



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**FORMULACIÓN DE SISTEMAS DE PINTURAS CON
BENZOTRIAZOL Y BENZOATO DE SODIO COMO
ADITIVOS Y SU EVALUACIÓN ANTICORROSIVA
EN ACERO 1020**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

MECÁNICA – METALMECÁNICA

PRESENTA:

ING. MARCO ALBERTO TORRES OLVERA

TUTOR:

DR. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ



**UNAM
CUAUTILÁN**

2011



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.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT..... | 2 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 1.1 Hipótesis | 5 |
| 1.2 Meta | 5 |
| 1.3 Objetivos..... | 5 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 6 |
| 2.1 Importancia económica del acero..... | 6 |
| 2.2 Normas que regulan la calidad en la fabricación del acero..... | 6 |
| 2.3 Importancia ambiental del acero..... | 8 |
| 2.4 Corrosión | 9 |
| 2.5 Corrosión en el acero | 10 |
| 2.6 Importancia de la corrosión..... | 14 |
| 2.7 Recubrimientos anticorrosivos | 16 |
| 2.8 Pinturas..... | 17 |
| 2.9 Composición de las pinturas..... | 17 |
| 2.10 Pigmentos | 18 |
| 2.11 Clasificación de los pigmentos | 18 |
| 2.12 Tipos de pinturas..... | 19 |
| 2.13 Aplicación de las pinturas | 20 |
| 2.14 Pintura Vinílica | 20 |
| 2.15 Esmalte Alquidálico Anticorrosivo..... | 21 |
| 2.16 Pintura epóxica..... | 21 |
| 2.17 Inhibidores de corrosión..... | 24 |
| 2.18 Tipos de inhibidores | 25 |
| 2.19 Aplicación de inhibidores asociados a una película | 29 |
| 2.20 Azoles..... | 30 |
| 3. MATERIAL Y MÉTODOS..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 4. METODOLOGÍA | 38 |
| 4.1 Probetas..... | 38 |
| 4.2 Preparación..... | 38 |
| 4.3 Limpieza..... | 38 |
| 4.4 Preparación de las soluciones..... | 39 |
| 4.5 Mezclado de los inhibidores y las pinturas..... | 40 |
| 4.6 Pintado..... | 40 |
| 4.7 Determinación de curvas de Tafel..... | 40 |
| 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 42 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 52 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 55 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama de la corrosión del acero en medio ácido..... | 12 |
| Figura 2. Rectas Tafel | 12 |
| Figura 3. Diagrama de la velocidad de corrosión..... | 13 |
| Figura 4. Moléculas de los azoles | 30 |
| Figura 5. Dimensiones de la probeta..... | 38 |
| Figura 6. Máquina Sandblasteadora..... | 39 |
| Figura 7. Probeta limpia..... | 39 |
| Figura 8. Potenciostato..... | 40 |
| Figura 9. Diagrama del potenciostato | 41 |
| Figura 10. Entrada de datos para análisis de Tafel..... | 41 |
| Figura 11. Análisis de curva Tafel | 41 |
| Figura 12. Curvas Tafel..... | 42 |
| Figura 13. Efectos principales para la velocidad de corrosión en pintura vinílica | 44 |
| Figura 14. Interacciones entre inhibidores..... | 45 |
| Figura 15. Velocidad de corrosión media | 46 |
| Figura 16. Efectos principales para la velocidad de corrosión en pintura de esmalte..... | 47 |
| Figura 17. Interacciones entre inhibidores..... | 47 |
| Figura 18. Velocidad de corrosión media | 48 |
| Figura 19. Efectos principales para la velocidad de corrosión en pintura epóxica..... | 50 |
| Figura 20. Interacciones entre inhibidores..... | 50 |
| Figura 21. Velocidad de corrosión media | 51 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Normas de calidad del acero | 7 |
| Tabla 2. Composición química del acero 1020 | 8 |
| Tabla 3. Costos de la corrosión por año | 14 |
| Tabla 4. Descripción de los tratamientos..... | 37 |
| Tabla 5. Promedio y desviación estándar del Inhibidor con las Pinturas | 43 |
| Tabla 6. Prueba de significancia Tukey en pintura vinílica | 46 |
| Tabla 7. Prueba de significancia Tukey en pintura de esmalte | 49 |
| Tabla 8. Prueba de significancia Tukey en pintura epóxica..... | 51 |

ÍNDICE DE ECUACIONES

| | |
|--|----|
| Ecuación 1. Reacción Anódica..... | 11 |
| Ecuación 2. Reacción Catódica | 11 |
| Ecuación 3. Reacción de corrosión..... | 11 |
| Ecuación 4. Potencial de corrosión | 13 |

RESUMEN

La corrosión es un fenómeno que afecta a los metales principalmente en todos los ambientes, medios acuosos, atmósfera y a altas temperaturas. Por lo que puede ocasionar deterioros y consecuentemente costos muy elevados. El interés por evitar este tipo de desperdicios de material es de suma importancia a nivel mundial, por lo que son tan amplias las investigaciones de los inhibidores de la corrosión. ^[1] El efecto que desempeña el inhibidor de la corrosión como aditivo en pinturas, es retardar la corrosión formando una película protectora adherida a la superficie del metal.

Se conoce que recubrir a los aceros con pinturas protege al material del deterioro debido a la corrosión. Añadir a las pinturas aditivos con efectos de inhibición retarda más el efecto de los medios corrosivos. ^[7]

En el presente trabajo se recubrieron probetas de prueba de acero 1020, con formulaciones de pinturas a las que se les añadió diferentes cantidades de benzotriazol y de benzoato de sodio. Las formulaciones se realizaron utilizando pintura vinílica, de esmalte y epóxica.

Se determinó que para las pinturas vinílicas y de esmalte el factor determinante para el efecto de inhibición es la cantidad de benzotriazol; para la pintura de esmalte se consigue una mejor respuesta al añadir una cantidad mínima de benzotriazol, mientras que para la pintura vinílica el mejor efecto se consiguió al añadir una mayor cantidad de benzotriazol. En el caso de la pintura epóxica, tanto la cantidad de benzotriazol como la cantidad de benzoato de sodio son factores determinantes del efecto de inhibición, y la cantidad de uno depende de la cantidad presente del otro para lograr la mejor respuesta.

ABSTRACT

Corrosion is a phenomenon that affects metals mainly in all environments, aqueous system, atmospheric and high temperatures. This can cause damages and consequently high costs. The interest to avoid this kind of waste material is very important in all the world, that's why there is an increase in research of corrosion inhibition. The effect that develops the corrosion inhibitor as paint additive is to postpone the corrosion by forming a film protection stick to the metal surface.

It is well known that covering steel with paint protects material from worsening due to corrosion. Adding paint additives with inhibition effect, postpone even more the effect of the corrosion material.

At the current work, test tubes of steel 1020 were covered by paint formulations with different quantities of benzotriazole and sodium benzoate. Formulations were done using vinyl, enamel and epoxy paints.

It has been established that in vinyl and enamel paint, the main factor to inhibition effect is the quantity of benzotriazole, in enamel paint we have a better response adding a small quantity of benzotriazole meanwhile in vinyl paint the best effect was obtained adding a bigger quantity of benzotriazole. In epoxy paint case, as benzotriazole and sodium benzoate quantities are determinant factors of inhibition effect and the quantity of one depends on the other to have a better response.

1. INTRODUCCIÓN

El acero es un metal que tiene una amplia gama de usos debido a las características que presenta, sin embargo, es susceptible a fenómenos de corrosión, entendiendo a esta última como el ataque destructivo de un metal debido a una reacción química o electroquímica de éste con su medio ambiente.

La corrosión es un fenómeno amplio, ya que afecta a todos los materiales (metales, cerámicas, polímeros), en todos los ambientes (medios acuosos, atmósfera, altas temperaturas, etc.)

Es un problema industrial importante, ya que puede ocasionar accidentes de ruptura de una pieza y, además, representa un costo importante, ya que se calcula que cada pocos segundos se disuelven cinco toneladas de acero en el mundo, por lo que el uso de inhibidores anticorrosivos está perfectamente justificado. ^[1]

La función del inhibidor es retardar la corrosión formando una película protectora, adherida a la superficie del acero. ^[8]

Los inhibidores de interfase después de iniciada su adsorción sobre el acero, pueden ser reducidos y sus productos de reacción poseen propiedades inhibitorias.

Se han estudiado una gama de inhibidores tanto inorgánicos como orgánicos, tales como los molibdatos, carbonatos, aminobenzotiazoles, aminas, carboxilatos, imidazolininas y benzoatos, así, se ha logrado establecer criterios para su adecuada selección o bien para su desarrollo.

Principalmente la estructura química de la molécula de los azoles tiene el número más elevado de los enlaces; por lo tanto, posee la mayor capacidad para formar enlaces de hidrógeno con una superficie oxidada.

La adsorción de estos azoles se describe mediante dos interacciones principales: Adsorción física y adsorción química.

La adsorción física requiere generalmente de una superficie metálica eléctricamente cargada y carga en la solución. La adsorción química implica la carga que comparten o transfieren las moléculas del inhibidor a la superficie del metal y de que se genere un tipo coordinado de enlace.

En soluciones ácidas acuosas los inhibidores se fijan mediante adsorción en la superficie del metal bajo la forma de moléculas neutras o bajo la forma de cationes, que implican el desplazamiento en la superficie del metal y de la distribución de electrones entre los átomos y la superficie del metal.

La protección del acero se realiza mediante un recubrimiento orgánico, añadiendo azoles inhibidores como aditivos a las pinturas lo que refuerza la acción anticorrosiva y permite que la vida útil del acero y del mismo recubrimiento sea más duradera.

Mediante este recubrimiento se evita el contacto del material con el medio corrosivo, deteniendo o atenuando la corrosión. Los azoles benzotriazol y benzoato de sodio como aditivos, actúan como inhibidores para el acero en el medio ácido, ya que la inhibición del acero da lugar a la adsorción en su forma molecular creando una película protectora sobre la superficie del metal.^[6]

El grado de la adsorción depende de la naturaleza de la superficie del metal. La capa de la adsorción actúa como barrera para el ataque corrosivo y mejora el funcionamiento de la capa pasiva. El interés por mejorar la protección contra la corrosión lleva al intento de encontrar sustancias que inhiban la degradación o bien la ralenticen de manera considerable. Aunque ya son conocidas muchas sustancias que actúan como inhibidores en ciertos medios y con determinados materiales, este trabajo tiene como objetivo evaluar el desempeño de diferentes formulaciones de benzotriazol y benzoato de sodio, añadidos a pintura vinílica, de esmalte y epóxica.

1.1 Hipótesis

La adición de benzoato de sodio y benzotriazol a tres tipos de pintura aplicadas a probetas de acero tienen efecto diferenciado en la inhibición de la corrosión.

1.2 Meta

Determinar la formulación adecuada para cada tipo de pintura con dos diferentes inhibidores a la corrosión.

1.3 Objetivos

1. Seleccionar las cantidades de benzoato de sodio y de benzotriazol a añadir.
2. Determinar las diferentes formulaciones de las pinturas.
3. Evaluar la velocidad de corrosión de las probetas recubiertas con cada una de las formulaciones.
4. Analizar estadísticamente los resultados.
5. Proponer las formulaciones adecuadas para cada tipo de pintura.

2. ANTECEDENTES

2.1 Importancia económica del acero

El acero es un material de enorme interés para la humanidad, debido a que se utiliza en diversas industrias. Esto se debe a que tiene excelentes propiedades de resistencia y conductividad, lo cual hace que sea de gran utilidad en la construcción de máquinas, estructuras, mecanismos, circuitos y herramientas.

Sin embargo, es un material propenso a ataques corrosivos, lo cual obliga a protegerlo contra este fenómeno, esto requiere una inversión de capital importante, con el fin de evitar pérdidas de tipo económico, humanas o medioambientales por el efecto de la corrosión.

Actualmente el hierro es el elemento metálico de mayor uso en el mundo; sin embargo, no se le utiliza químicamente puro sino aleado con el carbono para obtener el acero, que es una aleación de hierro que tiene un contenido de carbono que varía entre 0.02 % y 2.11 %; es frecuente que también incluya otros elementos como: manganeso, cromo, níquel y molibdeno. La resistencia de los aceros simples al carbono se incrementa con el contenido del mismo.

Existen cientos de composiciones de acero disponibles en el comercio, entre ellas están los aceros al carbono simples, los aceros bajos de aleación, los aceros inoxidables y los aceros para herramientas, rigiéndose por normas del acero.

2.2 Normas que regulan la calidad en la fabricación del acero

De acuerdo con un esquema de nomenclatura creado por el American Iron and Steel Institute (AISI) y la Society of Automotive Engineers (SAE), los aceros simples al carbono se especifican por medio de un sistema numérico de cuatro dígitos: 10XX, donde el 10 indica que el acero es al carbono simple, y XX señala el porcentaje de carbono en centésimas de puntos porcentuales.

La norma SAE suministra un medio uniforme de designación de aceros. Los códigos SAE establecen rangos de composición química que debe de cumplir el acero para poder usar el prefijo SAE.

Cada país tiene sus normas, las más importantes están indicadas en la tabla 1:

Tabla 1. Normas de calidad del acero

| NORMA | PAÍS |
|---|----------------|
| NOM (Norma Oficial Mexicana) | México |
| SAE (Society of Automotive Engineers) | Estados Unidos |
| ASTM (American Society for Testing Materials) | Estados Unidos |
| DIN (Deutsches Institut für Normung) | Alemania |
| JIS | Japón |
| BS | Inglaterra |
| AFNOR | Francia |
| ITINTEC | Perú |
| COVENIM | Venezuela |
| UNE | España |
| UNI | Italia |
| GOST | Rusia |

En el acero para construcción las normas más comunes son:

ASTM A615 GRADO 60 Barras de construcción

ASTM A706 Barras de construcción soldables

ASTM A36 Perfiles de acero estructurales

Es común que los aceros simples al carbono se clasifiquen en grupos, de acuerdo con su contenido de carbono. El acero SAE 1020 contiene 0.20% de C y tiene los siguientes rangos de composición química. ^[14]

Tabla 2. Composición química del acero 1020

| ELEMENTO | PORCENTAJE |
|----------|------------|
| C | 0.18 - 23 |
| Mn | 0.30 - 60 |
| P | 0.04 máx |
| S | 0.05 máx |
| Si | 0.035 máx |

2.3 Importancia ambiental del acero

Las empresas siderúrgicas han tomado en el campo de la ecología una actitud muy proactiva. Se han movido en la vanguardia de la actividad industrial, en el sentido de generar procesos productivos que sean crecientemente amigables en relación al medio ambiente y que a la par sostengan el equilibrio económico de las empresas.

El acero posee ventajas notables frente a otros materiales ya que sus características lo hacen fácilmente reciclable. Esto es fácil de comprobar en el mundo y en nuestro país la reciclabilidad del acero está en constante aumento; muchas empresas siderúrgicas han tomado como guía los principios que en su momento enunció la Organización Mundial de Comercio (OMC) y tienen, además, sistemas de gerenciamiento del tema ambiental que buscan satisfacer normativas internacionales, tales como las normas ISO.

Así surge el tratamiento calificado como "sistema de administración ambiental" que procura usar los recursos en forma más eficiente. A medida que ha ido perfeccionándose se ha uniformizado su aplicación en el desarrollo de la serie ISO. Estas normas sirven como estándar y guía.

Cabe señalar que la única norma certificable es la ISO 14001 y que todas las demás constituyen herramientas muy útiles para la gestión ambiental. El concepto de desarrollo sostenible implica que el crecimiento económico no debe afectar a las

generaciones futuras, lo que lleva implícita la conservación de los recursos naturales, la producción limpia y la relación con el ambiente.

En el caso del acero es interesante examinar la evolución de las estrategias que ha seguido la industria en los últimos 40 años. En años anteriores se crearon departamentos especializados en esta materia para dar respaldo y asesorar a la administración; también se pensó que cuestiones como la protección ambiental y la seguridad operacional no deberían dejarse en manos de especialistas de staff, sino bajo la directa responsabilidad de la línea gerencial.

Sin embargo, la verdadera revolución llegó con los años noventa, reconociendo la relación entre la operación de la planta y el impacto del uso de los productos de acero en el ambiente, es decir, el enfoque había pasado de lo puramente interno al exterior. Así se reconocía que la responsabilidad por el ambiente se extendería no sólo a la propia producción, sino también a la respuesta de los productos siderúrgicos en sus aplicaciones; en el uso del acero es necesario que el diseño de los productos que lo contienen considere ya la forma económica de su reciclado. ^[17]

2.4 Corrosión

El proceso de corrosión se puede definir como el ataque químico o electroquímico que sufren los materiales metálicos como resultado de la acción de agentes que se encuentran en el medio ambiente que los rodea y que se traduce en una disminución de su valor de uso. La corrosión suele presentarse de dos formas, una húmeda y la otra seca.

La corrosión húmeda se efectúa con la presencia de una fase acuosa que está limitada por la temperatura de 232° C y es electroquímica, mientras que la corrosión seca se presenta en ausencia de fase acuosa. La presencia de otras sustancias como el monóxido de carbono, dióxido de carbono y ácido clorhídrico presentes en diversos medios son también factores que aceleran el proceso de corrosión.

La corrosión más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, los átomos del metal son oxidados dejando la molécula del metal como iones, creando un exceso de electrones en la superficie del metal. Estos electrones pueden ser transferidos a una especie activa en el electrolito produciéndose la reacción de reducción.

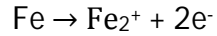
La corrosión a la oxidación en los metales se debe a un ataque destructivo del medio ambiente, a través de reacciones químicas o electroquímicas. La reacción de corrosión se conoce como reacción anódica y las áreas del electrodo donde ocurre se les llama ánodos. Las áreas donde ocurre la reacción catódica (de reducción) se denominan cátodos. La electroneutralidad de la materia exige que en éstos puntos, conocidos por cátodos, se reduzca alguna sustancia del medio ambiente en contacto con el material metálico. El producto primario de la oxidación del hierro es el hidróxido ferroso blanco, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que a su vez se oxida a hidróxido férrico de color rojizo, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2.5 Corrosión en el acero

El acero es la aleación más ampliamente utilizada para la fabricación de todo tipo de estructuras, tanto civiles como industriales. En puentes, cascos de buques, ferrocarriles, depósitos, tuberías hasta pequeños objetos con las más distintas aplicaciones.

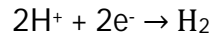
Es uno de los materiales de fabricación y construcción más versátil y más adaptable. A un precio accesible, el acero combina la resistencia y la posibilidad de ser trabajado, lo que se presta para fabricaciones mediante muchos métodos. Es duro, tenaz, elástico y resistente a la tracción y a la compresión. Además sus propiedades pueden ser manejadas de acuerdo a las necesidades específicas mediante tratamientos con calor, trabajo mecánico o aleaciones.

En el acero, la reacción anódica se escribe como sigue:



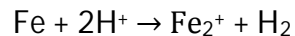
Ecuación 1. Reacción Anódica

La reacción catódica es la reducción de protones y tiene que tener lugar para iniciar y mantener la corrosión metálica.



Ecuación 2. Reacción Catódica

La reacción de corrosión total será la suma de ambas reacciones.



Ecuación 3. Reacción de corrosión

La reacción anódica como la catódica dan lugar a corrientes llamadas anódicas y catódicas respectivamente y la corriente total suma de ambos procesos es proporcional a la velocidad de corrosión que viene dada por la corriente.

En el estudio de la corrosión, un fenómeno importante es el conocido como polarización, el cual se puede definir como la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos, que tiene lugar al cerrarse el circuito eléctrico del que forman parte. Puede ser consecuencia de la variación de condiciones en la interfase metal-líquido y provoca una variación de las velocidades de las reacciones anódica y catódica.

Dependiendo de las causas que generan la aparición de la polarización, existen tres tipos de mecanismos:

- a) Polarización de concentración o difusión
- b) Polarización de resistencia
- c) Polarización de activación

La corriente de corrosión se puede estimar en curvas de polarización como se muestra en el siguiente diagrama que representa la corrosión del hierro en medio ácido.

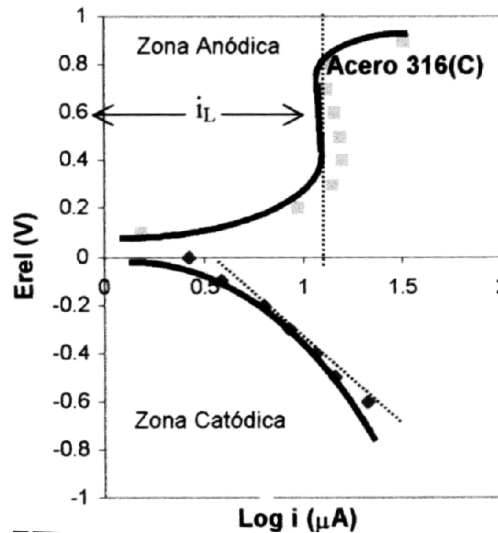


Figura 1. Diagrama de la corrosión del acero en medio ácido

La corriente de corrosión se puede obtener directamente de los diagramas de Tafel por intersección de ambas ramas.

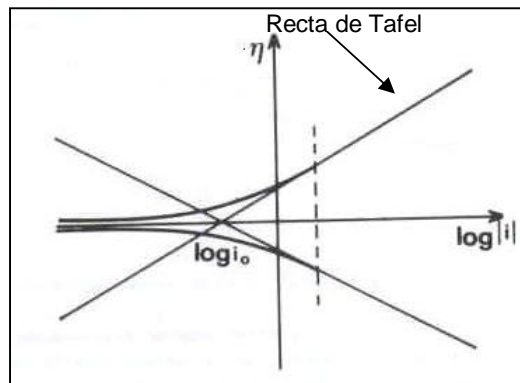


Figura 2. Rectas Tafel

En el potencial de corrosión entre los puntos anódico y catódico puede ser posiblemente cero, así el voltaje de la celda es cero, pero el metal puede haber

adquirido un potencial que se podría medir frente a un electrodo de referencia externo, este es el potencial que se conoce como potencial de corrosión.^[1]

El potencial de corrosión E_{corr} que adquirirá el metal en el medio corrosivo es un potencial mixto que debe estar entre los potenciales reversibles de las reacciones individuales.

$$E_{r1} < E_{corr} < E_{r2}$$

Ecuación 4. Potencial de corrosión

Según las ecuaciones de Butler-Volmer se encuentra que, la relación entre la corriente y el potencial de una dada reacción reversible es una suma de exponenciales. ^[9]

La velocidad de oxidación de los metales es muy importante desde el punto de vista de la ingeniería ya que la velocidad de oxidación en muchos casos está relacionada con la vida útil.

La velocidad de oxidación de los metales y aleaciones se mide generalmente como la pérdida en peso por unidad de área. Durante la oxidación del metal se han observado algunas leyes empíricas; la más simple es la ley lineal donde el comportamiento se observa en el caso de metales con películas donde el transporte de los iones a través del recubrimiento es rápido. Si el transporte de los iones es lento los metales cumplen una ley parabólica, se presenta en los casos del hierro, cobre, cobalto. Si la película es muy delgada siguen una ley de velocidad logarítmica. ^[15]

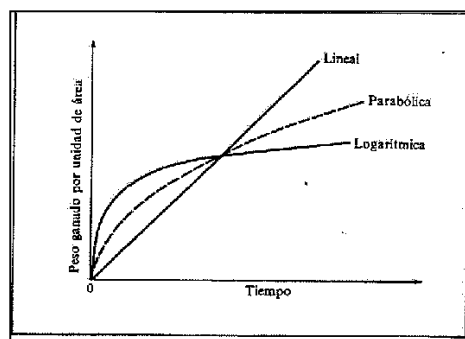


Figura 3. Diagrama de la velocidad de corrosión

2.6 Importancia de la corrosión

Un estudio reciente efectuado por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos (Efectos económicos de la corrosión metálica en los Estados Unidos, Departamento de Comercio, 1979) señala que tomando como base el año 1975, los costos totales de la corrosión metálica pueden estimarse del orden de los 70 billones de dólares, lo cual supone un 4.2% del Producto Nacional Bruto (PNB). El estudio señala que aproximadamente un 15%, o sea 10.5 billones de dólares (0.6% del PNB) pudiera haberse evitado. En un país de un nivel de desarrollo tecnológico más parecido a México, como Egipto, se ha realizado un estudio similar. Durante una investigación en la que se invirtió un periodo de tres años, se evaluaron los efectos económicos provocados por la corrosión de los materiales metálicos, los cuales se estimaron en aproximadamente 475 millones de dólares, un 4.9% del PNB de Egipto.

Los estudios de que disponemos hasta la fecha han sido realizados entre 1949 y 1979 y provienen básicamente de nueve países. Los resultados globales están reproducidos en la siguiente tabla, con la indicación del costo total de la corrosión expresado en dólares americanos del valor del año de estudio. Asimismo y en aquellos casos en que ha sido posible, se expresa el porcentaje del Producto Nacional Bruto para el año en que se realizó el estudio. La siguiente tabla muestra los costos que se tiene por año de la corrosión.

Tabla 3. Costos de la corrosión por año

| Año | País | En millones de dólares EUA | En % del PNB |
|------------------|--------------|----------------------------|--------------|
| 1949 | EUA | 5 500 | |
| 1960-61 | India | 320 | |
| 1964 | Suecia | 58 a 77 | |
| 1965 | Finlandia | 47 a 62 | 0.58 a 0.77 |
| 1968-69 | RFA | 6 000 | 3.0 |
| 1969 | URSS | 6 700 | 2.0 |
| 1969 | Gran Bretaña | 3 200 | 3.5 |
| 1973 | Australia | 550 | 1.5 a 3.0 |
| 1974 | URSS | 18 850 | 4.1 |
| 1975 | EUA | 70 000 | 4.2 |
| 1976 — 77 | Japón | 9 200 | 1.8 |

Fuente: Mas allá de la herrumbre, Joan Genescá 1996.

Para varios de los países de que se dispone de datos, el costo de la corrosión representa aproximadamente entre un 2 y un 4% del PNB. No existen muchos datos sobre cómo se reparten estos costos. El estudio realizado en la Gran Bretaña, conocido como informe Hoar, precisa que para este país los costos debidos a la corrosión soportados por algunos sectores industriales, se pueden desglosar aproximadamente así: transportes (26%), naval (21%), la industria de la construcción (18%), el petróleo y la química (13%), etc. Muchos de los estudios efectuados han señalado que entre un 20 y un 25% del costo total de la corrosión pudiera haberse evitado, mediante una mejor aplicación de las diferentes técnicas anti-corrosión existentes, y con una mayor toma de conciencia de los riesgos que conlleva la corrosión.

Más allá de la frialdad de los números y de los porcentajes del Producto Nacional Bruto, los problemas derivados de la corrosión se dejan sentir en tres vertientes:

a) Económica (pérdidas directas e indirectas), b) Conservación de recursos (agotamiento de las reservas naturales), c) Seguridad humana (fallos fatales en medios de transporte, corrosión de bidones que contienen residuos radioactivos, escapes en tuberías de refrigeración de plantas nucleares).^[30]

Los métodos de recubrimientos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos, son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión, de tal manera que se pueda hacer que éste sea lo más ineficiente posible.

El aislamiento eléctrico del material se puede lograr mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos.

De esta forma, se puede lograr aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo y atmósfera por lo general). También se puede emplear el principio de la protección catódica, polarización del mecanismo electroquímico que se puede lograr eliminando el oxígeno disuelto, mediante la adición en el medio agresivo

de sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos y llegar a detener o cuanto menos disminuir sus efectos.

El fenómeno de la pasivación suele ser consecuencia de la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla el metal de medio. [7]

2.7 Recubrimientos anticorrosivos

Los recubrimientos se utilizan para aislar el metal de un medio agresivo. Algunos métodos de protección con revestimientos son:

- Revestimientos metálicos
- Revestimientos inorgánicos (no metálicos)
- Revestimientos orgánicos
- Protección con inhibidores

Existen recubrimientos metálicos que pueden lograrse mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo.

Los recubrimientos no-metálicos como las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas, grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal. Todos estos se pueden aplicar al metal para protegerlo, sin una modificación notable de la superficie metálica.

Los revestimientos orgánicos provocan un efecto barrera entre el sustrato a proteger y el medio agresivo. Pero este tipo de revestimientos ofrece también un aumento de la resistencia eléctrica del medio.

Esto es debido a que los materiales orgánicos tienen bajas constantes dieléctricas y teniendo en cuenta que la corrosión es un fenómeno electroquímico, este aumento de la resistencia eléctrica desemboca en una protección contra la corrosión.

Los revestimientos orgánicos pueden ser planchas de 2 - 4 mm de espesor y pinturas. En todos los casos la preparación de la superficie es muy importante, especialmente para evitar problemas de adherencia del propio revestimiento. [16]

2.8 Pinturas

La aplicación de revestimientos de pintura es el método más utilizado en la protección contra la corrosión metálica. En el 80 - 90% de las superficies que se pretenden proteger se utilizan pinturas. Esto se debe a la gran variedad que existe en el mercado y que abarca la mayoría de necesidades. Una aplicación relativamente sencilla y un bajo coste son otros de los factores que causan la masiva utilización de las pinturas. Es importante señalar que una pintura es difícil de aplicar de una forma completamente uniforme y que la existencia de porosidades es inevitable.

Además, las pinturas no suelen soportar bien los cambios de temperatura extremos y ciertos efectos de erosión-abrasión. En condiciones en que se trabaje con agentes muy agresivos, temperaturas elevadas, abrasión-erosión, o bien sea necesaria una cierta resistencia mecánica o una durabilidad de más de 15 años, no es recomendable la utilización de pinturas.

2.9 Composición de las pinturas

El término pintura se utiliza para denominar una gran variedad de materiales, de acuerdo con su función o composición pueden ser: esmaltes, barnices, imprimación, tapaporos. Todos estos productos se formulan siguiendo los mismos principios básicos y contienen todos, o alguno, de los tres componentes principales:

- Pigmento
- Vehículo (aglutinante + disolvente)
- Aditivos

2.10 Pigmentos

Los pigmentos son partículas sólidas de la pintura, muy finas, que se mantienen insolubles y dispersados en la parte líquida de la pintura en estado de suspensión. Son los encargados de dar color, disminuir la permeabilidad de la película y contribuir a la protección anticorrosiva, entre otras funciones. Si no aportan color, se les denomina pigmentos de extensión o refuerzo; estos pigmentos son mucho más baratos que los que dan color y realizan misiones muy útiles: mejoran la adhesión, aportan fortaleza a la película, facilitan la limpieza.

2.11 Clasificación de los pigmentos

- Pigmentos anticorrosivos: impiden o inhiben la corrosión metálica.
- Pigmentos barrera: actúan como separador entre el medio y el metal y son químicamente inertes.
- Pigmentos pasivadores: actúan mediante pasivación anódica o catódica.
- Pigmentos que generan una protección catódica: Tanto a los pasivadores como a los de protección catódica se los engloba dentro del grupo de los pigmentos anticorrosivos activos.
- Pigmentos cubrientes y colorantes.
- Pigmentos de extensión o refuerzo: también conocidos como cargas. Mejoran las propiedades mecánicas de la pintura.
- Pigmentos antiincrustantes: impiden el crecimiento de microorganismos, especialmente en cascos de buques y circuitos de refrigeración.
- Pigmentos fungicidas: impiden el crecimiento de hongos.
- Pigmentos ignífugos: aumentan la resistencia de la pintura al fuego.

Otra forma de clasificación, según su naturaleza química:

- Pigmentos naturales y sintéticos: Los pigmentos orgánicos, en su forma natural no se utilizan ya industrialmente. Sin embargo, muchos pigmentos inorgánicos extraídos de la tierra, molidos, lavados y clasificados por tamaño, se siguen utilizando. Frecuentemente, existe un equivalente sintético, es decir, un pigmento hecho a partir de otros componentes por un proceso químico.
- Pigmentos orgánicos e inorgánicos: En la actualidad hay más pigmentos orgánicos que inorgánicos. En la mayoría de casos se podría optar por los pigmentos inorgánicos, pero el brillo y la claridad que aportan los orgánicos provocan que su utilización prevalezca sobre los inorgánicos en la mayoría de los casos.

2.12 Tipos de pinturas

Existen diferentes sistemas de clasificación de las pinturas:

- Medio dispersante: dispersas en agua, dispersas en disolventes orgánicos aglutinante disuelto en el disolvente.
- Cantidad de medio dispersante: bajo contenido en sólidos, alto contenido en sólidos, en polvo.
- Proceso en que se basa el secado de la película de pintura: por evaporación del disolvente, por reacción química de dos componentes-la reacción se produce al mezcla los dos componentes, de un componente la reacción tiene lugar con el oxígeno del aire o la humedad, por radiación.
- Función: imprimación de fondo de acabado.
- Naturaleza química del aglutinante: alquídicas, clorocauchos, epoxídicas, poliuretanos, vinílicas, acrílicas, siliconadas.

2.13 Aplicación de las pinturas

La pintura se puede aplicar con brocha, rodillo, pistola por una amplia variedad de sistemas de rociado por aire comprimido, al vacío, atomizadores por aerosoles o electrostáticos, por baño o inmersión o también por electrodeposición. Estos son los métodos que aplican la cantidad correcta de pintura, que primeramente debe fluir para que desaparezcan las irregularidades, parando después para evitar que resbale por la superficie. Este cambio de fluidez lo provoca el secado.

En todos los casos, la película formada debe dar una superficie lisa. Los distintos métodos de aplicación requieren pinturas de consistencia distinta y su contenido en sólidos suele determinar los procedimientos más recomendables en cada ensayo. La mayor parte de los métodos dejan irregularidades en la superficie húmeda de la película como marcas de cepillo, motas de spray, marcas de rodillo.

Algunas de las pinturas se utilizan como recubrimiento para probetas de acero. Las pinturas se han modificado añadiendo en su composición distintos polímeros conductores y se realizan ensayos de corrosión en condiciones aceleradas con el fin de observar cómo influyen estas modificaciones en la protección contra la corrosión.

2.14 Pintura Vinílica

Están compuestas por una resina sintética a base de polímeros que se halla emulsionada. Son perfectamente lavables y su limpieza es sencilla utilizando agua y jabón. Estas pinturas son de fácil aplicación ya sea con brocha o rodillo. Destacan especialmente por su rapidez de secado. Se caracterizan por ser inodoras o poseer un olor muy suave, no son inflamables y al trabajarlas no expiden vapores que causen intoxicación por inhalación. Al secar modifican ligeramente su tono y adquieren brillo.

Para su dilución se requiere agua, así como para la limpieza de los utensilios empleados en su aplicación; no obstante, una vez secas son resistentes a la misma. Al ser sustancias ligeras poco espesas pueden ser absorbidas fácilmente por la superficie

en que son colocadas. Por ello, al pintar un área, es sumamente importante aplicar previamente en dicha zona una capa de sellador que impida parcialmente la penetración; de ésta manera se tendrá una excelente coloración y el rendimiento de la pintura será mucho mayor.

2.15 Esmalte Alquidálico Anticorrosivo

En el caso de las pinturas alquidálicas, la característica más importante es su capacidad para oxidarse al contacto con el oxígeno, lo que hace que este tipo de pintura sea eficaz y resistente especialmente en superficies metálicas como el acero, el fierro y aluminio, así como el ofrecer una enorme variedad de colores.

Las pinturas de esmalte básicamente se emplean para recubrir superficies metálicas, concreto, yeso, tablarroca, plástico y madera, lo cual las convierte en un producto apto para evitar corrosión y obtener una mejor protección.

Puede ser aplicado con brocha de cerda o rodillo, aunque también puede utilizarse pistola de aire, dado que su alto índice de nivelación permite el desvanecimiento de las huellas que suelen dejar la brocha o el rodillo. El tiempo de secado de este tipo de pintura dependerá en gran parte de la temperatura ambiente, la ventilación del lugar y la formulación del producto.

2.16 Pintura epóxica

Las resinas epóxicas se produjeron por primera vez en 1947, están constituidas por moléculas de mayor o menor peso molecular que contienen en su estructura grupos reactivos epoxi, susceptibles de reaccionar con hidrógenos activos de otras moléculas, polimerizando con ellas y formando estructuras reticulares tridimensionales de propiedades muy estimables en el mundo de las pinturas o recubrimientos orgánicos. La mayoría de estas resinas contienen también grupos OH susceptibles de tomar parte en las reacciones de polimerización formando enlaces cruzados que refuerzan la retícula.

Los tipos de moléculas que se emplean para polimerizar con resinas epoxi son aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas. Las propiedades generales de una pintura formulada con resinas epoxi dependen del peso molecular y de la reactividad de la resina empleada, así como de la naturaleza del agente de curado o endurecedor utilizado para polimerizar con ella. El proceso de polimerización entre las dos resinas recibe habitualmente el nombre de curado.

Según el tipo de agente de curado empleado, la reacción puede producirse a temperatura ambiente o bien a temperatura del orden de 170-200° C en el interior de hornos adecuados. Las pinturas epoxi de curado a temperatura ambiente se presentan en dos envases, uno con la resina epoxi y otro con el endurecedor, constituyendo un producto de dos componentes que hay que mezclar íntimamente antes de proceder a su aplicación. La mayoría de productos de curado a temperatura ambiente precisan de una temperatura mínima para desarrollar correctamente las reacciones de reticulación, que se sitúa en unos 5-10° C, aunque en la actualidad es posible encontrar productos que curan a 0° C e incluso a bajo cero.

Según el grado de reactividad del sistema a veces es necesario esperar un cierto período de tiempo entre la mezcla y la aplicación (de 15 a 30 minutos), denominado período de inducción, para que la reacción entre ambas resinas se inicie. Esto no es necesario en sistemas muy reactivos formulados a base de resinas epoxi de bajo peso molecular.

Dado que la reacción se inicia y va avanzando una vez realizada la mezcla, cada tipo de producto posee una vida limitada de mezcla (pot-life) transcurrido el cual la viscosidad ha aumentado de tal manera que el producto es inaplicable. Los fabricantes facilitan en sus fichas técnicas el valor del pot-life, dentro del cual debe efectuarse la aplicación. Además, la reacción suele ser exotérmica por lo que la pintura se calienta de forma más o menos apreciable según la reactividad del sistema, lo que va acelerando la reacción.

Es frecuente que el componente que contiene la resina epoxi vaya pigmentado y el otro no, aunque a veces sucede al revés e incluso en algunas ocasiones se pigmentan ambos componentes. Las pinturas formuladas con resina epoxi tienen una serie de propiedades generales muy estimables:

- Muy buena adherencia a la mayoría de los sustratos.
- Gran tenacidad.
- Elevada dureza superficial y en profundidad.
- Elevada resistencia química a polucionantes atmosféricos y a la inmersión en gran número de productos químicos.
- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.

Las resinas epóxicas se obtienen a partir de la reacción entre la epiclorhidrina y un compuesto polihidroxiado, normalmente el difenol propano o Bisfenol A, aunque también pueden emplearse monómeros de fenol-formaldehído como el Bisfenol F.

En la reacción entre el Bisfenol A y la epiclorhidrina en presencia de hidróxido sódico se obtiene en primer lugar el diglicidil éter del Bisfenol A, con dos grupos epóxicos reactivos en cada molécula, que constituye la resina epóxica de menor peso molecular y menor viscosidad existente.

Las resinas epóxicas de elevado peso molecular necesitan apreciables cantidades de disolventes para formar soluciones de una viscosidad adecuada para que puedan emplearse en la fabricación de pinturas y en la aplicación de las mismas. Una vez aplicada la pintura, estos disolventes se evaporan de la película con dos consecuencias indeseables: la contaminación ambiental y la pérdida económica.

Para minimizar este problema suelen utilizarse los llamados diluyentes reactivos, que pueden reemplazar parte del disolvente empleado en la formulación de pintura epóxica y que, al tener también grupos epoxi en su molécula, toman parte en las reacciones de reticulación, quedando como parte integrante de la película seca.

Los diluyentes reactivos deben reaccionar con el agente de curado aproximadamente a la misma velocidad que la resina epóxica, deben proporcionar una reducción sustancial de la viscosidad a bajas concentraciones y no deben reaccionar con la resina epóxica en condiciones normales de almacenaje.

Los diluyentes reactivos más utilizados son derivados de glicidil éter con un grupo epoxi por molécula, aunque también hay algunos con dos grupos epoxi por molécula (1,6 hexano- diol glicidil éter).

Cada tipo de diluyente reactivo se emplea para aplicaciones determinadas, combinados con la resina epóxica adecuada. Puede decirse que los diluyentes reactivos tienen tendencia a reducir algo la resistencia química de la película, por lo que su empleo debe realizarse con precaución y obedecer siempre a un criterio adecuado. [25]

2.17 Inhibidores de corrosión

El uso de inhibidores es uno de los métodos más prácticos de protección contra la corrosión, especialmente en medio ácido. Las soluciones ácidas son utilizadas en muchas ocasiones para eliminar incrustaciones y suciedad en distintos procesos industriales. Los inhibidores se utilizan en estos procesos para evitar la disolución del metal.

En otros casos los ácidos se utilizan con otros fines pero, en cualquier caso, deben permanecer almacenados en depósitos hasta su uso. La presencia de recubrimiento de estos inhibidores en estos depósitos permite la utilización de materiales de construcción más baratos.

La influencia de estos compuestos orgánicos, como algunas aminas y compuestos heterocíclicos, en la corrosión del acero en disoluciones ácidas ha sido extensamente estudiada.

Las propiedades inhibidoras de la corrosión fueron sugeridas por MacDiarmid en 1985. Se han propuesto distintos mecanismos que pueden provocar esta protección contra la corrosión.

Un inhibidor de corrosión es una sustancia que, cuando se aplica a un medio corrosivo, provoca una disminución de su acción corrosiva.

Los inhibidores son compuestos que disminuyen la agresividad del medio sobre un metal, o actuar, reduciendo la probabilidad de que tenga lugar la corrosión, reduciendo la velocidad del ataque o actuando de las dos formas al mismo tiempo, también pueden utilizarse en medios no acuosos o en fase gaseosa.

Entre los diversos procedimientos que se emplean para evitar el deterioro del metal, los inhibidores constituyen uno de los más eficaces y económicos anticorrosivos y también uno de los más empleados. Más del 40% de las industrias manifiestan utilizar inhibidores para la protección de sus instalaciones, lo que los sitúa en el tercer puesto de los métodos de protección por su difusión, después de las pinturas y las aleaciones resistentes a la corrosión.

El comportamiento de los inhibidores puede ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, pueden jugar tanto el papel de inhibidores como de estimuladores de la corrosión. [7]

2.18 Tipos de inhibidores

El daño por corrosión siempre se presenta, por lo que es necesario reducirla a niveles permisibles con el propósito de prolongar la utilidad de los materiales metálicos. Una gran variedad de inhibidores inorgánicos y orgánicos se han desarrollado y se han usado en su momento como sustancias que inhiben la corrosión de distintos metales en diferentes medios agresivos, y se han clasificado en base a su mecanismo y al ambiente para el cual son requeridos, así se han clasificado en:

1. Inhibidores orgánicos e inorgánicos, diferenciados por su composición química.
2. Inhibidores catódicos, anódicos y mixtos, de acuerdo a su acción polarizante.
3. Inhibidores neutralizantes y pasivadores, diferenciados por su acción sobre la superficie.

La función de un inhibidor es la de actuar como barrera entre el metal y el medio creando una película protectora formada sobre la superficie del metal, la cual puede ser sólida o una película líquida adyacente. [5]

La película sólida puede ser una capa de productos de corrosión (óxidos), capas metálicas y/o capas no metálicas formadas por los inhibidores. La película líquida se encuentra en la interfase y difiere del volumen de la solución por sus características químicas y físicas.

La acción de un inhibidor sobre la cinética de corrosión es resultado de una de las formas de actuación siguientes:

- Adsorción de una delgada película, muchas veces monomolecular, sobre la superficie del material metálico sujeto a corrosión.
- Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable.
- Formación por conversión superficial de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.
- Modificación de las características del medio, a través de la formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o de la eliminación o desactivación del constituyente agresivo del mismo.

Los primeros inhibidores que se desarrollaron con el objetivo de reducir la velocidad de corrosión fueron de tipo inorgánico, los más comunes fueron los cromatos y el arsénico, usados para inhibir la corrosión de aceros y aleaciones en medios con diferentes pH.

Estos inhibidores fueron reemplazados por ser altamente tóxicos por otros menos tóxicos, como son los molibdatos, metavanadatos, benzoatos, carbonatos, silicatos y fosfatos entre otros más y que en algunos casos se siguen utilizando a pesar de ser dañinos al medio ambiente. [6]

Actualmente se tiene una amplia gama de inhibidores orgánicos para diferentes tipos de medios corrosivos, los cuales además de ser eficientes son menos tóxicos que los inorgánicos.

Los inhibidores orgánicos actúan formando películas protectoras que bloquean las reacciones anódicas y catódicas que se originan por la existencia de microceldas electroquímicas sobre el metal debidas al medio. [7]

La clasificación de los inhibidores se puede realizar acudiendo a distintos criterios como: la composición, el mecanismo de actuación, por el medio agresivo al que se aplican, de acuerdo con el proceso parcial de corrosión al que interfieren.

Los inhibidores de interfase o de adsorción, forman una capa monomolecular por adsorción sobre la superficie metálica y el anclaje de la molécula o ión se realiza preferentemente sobre las zonas anódicas, bloqueando los sitios activos, refiriéndose a un inhibidor anódico, o catódico si se fija sobre los cátodos activos.

En los inhibidores mixtos, los recubrimientos no reactivos y la inhibición proviene únicamente de la disminución del área anódica o catódica, o eventualmente de las dos, en contacto con la disolución.

Los inhibidores de membrana no se limitan a una capa monomolecular, sino que se desarrolla en espesor para formar una capa polimolecular de moléculas adsorbidas, o un verdadero compuesto por reacción entre el inhibidor y los iones metálicos, son inhibidores que producen capas de conversión superficial.

Los inhibidores de capa difusa, depositan una capa protectora sobre el metal, a partir de una reacción que se desarrolla a cierta distancia del electrodo, en la capa líquida de difusión.

Los pasivantes de tipo anódico actúan formando una capa protectora de óxido sobre la superficie metálica, o completando la que existe ya naturalmente.

Los inhibidores neutralizadores y los captadores de oxígeno se definen conjuntamente como desactivadores o desestimuladores, pues modifican el medio reduciendo su agresividad.

Las capas orgánicas y metálicas son empleadas como un medio de protección contra la corrosión de los metales, como es el caso del acero al carbono y sus aleaciones, las cuáles son factibles a corroerse en la ausencia de protección.

Las capas protectoras más empleadas con la finalidad de prolongar utilidad de los metales son, acrílicos, vinílicos, cauchos, poliéster galvanizados.

Se han desarrollado diferentes métodos para el control de la corrosión entre los que se tienen el uso de capas protectoras epóxicas y de polímeros, metales y aleaciones más resistentes, inhibidores de corrosión y protección anódica y catódica.

El uso de aleaciones resistentes a la corrosión también se ha empleado en condiciones que prohíben el uso de aceros al carbono, y donde las capas orgánicas y metálicas proporcionan una insuficiente protección, o bien, no son rentables económicamente.^[1]

Las principales industrias que se benefician con el uso de los inhibidores son las industrias de extracción y producción de gas, refinación del petróleo, química, tratamiento de aguas y aditivos industriales.

Las estructuras o ductos de acero enterradas o sumergidas también son propensas a muchas formas de corrosión producidas por diferentes causas que inciden en el deterioro del metal. Diversos factores afectan sustancialmente el tipo y velocidad de corrosión de las estructuras en contacto con el suelo o con los diversos ambientes que la rodean. La protección catódica ha sido el método más efectivo para el control de la corrosión de estructuras enterradas o sumergidas, y ésta consiste en obligar a la estructura a funcionar como cátodo en una celda de corrosión, mediante la modificación de factores electroquímicos.

Debido a la variedad de medios ácidos en la industria petroquímica muchos fenómenos de corrosión se presentan, los cuales inician desde la extracción del hidrocarburo hasta su transportación a través de la red de ductos y concluyen en las diferentes etapas de refinación.

Durante la refinación del petróleo las unidades de destilación del crudo, craqueo catalítico, reformadores catalíticos, de hidrotratamientos y ductos entre otros son los que presentan los más graves problemas de corrosión. [3][4]

El control de los agentes corrosivos en los medios ácidos es una práctica muy empleada para prevenir la corrosión en la industria petroquímica, y esto se logra mediante el uso de neutralizantes para controlar el pH. [2]

2.19 Aplicación de inhibidores asociados a una película

Las pinturas anticorrosivas, cuyas formulaciones aparte de aportar con una película de aislamiento de tipo epóxico, llevan asociados un paquete anticorrosivo compuesto por moléculas orgánicas o minerales aceptores de electrones tales como los azoles.

Un inhibidor de corrosión deberá especificarse sobre qué tipo de corrosión va a inhibir, dada la gran diversidad de tipos y formas de corrosión dependiendo principalmente de las condiciones del medio donde se está llevando a cabo esta.

2.20 Azoles

El uso de los azoles para la inhibición de la corrosión es generalizada, sin embargo las sustancias de interés seleccionadas para su estudio en este trabajo son el benzotriazol y benzoatos. Estos compuestos son sustancias químicas polares con un alto volumen de producción y amplia aplicación en procesos industriales, debido a sus propiedades anticorrosivas.

Los azoles se agregan a muchas formulaciones que entran en contacto con metales, como líquidos, anticongelantes, fluidos de corte, líquidos para frenos hidráulicos, detergentes de lavavajillas y sistemas de refrigeración industrial. Estos aditivos han demostrado ser beneficiosos en las pinturas y lacas pigmentadas. [6]

La composición de sus moléculas orgánicas que se utilizan como los inhibidores de la corrosión de acero y cobre y aleaciones en diversos campos de aplicación.

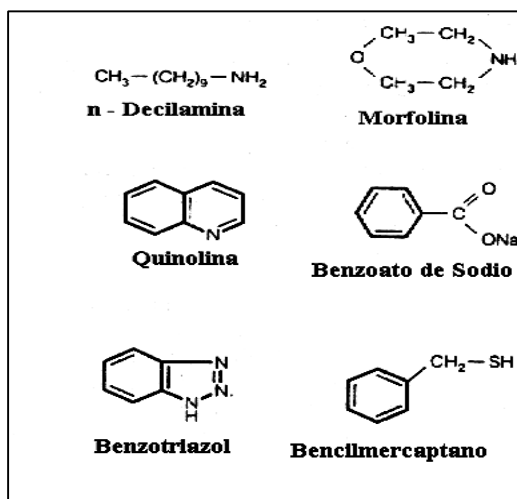


Figura 4. Moléculas de los azoles

El mecanismo de activación de estos azoles, se lleva a cabo mediante un vínculo con los iones del acero en la superficie del metal para formar una capa protectora que inhibe la oxidación, llamado reacción de la pila de corrosión.

Algunos de estos estudios son métodos semiempíricos realizados por investigadores, donde mencionan que cualquier propiedad observable del sistema molecular o atómico se obtenía de la ecuación de Schrödinger. Durante las pasadas décadas, los métodos semiempíricos de la órbita molecular han sido ampliamente usados en estudios computacionales. Las aproximaciones semiempíricas derivan en muchas pequeñas integrales acelerando los cálculos. Para compensar los errores causados por esas aproximaciones, los parámetros empíricos se introducen en alguna parte de las integrales y calibran los cálculos experimentales o datos de referencia teórica. Esta estrategia puede ser exitosa solo si el modelo semiempírico conserva la física esencial para describir las propiedades de interés. En la práctica, los métodos semiempíricos sirven como herramientas eficientes computacionales, las cuales pueden arrojar estimaciones cuantitativas rápidas para cierto número de propiedades. Esto puede ser particularmente útil para correlacionar una amplia serie de datos experimentales y teóricos, para establecer tendencias en ciertos tipos de moléculas afines y para escalar problemas computacionales antes de proceder con un alto nivel de tratamientos.

A lo largo de los años, un gran número de métodos con diferentes acrónimos han sido desarrollados incluyendo MNDO, AM1, PM3. Los métodos MNDO, AM1 y PM3 fueron diseñados para reproducir calor de formación y estructuras de un gran número de moléculas orgánicas. Otros métodos semiempíricos son optimizados específicamente para propiedades espectroscópicas (por ejemplo INDO/S ó CNDO/S)

En muchas de las investigaciones relacionadas con la corrosión del acero, es frecuente encontrar referencias sobre cómo disminuir o evitar el fenómeno; a continuación se mencionan algunas de las aportaciones hechas sobre este tema.

Los investigadores, Vosta, Eliášek y Chakrabarti, fueron pioneros de los estudios teóricos de los inhibidores de corrosión. [7][19] La Costa y Lluch publicaron los resultados de los cálculos de diversos compuestos, tales como azoles, diaminas y aminoalcoholes, así como alifáticos tales como inhibidores de corrosión de metales. [7]

Lagrenée, y Bentiss determinaron la influencia de algunos compuestos heterocíclicos, es decir algunos de los derivados de los azoles, en la corrosión del acero en soluciones ácidas, determinándolos como eficientes. [7] [20]

Popova y algunos científicos investigaron el efecto de la estructura molecular de algunos diversos derivados del azol, como inhibidor de corrosión para el acero en medio ácido usando el método AM1 que es un método semiempírico basado en la negligencia del diferencial diatómico que coincide con una aproximación de integral. Específicamente, es una generalización de la negligencia modificada del diferencial diatómico sobre la aproximación. AM1 fue desarrollada por Michael Dewar y colaboradores reportado en 1985. AM1 es un intento de mejorar el modelo de MNDO reduciendo la repulsión de los átomos a una distancia más cercana de la que los separa. El núcleo atómico, y el termino central en las ecuaciones del MNDO fueron modificadas a través de la adición de un núcleo externo con funciones Gaussianas de atracción y repulsión. La complejidad de los parámetros incrementa el problema en AM1 como el número de parámetros por átomo aumentado en 7 en MNDO van de 13 a 16 por átomo en AM1. [7][21]

Esto también ha sido estudiado por el Investigador Issami, usando el método AM1, MNDO y PM3, donde el modelo PM3 es otro método semiempírico basado en la negligencia de diferencial diatómico coincidente en una aproximación de integral. Usa los mismos formalismos y ecuaciones como el método AM1. Las únicas diferencias son: a) PM3 usa dos funciones Gaussianas para la función de repulsión en el núcleo, en lugar del numero variable usado por AM1. (el cual usa entre uno a cuatro Gaussianos por elemento) b) Los valores numéricos de los parámetros son diferentes. Las otras diferencias recaen en la filosofía y metodología usada durante la parameterización: mientras AM1 toma algún valor paramétrico de medidas espectroscópicas, PM3 los trata como valores optimizados. El método fue desarrollado por Stewart y fue reportado por primera vez en 1989 empleados para el efecto de algunos derivados del triazol, amino-triazole y diamino-triazole (DTA), en la corrosión de acero y cobre, en un ácido clorhídrico de 0.5 M. Estos estudios demostraron la formación de los complejos del acero y cobre-ATA o DTA y

estableciendo una correlación entre la energía lo más alta posible ocupada del orbitario molecular (EHOMO) y las eficacias de la inhibición. En el experimento y los resultados teóricos, concluyeron que los elevados valores de (ehomo) indicó una tendencia de la molécula a donar electrones para apropiarse de las moléculas del receptor con la energía baja de orbitarios atómicos vacíos, mientras que la energía del molecular vacante más bajo, las orbitas indicaron la capacidad de la molécula de aceptar electrones. El Homo menos negativo y la energía más pequeña reflejaron una eficacia en enlace y mayor absorción más fuerte del inhibidor.

D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G, estudiaron el triazol usando Método de Parker, del Parr y de Pople (PPP), con lo cual concluyeron que ehomo y el elumo y la densidad del proton-electrón, eran constantes con la eficiencia del inhibidor de los compuestos.

El comportamiento de las adsorciones de alguno de los derivados del thiazol, en la superficie del hierro, fueron estudiados por Zhang, con cálculos moleculares del producto químico. Además, el pirazol y piridina y sus derivados han sido investigados y determinados como inhibidores de corrosión en medios ácidos por medio de métodos semiempíricos del producto químico.

Recientemente, K.F. Khaled, aplicó las herramientas moleculares de la simulación a optimizar la estructura de los derivados fijados por adsorción del triazol. El inhibidor del hierro en las interfaces solventes fue simulado y las cargas en las moléculas del inhibidor; también sus parámetros estructurales eran calculados en presencia de efectos solventes. Según los datos experimentales y teóricos, el aminotriazol era el mejor inhibidor que el triazol o el benzotriazol.

Ma, Chen, Liu, y Sun, intentaron encontrar parámetros teóricos de la inhibición de tres compuestos nitrógeno-heterocíclicos, dimethyl-1H-pyrazole, piridina y 2 piridina (3-methyl-1H-pyrazol-5-yl), para evitar la corrosión en el acero, empleando un método eficiente como el HF/LANL2DZ. Según sus resultados, la eficacia de la inhibición de

corrosión se relaciona con la energía del homo determinado al benzotriazol como un inhibidor de la corrosión en el acero en un medio ácido.

Feng, realizó cálculos de una capa monomolecular del mercaptobenzotriazol, para investigar las interacciones de la adsorción sobre la superficie, tomando en cuenta y calculando los parámetros tales como, las cargas atómicas de la molécula del inhibidor, con los resultados obtenidos determinó, que el benzotriazol definido como aditivo en combinación con un polímero.

Estos resultados demostraron la importancia del átomo en la formación de las capas monomoleculares, sobre el hierro. Los cálculos de la energía de la interacción también afirmaron que químicamente se fija por adsorción en la superficie del hierro y que lo más probable sea portador el átomo.

Li, calculaba las energías y las densidades de la órbita molecular de los azoles, cloroacetofenona, benzotriazol, benzoatos, como inhibidores de corrosión del acero en medios ácidos por el método que emplea de dos capas protectoras en combinación de un polímero y un azol. Los investigadores no encontraron una relación directa entre la eficacia de la inhibición del homo y elumo, por lo tanto, intentaron reducir la complejidad del proceso de la adsorción usando apenas los valores obtenidos de los cálculos termodinámicos. Según la energía libre de la adsorción y de los parámetros calculados, dos tipos de interacciones, absorción química y física, eran responsables del comportamiento de la inhibición de estos derivados del azol.

Qafsaoui, comparó el efecto inhibidor del amino triazol (ATA), con el benzotriazol (BTAH) y 1 hydroxybenzotriazole (BTAOH) en la corrosión crateriforme del cobre y el hierro; el sistema fue encontrado para ser de 1 de 13 kJ mol más arriba que la energía de enlace del Cl, en moléculas de iones de Cu y Fe.

Estos cálculos y resultados demostraron ser un significativo efecto del inhibidor en presencia de iones de cloruro, y del contraste con los inhibidores, el azol era menos

eficiente en medio del sulfato que en el cloruro, debido a la interacción fuerte con los iones del cloruro.

Lebrini, investigó el efecto del pyridyl-thiadiazol y sus azoles en la corrosión del acero en medio ácido por el modelo lineal de la resistencia, obteniendo un coeficiente de correlación múltiple significativo indicando la variación de la inhibición de corrosión con la estructura de los inhibidores.

Bentiss, investigó nuevos azoles como inhibidores de corrosión del acero en el ácido clorhídrico de 1 M usando el método B3LYP/6-31G, para encontrar una correlación entre los datos experimentales resueltos de la inhibición de corrosión y un número de características moleculares, funcionamiento de la inhibición de seis compuestos del thiadiazol, thiadiazole (DPTH), methoxyphenyl, dimethylaminophenyl, methylphenyl, diazol, azole, que fueron analizados y calculado sus parámetros químicos del e homo, elumo, usando los modelos lineares y no lineares para establecer directas mezclas.

Blajiev y Hubin investigaron la eficacia del thiadiazole amino (AMTD) y thiadiazol y benzoatos como inhibidores de corrosión de acero y cobre en ambientes neutrales del cloruro. Realizaron cálculos por medio del método de la SIESTA, que se basa en la teoría funcional de la densidad, para reflejar las interacciones de la relajación y de la adsorción de iones y de inhibidores. Compararon sus resultados con el inhibidor del benzotriazol y llegó a la conclusión que AMTD y MMTD son mejores inhibidores de corrosión que el benzoato. [7]

3. MATERIAL Y MÉTODOS

El experimento se desarrolló en el Laboratorio de Materiales del Centro de Asimilación Tecnológica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán; se utilizó un diseño factorial 3 x 3 x 3 con un total de 27 formulaciones o tratamientos.

El primer factor fue el tipo de pintura con tres niveles: vinílica, esmalte y epóxica.

El segundo factor fue la cantidad de benzoato de sodio con tres niveles 0.5 milimol (0.07205 gr), 1.0 milimol (0.1441gr) y 2.0 milimol (0.2882 gr)

El tercer factor fue la cantidad de benzotriazol con tres niveles: 0.5 milimol (0.059545 gr), 1.0 milimol (0.11909 gr) y 2.0 milimol (0.23818 gr).^[5,6,7]

La descripción de los tratamientos se muestra en la tabla 4. Cada formulación o tratamiento se aplicó a tres probetas, teniendo en total 81 unidades experimentales.

Tabla 4. Descripción de los tratamientos

| FORMULACIÓN | PINTURA | BENZOTRIAZOL (gr) | BENZOATO DE SODIO (gr) |
|--------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | VINILICA | 0.059545 | 0.07205 |
| 2 | VINILICA | 0.059545 | 0.1441 |
| 3 | VINILICA | 0.059545 | 0.2882 |
| 4 | VINILICA | 0.11909 | 0.07205 |
| 5 | VINILICA | 0.11909 | 0.1441 |
| 6 | VINILICA | 0.11909 | 0.2882 |
| 7 | VINILICA | 0.23818 | 0.07205 |
| 8 | VINILICA | 0.23818 | 0.1441 |
| 9 | VINILICA | 0.23818 | 0.2882 |
| 10 | ESMALTE | 0.059545 | 0.07205 |
| 11 | ESMALTE | 0.059545 | 0.1441 |
| 12 | ESMALTE | 0.059545 | 0.2882 |
| 13 | ESMALTE | 0.11909 | 0.07205 |
| 14 | ESMALTE | 0.11909 | 0.1441 |
| 15 | ESMALTE | 0.11909 | 0.2882 |
| 16 | ESMALTE | 0.23818 | 0.07205 |
| 17 | ESMALTE | 0.23818 | 0.1441 |
| 18 | ESMALTE | 0.23818 | 0.2882 |
| 19 | EPÓXICA | 0.059545 | 0.07205 |
| 20 | EPÓXICA | 0.059545 | 0.1441 |
| 21 | EPÓXICA | 0.059545 | 0.2882 |
| 22 | EPÓXICA | 0.11909 | 0.07205 |
| 23 | EPÓXICA | 0.11909 | 0.1441 |
| 24 | EPÓXICA | 0.11909 | 0.2882 |
| 25 | EPÓXICA | 0.23818 | 0.07205 |
| 26 | EPÓXICA | 0.23818 | 0.1441 |
| 27 | EPÓXICA | 0.23818 | 0.2882 |

4. METODOLOGÍA

4.1 Probetas

El material metálico utilizado fue acero 1020 de bajo carbono, rolado en caliente; este material contiene 0.20% de contenido nominal de carbono.

4.2 Preparación

Se prepararon probetas cilíndricas según la norma AISI con una corrosión grado "A" como lo establece la norma ISO 8501 – 1 – 3 siendo una superficie de acero recubierta completamente con escama de laminación con corrosión no visible.

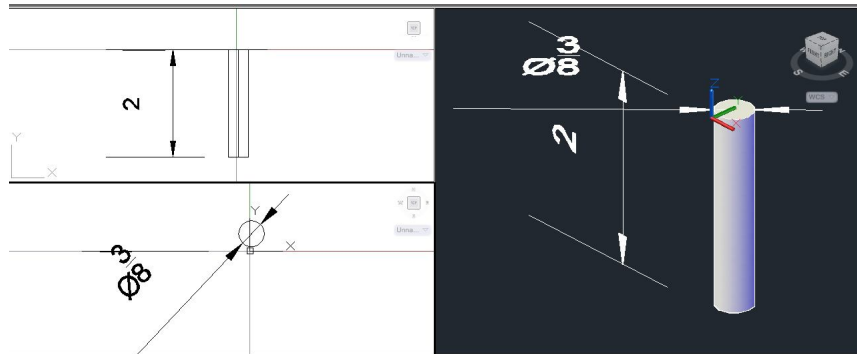


Figura 5. Dimensiones de la probeta

Las probetas generalmente son cilíndricas para materiales voluminosos y rectangulares para materiales laminados cuya relación anchura/espesor es relativamente grande. [11]

4.3 Limpieza

Los contaminantes visibles de la probeta, como óxido, grasa, aceite y otros no visibles tales como sales, sulfatos, fueron removidos con una máquina sandblasteadora, mostrada en la figura 6, que consiste en un chorro abrasivo de limpieza de arena sobre la probeta de acero, en estado completamente seco; una vez terminado el proceso, la superficie limpiada no debe ser tocada con las manos y es necesario

inmediatamente la adición de la pintura con inhibidores de corrosión posterior al arenado. Habiendo eliminado las imperfecciones que producen aristas y vértices agudos, como: gotas de soldadura, bordes de maquinado, esquinas geométricas, filos, cantos, picos y curvas en general, dado que ahí, el recubrimiento adopta bajos espesores y por abrasión, se pierde la continuidad de la película dando inicio a la corrosión.

Esto es con la finalidad de obtener en las probetas de acero un perfil deseable, que asegure la buena adherencia mecánica del recubrimiento sobre la superficie protegida. Las figuras muestran la máquina que se empleó para limpiar la probeta.



Figura 6. Máquina Sandblasteadora



Figura 7. Probeta limpia

4.4 Preparación de las soluciones

El medio en el cual se realizaron los ensayos de corrosión fue ácido para lo cual se preparó una solución de ácido clorhídrico 0.1 M.

4.5 Mezclado de los inhibidores y las pinturas

Las cantidades de los inhibidores de los tratamientos 1 al 9, se mezclaron en 50 ml de pintura vinílica blanca, del tratamiento 10 al 18 se mezclaron con 50 ml de esmalte, y del 19 al 27 con 50 ml de pintura epóxica; agitando hasta disolver y se dejó en reposo la solución durante 15 minutos.

4.6 Pintado

La aplicación de la pintura en cada tratamiento se hizo a presión con una pistola y mediante proyección; cada probeta se cubrió con una película de espesor de 2 mm, como lo indica la norma ASTM-D 4414. Las probetas se dejaron secar al medio ambiente durante una semana.

4.7 Determinación de curvas de Tafel

La velocidad de corrosión se determinó mediante curvas de Tafel; dichas curvas se obtuvieron mediante ensayos potencioestáticos. El potencioestato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica, colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia como se muestra en las ilustraciones. El electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y por él no circula corriente alguna, su presencia se debe exclusivamente a que sirve para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta de acero.



Figura 8. Potencioestato

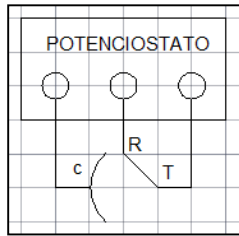


Figura 9. Diagrama del potencioestado

Dónde:

T: Electrodo de trabajo

R: Electrodo de referencia

C: Electrodo auxiliar de grafito

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia de platino o grafito. Los valores iniciales que se manejaron en el potencioestado para obtener la curva Tafel se muestran en la ilustración siguiente.

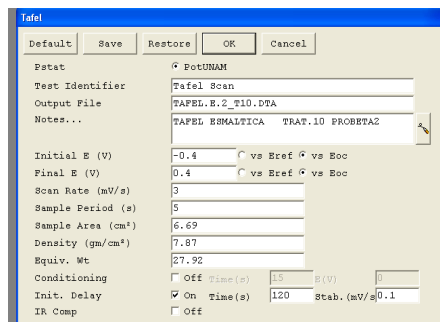


Figura 10. Entrada de datos para análisis de Tafel

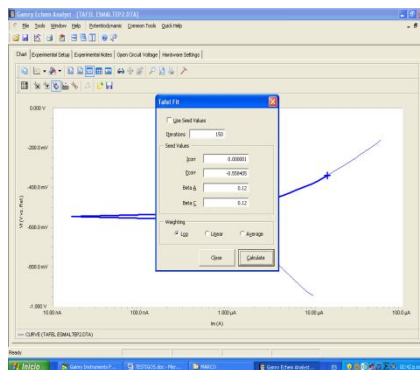


Figura 11. Análisis de curva Tafel

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para cada tratamiento, se determinó el potencial de corrosión y las curvas de polarización, datos que sirven para determinar las velocidades de corrosión y mediante éstas evaluar el desempeño en la inhibición de la corrosión de las diferentes formulaciones. Como ejemplo en la figura 12, se muestran las curvas de Tafel para las probetas correspondientes al tratamiento 1. Se determinó una velocidad de corrosión promedio de 5.02 mpa, un potencial de corrosión promedio de -635.6 mV, mientras que la intensidad de corrosión promedio fue de 73.7 μ A.

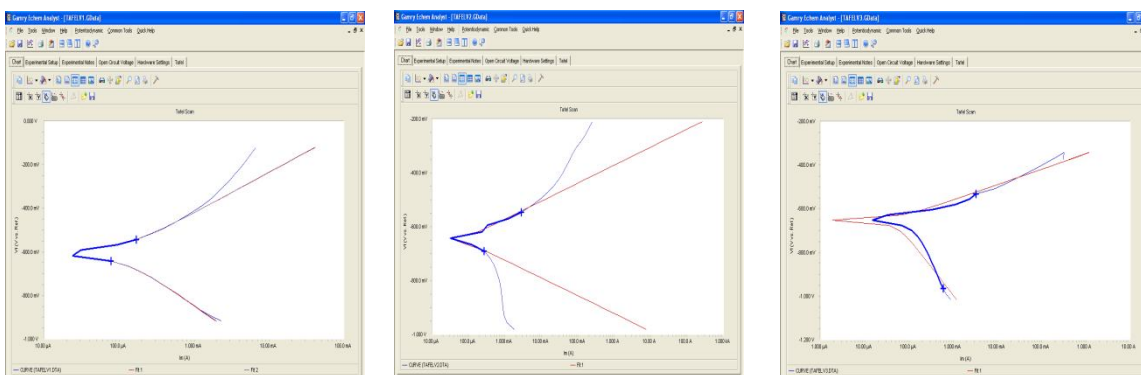


Figura 12. Curvas Tafel

En la tabla 5 se muestra la velocidad de corrosión media y la desviación estándar para cada una de las diferentes formulaciones.

Tabla 5. Promedio y desviación estándar del Inhibidor con las Pinturas

| Tratamiento | Velocidad de corrosión promedio (mpa) | Desviación estándar |
|-------------|---------------------------------------|---------------------|
| 1 | 5.02 e-02 | 1.87145968 |
| 2 | 1.46 e+01 | 16.13130798 |
| 3 | 2.11 e+01 | 5.70876519 |
| 4 | 2.02 e+00 | 1.357927833 |
| 5 | 5.89 e-01 | 0.68335144 |
| 6 | 6.36 e-01 | 1.005051085 |
| 7 | 2.86 e+00 | 1.997919168 |
| 8 | 1.20 e+00 | 0.793327431 |
| 9 | 3.69 e+00 | 1.430204298 |
| 10 | 3.20 e-02 | 0.023903476 |
| 11 | 2.77 e-02 | 0.023457201 |
| 12 | 5.61 e-02 | 0.026267739 |
| 13 | 4.68 e-02 | 0.02182052 |
| 14 | 4.33 e-02 | 0.044994867 |
| 15 | 5.88 e-02 | 0.02450511 |
| 16 | 5.08 e-02 | 0.043388537 |
| 17 | 7.98 e-02 | 0.016463175 |
| 18 | 1.11 e-01 | 0.03564347 |
| 19 | 5.28 e-01 | 0.184612685 |
| 20 | 1.46 e-01 | 0.135750315 |
| 21 | 7.64 e-01 | 0.435415851 |
| 22 | 8.03 e-01 | 0.662455352 |
| 23 | 7.67 e-02 | 0.008025662 |
| 24 | 4.40 e+00 | 2.304490399 |
| 25 | 3.21 e+00 | 0.866441189 |
| 26 | 1.02 e-01 | 0.029171098 |
| 27 | 2.22 e-01 | 0.084404344 |

Se realizó un análisis de varianza para estudiar los efectos principales y las interacciones de los factores, cantidad de benzoato de sodio y benzotriazol para los diferentes tipos de pintura.

El análisis que a continuación se muestra es para la pintura vinílica. La figura 13, muestra los efectos principales del factor cantidad de benzotriazol y del factor cantidad de benzoato de sodio en pintura vinílica. Se detectó efecto altamente

significativo ($P < 0.001$) debido a las diferentes cantidades de benzotriazol, no detectándose efecto significativo debido a las diferentes cantidades de benzoato de sodio.

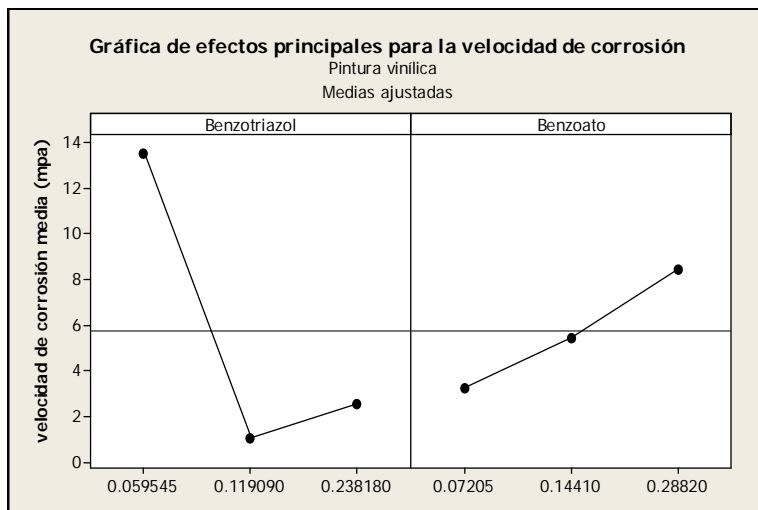


Figura 13. Efectos principales para la velocidad de corrosión en pintura vinílica

La figura 14, muestra las interacciones entre los factores cantidad de benzotriazol y cantidad de benzoato de sodio para esta pintura. No se detecta interacción significativa entre los factores. Para el nivel tres del factor cantidad de benzoato de sodio, es decir para 0.288 gr, se encuentra menos protegido el material, es decir hay una mayor velocidad de corrosión, para cualquier nivel de benzotriazol.

Se puede entonces concluir, que para la pintura vinílica, añadir 0.119090 gr de benzotriazol, sin importar la cantidad de benzoato de sodio, proporciona la mayor protección.

Añadir 0.238180 gr de benzotriazol, sin importar la cantidad benzoato de sodio, proporciona una protección intermedia contra la corrosión.

La combinación menos protectora, es la formulación, correspondiente a la adición de 0.059545 gr de benzotriazol con cualquier cantidad de benzoato de sodio.

En resumen, añadir la cantidad mínima de benzotriazol 0.05945 gr, no da una buena protección; la velocidad de corrosión disminuye notablemente al aumentar esta cantidad a 0.119090 gr y se observa tendencia, aunque ésta es no significativa, a volver a aumentar cuando se incrementa la cantidad de benzotriazol a 0.238180 gr.

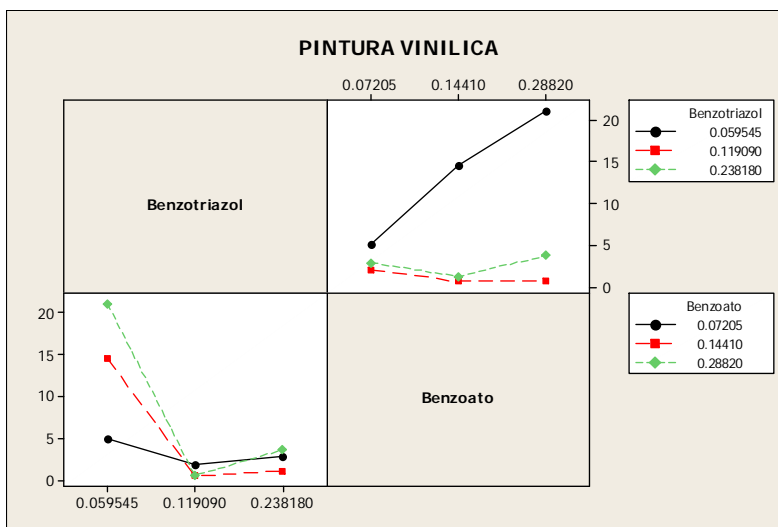


Figura 14. Interacciones entre inhibidores

La figura 15, muestra la velocidad de corrosión media para cada una de las formulaciones con pintura vinílica.

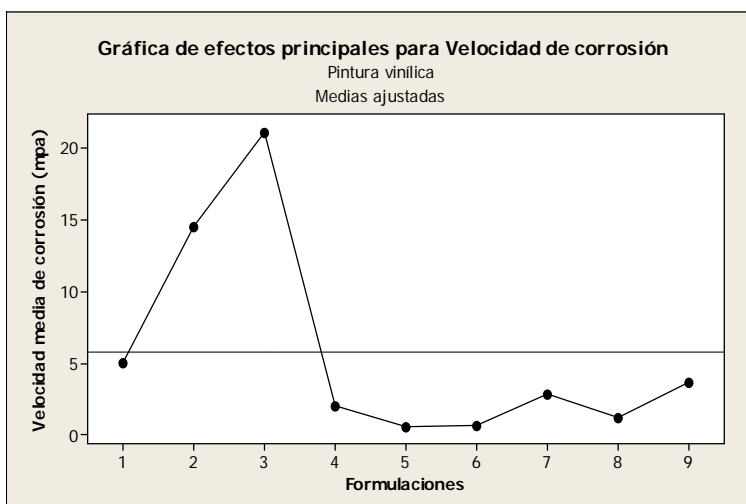


Figura 15. Velocidad de corrosión media

En la tabla 6, se muestra la prueba de significancia para la comparación de las velocidades promedio, de acuerdo a la prueba de Tukey. Se detecta diferencia significativa en la velocidad de corrosión de las probetas pintadas con las formulaciones de la 4 a la 9 y las probetas pintadas con la formulación 3. No hay diferencia significativa en la velocidad de corrosión de las probetas pintadas con las formulaciones 1, 2 y 3, ni se detecta diferencia en la velocidad de corrosión entre las probetas pintadas con las formulaciones 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 9. La formulación que se debe evitar es la 3, seguida de la 1 y la 2.

Tabla 6. Prueba de significancia Tukey en pintura vinílica

| TRATAMIENTO | N | VELOCIDAD MEDIA DE CORROSIÓN | AGRUPACIÓN |
|-------------|---|------------------------------|------------|
| 3 | 3 | 21.1 | A |
| 2 | 3 | 14.6 | AB |
| 1 | 3 | 5.0 | AB |
| 9 | 3 | 3.7 | B |
| 7 | 3 | 2.9 | B |
| 4 | 3 | 2.0 | B |
| 8 | 3 | 1.2 | B |
| 6 | 3 | 0.6 | B |
| 5 | 3 | 0.6 | B |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

El análisis que a continuación se muestra es para la pintura de esmalte. La figura 16, muestra los efectos principales del factor cantidad de benzotriazol y del factor cantidad de benzoato de sodio en pintura de esmalte. Se detectó efecto altamente significativo ($P < 0.024$) debido a las diferentes cantidades de benzotriazol, no detectándose efecto significativo debido a las diferentes cantidades de benzoato de sodio.

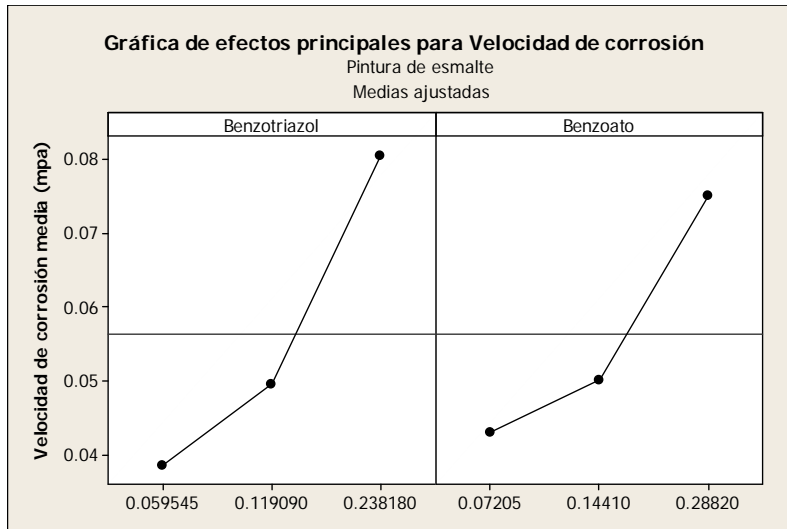


Figura 16. Efectos principales para la velocidad de corrosión en pintura de esmalte

La figura 17, muestra las interacciones entre los factores cantidad de benzotriazol y cantidad de benzoato de sodio para esta pintura. No se detecta interacción significativa entre los factores. Para el nivel tres del factor cantidad de benzoato de sodio, es decir para 0.288 gr, se encuentra menos protegido el material, es decir hay una mayor velocidad de corrosión, para cualquier nivel de benzotriazol.

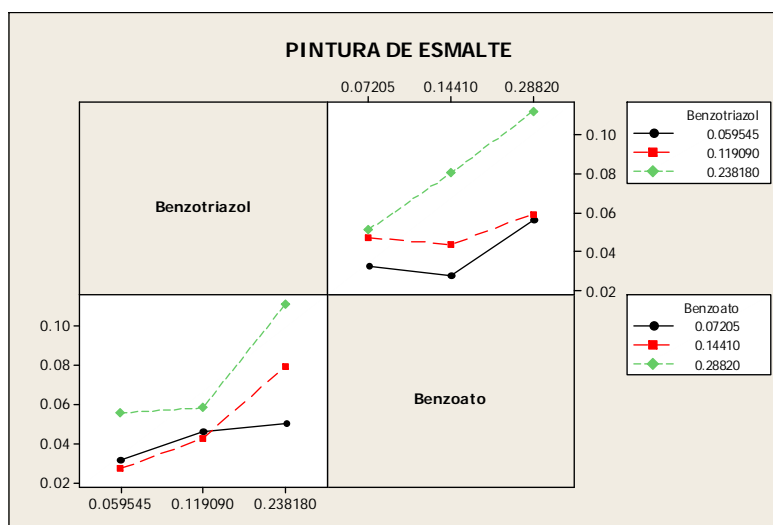


Figura 17. Interacciones entre inhibidores

En esta pintura la mejor protección de la corrosión, se encuentra añadiendo la cantidad de 0.059545 gr de benzotriazol, sin importar la cantidad de benzoato de sodio.

La cantidad 0.119090 gr para el benzotriazol, es la protección intermedia contra la corrosión, sin importar la cantidad de sodio benzoato.

La combinación menos protectora es la formulación correspondiente a la cantidad 0.238180 gr con cualquier cantidad de sodio benzoato.

En resumen, para la pintura de esmalte se observa que se encuentra una mejor protección si se añaden cantidades mínimas de benzotriazol.

La figura 18, muestra la velocidad de corrosión media para cada una de las formulaciones con pintura de esmalte.

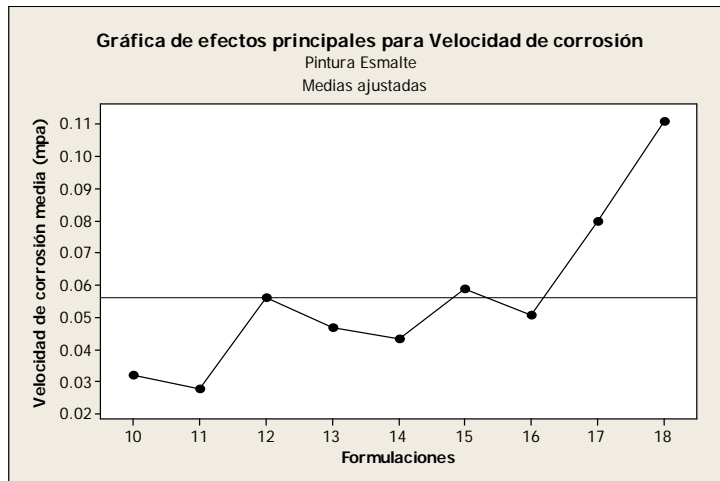


Figura 18. Velocidad de corrosión media

En la tabla 7, se muestra la prueba de significancia para la comparación de las velocidades promedio, de acuerdo a la prueba de Tukey. No hay diferencia significativa en la velocidad de corrosión de las probetas pintadas con las diferentes formulaciones.

Tabla 7. Prueba de significancia Tukey en pintura de esmalte

| TRATAMIENTO | N | VELOCIDAD MEDIA DE CORROSIÓN | AGRUPACIÓN |
|-------------|---|------------------------------|------------|
| 18 | 3 | 0.1 | A |
| 17 | 3 | 0.1 | A |
| 15 | 3 | 0.1 | A |
| 12 | 3 | 0.1 | A |
| 16 | 3 | 0.1 | A |
| 13 | 3 | 0.0 | A |
| 14 | 3 | 0.0 | A |
| 10 | 3 | 0.0 | A |
| 11 | 3 | 0.0 | A |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

La figura 19, muestra los efectos principales del factor cantidad de benzotriazol y del factor cantidad de benzoato de sodio en pintura epóxica. Se detectó efecto altamente significativo ($P < 0.020$) debido a las diferentes cantidades de benzotriazol. También se detectó efecto significativo ($P < 0.001$) debido a las diferentes cantidades de benzoato de sodio. En cuanto a el benzotriazol el mejor efecto de inhibición lo encontramos añadiendo 0.059545 gr sobre un promedio de las cantidades de benzoato de sodio agregado. De manera similar, el mejor efecto de inhibición se encuentra añadiendo 0.144 gr de benzoato de sodio sobre un promedio de las cantidades de benzotriazol añadido.

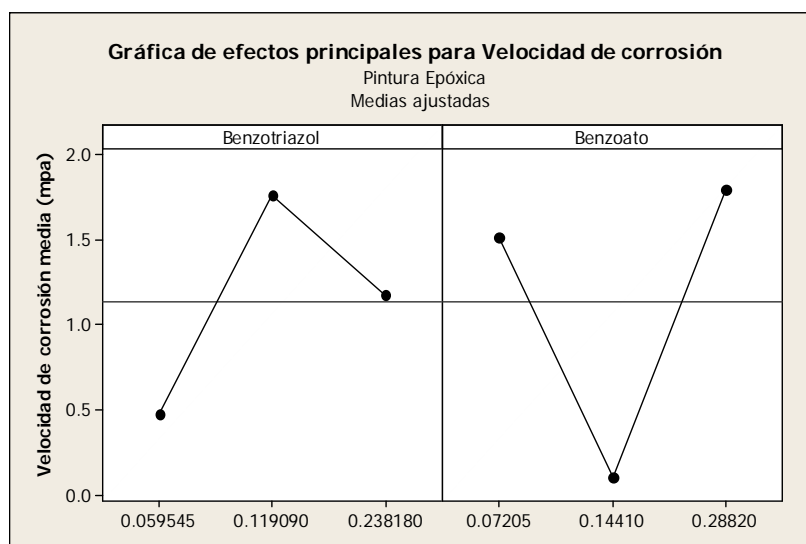


Figura 19. Efectos principales para la velocidad de corrosión en pintura epóxica

La figura 20, muestra las interacciones entre los factores cantidad de benzotriazol y cantidad de benzoato de sodio para esta pintura. Se detecta interacción altamente significativa entre los factores ($P < 0.001$). Para el nivel tres del factor cantidad de benzoato de sodio, es decir para 0.288 gr el mejor efecto de inhibición se consigue añadiendo 0.23818 gr de benzotriazol, y el peor efecto se encontraría a la añadir 0.119090 gr de benzotriazol. Por otro lado, si se añadiera 0.0725 gr de benzoato de sodio y 0.238180 gr de benzotriazol el material no se encontraría protegido; para este nivel de benzoato de sodio la mejor protección se encuentra añadiendo 0.059545 gr de benzotriazol.

En resumen, para este tipo de pintura y con el objeto de reducir la velocidad de corrosión, la cantidad de benzotriazol depende de la cantidad de benzoato de sodio que se añade.



Figura 20. Interacciones entre inhibidores

La figura 21, muestra la velocidad de corrosión media para cada una de las formulaciones con pintura epóxica.

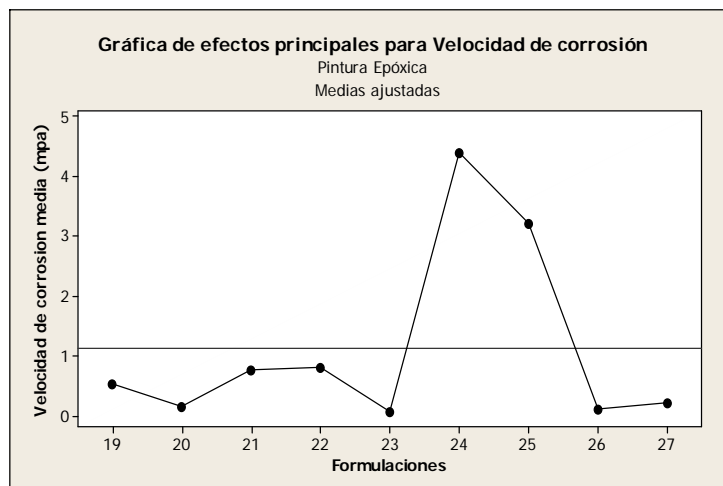


Figura 21. Velocidad de corrosión media

En la tabla 8, se muestra la prueba de significancia para la comparación de las velocidades promedio, de acuerdo a la prueba de Tukey. Se detecta diferencia significativa en la velocidad de corrosión de las probetas pintadas con las formulaciones de la 19, 27, 20, 26, 23 y las probetas pintadas con la formulación 24 y 25. No hay diferencia significativa en la velocidad de corrosión de las probetas pintadas con las formulaciones 25, 22, 21, ni se detecta diferencia en la velocidad de corrosión entre las probetas pintadas con las formulaciones 22, 21, 19, 27, 20, 26, 23. La formulación que se debe evitar es la 24, seguida de la 25.

Tabla 8. Prueba de significancia Tukey en pintura epóxica

| TRATAMIENTO | N | VELOCIDAD MEDIA DE CORROSIÓN | AGRUPACIÓN |
|-------------|---|------------------------------|------------|
| 24 | 3 | 4.4 | A |
| 25 | 3 | 3.2 | AB |
| 22 | 3 | 0.8 | BC |
| 21 | 3 | 0.8 | BC |
| 19 | 3 | 0.5 | C |
| 27 | 3 | 0.2 | C |
| 20 | 3 | 0.1 | C |
| 26 | 3 | 0.1 | C |
| 23 | 3 | 0.1 | C |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

6. CONCLUSIONES

La presencia de un inhibidor en combinación con una pintura, permitió una mejora considerable en la protección anticorrosiva del acero, sin deterioro de sus propiedades mecánicas y de adherencia. De las variantes de tipos de pinturas vinílica, esmalte y epóxicas, empleadas en los ensayos experimentales, se observó que para las condiciones planteadas, brindan mayores posibilidades de protección anticorrosiva.

Los recubrimientos con la pintura vinílica tiene la ventaja que no son tóxicos en comparación con las demás y son muy resistentes a la abrasión, que son utilizados en la protección del acero y muy resistente a la inmersión del ácido. Para este tipo de pintura se observó que el factor determinante en la protección es la cantidad de benzotriazol añadido a la pintura.

Un resultado de suma importancia es que al parecer la respuesta de la velocidad de corrosión con respecto a la cantidad de benzotriazol no es lineal. Hay una disminución de la velocidad de corrosión, en un principio, al aumentar la cantidad de benzotriazol, pero se observa una tendencia a incrementar esta velocidad si se sigue aumentando la cantidad del inhibidor en la pintura.

En el caso de la pintura de esmalte se observó que es menos resistente a la humedad y al ácido, presentando además la desventaja que es una pintura muy tóxica, y endurece sobre la superficie en cuestión de segundos. Mediante el trabajo experimental desarrollado se pudo establecer que al igual que en la pintura vinílica el factor determinante es la cantidad de benzotriazol añadido, solo que en este tipo de pintura el mejor efecto se presenta cuando se añade la cantidad mínima de benzotriazol, y conforme se aumenta ésta se reduce el efecto de inhibición.

Se observó que en las probetas con recubrimientos epóxicos en combinación con los inhibidores, tiene una mayor adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los

medios corrosivos y al medio ácido. La pintura epóxica por naturaleza es muy rígida y presenta la desventaja que es una pintura muy tóxica, mientras que las restantes son más dúctiles.

El trabajo experimental permitió establecer que para este tipo de pintura, tanto la cantidad de benzoato de sodio como la cantidad de benzotriazol, que son factores determinantes para lograr la protección en el material y son dependientes; es decir, para una cantidad de benzoato de sodio dada habrá una cantidad de benzotriazol adecuada para lograr la mejor protección.

Entonces se sugiere añadir benzotriazol a las pinturas vinílicas y de esmalte, no descuidando que en esta última pintura deben ser cantidades mínimas. Asimismo, se sugiere añadir una combinación adecuada de benzotriazol y benzoato de sodio a las pinturas epóxicas. El trabajo experimental demuestra que al añadir estas sustancias adecuadamente sí se consigue proteger al material.

El caso particular para este experimento, para la pintura vinílica, la mejor formulación es la 4, 5 y 6, proporcionando la mayor protección, debido a que contiene la menor cantidad de inhibidor.

Para la pintura de esmalte la mejor formulación es la 10, 11 y 12, como único inhibidor.

En cuanto a la pintura epóxica el mejor efecto de inhibición lo encontramos en las formulaciones 19, 20, 21. De manera similar, el mejor efecto de inhibición se encuentra también en las formulaciones 20, 23 y 26. La desventaja para estas formulaciones es que se emplean ambos inhibidores implicando gastos más costosos.

Para las formulaciones que se desarrollaron en este experimento, se tiene que realizar un análisis de costos de los inhibidores, las pinturas y la dimensión del acero, con la

finalidad de obtener un costo mínimo y así decidir por el mejor inhibidor y la mejor pintura.

Es necesario continuar el trabajo experimental en esta línea para determinar superficies de respuesta y encontrar formulaciones óptimas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chidester. V. O. 1989. *Corrosion mechanisms relevant to high-level waste repositories*. National Institute of Standards and Technology (Formerly National Bureau of Standards), Center for Chemical Technology, Gaithersburg, MD 20899 (U.S.A.). *Engineering Geology*, 26 331-349 331. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
2. K.F. Khaled, Mohammed. A. Amin. 2009. *Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1.0 M HNO₃*. *Corrosion Science*.
3. NRF-206-PEMEX-2008. Subcomité técnico de normalización de Pemex refinación. *Tratamientos integrales del agua a torres de enfriamiento*. Comité de normalización de Petróleos Mexicanos
4. Dirección corporativa de operaciones. Pemex. 2006. *Inyección de inhibidores de control de la corrosión en ductos*.
5. U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard. 2008. *Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel*. *Corrosion Science* 50.
6. Xiumei Wang, b, Huaiyu Yang, Fuhui Wang. 2011. *An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions*. *Corrosion Science* 53.
7. R. Subramanian, V. Lakshminnarayanan. 2002. *Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium*. *Corrosion Science* 44.
8. Gokhan Gece. 2008. *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*. *Corrosion Science* 50.

9. S. Tamilselvi, S. Rajeswari. 2003. *The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution*. Anti-Corrosion Methods and Materials.
10. G. ROCCHINI. 1996. *The evaluation of corrosion rate through an inversion method*. Elsevier Science.
11. Sumitec. *Acero grado maquinaria*. AISI 1020.
12. A. Camargo, W. Aperador, A. Ríos, C. Ortiz, E. Vera. 2009. *Caracterización Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Películas Anódicas Crecidas Sobre Al 2024-T3*. Revista Colombiana de Física, vol. 41, No. 2.
13. ABS Quality Evaluations, Management System Certification. ISO 9001. 2007. *Corporación aceros Arequipa*.
14. Vera L. E. 2010. *Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso*.
15. ON-Committee ON-K 050. 2007-05-01. *Paints and varnishes Paints and varnishes- Determination of film Thickness*. ISO 2808:2007-02.
16. DuPont México S.A. de C.V. 2007. *Primario orgánico epoxi-poliámida de 2 componentes base gris/catalizador*.
17. S. A. Abd, Maksou. 2008. *The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media*. International Journal Electrochemical Science.

18. Tussolini. M. *Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ to 1 mol L⁻¹ HCl.*
19. Ji-Xiao Wang. 2010. *Polyaniline Nanomaterials High Performance Polymeric Anti-corrosion Coatings Containing.* The 13th Asia Pacific Confederation of APCCHE 2010 Chemical Engineering Congress.
20. Milan M. Antonijevic. 2009. *Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles.* Corrosion Science 51.
21. ASTM- A746. *Standard Specification for Ductile Iron Gravity Sewer Pipe.*
22. ASTM. Orth. John E. *Corrosion Coupon Testing.*
23. A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, W. 2004 *Adsorption and inhibite properties of benzimidazole derivates in acid mild steel corrosion.*
24. Combustibles químicos y lubricantes (coquilub). MARZAM S.A de C.V. *Características del benzoato de sodio.*
25. CIDEMCO. *Pinturas y tintas de imprimir análisis de las líneas de i+d+i a nivel internacional. comparación con la realidad nacional.*
26. *Monitoring corrosion rates.* Right step of maintenance is the soul™ of efficiency. An ISO 900:2008 certified comp.
27. F. Anshelm, Th. Gauger. *Mapping actual corrosion rates and exceedances of acceptable corrosion rates – procedure and results.* Institute of Navigation, Stuttgart University, Geschwister-Scholl-Str. 24D, D-70174 Stuttgart, Germany.

28. Planta de pinturas y emulsiones. Hoja técnica 2009. *Pintura esmalte alquidálico anticorrosivo*. Caminos y Puentes Federales de Ingresos y Servicios Conexos.
29. Sherwin Williams. *Primario Alquidálico Anticorrosivo con Acabado Mate*. Ultra Primer Línea B50. Boletín Técnico. Revisado Feb /10.
30. J. Avila. y Genescá. *Más allá de la herrumbre*.