O	142	0	0

La tasa final de sólidos determinada mediante gravimetría resultó ser de 38%.

3.4.2.- Dispersión cuasielástica de luz

Como se observa en la curva obtenida, mediante una prueba de dispersión de luz cuasielástica (figura 36), el valor promedio del tamaño de partícula resultó ser de $D_p_z = 509\text{nm}$. Este parámetro representa el volumen de las partículas. En el caso de partículas hechas de polímeros funcionalizados, grandes valores de diámetro



promedio en z , indican que las capas más externas de las partículas están altamente hinchadas; dicho nivel de hinchamiento suele incrementarse con la cantidad de ácido acrílico. Garrett⁵¹ al sintetizar una resina con seis diferentes volúmenes de ácido acrílico (de 0 a 49.3%mol) observó que en tres de las concentraciones de ácido acrílico utilizadas (las más bajas) se obtuvo un buen control del tamaño de partícula y mejores propiedades físicas y mecánicas, por el contrario al agregar el ácido acrílico en cantidades grandes disminuye entre otras propiedades, la adherencia del polímero al acero. Shiyuan⁵² menciona que el ácido acrílico, el metacrilato de metilo y el estireno son hidrófilos, cuya afinidad por el agua disminuye en ese orden y que las propiedades finales de la película dependen del estado de la síntesis en el que se agregue el ácido acrílico. Lo descrito anteriormente da pauta a pensar que la cantidad de ácido acrílico presente en la coraza de las partículas, es demasiada y debido a este hecho, el tamaño de partícula reportado puede ser considerado alto aunque el índice de polidispersidad indica un polímero monodisperso (ver índice de polidispersidad en la figura 36). Ahora bien, el que el índice de polidispersidad se encuentre en el valor límite para ser considerado un polímero monodisperso podría sugerir una superficie heterogénea de partículas sobre el sustrato de acero, creando huecos en la unión entre las partículas, que pueden ser considerados como vías por donde se permite la entrada del electrolito y especies iónicas agresivas, las cuales generan productos de corrosión que en algún momento podrían llegar a sellar los huecos entre las partículas, pero debido a que la resina en presencia de agua se disuelve, no se da tiempo a que los poros se sellen razón por la que en la mayoría de

los diagramas de impedancia no se alcanza a formar completamente la presencia de una segunda constante de tiempo.

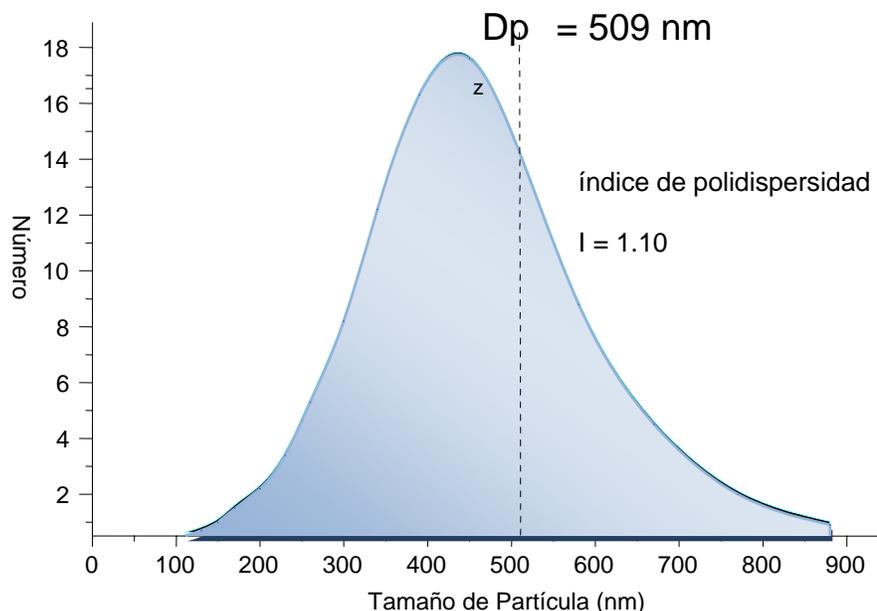


Fig. 36 Distribución del Tamaño de Partícula

Se observa que el índice de polidispersidad (parámetro que tiene que ver con propiedades físicas, químicas y mecánicas) se encuentra en 1.10, lo que nos habla de una resina cuyas partículas están monodispersas ya que se consideran partículas monodispersas cuando el índice de polidispersidad varía entre valores de 1.0 hasta 1.10⁵³.

3.4.3.- Pruebas de viscosimetría

La resina fue disuelta en acetona a varias concentraciones y se midió su tiempo promedio de escurrimiento en un viscosímetro Ubbelohde. Posteriormente se efectuaron cálculos de viscosidad inherente con los tiempos de escurrimiento obteniendo:

Tabla 7. Viscosidades Inherentes de la resina

C (g/cm ³)	η_{inh} (cm ³ /g)
0.016	114.1
0.013	89.1
0.011	88.0
0.010	76.2
0.009	80.3
0.008	77.5

Los datos fueron graficados para calcular la viscosidad intrínseca (Figura 37).

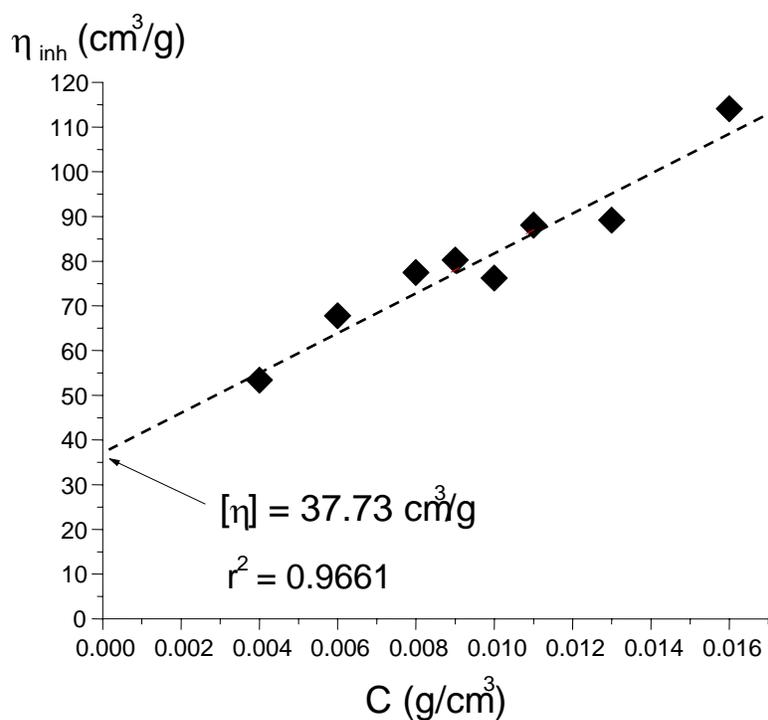


Fig.37 Viscosidad Inherente en función de la concentración



Los valores de las constantes k y a de Mark-Houwink para esta resina en particular se tomaron como $k = 0.064$ y $a = 0.5$, por tanto, el valor de M_v puede obtenerse a partir de la ecuación (25) para obtener.

$$M_v = 347\,547 \text{ g/mol}$$

Se puede observar que el peso molecular obtenido está dentro del rango establecido de los polímeros empleados como pintura el cual varía de 300,000 y 500,000 g/mol y aunque podría parecer bajo, hay que recordar que la masa molecular de un polímero debe ser baja para permitir que se tenga una buena formación de película y que la película formada sea homogénea aunque también esto resulte en una baja viscosidad lo que hace más susceptibles a las partículas del polímero a ser deformadas y por lo tanto tener una superficie heterogénea.

Es importante mencionar que en las pruebas de viscosimetría un cambio en la temperatura afecta los valores de los coeficientes a y K debido a modificaciones en las interacciones polímero-polímero, polímero- solvente⁵⁴. Es por eso que al realizar las pruebas de viscosimetría la temperatura se mantuvo constante, aunque al calentar las placas para pintarlas pudo haber cambiado su viscosidad y sus propiedades protectoras.

3.4.4.- Calorimetría diferencial de barrido

En el diagrama obtenido por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (figura 38), se observa en primer lugar, que existe una temperatura aproximadamente a 11°C que se ha identificado como la temperatura de transición vítrea de la resina.



Adicionalmente se observa que existen otras temperaturas reportadas, las cuales se deben, a una cierta tendencia a la formación de bloques de polímeros que no fueron copolimerizados o que copolimerizaron parcialmente. El parámetro obtenido con ésta prueba es muy importante ya que para encontrar una forma de agilizar el secado de la resina aplicada sobre las placas éstas últimas se calentaron hasta una temperatura aproximada de 35°C. Bierwagen⁵⁵ reporta que cuando la temperatura a la cual se expone el polímero sobrepasa la Tg excesivamente, cambian abruptamente las propiedades barrera del polímero, y por lo tanto en esta prueba se muestra que no se rebasó la temperatura de transición vítrea del polímero en un gran rango por lo que las propiedades barrera del recubrimiento no pudieron haber cambiado por el hecho de haber calentado la placa.

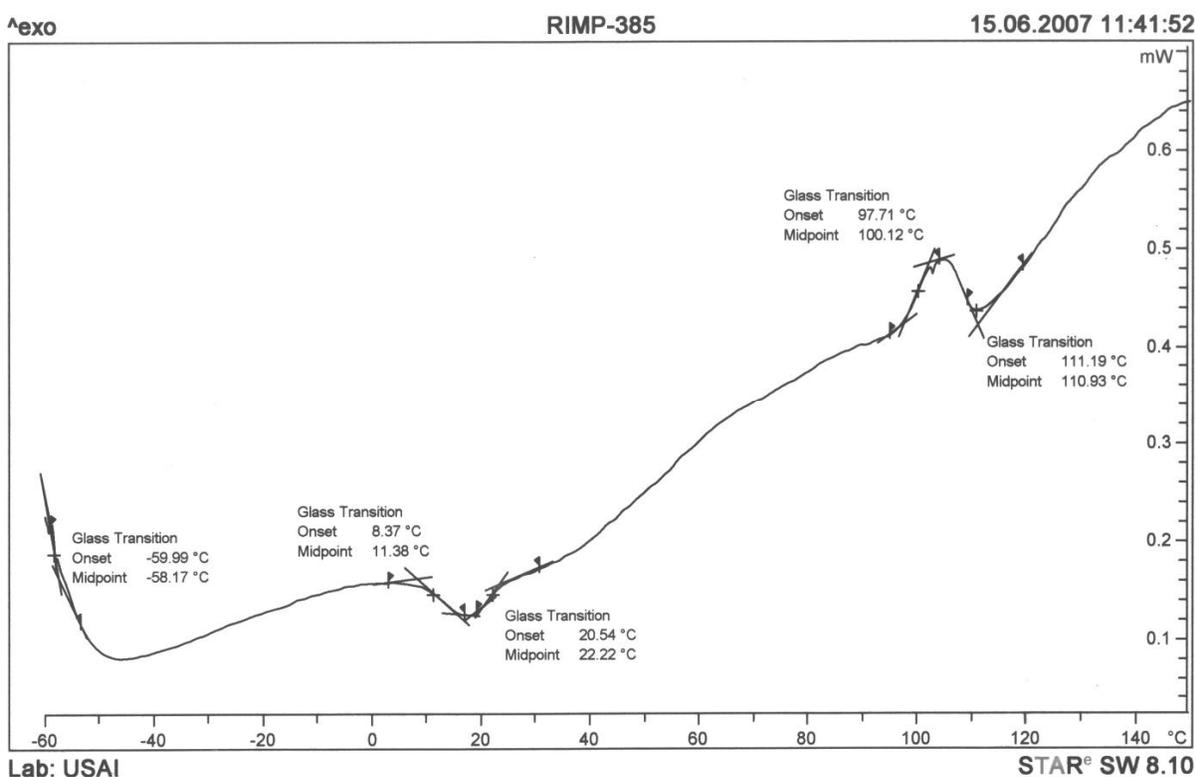


Fig.38. Termograma obtenido para la resina



3.5.- Impedancia electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica es muy útil para evaluar el desempeño de los recubrimientos debido a que son muy resistivos y no pueden ser evaluados con técnicas de corriente directa como la resistencia a la polarización. Es por ello que se eligió la técnica de impedancia electroquímica para estudiar el desempeño del inhibidor CRODA (el de mejor desempeño) agregado a la resina estiren-acrítica y ser evaluados en conjunto como una película protectora sobre un sustrato de acero al carbono.

En el siguiente diagrama de impedancia (figura 39), en la parte del diagrama de Nyquist, se observa que el comportamiento de la resina sin inhibidor para el tiempo inicial de inmersión, es capacitivo, con impedancias del orden de $50,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esto señala un efecto barrera muy pobre, proporcionado por el recubrimiento, ya que se ha reportado que un recubrimiento con un buen desempeño alcanza valores de resistencias muy altas del orden de $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ en ausencia de defectos⁵⁶. Después de 6h de evaluación, en la parte del diagrama de Bode se observan dos constantes de tiempo; la primera de ellas se atribuye al recubrimiento que con el paso del tiempo se va degradando (figura 39 en altas frecuencias) tal y como lo demuestran los valores de impedancia que cambiaron del orden de 10^5 a $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicio de que el recubrimiento presentó una degradación casi total. Se observa también que además de disminuir su diámetro con el paso del tiempo, (lo que indica también una rápida penetración del electrolito⁵⁷) los semicírculos se muestran deformados a bajas frecuencias cuando el ángulo de fase está aproximadamente entre 40° y 50° . Algunos



autores^{58,59} atribuyen este comportamiento al transporte de iones en la interfase metal-recubrimiento.

De lo anterior se puede asegurar que la película tiene una degradación muy rápida en presencia de iones Cl^- .

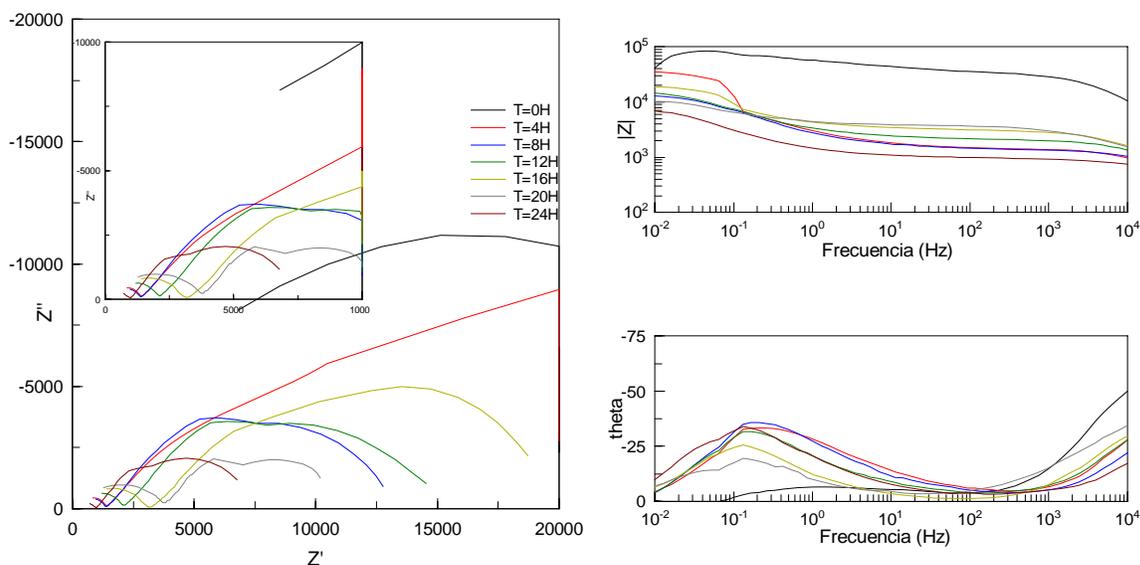


Fig.39 Impedancias de la resina sin inhibidor

Para la resina con 0.54ppm del inhibidor (figura 40), en un principio se obtienen valores de impedancia del orden de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al igual que en presencia de cloruros. Sin embargo, estos valores tienen un cambio notable a valores del orden de entre 10^5 y $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual indica una rápida degradación del recubrimiento en un tiempo entre 4 y 8 horas.

Algo importante de notar, es que en el diagrama no se observa la presencia de dos constantes de tiempo para el tiempo cero de inmersión como para 4 y 8 horas, lo que quiere decir que al inicio de la prueba los valores que se obtienen de impedancia pertenecen al recubrimiento y es por eso que solo se denota la presencia de un solo

semicírculo. Por el contrario, entre 4 y 8 horas se observan dos semicírculos, aunque el semicírculo a altas frecuencias no está del todo definido por la rápida degradación del recubrimiento.

Walter citado por Amirudin⁶⁰ menciona que en un diagrama de Nyquist se pueden considerar dos constantes de tiempo cuando aparecen dos semicírculos distintos y uno de ellos es 20 veces el diámetro del otro, o si la resistencia del más grande es de 0.2 a 5 veces la resistencia del otro, las formas presentes en altas frecuencias de estos gráficos se consideran como otro semicírculo, ya que se tiene el indicio de que provienen de un semicírculo anteriormente formado, además que en el diagrama de Bode del ángulo de fase se observa que parece formarse una constante de tiempo adicional a la formada a frecuencias intermedia y bajas.

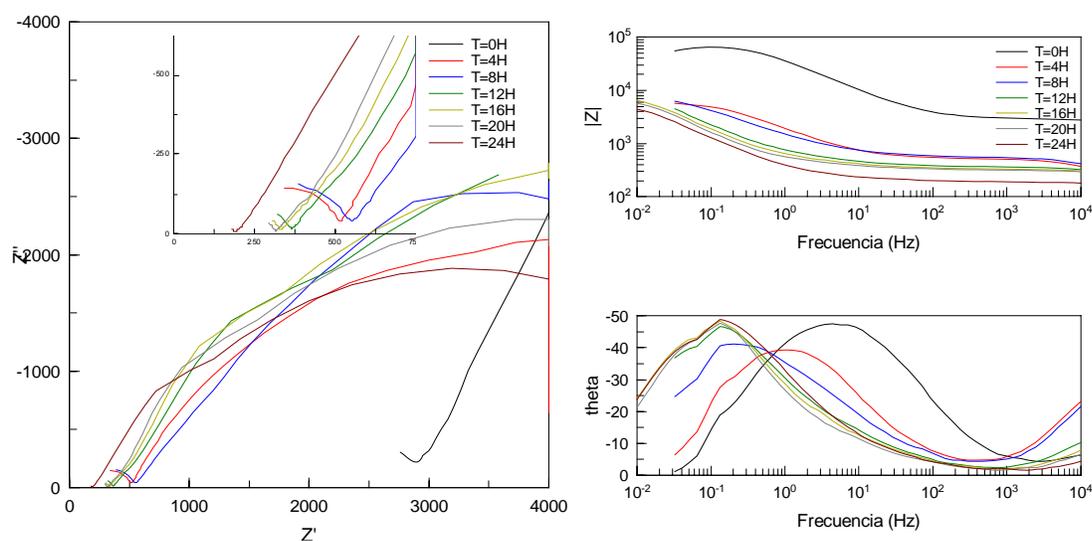


Fig.40 Impedancias de la resina con 1% de Inhibidor CRODA



Después de realizar la prueba a la resina con 1.08ppm de inhibidor CRODA, se observa que en todo el tiempo, no se tiene presencia ni indicio de la formación de dos constantes de tiempo a altas frecuencias que indiquen la presencia de algún tipo de película protectora⁶¹ formada ya sea por el recubrimiento en sí o por la acción del inhibidor. Además, se observan los semicírculos deprimidos y con impedancias muy pequeñas del orden de $5000\Omega\cdot\text{cm}^2$ lo que indica que ocurre una rápida oxidación de las placas⁶², con lo que se puede predecir que el inhibidor agregado en 1.08ppm no promueve la formación de una película protectora sobre la superficie como pudo haber sido al ser agregado el inhibidor en 0.54ppm a la resina.

Al igual que en los diagramas de Bode mostrados anteriormente, en éste diagrama (figura 41) se observa que a bajas frecuencias el ángulo de fase comienza a disminuir, lo que indica que está entrando electrolito por el recubrimiento y que entre más entre más disminuirá el ángulo de fase. Esto significa, según Castela⁶³, que dentro del sistema se desarrollan vías conductivas de agua y especies activas. Deflorian⁶⁴ menciona que la difusión de los iones a través de la película puede darse en un recubrimiento dañado, o en un recubrimiento intacto en cuyo caso depende del tamaño del ión y de la porosidad. En estas pruebas, debido a los valores tan bajos de impedancia que presenta el recubrimiento, es muy probable, que tenga presencia una alta porosidad. Otro aspecto importante, es que en la parte del diagrama de Nyquist en altas frecuencias no se observa un cambio apreciable en la resistencia del electrolito, al igual que en los casos de los diagramas anteriores (resina sola y con 0.54ppm de inhibidor). Esto puede ser debido a que, aunque el inhibidor no permite la



formación de películas protectoras, agregado en 1.08ppm, sí reacciona con el medio corrosivo (electrolito de NaCl 3%(p/p)) cambiando su resistencia.

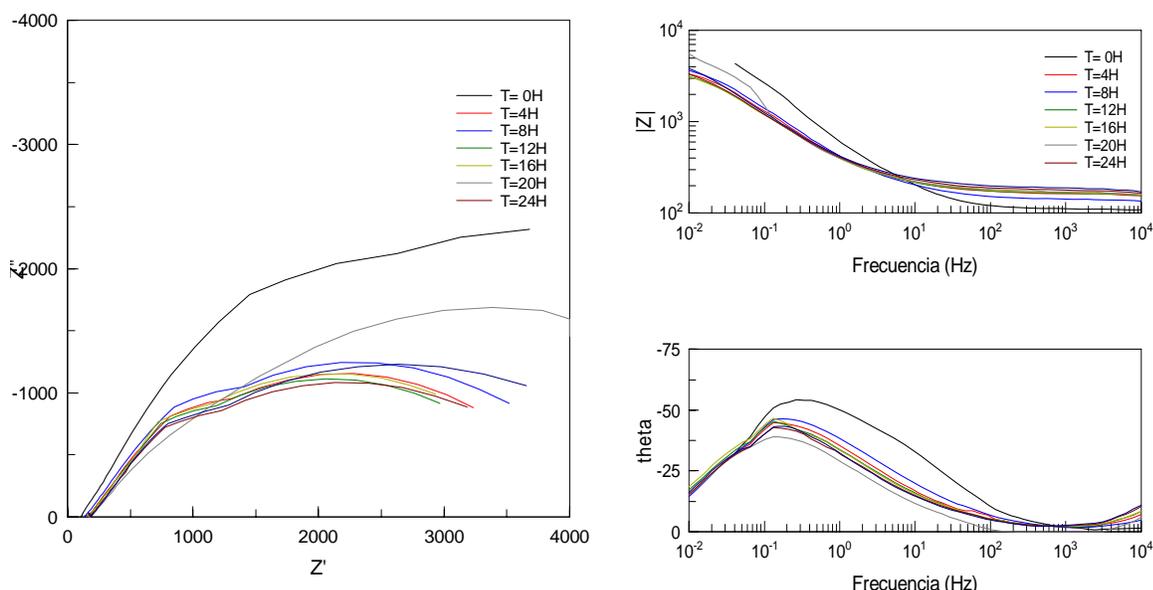


Fig.41 Impedancias de la resina con 2% de Inhibidor CRODA

Los diagramas de Nyquist y de Bode muestran que cuando se evalúa la resina con 1.62ppm de inhibidor (figura 42), no se tiene la presencia del recubrimiento como tal, es decir, como una barrera física que impida el paso del electrolito (debido a las bajas impedancias) hacia la superficie metálica, pero sí, de una barrera que con el paso del tiempo se va degradando continuamente, lo cual se denota por la aparición de un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist y la presencia de una sola constante de tiempo en el diagrama del ángulo de fase de Bode.

La falla rápida del recubrimiento puede deberse a que la superficie estaba porosa o a un mal control del espesor del recubrimiento. Bierwagen⁶⁵ menciona que por lo general los recubrimientos no fallan donde están correctamente aplicados, sino que



las fallas ocurren en pequeños sitios donde el recubrimiento es débil y a partir de estos lugares se propagan.

Barbour ⁶⁶ señala que hay una gran presencia de volumen libre en la película y esto las hace más porosas, más conductoras de iones y menos resistentes debido a la existencia de heterogeneidades en la superficie formada por el recubrimiento.

Se debe hacer notar que, al igual que en los diagramas de Nyquist obtenidos para la resina con 1.08ppm de inhibidor, con 1.62ppm tampoco se nota un cambio en la resistencia del electrolito, lo cual indica que el inhibidor agregado en 1.62 y 1.08ppm no tiene algún efecto significativo en la resistividad del medio.

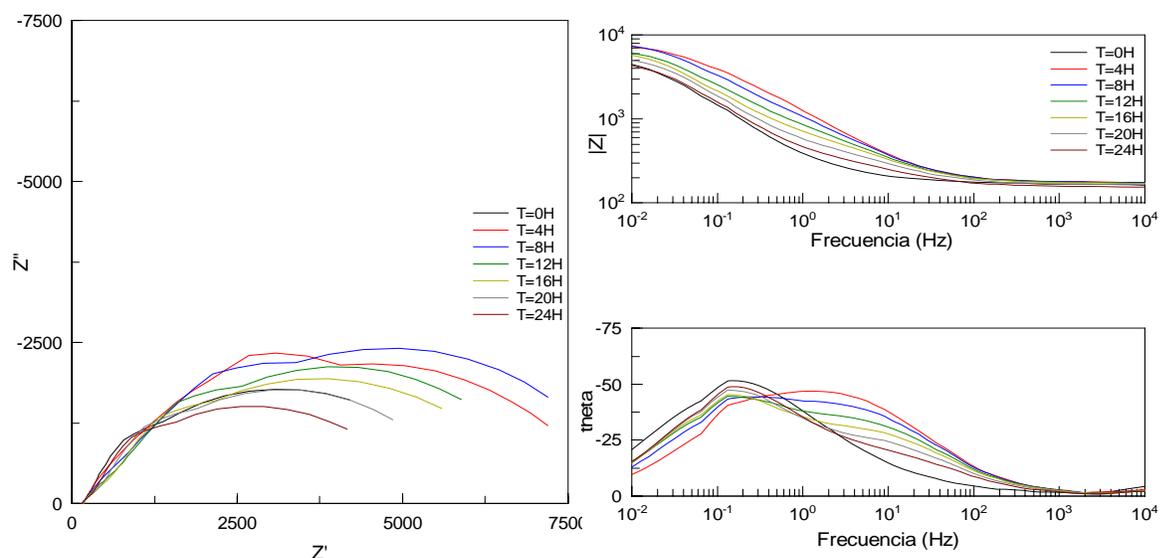


Fig.42 Impedancias de la resina con 3% de inhibidor CRODA

En general se puede decir que el desempeño del inhibidor y del recubrimiento aplicado para proteger el acero al carbono 1018 es deficiente, observándose una rápida degradación del recubrimiento y una pobre adherencia del inhibidor para formar capas protectoras adsorbidas. Este comportamiento se puede verificar al



obtener los valores de capacitancia (figura 43) de los semicírculos formados en los diagramas de Nyquist obtenidos para la resina con las concentraciones de inhibidor probadas, ya que la entrada de agua en un recubrimiento implica cambios en sus propiedades dieléctricas que se relacionan directamente con la capacitancia.

Otro factor al que se le puede atribuir este comportamiento antagónico entre el recubrimiento y el inhibidor es la forma en la que el inhibidor puede estar adsorbiéndose sobre la superficie de la placa de acero; en varios estudios se reporta que las aminas (componentes de este inhibidor) tienden a adsorberse en una forma planar sobre la superficie del acero.

Algo que pudo haberse presentado en este caso es que el acomodamiento planar no se haya dado, y en vez de acomodarse en dicha forma se tenga la presencia de aglomerados de moléculas de inhibidor y resina provocando heterogeneidades sobre la superficie. Otro factor a considerar es que las aminas presentes en el inhibidor sean de cadena larga y, entonces, el inhibidor disminuye su protección, ya que permite la adsorción de otras especies en sus grupos terminales⁶⁷ y no se tiene un área de superficie cubierta, como se podría tener con aminas de cadena corta en caso de que las aminas sean de estructura lineal.

En la gráfica que representa los valores de capacitancia del recubrimiento con respecto al tiempo, se observa que los valores de capacitancia obtenidos son muy altos en una rango que va desde 10^{-7} hasta 10^{-3} μF . Castela⁶³ realizando experimentos en NaCl al 3%(p/p), obtuvo por extrapolación de una curva de la variación de la capacitancia contra el tiempo un valor a $t=0$ de la capacitancia igual a 3×10^{-8} μF (asociado a un recubrimiento seco). Mansfeld⁶⁸ y Oliveira⁶⁹ reportan valores de



capacitancia de la doble capa electroquímica de 30 y 25 μ F respectivamente, valores en los que, como se puede observar en la figura 43, está variando la capacitancia para la resina con 1.62ppm de inhibidor, lo que indica una degradación rápida del recubrimiento ya que los valores están por encima del rango antes mencionado y que además dentro de la película es más alto el número de iones debido a una mayor cantidad de electrolito dentro del recubrimiento y por lo tanto la capacitancia es mayor, ya que la presencia de iones incrementa el valor de la constante dieléctrica la cual es proporcional a la capacitancia. Kaesche⁷⁰ menciona que entre más largas sean las cadenas de las aminas, mas alto será el valor de la capacitancia que presenten, debido a que en cadenas de aminas con grupos de 2 a 8 carbonos, todas las cadenas están orientadas en una sola dirección. Sin embargo, cuando hay más de 9 carbonos en la cadena aumenta la repulsión entre las moléculas, causando que se reorienten, que reaccionen con otros iones lo que afecta también la inhibición y establece también que para que se de una buena inhibición, la adsorción debe ser de aminas libres sobre la superficie. Por lo anterior se supone que de alguna forma cambió el valor de la constante dieléctrica del recubrimiento, la capacitancia y por lo tanto se aceleró su degradación.

Otra característica que se debe observar es el comportamiento de las capacitancias, donde se ve que los valores de capacitancia obtenidos para la resina con 0.54 y 1.08ppm de inhibidor son inicialmente muy altos, con una brusca disminución (en el caso de la resina con 0.54ppm de inhibidor). Este comportamiento puede ser debido a que al calentar la placa para aplicar el recubrimiento y agilizar su secado, se incrementa la movilidad de los iones y decrece la resistencia del recubrimiento⁷¹, ya

que se daña y forma poros; Hirayama⁷² reporta que en el caso de aceros recubiertos con películas porosas, los defectos trabajan como sitios preferentemente anódicos en donde se llevan a cabo reacciones de oxidación formando productos de corrosión que ayudan a que parezca que, en algunos tiempos de prueba el recubrimiento se haga más protector (debido a que se sellan los poros). Éste es el caso del recubrimiento con 1.08ppm de inhibidor en un intervalo de 5 a 10 horas.

El comportamiento mostrado por la resina sin inhibidor es el comportamiento típico de una pintura degradándose. Esto implica que, su capacitancia aumenta con el paso del tiempo, de tal forma que de esta gráfica (capacitancia vs tiempo) se puede decir que el recubrimiento mejora sus propiedades, aunque no notablemente cuando se agrega inhibidor al 1.08 y 0.54ppm, ya que sus valores de capacitancia se asemejan más a los reportados para un buen recubrimiento.

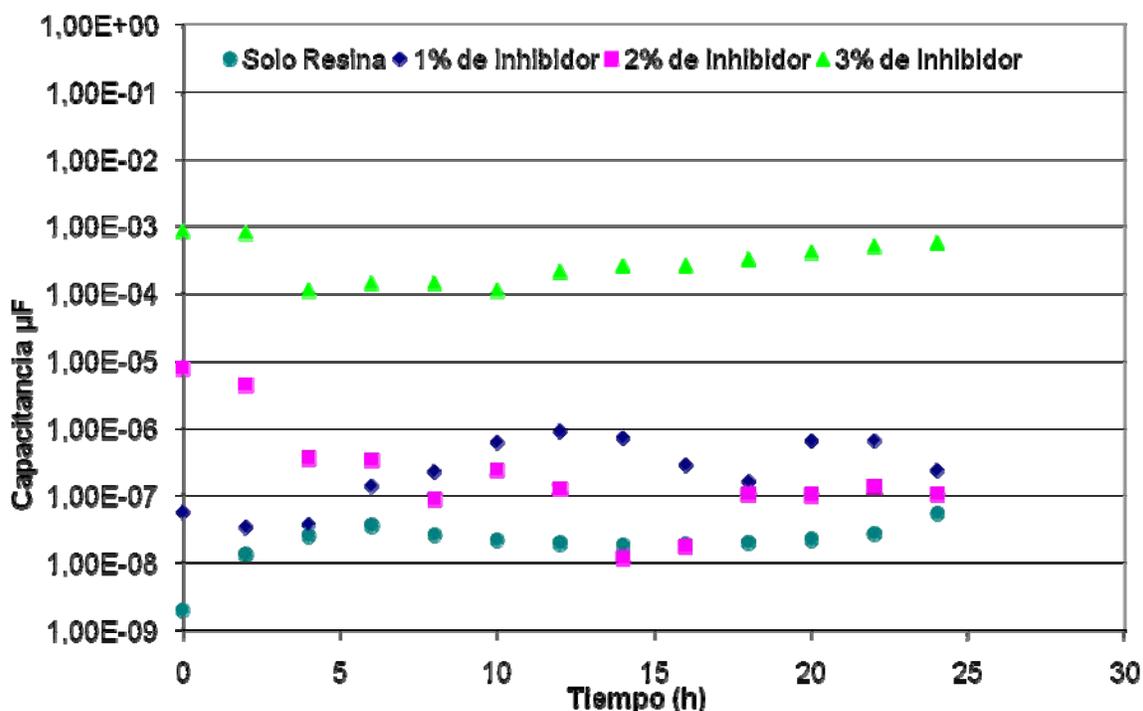


Fig 43 Capacitancia del recubrimiento en función del tiempo

CAPÍTULO 4



4.0.- Conclusiones

Con base en las pruebas electroquímicas realizadas se concluye que:

- 1) Ambos inhibidores afectan la reacción anódica polarizándola.
- 2) Las concentraciones óptimas de inhibidor CRODA que mejor funcionan son: 0.54 y 1.62ppm en el tiempo de exposición de la prueba.
- 3) El inhibidor IMP tiene las eficiencias más bajas, posiblemente porque las moléculas del inhibidor no se adsorbieron sobre la superficie en una forma planar sino formando aglomerados de moléculas.
- 4) De los inhibidores probados (IMP y CRODA) en las condiciones de trabajo propuestas, el CRODA presenta valores de eficiencia y resistencia a la polarización mayores en dos de las tres concentraciones probadas durante todo el tiempo de la prueba.
- 5) La resina junto con el inhibidor proporcionan un efecto barrera pobre, tal como se observa en los diagramas de impedancia donde no se logra distinguir la formación de alguna película pasivante por parte del inhibidor sobre la superficie del acero.
- 6) Los valores de polidispersidad obtenidos en la prueba de dispersión cuasielástica de luz indican que la resina es monodispersa lo que implica que no hay una gran presencia de volumen libre en la película. Sin embargo se han detectado defectos de formación de película los cuales solo podrían ser explicados en términos de mecanismos de filmificación.

BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía

- 1.- Ávila J, Genescá J.1999. Más allá de la Herrumbre. Fondo de Cultura Económica. México. 110p.
- 2.- Skoog D., West M and Holler. J. 1999. Química Analítica. Mc Graw-Hill. Colombia.619p.
- 3.- Kelly R.G., Scully R.J., Shoesmith W.D. and Buchheit G.R.1991. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Schweitzer.(Editor). 423p.
- 4.- Corrosion Basics an Introduction. 1984. NACE Publication. 353p.
- 5.- Leidheiser H. 1983. Corrosion of Painted Metals a Review. **Corrosion** NACE. 39(11):374-383.
- 6.- Pommersheim J.M. and Nguyen T. 1988. Prediction of Blistering in Coating Systems In: Organic Coatings for Corrosion Control. Gordon P. Bierwagen (editor). American Chemical Society. Washington. P 137-149.
- 7.- Greenfield D. and Scantlebury D. 2000. The Protective Action of Organic Coatings on Steel. 3(5):--
- 8.- Bautista A. 1996 Filiform Corrosion in polymer-Coated Metals. **Progress in Organic Coatings**. Vol. 28:49-58.
- 9.- González F. J.1989. Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. C.S.I.C. Madrid España. 523p.
- 10.- Holguín. S., Vega. F. y Flores. E. 1988, Fundamentos de Electroquímica. I.P.N. México.220p.



-
- 11.- Bard. J and Faulkner.R.2001. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Willey and Sons. Inc. New York. 833p.
 - 12.- Feliú. S. 1968. Fundamentos de la Corrosión. Alambra. S.A. España. 214p.
 - 13.- Bockris. J, Reddy.A. 1979. Electroquímica Moderna. Ed. Reverté. España.
 - 14.- Meas Y.2000. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Genescá J. (Editor) Facultad de Química. UNAM. México. 9-27p.
 - 15.- Rocchini.G. 2001. The Importance of Choosing the Correct Electrochemical Tecnique for Evaluating Corrosion Rates.Corrosion Prevention and control. 125-133p.
 - 16.- Fontana. M and Greene.N.D. 1984. Corrosion Engineering. McGraw-Hill. 465p.
 - 17.- Scully. R. J.1998. In:Corrosion/88. Symposium. The Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates: A Review. Houston. paper No.304.
 - 18.- Mansfeld. F. 1976. The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents In: Advances in Corrosion Science and Technology. Vol 6. Plenum Press.New York. pp 163-261.
 - 19.- Silverman. D. C. 1986. In. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. R. Baboian (Editor). NACE. pp 332.
 - 20.- K., Callow .M and Dawson.J.L. 1980. Corrosion Rates for Impedance Measurements: An Introduction. **Br. Corros. J.**15(1): 20-25
 - 21.- Bastidas J.M, Feliu.S. y Morcillo M., 1986, El Método de la Impedancia Faradaica para el Estudio de la Corrosión. Parte I. **Revista de Metalurgia.**22(2):120-129.
 - 22.- Cottis.R and Turgoose S.1999. Electrochemical Impedance and Noise; serie



-
- Corrosion Testing Made Easy. Syrett B.C (editor). NACE International. USA.
- 23.- Sastri. V.S.1998. Corrosion Inhibitors: Principles and Applications. Ed. Wiley. 903p.
- 24.- Damborenea. J. 1987. Inhibidores Orgánicos de la Corrosión. **Revista de Metalurgia**. Madrid. 23(5):309-384.
- 25.- Ritchie. I.M.Bailey.S and Woods. R 1999. The Metal solution Interfase. **Adv. Colloid Interfase Sci.** 80, 183-231.
- 26.- Olen.L.1998. Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and inhibition. In: Corrosion Inhibitors. Nathan.C.C. (Editor). NACE. 5th printing. 7-27p.
- 27.- Li.W.S and Luo.J.L. 2002. Uniformity of Passive Films Formed on Ferrite and Martensite by different inorganic inhibitors. **Corr. Science**.(44).1695-1712p.
- 28.- Kowata.K and Takahashi.K. 1996. In. Corrosion/96.Symposium. Interaction of Corrosion Inhibitors with Corroded Steel Surface. Paper No. 219.
- 29.- Roobol. N. 1997. Industrial Paintings Principles and Practices. Second Edition. Ed. Hanser Gardner. 340p.
- 30.- Martens. C. 1965. Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings. 2nd Edition Ed. Reinhold Publishing Corporation. 155p.
- 31.- Walter. G. 1987. What are Latexes?. **Concrete International**. 44-47p
- 32.- Odian. G. 2004. Principles of Polimerization. 4th Edition. Wiley-Interscience.812.
- 33.- Woods.M.E. et. al. 1968. Monodisperse Lattices: Emulsion Polymerization with Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants. **Journal of the Paint Technology**.40(257): 541-548.
- 34.- Arshady. R. 1992. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A



-
- Methodological Survey. ***Colloid and Polymer Science***. 270:717-732.
- 35.- Challa. G. 1993. Polymer Chemistry: an introduction. Ellis Horwood (editor). N.Y. 192p.
- 36.- Uribe.V.M. 1980. Los Polímeros: Síntesis y Caracterización. 1ª Edición. Noriega Editores. 228p.
- 37.- Gilbert.G.R. 1995. Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach. Academic Press. 362p.
- 38.- Steward.P.A. et al. 2000. An Overview of Polimer Latex Film Formation. ***Advances in Colloid and Interfase Science***. Vol.86. 195-267p.
- 39.- Keddie.J.L. 1997. Film Formation of Latex. ***Materials Science and Engineering***.Vol. 21. 101-170p.
- 40.- Angulo S.1994. Caracterización Fisicoquímica de los Polímeros. Editorial. Limusa. México. pp106.
- 41.- Seymour B. R. 1995. Química de los Polímeros. Ed. Reverté. España. pp.687.
- 42.- Collins. A.E.1997. Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution. In: Emulsion Polymerization and Polymer Emulsion. Lovell.Peter (Editor). John Wiley and Sons.p.389-433.
- 43.- Billmeyer.F. Ciencia de los Polímeros. Editorial. Reverté. España. 2ª Ed.pc.79-91.
- 44.- Skoog. Holler. Principios de Análisis Instrumental. Editorial Mc.Graw-Hill. 5ª Ed.pp 864-872.
- 45.- Höhne G. Hemminger.W. 1996. Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners. Springer. pp.222.
- 46.- Abdallah M., El-Etre.A.Y., Soliman.L.G and Mabrouk.E.M 2006. Some Organic



-
- and Inorganic Compounds as Inhibitors for Carbon Steel Corrosion in 3.5 percent NaCl Solution. ***Anti-Corrosion Methods and Materials***. 53 (2): 118-123.
- 47.- El-feky. A.A. Osman.M.M and Hamdy.A. 2006. Parameters Controlling the Evaluation of Polymeric Coatings for Carbon Steel Alloy. ***PAT***. (17): 341-347.
- 48.- Siebert. O. W.1986. In. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering R. Baboian (Editor). NACE. pp 81.
- 49.- Morales-Gil. P., Negrón-Silva G., Romero-Romo.M., Ángeles-Chávez. C. and Palomar-Pardavé.M. 2004. Corrosion Inhibition of Pipeline Steel Grade API5L X52 Immersed in a 1M H₂SO₄ Aqueous Solution Using Heterocyclic Organic Molecules. ***Electrochimica Acta***. 49: 4733- 4741.
- 50.- Kunitsugu. A. 2000. The Healing Effect of Polymer Films Containing a non-chromate Inhibitor on Iron Corrosion at Scratched Surfaces. ***Corrosion Science***. 42:1975-1991.
- 51.- Garret.J. Lovell.A.P. 2000. Water-Borne Pressure-Sensitive Adhesives: Effects of Acrylic Acid and Particle Structure. ***Macromol.Symp***. 151, 487-496.
- 52.- Shiyuan Ch. 2000. Effect of AA on a St-MMA-AA Emulsifier-Free Latex Particles ***Macromol.Symp***. 150,135-141.
- 53.- Reyes Y. Rodríguez F.J. Corea.M., Vázquez.F. Characterisation of an Anticorrosive Phosphated Surfactant and its use in Water-borne Coatings. ***Progress in Organic Coatings***.52, 366-371
- 54.- Amalvy J.I. 1997. Dilute Solution Viscosimetry of Carboxylated Acrylic Acid. ***Pigment and resin Technology***. 26.(6); 363-369.
- 55.- Bierwagen.G and Tallman. D. 2002. Time-Temperature Effects in Polymer



-
- Coating for Corrosion Protection as Analyzed by EIS. **Macromol.Symp.** 909-918.
- 56.- Oliveira.C.G and Ferreira. M.G.S. 2003. Ranking High-quality Paint Systems using EIS. Part I: Intact Coatings. **Corrosion Science**. Vol.45. 123-138.
- 57.- Piens M. and Verbist. R. 1981. Electrochemical Values: Their Significance when Applied to a Coated Substrate. In: Corrosion Control by Organic Coatings, Henry Leidheiser. (Editor). NACE. 32-37.
- 58.- Deslouis .C. Lafont.M.C., Pebere.N and You.D. 1993. Corrosion Inhibition of Pure Iron in Neutral Solutions by Electrochemical Techniques. **Corrosion Science**. 34.(10):1567-1579.
- 59.- Skerry.B.S. and Eden.D.A. 1987. Electrochemical Testing to Assess Corrosion Protective Coatings. **Progress in Organic Coatings**. Vol.15. 269-285.
- 60.- Amirudin.A. and Thierry.D. 1995. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study Efficiency of Anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin. **B. Corrosion Journal**. 30.(2): 128-134.
- 61.- Khaled. K.F. 2004. An Electrochemical Study for Corrosion Inhibition of Iron by some Organic Phosphonium Chloride Derivatives in Acid Media. **Applied Surface Science**. Vol.230. 307-318.
- 62.- Scantlebury. J. and. Sussex.G. 1981. Impedance Techniques for the Study of Organic Coatings. In: Corrosion Control by Organic Coatings. Henry Leidheiser. Editor. NACE. 51-55.
- 63.- Castela.A.S.L, Simões.A.M and Ferreira. M.G.S. 2000. E.I.S. Evaluation of Attached and Free Polymer Films. **Progress in Organic Coatings**. Vol.38. 1-7.
64. Deflorian.F., Fedrizzi.L Rossi.S and Bonora.P.L. 1999. Organic Coating



-
- Capacitance Measurements by EIS: Ideal and Actual Trends. ***Electrochimica Acta***. Vol.44.4243-4249.
- 65.- Bierwagen.G.P., Tallman.D.E., Zlotnick.J. and Jeffcoate.C.S. 1988. Defects and Heterogeneities in Corrosion Protective Organic Coatings Films and Their Effects on Film Performance. In: Organic Coatings for Corrosion Control. Gordon Bierwagen (editor). American Chemical Society. Washington P. 123-136.
- 66.- Barbour.J.C. 1988. Electrochemical Impedance Analysis of Anticorrosive Latex Paint Films. In: Organic Coatings for Corrosion Control. Gordon P.Bierwagen. (Editor). American Chemical Society. Washington. 31-44.
- 67.- McCafferty. E. and Hackerman.N. 1972. Double Layer Capacitance of Iron and Corrosion Inhibition with Polymethylene Diamines.***J.Electrochem.Soc.*** 119;(2)146-153.
- 68.- Mansfeld.F. 1998. Don't be Afraid of Electrochemical Techniques; But Use Them with Care!. ***Corrosion Science***. Vol.44.(12); 856-868.
- 69.- Oliveira.C.G and Ferreira. M.G.S. 2003 Ranking High-quality Paint Systems Using EIS. Part II: Defective Coatings. ***Corrosion Science***.Vol.45. 137-147.
- 70.- Kaesche.H and Hackerman N. 1958. Corrosion Inhibition by Organic Amines. ***J.Electrochem.Soc.*** 105;(4)191-197.
- 71.- Duval. S. et.all. 2005. EIS Characterisation of High-Tg Coatings. +++++
- 72.- Hirayama.R. and Haruyama.S. 1991. Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores. ***Corrosion***. 47:(12);952-958.