



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

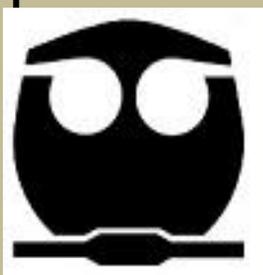
EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLIASPÁRTICOS
COMO PROTECCIÓN ANTICORROSIVA.

TESINA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A

GILBERTO GARCÍA TORRES



CDMX.

2017



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

1	ÍNDICE	1
2	INTRODUCCIÓN	3
2.1	RECUBRIMIENTOS	6
2.2	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA	7
2.3	PINTURAS	8
2.3.1	COMPONENTES DE PINTURA	9
2.3.1.1	PIGMENTO	9
2.3.1.2	VEHICULO	10
2.3.1.2.1	FORMADOR DE PELÍCULA	10
2.3.1.2.2	SOLVENTE	11
2.4	ADITIVOS	14
2.4.1	CLASIFICACIÓN Y FUNCIONES DE LOS ADITIVOS	14
2.5	CLASIFICACIÓN DE PINTURAS	15
2.6	PRUEBAS DE CONTROL	16
2.7	PREPARACIÓN DE SUPERFICIES	17
2.7.1	MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE SUPERFICIES	18
2.7.1.1	PREPARACIÓN DE SUPERFICIES NO METÁLICAS	19
2.8	POLÍMEROS TERMOFIJOS	20
2.9	POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	22
2.10	POLIUREA	23
2.10.1	TIPOS DE POLIUREA	24
2.10.2	USOS DE POLIUREA	26
2.10.3	HISTORIA DE LAS POLIUREAS	27
2.10.4	FABRICANTES DE POLIUREAS	29
2.11	APLICACIÓN Y PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	30
2.12	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CORRIENTE DIRECTA PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	32
2.12.1	TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	33
2.12.2	DIFUSIÓN	35
2.12.3	TÉCNICA DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	36
2.13	TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE CORRIENTE ALTERNA. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	41
2.14	REPRESENTACIÓN ESQUEMATICA DE LA INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA EN EL PROCESO DE EIS	43



3	TESINA EXPERIMENTAL DE EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLIASPARTICOS COMO PROTECCIÓN ANTICORROSIVA	43
4	HIPÓTESIS	44
5	OBJETIVOS	44
6	METODOLOGÍA	44
7	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
7.1	ANÁLISIS DE GRÁFICOS IMPEDANCIA CONTRA SEMANAS DE TRABAJO	48
7.2	ANÁLISIS DE GRÁFICOS BODE Y THETA DE POLIASPARTICO (IMÁGENES MÁS REPRESENTATIVAS)	49
7.2.1	ANÁLISIS DE GRÁFICOS DE BODE Y THETA DE RECUBRIMIENTO CONVENCIONAL (DIAGRAMAS MÁS REPRESENTATIVOS)	52
8	CONCLUSIONES	55
9	REFERENCIAS Y SITIOS DE INTERNET DE INTERÉS	56



2 INTRODUCCIÓN.

En el mundo de las Pinturas, Revestimientos y Resinas, tanto para la protección como para la decoración de superficies ya bien sean estas conformadas por metales ferrosos, no ferrosos, mamposterías y materiales sintéticos como plásticos reforzados, constantemente se está trabajando en el desarrollo de materiales que puedan brindar prestaciones diferentes en cuanto a la relación costo beneficio del bien pintado o revestido.

¿Qué se quiere decir con prestaciones diferentes a lo existente?, desde el punto de vista desempeño del material, que tenga una mayor durabilidad ante el uso, y desde la óptica económica, que este material aplicado sea inferior a otras alternativas, viendo el material no solo por su precio por litro, sino por aplicación y durabilidad, que se manifiesta por una menor necesidad de repintado en el tiempo y todo esto sumado se traduce directamente en un menor precio por m².

A partir de resinas reaccionadas con Isocianatos Alifáticos, se han producido Pinturas y Revestimientos de excelentes prestaciones Físicas, Químicas y de Aplicación, sumadas a la de una mayor protección del medio ambiente, por ser estos materiales considerados como de “bajo VOC” (menor contaminación por reducción en la cantidad de solventes que se envían a la atmósfera).

Los Poliaspárticos tienen prestaciones similares a los Poliésteres Alifáticos y a las Poliureas en otros aspectos: Por definición química un poliuretano poliaspártico es una poliurea “alifática”.

Las características preponderantes de este tipo de materiales son: su curado rápido que proporciona un significativo ahorro de dinero durante la aplicación por las mejoras en la productividad a la hora de su uso; permite aplicar elevados espesores por mano, del orden de los 350 a 375 micrómetros; baja temperatura de curado y elevadísima resistencia a la



abrasión y a la corrosión, en función del alto grado de impermeabilidad de la película aplicada.

Estos materiales por su tecnología en cuanto a la aplicación están muy próximos a los poliuretanos convencionales y no requieren de equipos especiales, como es el caso de las poliureas, que requieren de equipos más sofisticados para su aplicación.

Su excelente resistencia a la abrasión, a la pérdida de color y el no amarillamiento del film con el tiempo, lo hacen el revestimiento adecuado para el pintado de superficies que deben permanecer muchos años sin tareas de mantenimiento, como es el caso de las aspas de los molinos eólicos.

Su resistencia física y química, sumado a su rápido curado lo transforman en un revestimiento ideal para pisos deportivos, pisos industriales, garajes, etc., de instalaciones que están expuestas a la intemperie.

La protección anticorrosiva empleando recubrimientos ha sido ampliamente usada debido a la facilidad de aplicación, buen desempeño en situaciones muy diversas y economía cuando se analiza su relación costo/beneficio. Los últimos avances en la ciencia de nuevos aditivos, coalescentes o pigmentos son de gran importancia para el planeta, ya que en los últimos años, se ha reducido el uso de compuestos químicos orgánicos y volátiles (solventes), utilizados en la formulación de los sistemas de protección con la finalidad de controlar las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles a la Atmósfera (VOC's), obligando a los fabricantes de pinturas a innovar tecnologías en los sistemas, cumpliendo las regulaciones gubernamentales que a nivel mundial se están enfocando en la seguridad, salud y protección ambiental.

Los recubrimientos de poliuretano son muy empleados en la industria anticorrosiva mexicana, por ejemplo, la norma NRF-053 (2006) PEMEX;



Esta norma regula sistemas de protección anticorrosiva a base de recubrimientos para instalaciones superficiales.

Los objetivos de la norma son:

Establecer los requisitos técnicos que debe cumplir un sistema de protección anticorrosiva, aplicado a superficies de hierro y acero al carbono a diferentes condiciones ambientales.

Los alcances de la norma son:

Esta Norma de Referencia establece las especificaciones mínimas para la preparación de superficies, aplicación, inspección de la protección anticorrosiva así como las pruebas que deben cumplir los recubrimientos aplicados a superficies metálicas de las instalaciones de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios.

La estructura de los recubrimientos los vuelve aislantes, muy impermeables al agua y al oxígeno, con buena retención de color y brillo, pero su costo es alto. En los últimos años, los recubrimientos de poliuretano han experimentado unas modificaciones pues el uso de isocianatos se ha limitado, lo que ha llevado entonces a los poliuretanos de nueva generación llamados "poliaspárticos". Aunque se han estudiado ampliamente para su uso en pisos industriales, se han empezado a recomendar en ambientes industriales como protección anticorrosiva sin que se hayan realizado estudios electroquímicos que validen esa afirmación.



2.1 RECUBRIMIENTOS.

Los recubrimientos son materiales que al momento de ser aplicados sobre una superficie, tienen la finalidad de proteger, embellecer o impedir que elementos extraños entren en contacto con la misma. Los recubrimientos incluyen, pero no se limitan a pinturas, barnices, lacas y recubrimientos para mantenimiento industrial, y pueden ser aplicados tanto a unidades o equipos móviles como a superficies estacionarias.

Existe una amplia variedad de recubrimientos para satisfacer los requerimientos específicos de cada necesidad. He aquí una lista de las principales variedades para recubrimientos.

BASE SOLVENTE	BASE AGUA
<ul style="list-style-type: none"> • Alquidálico • Epóxico • Poliuretano 	<ul style="list-style-type: none"> • Acrílico • Epóxico • Acrílico Látex
POLVO	OTROS
<ul style="list-style-type: none"> • Híbrido • Epóxico • Poliéster 	<ul style="list-style-type: none"> • Base Zinc

Principales criterios para selección de un recubrimiento:

- Material del sustrato/superficie a pintar (ej. Metal)
- Exposición a ácidos y otros agentes corrosivos



- Tipo/estado del recubrimiento actual
- Facilidades para preparación de superficie
- Volumen de la superficie a pintar
- Método de aplicación (manual o automática)
- Piezas estáticas o en movimiento
- Condiciones ambientales de temperatura y humedad
- Grosor de la película deseado, "dry film thickness" (DFT)
- Tiempo de secado y curado del recubrimiento
- Tipo y características del horno
- Tiempo máximo de horneado
- Costo del producto
- Propiedades de rendimiento del recubrimiento
- Cambios deseados en aplicación o mantenimiento

2.2 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.

La Temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. La T_g se puede entender de forma bastante simple cuando se entiende que en esa temperatura el polímero aumenta su densidad, dureza y rigidez, además su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica.

Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. El estudio de T_g es más complejo en el caso de los polímeros que en cualquier otro material de moléculas pequeñas.



Por encima de la T_g los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura. Este comportamiento es específico de polímeros termoplásticos y no ocurre en polímeros termoestables.

Algunas de las características básicas en este tipo de transición que se observa en materiales vítreos, entre un estado líquido (el material fluye) y otro estado aparentemente sólido, es el estado aparentemente sólido en un estado de no-equilibrio termodinámico, el material es considerado un líquido sub-enfriado (que fluye a velocidades extremadamente lentas), con movimientos en sus segmentos prácticamente congelados.

2.3 PINTURA.

La pintura se define como una mezcla de pigmento con vehículo, diseñada para ser aplicada en capas delgadas (películas) para fines de decoración, protección o ambos. Los efectos decorativos pueden ser producidos por el color, brillo, textura, iluminación o una combinación de éstos.

La función de protección de las pinturas incluye resistencia al aire, agua, líquidos orgánicos y sustancias químicas (ácidos, álcalis y contaminación atmosférica), así como mejorar las propiedades mecánicas sobre algunos materiales, aportando mejor dureza, resistencia a la absorción, etc.



2.3.1 COMPONENTES DE PINTURA.

Básicamente puede decirse que una pintura está compuesta de dos partes principales:

- Pigmento
- Vehículo

2.3.1.1 PIGMENTO.

Por pigmento se define a una sustancia colorida, finamente dividida, que es esencialmente insoluble en el medio en el cual va a ser dispersado (los colorantes son solubles y no serán considerados dentro de ésta presentación). El pigmento es la sustancia que se emplea para colorear una pintura, un barniz, un esmalte, etc. Su acción se produce al modificar el color de la luminosidad reflejada, ya que absorbe parcialmente dicha tonalidad e irradia otra. A continuación se dará a conocer la clasificación de los pigmentos, figura 2.1.

Los pigmentos se clasifican en tres tipos generales

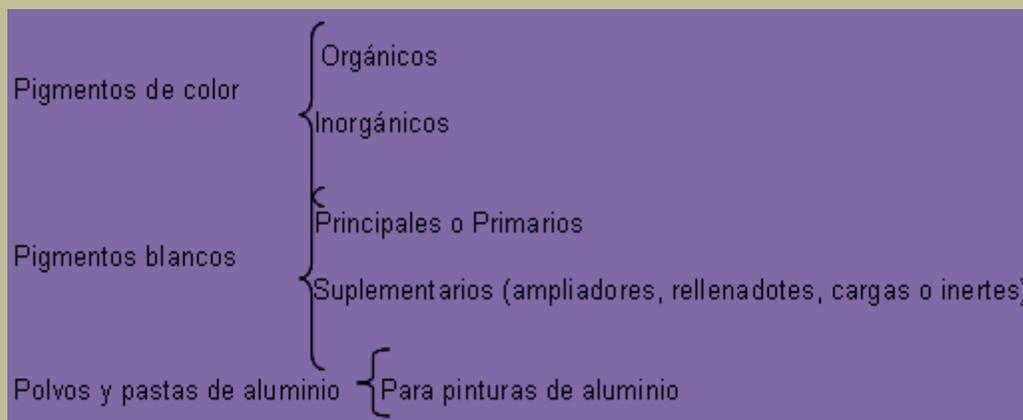


Figura 2.1 Clasificación general de los pigmentos.



Funciones de los pigmentos

- Imparte color y poder cubriente a la pintura (propiedades que distinguen una pintura de barniz).
- Protege la superficie de los estragos del tiempo y los elementos, incluyendo reacciones químicas.

2.3.1.2 VEHÍCULO.

El vehículo en una pintura es la parte líquida de ella, en la cual están dispersados los pigmentos. El vehículo se compone esencialmente en dos partes:

- Formador de película (Ligante)
- Solvente

2.3.1.2.1 FORMADOR DE PELÍCULA.

Es la porción no volátil de un vehículo de pintura que es el ingrediente formador de película. Puede ser una resina natural ó sintética, un polímero o aceite.

Función del formador de película.

- Como su nombre lo indica, su principal función es la de formar una película sólida y continua al secar, manteniendo unidas las partículas de pigmento entre sí.
- El formador de película imparte muchas de las principales propiedades de una pintura.



2.3.1.2.2 SOLVENTE.

Los solventes se definen como aquellos líquidos volátiles que disuelven los constituyentes formadores de película.

La función de este componente del vehículo es que actúa primordialmente como modificador de la viscosidad mediante una verdadera solución del formador de película. A continuación se mencionaran los más importantes.

Alcohol metílico: También llamado metanol o alcohol de madera, CH_3OH . Se encuentran en el comercio con un grado de pureza de 99.85% de metanol por peso. Es completamente miscible en agua. Debido a su alta polaridad es un gran disolvente para aceites, grasas y resinas. Se emplea en la preparación de ceras, colorantes plásticos, así como en la formulación de removedores para pinturas; pero su uso se encuentra restringido debido a su alta volatilidad y toxicidad, así como por su tendencia a la formación de niebla.

Alcohol etílico: El alcohol etílico o etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Los grados que se usan en pinturas son dos: Alcohol desnaturalizado y Disolvente de patente.

Alcohol desnaturalizado: Es alcohol etílico al que se le han agregado ciertas sustancias que lo hacen nocivo al organismo adaptándolo más bien para uso industrial. En México los desnaturalizantes más comunes son el benceno y el acetato de etilo.

Disolvente de patente: Es cualquier disolvente que contenga 25% de etanol por volumen. En la práctica, los disolventes de patente contienen sustancias que los hacen apropiados, para su uso en pinturas, tales como acetato de etilo, cetona metil isobutilica, gasolina de avión, metanol, butanol terciario.



El alcohol etílico es un disolvente latente de bajo punto de ebullición y evaporación rápida. Se puede usar en proporción de 1:1 con disolventes activos, aunque se deben tomar ciertas precauciones ya que concentraciones de etanol promueven el defecto de formación de niebla. Se usa como co-solvente en la fabricación de lacas, esmaltes, barnices.

Alcohol propílico - n: También llamado Propanol - n, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Es un disolvente similar al etanol y al isopropanol, pero posee un punto de ebullición más alto, lo cual unido a su velocidad de evaporación media, lo hace deseable en las formulaciones de lacas, ya que mejora la fluidez y la resistencia a la formación de niebla. Tiene uso como disolvente de gomas y resinas.

Alcohol isopropílico o isopropanol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$: Se usa principalmente en lacas y adelgazadores (Thinners). Sus propiedades generales son similares a las del etanol, y se pueden usar o intercambiar con éste, teniendo en cuenta que el isopropanol es superior al etanol en lo que respecta a resistencia al nublado.

En el comercio se encuentra en tres grados: anhidro, con un contenido no menor de 99.8% de isopropanol por volumen y de 91 y 95% con 9 y 5% de agua respectivamente. El grado de anhidro es el que se prefiere para pinturas, debido a que el agua contenida en los otros materiales puede causar precipitación de las resinas.

Alcohol butílico o butanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: Comparado con el etanol e isopropanol, el butanol no es tan efectivo para reducir la viscosidad de las soluciones, pero en cambio presenta la ventaja de aumentar la compatibilidad con otras resinas y al mismo tiempo mejorar la nivelación y resistencia al nublado



Aguarrás: El aguarrás, también llamado esencia de trementina, es un líquido volátil e incoloro producido mediante la destilación de la resina, también llamada miera, de los pinos.

Está formado principalmente por una mezcla de hidrocarburos terpénicos, mayormente alfa y beta pinenos, aunque su composición varía dependiendo de la clase de pino de la que provenga la resina.

El principal uso del aguarrás ha sido siempre como disolvente de pinturas o como materia prima para la fabricación de pinturas y barnices. En la actualidad está siendo sustituido por mezclas de hidrocarburos más baratas, tales como el "white spirit".

Otros usos incluyen la elaboración de fragancias. Los usos de los pinenos que pueden obtenerse con posteriores destilaciones son también múltiples. El aguarrás es un líquido incoloro o con ligero color amarillento y olor característico como a pino.

"White spirit": aguarrás mineral o símil de aguarrás. Es un hidrocarburo líquido con un poder de disolución no muy fuerte, pero suficiente para las resinas alcídicas que son la base de los esmaltes sintéticos. Es un disolvente, extraído del petróleo, incoloro o muy levemente amarillento, olor a queroseno, muy poco soluble en agua. Un uso moderno es como sustituyente del aguarrás como disolvente en el arte debido a que es más barato que éste y no amarillea con el tiempo. Tarda más en secar y es necesaria menos cantidad.

Agua: Es esencial para todos los organismos vivos (de este planeta) y es llamado, comúnmente como el solvente universal porque muchas sustancias se disuelven en él. Estas propiedades únicas del agua resultan de la manera en que moléculas individuales de H₂O interactúan entre ellas.



La carga parcial que se desarrolla a través de la molécula de agua la convierte en un excelente solvente. El agua disuelve muchas sustancias al rodear partículas cargadas empujadas hacia la solución.

Cualquier sustancia que contiene una carga eléctrica neta, incluyendo los compuestos iónicos y la molécula covalente polar (que tienen un dipolo), pueden disolverse en el agua.

2.4 ADITIVOS.

Sustancias químicas que se usan en la composición de una pintura en cantidades relativamente pequeñas con el propósito de contribuir con un beneficio significativo a la facilidad de fabricación, estabilidad de la pintura en el envase, facilidad de aplicación, mejorar la calidad o apariencia de la película aplicada.

2.4.1 CLASIFICACIÓN Y FUNCIONES DE LOS ADITIVOS.

Secantes. Promuevan o aceleran el secamiento, curado o endurecimiento del vehículo.

Anti-nata. Inhiben la formación de nata que se forma cuando un barniz o pintura son expuestos al aire.

Anti-espumante. Productos usados para controlar espumas indeseables en la fabricación envasado y aplicación de las pinturas.



Espesas. Son usados para proporcionar consistencia apropiada a la pintura, impedir el asentamiento de pigmento y favorecer la aplicación de espesores adecuados de película.

Biocidas. Evitan el crecimiento de hongos y bacteria que dan como resultado la degradación de algunos componentes de la pintura y la consecuente pérdida de sus propiedades.

Fungicidas. Son extensamente usados para inhibir el crecimiento de hongos sobre la película de pintura bajo condiciones ambientales.

Coalescentes. Son auxiliares en la coalescencia (fusión) de las partículas de látex que da como resultado la formación de película.

2.5 CLASIFICACIÓN DE PINTURAS.

Las pinturas pueden clasificarse de diversas maneras, atendiendo a varios factores:

1. Según el medio ambiente en que se emplean serán a) para interiores y b) para exteriores.
2. Según el grado de brillo o en: a) mate, b) semi-mate, c) brillante.
3. Según las condiciones de secado en: a) de secado al aire o sean aquellas que pueden secar en un lapso razonable a una temperatura de 25°; b) de secado forzado, las cuales pueden secar completamente a una temperatura máxima de 100°, y c) de horneado, las cuales secan a más de 100°C.
4. Según el medio de aplicación: en a) con brocha, b) con aerógrafo c) por inmersión, etc.



5. Según el uso general a que se destinan: en a) industriales, b) para usos domésticos, c) para usos misceláneos.
6. Según la manera en la cual se endurecen; en a) de secado por oxidación, b) de secado por termo polimerización, c) de secado por evaporación, d) de secado por agente curador, etc.
7. Según el uso específico a que se destinan en. a) marinas, b) para maquinaria, c) para pisos, d) para implementos agrícolas, e) para aparatos domésticos blancos.

2.6 PRUEBAS DE CONTROL.

La evaluación de las propiedades de las pinturas tiene por objeto, ejercer un control de calidad de los productos terminados, y lo que es más importante, asegurar una calidad uniforme en los diferentes lotes de producción que sea reproducible con el comportamiento real de la película en condiciones normales de servicio.

Las pruebas que son valoradas en cada producto serán las necesarias para satisfacer las exigencias del usuario, dependiendo del uso a que vaya a ser destinado y deben ser realizadas en condiciones idénticas (espesor de película, tipo y preparación de sustrato, condiciones ambientales y de curado) hasta donde sea posible con el fin de que los resultados sean significativos.

Las pruebas de evaluación a las cuales son sometidas, las pinturas pueden ser divididas en dos grupos:

En forma líquida:

- Viscosidad



- Densidad
- PH (base acuosa)

Película aplicada

- Brillo
- Adherencia
- Lavabilidad
- Tiempo de secado

2.7 PREPARACIÓN DE SUPERFICIES.

La preparación de superficies es fundamental para obtener buenos resultados en la aplicación de las pinturas. Si es realizada correctamente, se obtiene la adherencia apropiada y el sistema de recubrimiento de su máxima funcionalidad.

Si no es llevada a cabo o el método de preparación no es el adecuado, se puede presentar fallas inmediatas o prematuras en el recubrimiento. La preparación de la superficie puede ser realizada en forma manual y/o mecánica e incluye uno o más de los siguientes pasos:

1. Eliminación de materia extraña débilmente adherida, productos de corrosión o pintura vieja.
2. Eliminación de materia extraña firmemente adherida que pueda posteriormente provocar pérdida de adherencia ó que pueda servir como puntos de corrosión.
3. Creación de una superficie áspera (patrón de anclaje) para asegurar buena adherencia.



4. Modificación de la superficie por tratamiento químico para hacerla más compatible con el recubrimiento.

2.7.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE SUPERFICIES.

Lavado con agua. Es un medio adecuado para eliminar la materia extraña débilmente adherida. Puede adicionarse agentes de limpieza al agua, pero el lavado debe ser seguido por un enjuague completo para asegurar la eliminación completa de cualquier residuo soluble en agua.

Limpieza con flama. Es un método efectivo para eliminar escamas o películas gruesas de pintura vieja, aceite o grasa antes de una preparación de superficie final.

Chorro abrasivo. Es uno de los medios más efectivos para la preparación de superficies donde se desea un patrón de anclaje necesario para aplicar el recubrimiento propuesto. Su principio de operación consiste en dirigir las partículas abrasivas (arena, pedernal, carburo e silicio, acero) a muy alta velocidad contra la superficie que se desea preparar.

Los equipos usados para la aplicación de éste método operan sobre dos principios:

Presión. El abrasivo es transportado en una corriente de fluido a alta presión, normalmente aire.

Succión. El abrasivo es recogido por el vacío creado cuando el fluido pasa a través de un Jet.



Limpieza Alcalina. En este método la limpieza se lleva a cabo disolviendo suciedad soluble en soluciones acuosas de sosa, silicatos, fosfatos y surfactantes.

Limpieza por Solvente. Es efectiva cuando la contaminación sea principalmente aceite, grasa ó cera, sin embargo los trapos y el solvente deben ser cambiados frecuentemente para evitar una contaminación mayor en la superficie.

Limpieza Química. Los métodos de limpieza química son frecuentemente usados cuando más de un tipo de suciedad está presente y los métodos mecánicos son inadecuados, pero pueden provocar el ataque de algunos metales y aleaciones.

2.7.2. PREPARACIÓN DE SUPERFICIES NO METÁLICAS.

Madera nueva. Tapar hoyos con masilla y sellar nudos y vetas con un sellador, lijar lo necesario y quitar suciedad y polvo.

Madera Previamente Pintada. Eliminar la pintura suelta con brocha de alambre, espátulas etc., la suciedad, contaminación química, pintura caleada y moho deben ser eliminados con agua y un auxiliar de limpieza (detergente, fosfato trisódico) seguido por un enjuague.

Albañilería y Concreto. Las consideraciones generales para pintar estas superficies son que deben estar limpias, secas y no deben ser reactivas. El moho debe ser eliminado lavando con una solución de hipoclorito de sodio.

Piedra. Eliminar la suciedad y material desprendido lavando, cepillando ó chorro abrasivo.



Ladrillo. Eliminar grasa, polvo, eflorescencia u otra materia extraña, puede ser lavada con solvente o soluciones de detergente doméstico. La eflorescencia es peligrosa para la pintura y debe ser eliminada lavando o con limpieza mecánica.

Cemento y Concreto. Son materiales de alta alcalinidad, pero a medida que curan ésta se disipa. Generalmente se requiere de un período de dos a seis meses para que la alcalinidad baje a un nivel despreciable. Los proveedores de pintura sugieren tres meses de intemperie antes de pintar estas superficies cuando son nuevas.

2.8 POLÍMEROS TERMOFIJOS.

Los polímeros termofijos (TS) se distinguen por su estructura tridimensional de alto encadenamiento transversal. En efecto, la parte formada (por ejemplo, el mango de una olla o la cubierta de un interruptor) se convierte en una gran macromolécula. Los termofijos son siempre amorfos y no exhiben temperatura de transición vítrea. En esta sección examinaremos las características generales de los plásticos TS e identificamos los materiales más importantes en ésta categoría.

Debido a las diferencias en la composición química y estructura molecular, las propiedades de los plásticos termofijos son diferentes de los termoplásticos. En general, los termofijos son 1) más rígidos, con módulos de elasticidad dos o tres veces más grandes; 2) frágiles, prácticamente no poseen ductilidad; 3) menos solubles en los solventes comunes; 4) capaces de funcionar a temperaturas más altas; y 5) no pueden ser refundidos, en lugar de esto se degradan o se queman.



Las diferencias en las propiedades de los plásticos termofijos se atribuyen a las cadenas transversales que forman enlaces envalentes tridimensionales térmicamente estables. El encadenamiento transversal se logra en tres formas:

1) Sistemas activados por temperatura.

En los sistemas más comunes, los cambios son causados por fuentes de calor durante las operaciones de conformado de la pieza (por ejemplo, moldeo). La materia prima es un polímero lineal en forma granular suministrado por la planta química. El material se somete al calentamiento para ablandarlo y moldearlo, una mayor exposición al calor causa el encadenamiento transversal del polímero. El término termofraguado se aplica apropiadamente a estos polímeros.

2) Sistemas activados catalíticamente.

El encadenamiento transversal en estos sistemas ocurre cuando se añaden en forma líquida pequeñas cantidades de un catalizador al polímero. Sin el catalizador el polímero permanece estable, pero una vez combinado con el catalizador, cambia a la forma sólida.

3) Sistemas activados por mezcla.

La mayoría de las resinas epóxicas son ejemplos de estos sistemas. El mezclado de dos sustancias químicas genera una reacción que forma un polímero sólido con cadenas transversales. Las temperaturas elevadas se usan algunas veces para acelerar las reacciones.

Las reacciones químicas asociadas con el encadenamiento transversal se llaman curado o fraguado. El curado se ejecuta en la planta de fabricación donde se hacen las partes, y no en la planta química que surte la materia prima al fabricante.



2.9 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS.

Un termoplástico es un plástico que, a temperaturas relativamente altas se vuelve deformable o flexible, se derrite cuando se calienta y se endurece en un estado de transición vítrea cuando se enfría lo suficiente. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los cuales poseen cadenas asociadas por medio de fuerzas de Van der Waals débiles (polietileno); fuertes interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno, o incluso anillos aromáticos apilados (poliestireno). Los polímeros termoplásticos difieren de los polímeros termoestables o termofijos en que después de calentarse y moldearse pueden recalentarse y formar otros objetos.

Sus propiedades físicas cambian gradualmente si se funden y se moldean varias veces (historial térmico), generalmente disminuyendo estas propiedades al debilitar los enlaces.

Los más usados son: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el polibutileno (PB), el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el policloruro de vinilo (PVC), el politereftalato de etileno (PET), el teflón (o politetrafluoretileno, PTFE) y el nylon (un tipo de poliamida).

Se diferencian de los termoestables o termofijos (baquelita, goma vulcanizada) en que éstos últimos no funden al elevarlos a altas temperaturas, sino que se queman, siendo imposible volver a moldearlos.

Muchos de los termoplásticos conocidos pueden ser resultado de la suma de varios polímeros, como es el caso del vinilo, que es una mezcla de polietileno y polipropileno.



2.10 POLIUREA.

Se puede describir una poliurea como un polímero sintético obtenido de la reacción de una diamina con un disocianato, esta reacción de polimerización es muy parecida a la del poliuretano, pero en el caso de la poliurea el enlace resultante es de tipo "urea", por esto es llamada poliurea.

Con este enlace conseguimos que desde la estructura molecular se genere una insensibilidad a la humedad, lo que convierte a la POLIUREA (siempre que sea pura) en la mejor membrana impermeable.

Decimos "siempre que sea pura" pues en el mercado existen numerosas poliureas de las denominadas "híbridas", que son una mezcla entre poliurea y poliuretano. Estas membranas no tienen las mismas propiedades mecánicas que la poliurea pura (elongación, resistencia a la abrasión, etc...).

Las poliureas son una familia de polímeros sintéticos que se obtienen de la reacción de un diisocianato con una diamina, es una reacción de polimerización por condensación similar a la del poliuretano, excepto porque en este caso el enlace formado corresponde al enlace urea, por esto es llamada poliurea.

La poliurea no constituye un único polímero, sino un nombre genérico para los polímeros que presentan en su estructura química grupos urea o carbamida. Las poliureas han cobrado gran importancia como recubrimiento comúnmente aplicado sobre hormigón y acero para protección contra la corrosión y resistencia a la abrasión.

En la figura 2.2 se puede ver las uniones que deben de existir con la finalidad de obtener un poliuretano, una poliurea híbrida y una 100% pura.



Figura 2.2 Relaciones y estructuras químicas de poliurea.

- Poliurea (pura) = Poliamina + Isocianato
- Poliuretano = Isocianato + Polioliol + Catalizador
- Poliurea (híbrida) = Poliamina + Isocianato + Polioliol

2.10.1 TIPOS DE POLIUREA.

La poliurea, en función de su estructura química, puede ser clasificada en alifáticas o aromáticas según sea su estructura química. Mientras una poliurea aromática es de menor costo, presenta decoloración frente a la radiación UV y son más rígidas por la naturaleza de los anillos aromáticos; mientras que las poliureas alifáticas son de precio mayor pero son resistentes a la radiación UV.



Como se ha dicho, dependiendo de su composición se obtendrán diferentes polímeros cuyas cualidades variarán. Pudiendo ser aromáticas o alifáticas, pero también puras o modificadas.

Alifáticas:

- Resistencia a la decoloración por UV
- Mayor resistencia a la hidrólisis
- Gran resistencia a elevadas temperaturas
- Costo elevado

Aromáticas:

- Decolora aunque reteniendo propiedades mecánicas. Puede cubrirse con alifáticos
- Mejor rango de propiedades mecánicas
- Gran resistencia a la abrasión
- Menor costo

Las poliureas puras tienen gran dureza y excelente resistencia a los productos químicos, pero al ser muy reactivas (1-2 segundos) resulta muy complicada su aplicación y obtener acabados de calidad utilizándolas en recubrimientos.

Las modificadas son más elásticas y tienen mayor elongación. Incorporan cadenas que ralentizan la reacción entre sus componentes (5-9 segundos) mejorando así la adherencia, facilitando el trabajo de proyección y permitiendo recubrimientos con mejores acabados.

En ambos casos el material tiene elevada resistencia a la tracción, al desgaste y al rasgado.



Otra ventaja de las poliureas es que no requieren solventes y no presentan componentes volátiles orgánicos (V.O.C.). También presentan poco o ningún olor.

Los recubrimientos de poliurea, con una elongación de hasta un 500%, permiten copiar extremas dilataciones y contracciones del sustrato garantizando la impermeabilidad.

Entre las desventajas de la poliurea se encuentran el costo y que no puede ser aplicada a rodillo o pincel.

La poliurea aromática es más tenaz y no resiste a la exposición de los rayos UV, produciéndose cierta decoloración y pérdida de brillo, lo que no la hace recomendable para aplicaciones "cara vista". Por el contrario la poliurea alifática es resistente a la radiación UV por lo que es excelente como capa de acabado. El coste de las materias primas para fabricarla hacen que esta poliurea tenga un precio más elevado.

2.10.2 USOS DE LA POLIUREA.

Las propiedades de la poliurea la convierten en un producto para las aplicaciones en las que la impermeabilización, protección y durabilidad sean vitales. Las infinitas posibilidades de coloración de la poliurea son una clara ventaja en aquellas aplicaciones en las que el aspecto estético juegue un papel importante. La adaptabilidad y la adherencia de la poliurea permiten su uso en casi cualquier aplicación con requerimientos de impermeabilización y/o protección, podemos destacar: Impermeabilización y protección anti-corrosión sobre acero, hormigón y otros muchos soportes.



- Revestimiento protector de cualquier elemento constructivo, sea cual sea su geometría.
- Impermeabilización de cubiertas, terrazas, balcones, voladizos, ...
- Cubiertas de metal inox, galvanizadas, de chapa, de zinc, prelacadas y de fibrocemento para su encapsulamiento.
- Impermeabilización de depósitos (con certificados de no migración a agua potable / etanol).
- Revestimientos de puentes (bajo asfalto) y elementos del sector civil.
- Pavimentos y cubiertas de aparcamientos con tráfico rodado.
- Cubiertas y fachadas ajardinadas. Muros y cimentaciones enterrados.
- Instalaciones industriales y de producción.
- Plantas energéticas, de reciclaje y de tratamiento y almacén de residuos.
- Piscifactorías, depuradoras y petroquímicas.
- Zonas con pavimentos antiestáticos.
- Protección al fuego (pavimentos y recubrimientos).
- Mercado naval.
- Revestimiento de vehículos.
- Tematización de parques de atracciones, ferias y exposiciones.

2.10.3 HISTORIA DE LAS POLIUREAS.

A continuación se observa la cronología de los poliuretanos y poliureas:

1937: Otto Bayer fue precursor en el uso de polímeros de poliuretano.

1952: Se inicia la comercialización de espuma de poliuretano.

1960: Más de 45.000Tn de espuma de poliuretano fueron producidas durante esta década.



1969: Se desarrolla un nuevo proceso denominado RIM (reaction injection molding) con poliuretanos modificados, sin espumado, que dio origen a las primeras poliureas.

1970: Durante esta década, las compañías desarrollaron y probaron innumerables formulaciones.

1980: Comienza la comercialización de poliureas tal como las conocemos actualmente.

En la figura 2.3 se ve la estructura química y síntesis de la poliurea que es un tipo de elastómero producto de la reacción de un diisocianato y una resina sintética con grupos amidas a través de una polimerización denominada por crecimiento en etapas. El diisocianato puede ser de naturaleza aromática o alifática.

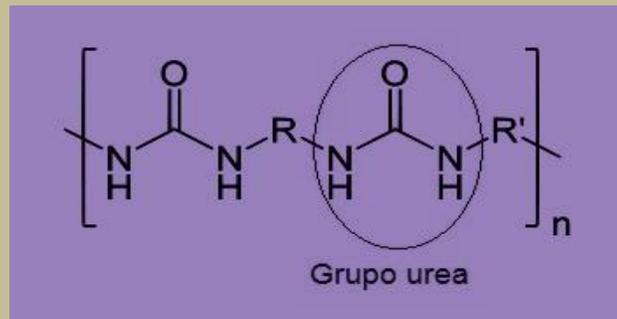


Figura 2.3 Estructura química de una poliurea.

La palabra poliurea se deriva de las palabras griegas poli-que significa "muchos" y urea, "orina". Este último término se refiere a la sustancia urea se encuentra en la orina, en vez de la orina en sí. La urea o carbamida es un compuesto orgánico con la fórmula química $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. La molécula tiene dos grupos amina ($-\text{NH}_2$) unidos por un grupo funcional carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). En una poliurea, unidades alternadas de monómeros de isocianatos y aminas reaccionan entre sí para formar enlaces de urea. Las ureas se



pueden formar también a partir de la reacción de isocianatos y el agua que forma un ácido carbámico intermediario de reacción figura 2.4. Este ácido se descompone rápidamente por la división de dióxido de carbono dejando tras de sí una amina. Esta amina reacciona entonces con otro grupo isocianato para formar el enlace de poliurea. Esta reacción de dos etapas se utiliza en lo que comúnmente, pero inadecuadamente, se llama espumas de poliuretano. El dióxido de carbono que es liberado en esta reacción es la principal agente de espumado (formador de espuma) en espumas de poliuretano que mucho más precisamente debe ser llamadas espumas de poli-uretano-urea.

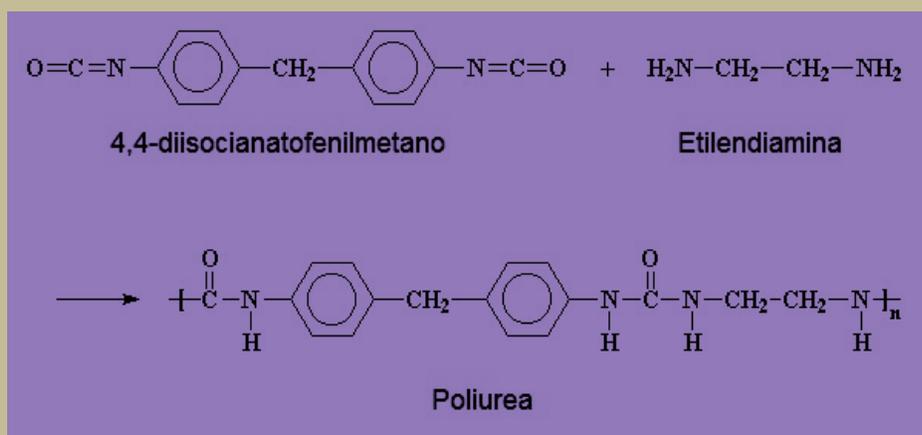


Figura 2.4 Síntesis para obtención de poliurea.

2.10.4 FABRICANTES.

Algunos de los fabricantes de poliurea son: - Specialty Products Inc. (SPI) - EE.UU: Polyshield HT-F100, Polythiourea PTU, Dragonshield HT.
- Dow Chemical Co. - EE.UU: Envirolastic AR 425, Envirolastic AR 200 HD, Envirolastic AR 520 PW.



- Sika - EE.UU: Sikalastic 841 ST, Sikalastic 830 N.
- Purcom - Brasil: Elastopur 34.003, Elaspur 32.002
- Allchem AG, México. Plan de San Luis No. 734, Col. Santa Maria Aztahuacán. Del. Iztapalapa.
- Industrias Sylpyl, México. Av. Desierto de los Leones No.5429, Col. Lomas de Guadalupe. Del. Álvaro Obregón.
- Ingeniería Galt, México. Av. José T. Cuéllar No. 39 int.4, Col. Obrera. Del. Cuauhtémoc.

2.11 APLICACIÓN Y PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.

La nueva tecnología para recubrimientos de poliurea está lista para sustituir a los materiales tradicionales para recubrimientos que dominan la industria hoy en día. Se aplica más fácil y rápidamente, es más económica y ofrece mayor duración. La Poliurea no es afectada por la humedad ni el agua, siendo además poco afectada por las superficies frías. Puede aplicarse en variados espesores en una sola aplicación, inclusive en superficies verticales, evitando los tiempos muertos que inevitablemente se tienen en la aplicación de múltiples capas como el caso de las pinturas y revestimientos convencionales. Estos poseen estabilidad a altas temperaturas siendo la máxima de trabajo continuo de +120°C.

Una de las tantas virtudes de las poliureas, es su formidable adhesión sobre una gran variedad de superficies. Para las superficies más



problemáticas, se puede incrementar aún más su adhesividad sobre distintos tipos de isocianatos usando un primer.

En la figura 2.5 se observan algunos ejemplos de superficies en las que se puede aplicar la poliurea.



Figura 2.5 Ejemplos de Superficies.

Las superficies deben estar minuciosamente preparada antes de cada aplicación: limpias, sin restos de polvo, grasas u otros componentes ajenos al sustrato que puedan ser agentes de contaminación. Las superficies deben ser recubiertas con un material de imprimación (Primer) previamente, a fin de ocluir porosidades y aumentar las propiedades de adhesión al sustrato. Existen distintos tipos de "Primers", que ofrecen diferentes grados de adhesión o son específicos para distintos tipos de superficies en particular.

Al aplicar la poliurea a un sustrato viejo, debe limpiarse con chorro de arena (Sandblast) y aplicarse un primer epóxico, para lograr una



adherencia adecuada. La adherencia sobre espuma rígida de poliuretano es excelente. La superficie a aplicar deberá de estar completamente seca y libre de polvo, para evitar la formación de burbujas bajo la superficie y evitar los "Puntos de alfiler" (Pin Holes). Los espesores más comunes van de 1 a 2 mm en una sola mano y de curado instantáneo.

Para un trabajo de calidad es esencial una adecuada preparación del sustrato antes de la proyección, para conseguir que el producto forme un enlace permanente con el soporte. Además han de seguirse unas estrictas pautas de aplicación para que el producto resultante tenga todas sus cualidades químicas y mecánicas, por lo que solo puede realizar el trabajo personal altamente cualificado.

2.12 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CORRIENTE DIRECTA PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

La aplicación de técnicas de polarización ha resultado de manera muy favorable en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los procesos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito resulta lógico considerando que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

El uso de estas técnicas se ha vuelto de forma constante, sobre todo con el uso de computadoras y programas de cómputo que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica de gran medida el trabajo de obtención de las curvas experimentales.



2.12.1 TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

La Resistencia a la Polarización (R_p) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años. Con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas que la R_p , aportan información mecanística e implican el uso de instrumentación cara y sin embargo, no han conseguido desplazar a esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la Ingeniería de Corrosión. El conocimiento de las limitaciones de la R_p y de sus ventajas y bondades resultara en un uso correcto y una clara interpretación de los resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simple y complejos.

En un artículo publicado en Journal of Electrochemical Society en 1957, Stern y Geary escribieron que "...se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y la pendiente de Tafel... (la cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose..."

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = B/R_p \quad [1]$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad [2]$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de



Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable.

Para determinar la R_p lo recomendable sería realizar la Extrapolación de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica; en ocasiones basta saber que la velocidad de corrosión está aumentando en función del tiempo, por lo que sería suficiente conocer el comportamiento de la R_p contra el tiempo de manera que, al ser inversamente proporcionales, sería muy fácil determinar la variación de i_{corr} .

Por otra parte, se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una $B = 26$ mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y estos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan la ecuación de Butler-Volmer.



La técnica electroquímica llamada Resistencia a la Polarización es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo, se deberá aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal deben estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la R_p es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas.

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de la ecuación que implica la diferencia entre dos potenciales (ec. Butler-Volmer), en la inmediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la R_p también se ha definido como:

$$R_p = (\delta E / \delta I)_{I \rightarrow 0} \quad [3]$$

$$\text{O bien } (1/R_p) = (\delta E / \delta I)_{E_{corr}} \quad [4]$$

O dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

2.12.2 DIFUSIÓN.

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la



concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión). En esas condiciones, lo mejor sería no emplear esta técnica, pero se ha realizado una aproximación y que los resultados obtenidos con ella, solo pueden ser un indicativo de los valores de velocidad de corrosión que se tendrían determinados por otros métodos más adecuados en las condiciones planteadas.

Cuando hay control difusional, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito. La ecuación de Stern-Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{corr} = b_a / 2.303 R_p \quad [5]$$

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la polarización, lo mejor es acudir a la norma ASTM G 59-91 "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica".

2.12.3 TÉCNICA DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos j_0 , β_a y β_c , es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en una escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre el $\log j$ y el sobrepotencial η , especialmente cuando este último, en un valor absoluto, tiene un valor muy grande.

Se denomina región o dominio de Tafel anódico (zona Tafeliana), a aquella región en la cual el potencial que corresponde a $\eta/\beta_a \gg 1$. La ecuación se convierte en:

$$j = j_a = (j_0 \exp) \eta_a / \beta_a \quad [6]$$



Tomando logaritmos se obtiene:

$$\eta = -\beta a \ln j_0 + \beta a \ln j \quad [7]$$

$$\eta = a_a + b_a \log j \quad [8]$$

$$a_a = -2.303 \beta a \ln j_0 \quad [9]$$

$$b_a = 2.303 \beta a \quad [10]$$

De manera análoga, para el dominio catódico de Tafel, $\eta/\beta c \ll 1$:

$$j = j_c = -j_0 \exp -\eta c \beta c \quad [11]$$

$$\eta = \beta c \ln j_0 - \beta c \ln |j| \quad [12]$$

Lo cual permite expresar las constantes de Tafel catódicas, a_c y b_c de la ecuación de Tafel de una reacción catódica:

$$\eta = a_c - b_c \log |i| \quad [13]$$

$$a_c = 2.303 \beta c \ln j_0 \quad [14]$$

$$b_c = 2.303 \beta c \quad [15]$$

Para polarizaciones suficientemente grandes:

$$\eta \geq RT \alpha n F \quad \text{O bien} \quad -\eta \geq (1-\alpha) n F \quad [16]$$

La ecuación general de Wagner y Traud se reduce a las ecuaciones de las semireacciones anódica y catódica que se corresponden con las rectas de Tafel respectivas, con pendientes.

$$b_a \geq 2.3 RT \alpha n F \quad \text{O bien} \quad b_c \geq -2.3 (1-\alpha) n F \quad [17]$$



Para comprobarlo basta tomar logaritmos en cualquiera de las citadas ecuaciones, por ejemplo en la reacción anódica: $\log j_a = \log j_{corr} + \frac{\alpha n F}{2.3 RT} \eta$ [18]

De donde:

$$\eta = -2.3 RT / (\log j_{corr}) + 2.3 RT / \alpha n F (\log j_a) = a + b \log j_a \quad [19]$$

Entonces, para un sistema metal/electrolito dado, i_{corr} tiene un valor determinado y el primer término del segundo miembro puede englobarse en a constante a de la ley de Tafel.

En las proximidades de E_{corr} para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel, figura 2.6. Sin embargo, para $\eta=0$ (es decir, cuando $E = E_{corr}$), de cualquiera de las ecuaciones resulta:

$$j_a = |j_c| = j_{corr} \quad [20]$$

Lo cual permite determinar la i_{corr} buscada sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta el valor de $E = E_{corr}$.

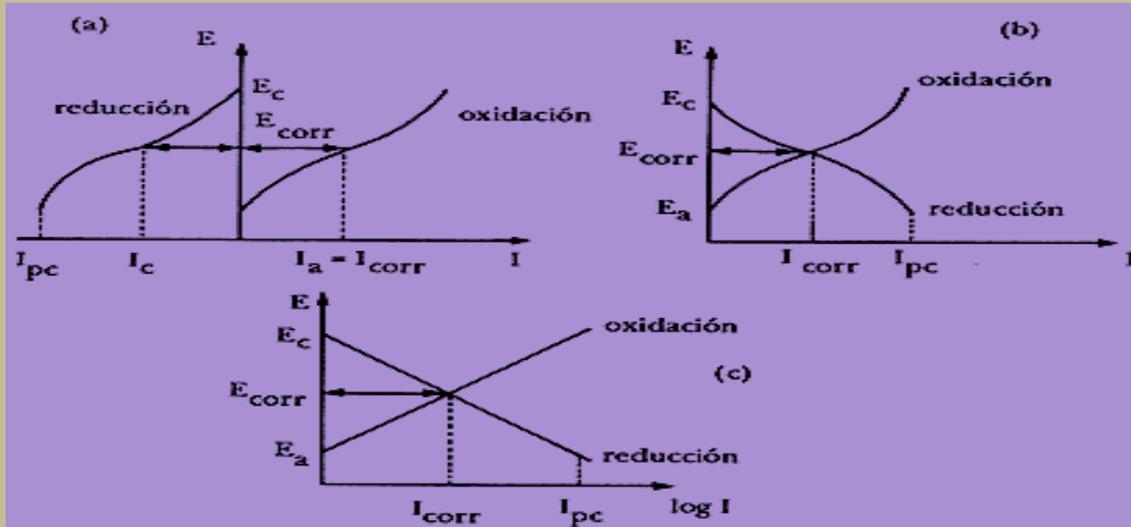


Figura 2.6 Representación esquemática de las reacciones anódica y catódica de un proceso de corrosión.

La principal ventaja y desventaja de este método, derivado en principio por Wagner y Traud y Evans y Hoar, y que tiene una amplia aplicabilidad en la práctica, reside en la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones aplicadas. Inversamente, si se llega a una concordancia entre los valores de las velocidades de corrosión derivadas de los ensayos gravimétricos de pérdidas de peso y las obtenidas con la utilización de este método, puede concluirse que el proceso de corrosión se realiza según un mecanismo electroquímico característico.

El cálculo de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel, conocido también como un método de intersección, se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel en un diagrama experimental E vs Log j. Según este método se puede obtener la i_{corr} sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel hasta el valor de E_{corr} .



Muchos sistemas de corrosión están controlados cinéticamente por la polarización de activación y obedecen por tanto a la ecuación de Butler-Volmer. Si este es el caso. La representación de la gráfica del logaritmo de la corriente respecto al potencial aplicado debe presentar un comportamiento lineal (Tafeliano) en sentido anódico y catódico que indica precisamente el control cinético del sistema bajo estudio. Sin embargo, pueden existir complicaciones, por ejemplo:

Polarización por concentración, cuando la velocidad de la reacción está controlada por la velocidad a la que llegan las especies reactivas a la superficie metálica. A menudo las reacciones catódicas presentan una polarización por concentración para altos valores de corriente, cuando la difusión del O_2 , o de los iones H^+ no es lo suficientemente rápida como para mantener un control cinético activacional.

La formación de óxidos, los cuales pueden llevar o no a la pasivación del metal, pero alteran la superficie de la muestra metálica ensayada. El estado de la superficie puede afectar los valores de las constantes de la ecuación.

Otros efectos que puedan modificar la superficie, tales como la disolución preferencial de un componente de una aleación también es causa de problemas.

Un control mixto del proceso de corrosión cuando más de una reacción, anódica o catódica, pueden ocurrir simultáneamente, puede complicar el modelo. Un ejemplo de un control mixto es la reducción simultánea del O_2 y H^+ .

Por último, otra causa de error en el modelo cinético controlado únicamente por activación necesario para la validez de la ecuación de Tafel



es la caída de potencial que tiene lugar como resultado del paso de la corriente que circula por la celda a través de la resistencia eléctrica del electrolito de la misma celda. Si este efecto no es muy severo puede llegar a corregirse (compensarse) con el dispositivo de compensación de IR del propio Potenciostato.

En muchos casos, las complicaciones como las indicadas anteriormente, pueden ser la causa de no-linealidad en las gráficas de Tafel. Todos los resultados derivados de una gráfica de Tafel que no tenga una bien definida región lineal deben ser utilizados con mucha precaución.

2.13 TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE CORRIENTE ALTERNA PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias.

No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de



valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc.

Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm.

$$[1] E = IR$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$[2] E = IZ$$

En la ecuación [2] Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s⁻¹).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.



2.14 REPRESENTACIÓN ESQUEMATICA DE LA INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA EN EL PROCESO DE EIS.

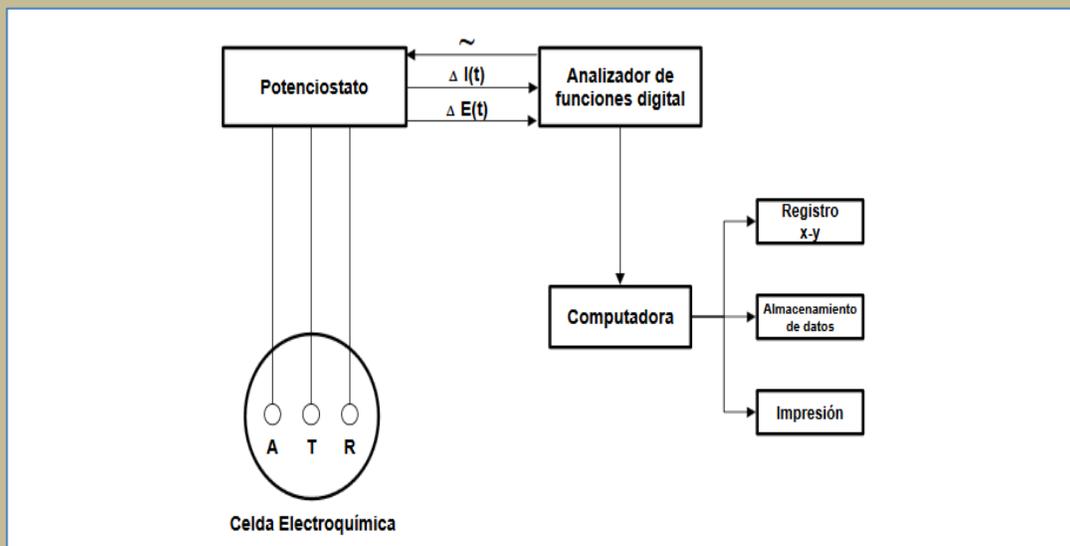


Figura 2.7 Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de EIS. A = Electrodo auxiliar, T = Electrodo de trabajo, R = Electrodo de referencia.

Hoy en día los programas de cómputo disponibles simplifican de manera considerable la operación de los equipos electrónicos y, en general, requieren únicamente de la definición de solo algunos parámetros por parte del usuario. Así con ello la obtención de manera experimental de espectros de impedancia es relativamente sencilla.

3 TESINA EXPERIMENTAL DE EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLIASPARTICOS COMO PROTECCIÓN ANTICORROSIVA.

Este trabajo (tesina) experimental, tiene como finalidad evaluar y comparar las propiedades protectoras de los recubrimientos poliasparticos comparativamente con los recubrimientos convencionales en placa metálica



y simulando las condiciones de interperie a la que normalmente se ven expuestos (ambiente salino), y con ello, poder ofrecer una nueva alternativa de producto en base a técnicas electroquímicas de corriente alterna y poder retardar aún más los procesos corrosivos.

4 HIPÓTESIS.

Los recubrimientos poliaspárticos pueden ser empleados como protección anticorrosiva pues tienen mejor desempeño que los poliuretanos alifáticos tradicionales disminuyendo la velocidad de corrosión de acero al carbono al menos en un orden de magnitud.

5 OBJETIVOS.

- Determinar la velocidad de corrosión de acero al carbono recubierto con poliuretano y poliaspártico en condiciones de inmersión continua en ambiente marino.
- Determinar la degradación de un recubrimiento con poliaspártico en función de la temperatura en un ensayo de inmersión en medio marino.

6 METODOLOGÍA.

La empresa BAYER DE MÉXICO S.A. de C.V proporcionó 2 placas "ricas en zinc" previamente pintadas con recubrimiento convencional (poliuretano) y recubrimiento poliaspártico.



En la figura 2.8 se aprecian las placas proporcionadas por BAYER DE MÉXICO, Una de ellas está pintada con un recubrimiento convencional (poliuretano), y otra con recubrimiento poliaspártico.

A cada una de las placas se les hizo un pequeño orificio en el área recubierta con la finalidad de comparar la velocidad de corrosión con otra área intacta (sin orificio).

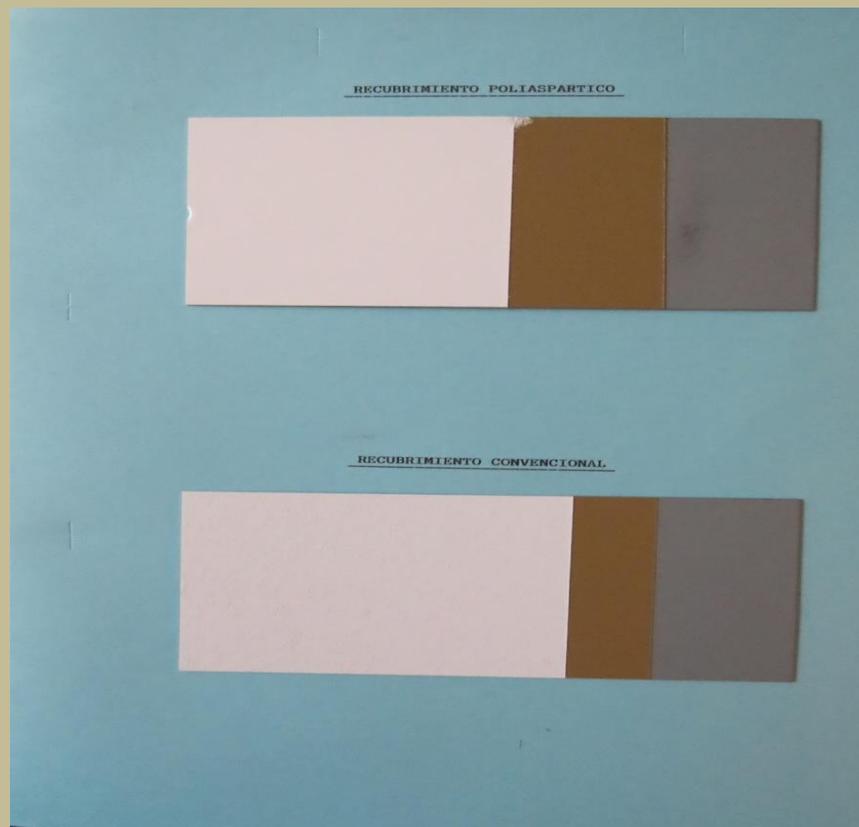


Figura 2.8 Placas con recubrimiento poliaspártico (arriba) y recubrimiento de poliuretano (abajo).

En cada placa se pegaron con silicón 2 tubos de polimetacrilato de metilo (PMMA) en la superficie donde hay recubrimiento (área blanca). Se les hizo un pequeño desbaste hasta tener "metal blanco" en una de las orillas del



área de zinc (parte gris), con la finalidad de tener nuestro electrodo de trabajo.

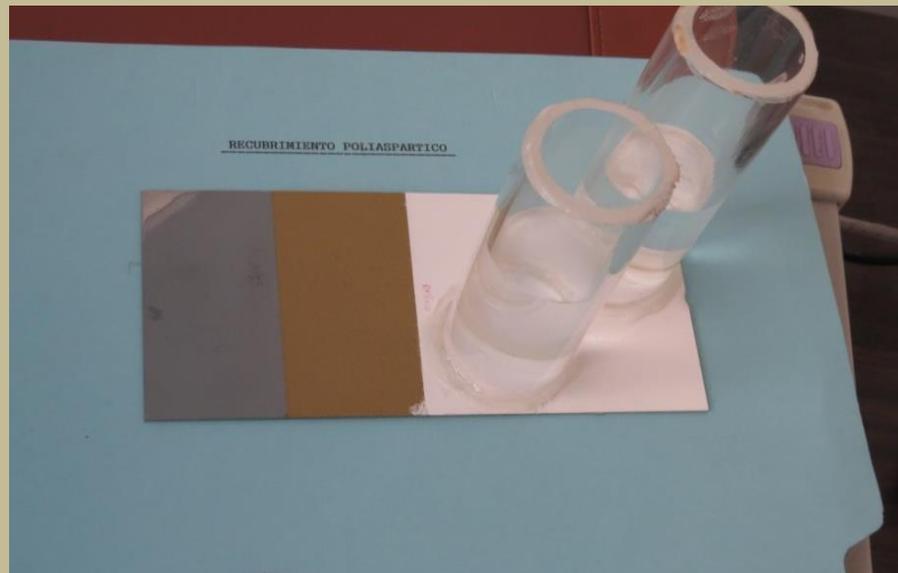


Figura 2.9 Placas con tubos de PMMA pegados a cada placa y electrolito.

Como electrolito se preparó solución al 3% P/V de NaCl simulando un ambiente salino que es el más agresivo para los metales y se vertió en cada uno de los tubos, cuidando siempre la limpieza del electrolito y que el volumen permaneciera siempre constante.

Con la finalidad de hacer las mediciones pertinentes, se conectó el potenciostato de la marca Gill AC ACM Instruments al equipo de cómputo y el electrodo de referencia Ag/AgCl al electrolito también así el electrodo de grafito, los 2 electrodos se conectaron al potenciostato y así poder correr las pruebas electroquímicas de impedancia.

El potenciostato aplica la señal de sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo mediada por el potenciostato es alimentada a un analizador de funciones digital el



cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. (Fig. 2.10).



Figura 2.10 Conexión del equipo de medición Gill y celda a equipo de cómputo.

Las pruebas electroquímicas de impedancia se corrieron con una amplitud de perturbación 20mV y 50mV.

Las mediciones fueron para cada placa (con orificio e intacta).

7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A continuación se muestran algunos gráficos de resultados obtenidos de la probeta A recubrimiento poliaspartico intacto y también de la probeta A' de recubrimiento de poliuretano intacto poniendo algunos de los gráficos más representativos de la parte experimental que se obtuvieron durante las 8 semanas de inmersión continua.



7.1 ANÁLISIS DE GRÁFICOS IMPEDANCIA VS SEMANAS DE TRABAJO.

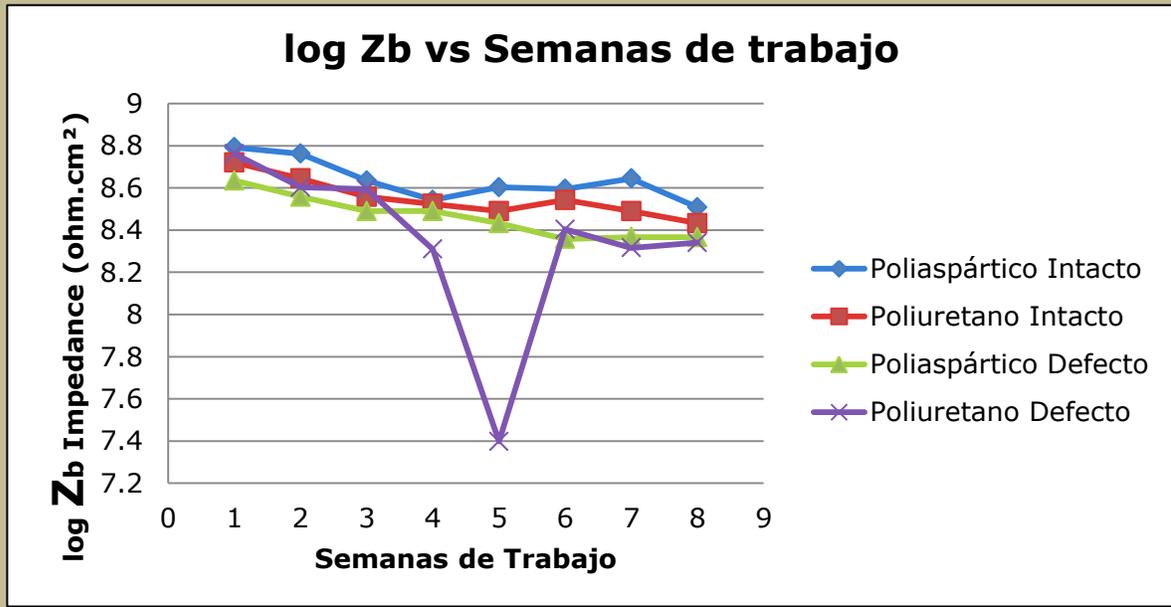


Figura 7.1. Comportamiento más representativo en general de las placas en contacto con solución de NaCl. Log Zb impedancia vs semanas de trabajo.

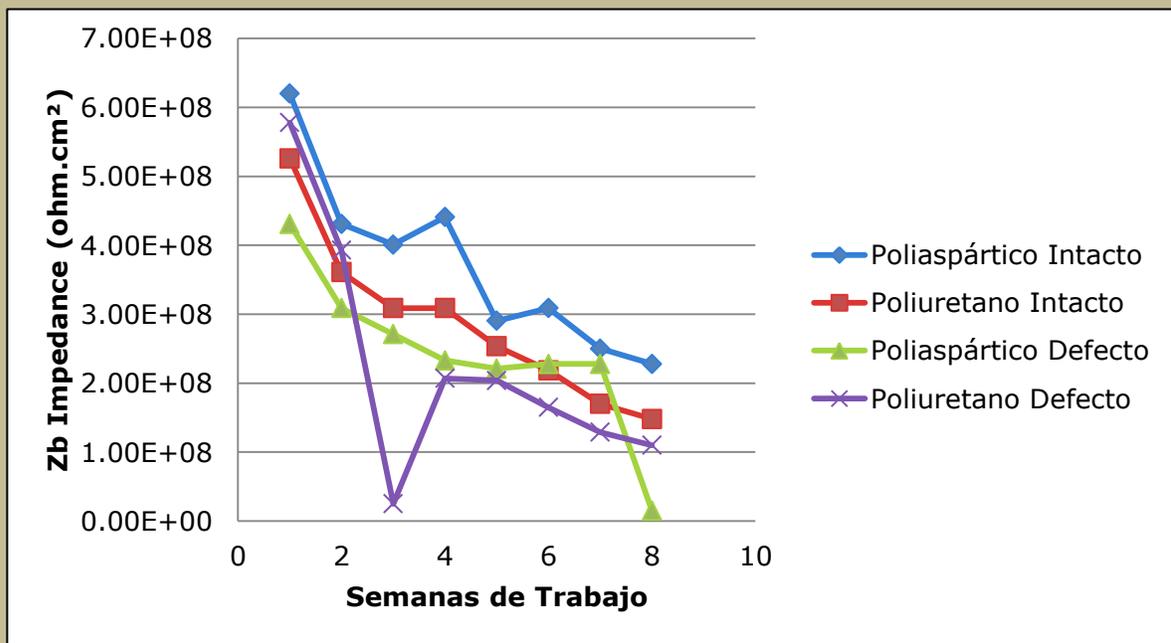


Figura 7.2. Degradación del recubrimiento después de 8 semanas de exposición a NaCl 3%.



7.2 ANÁLISIS DE GRÁFICOS BODE Y THETA DE POLIASPARTICO.

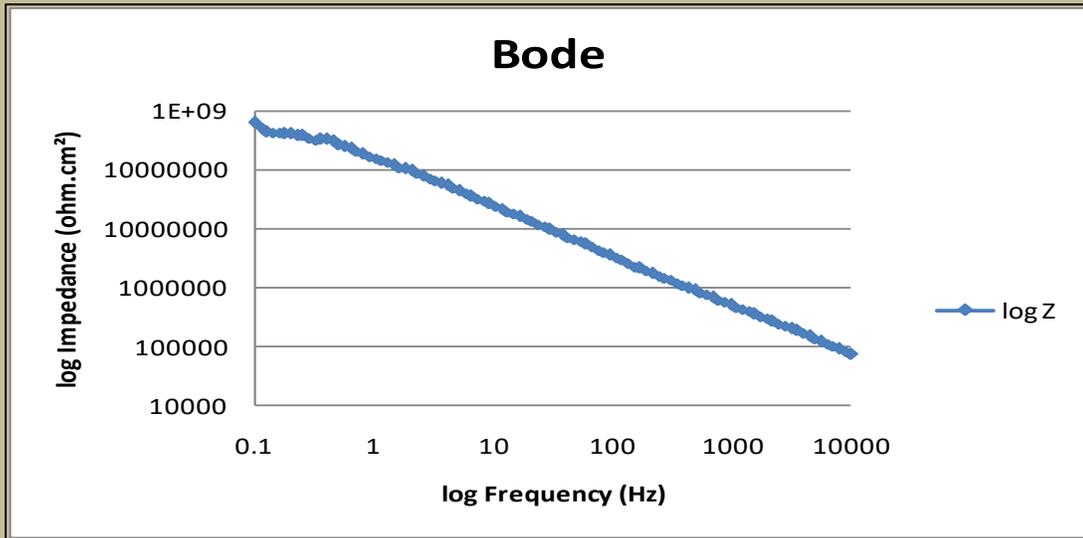


Figura 7.3. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Probeta A semana 5

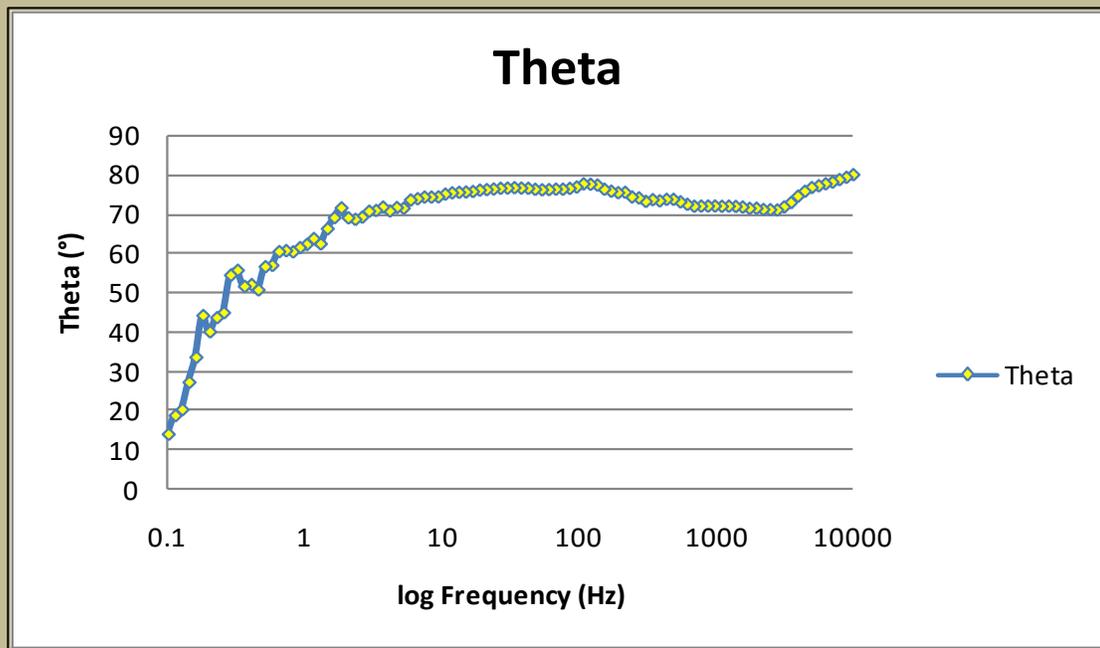


Figura 7.4. Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la Frecuencia. Probeta A semana 5

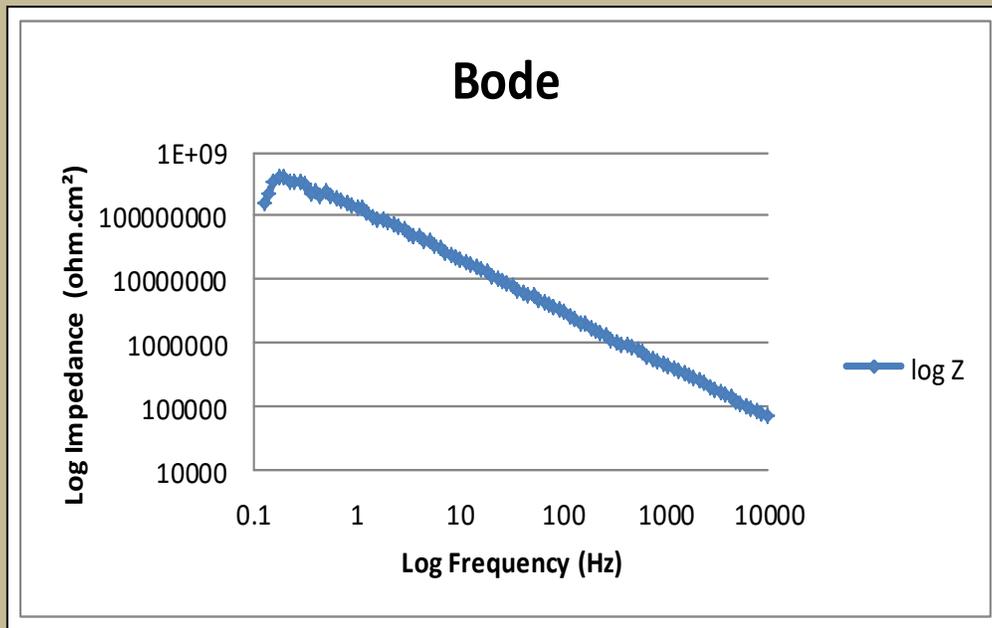


Figura 7.5. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Probeta A semana 6

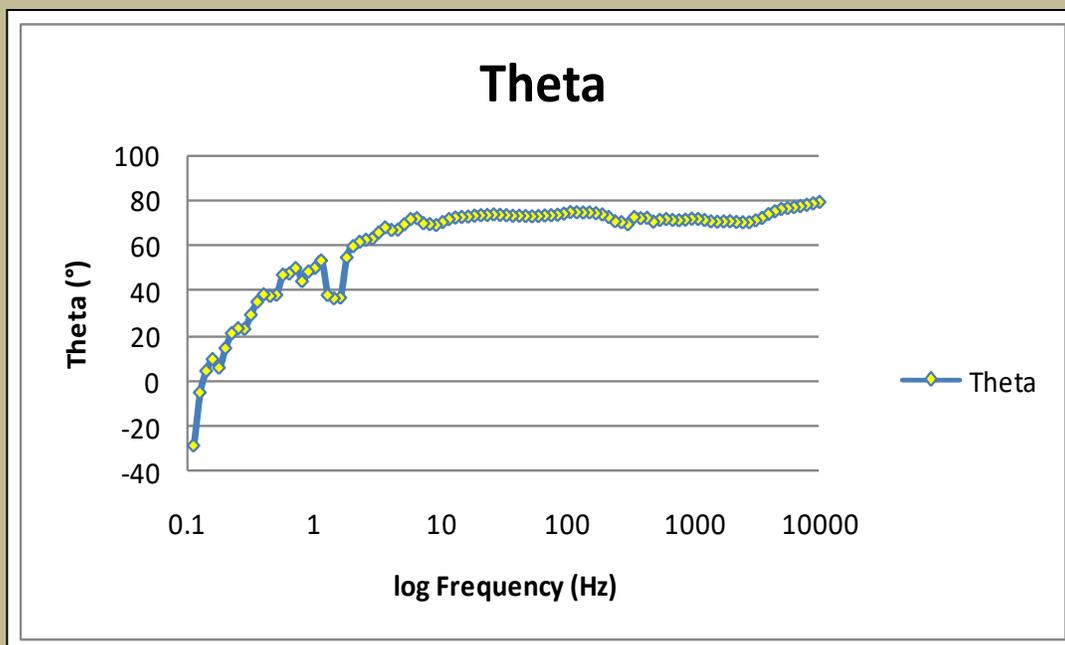


Figura 7.6. Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la Frecuencia. Probeta A semana 6

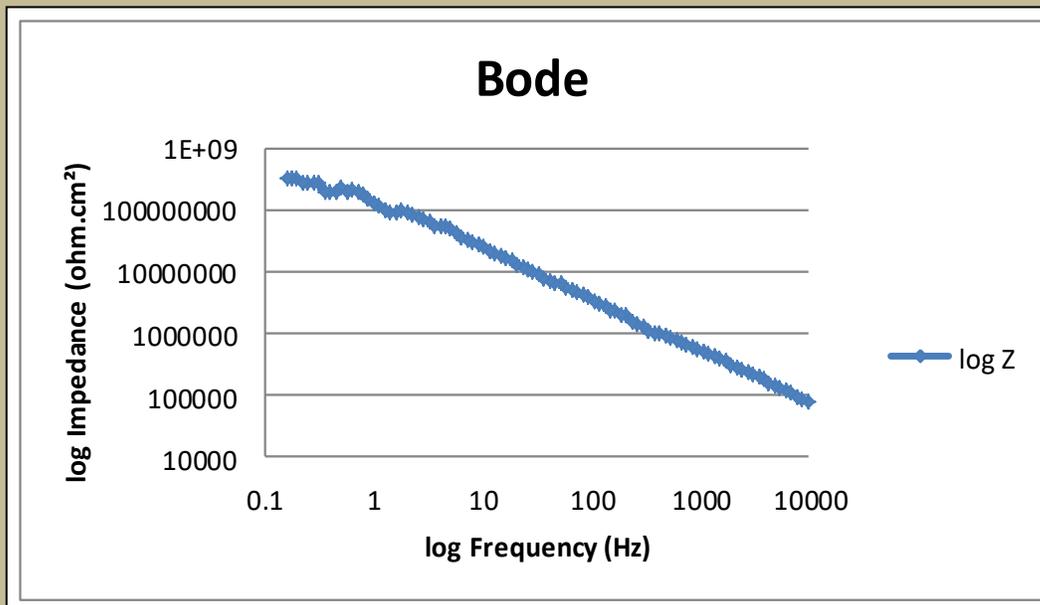


Figura 7.7. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Probeta A semana 8

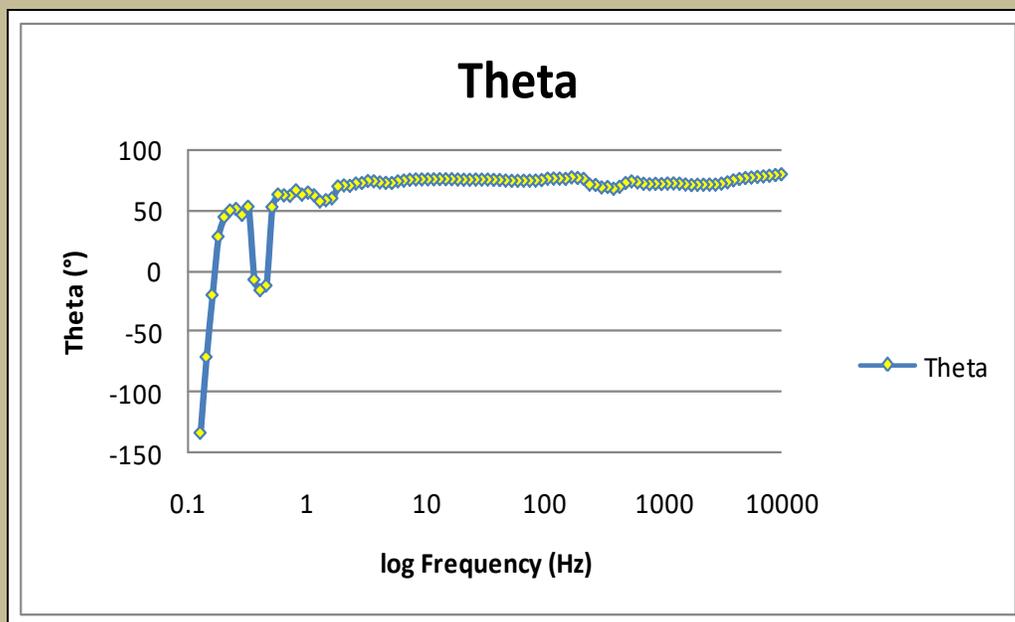


Figura 7.8. Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la Frecuencia. Probeta A semana 8



7.2.1 ANÁLISIS DE GRÁFICOS BODE Y THETA DEL RECUBRIMIENTO CONVENCIONAL.

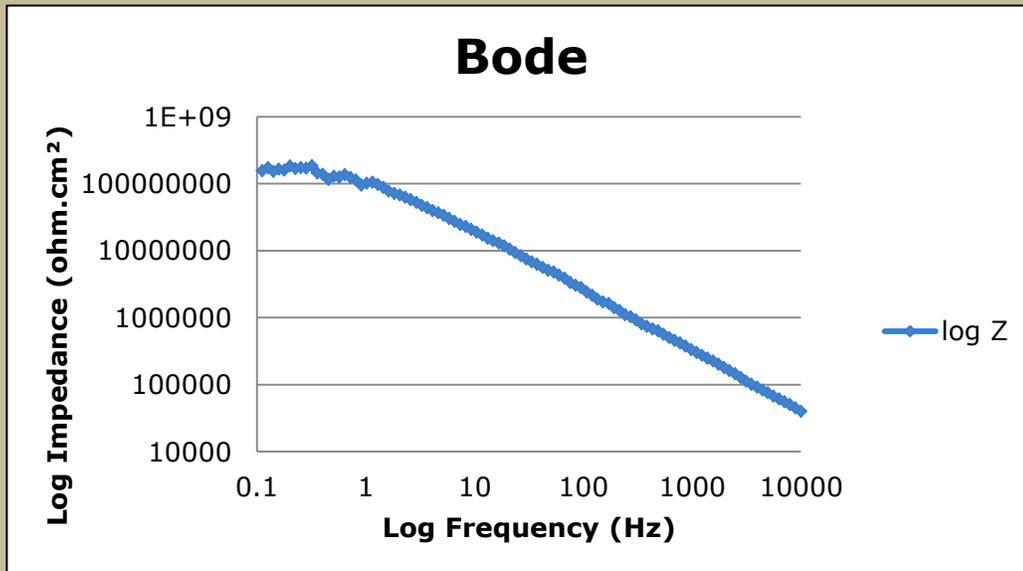


Figura 7.9. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Probeta A semana 5

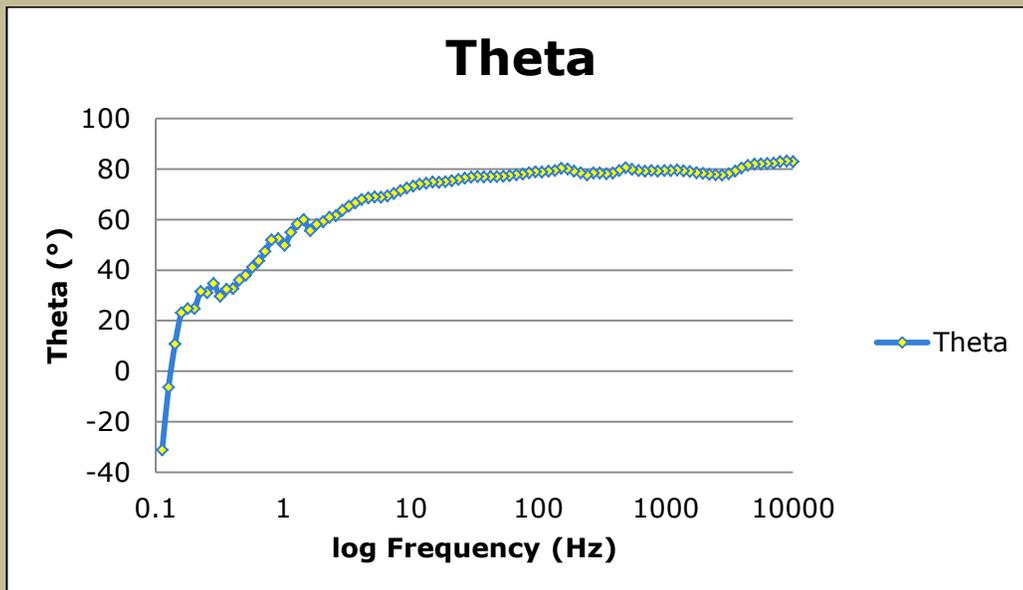


Figura 7.10. Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la Frecuencia. Probeta A semana 5

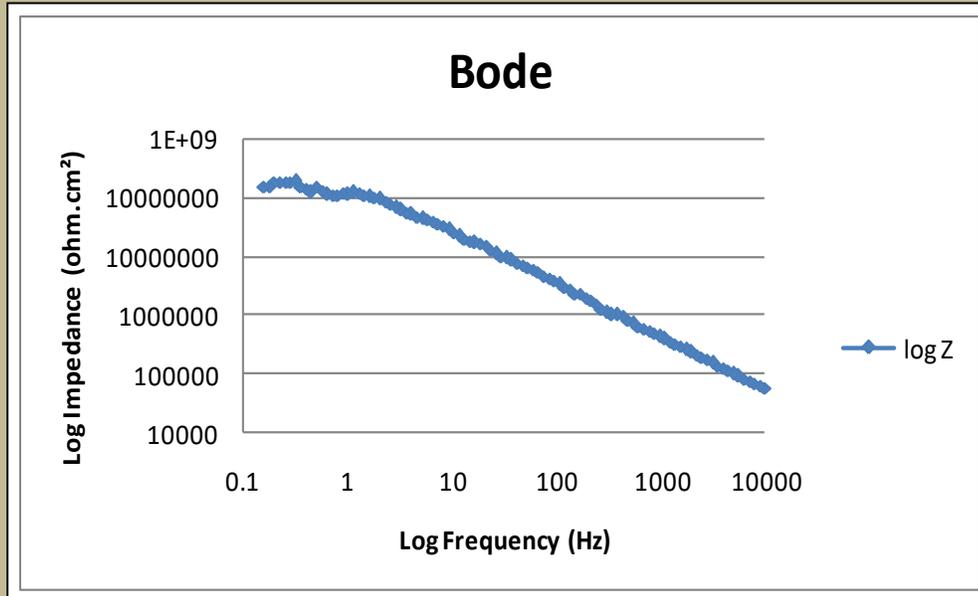


Figura 7.11. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Probeta A semana 6

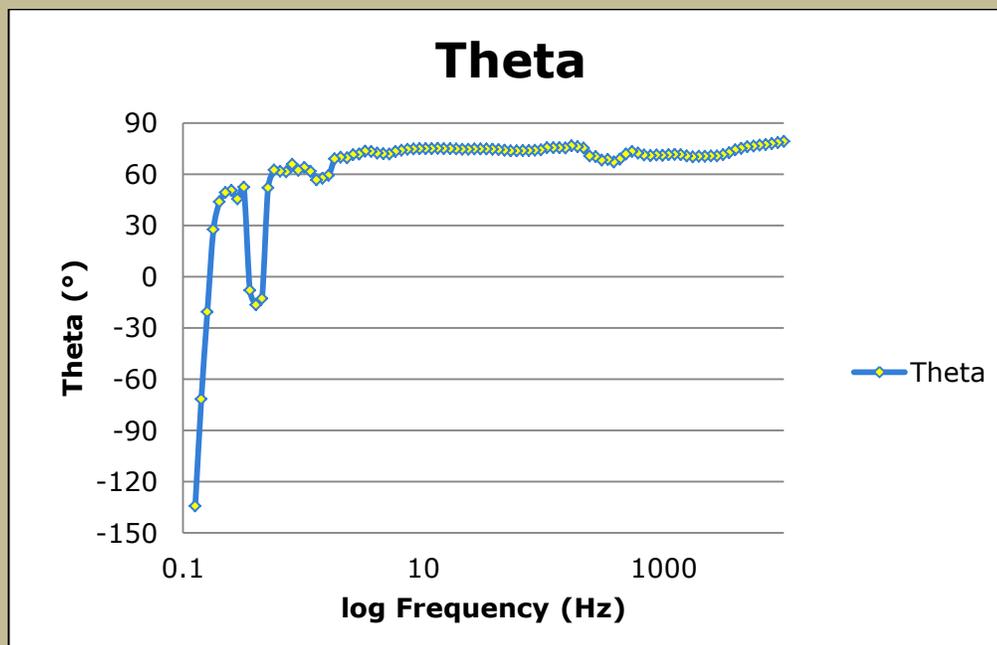


Figura 7.12. Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la Frecuencia. Probeta A semana 6

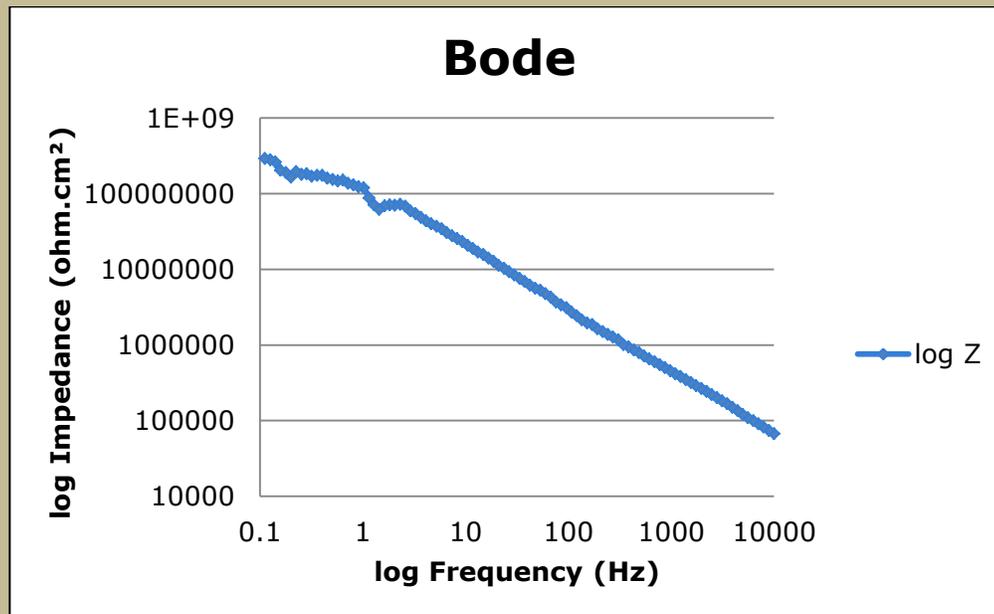


Figura 7.13. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Probeta A semana 8

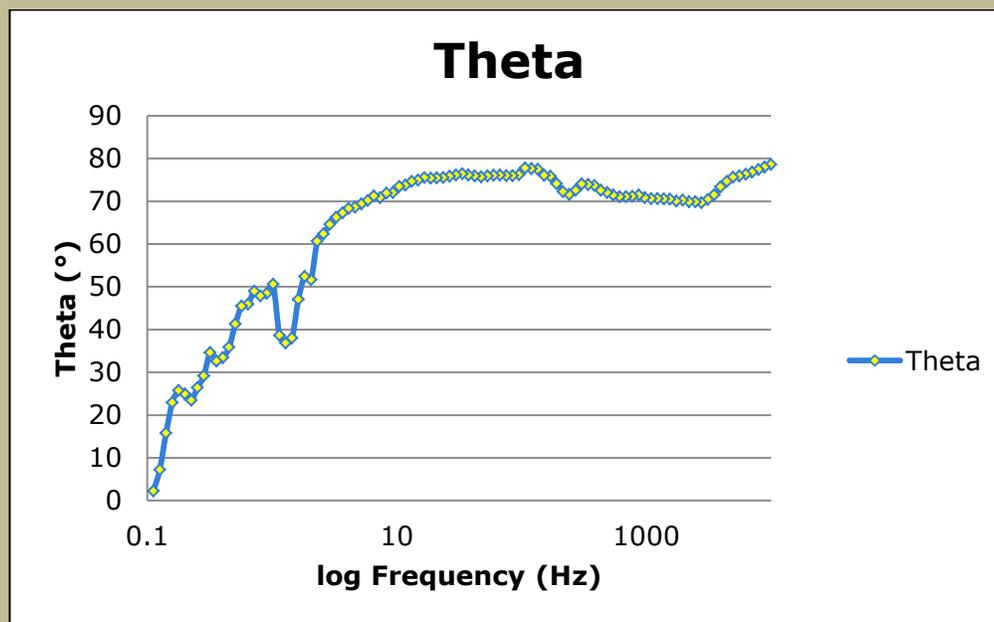


Figura 7.14. Ángulo de fase (θ) vs logaritmo base 10 de la Frecuencia. Probeta A semana 8



Los valores obtenidos en el recubrimiento poliaspártico se consideran valores muy aceptables después de 8 semanas de inmersión. Se ve que la tendencia del recubrimiento en función del tiempo en términos generales es a disminuir teniendo un comportamiento oscilante debido a la polimerización del recubrimiento.

La porosidad intrínseca de un polímero permitirá el paso de oxígeno y agua, eso provocará la formación de un poro lleno de óxido (degradación), que se forma en una etapa temprana y esto provocara un sello en el poro que existía, si el poro se selló la impedancia total del sistema se incrementará, sin alcanzar los valores iniciales de impedancia.

El comportamiento oscilante se debe a que el óxido que se formó en el poro no auto-repara, esto significa que el poro no ayudara a mantener los niveles esenciales o esperados de protección, entonces siempre habrá una tendencia a disminuir.

En la degradación del poliaspártico en comparación con el poliuretano intacto se muestra que hay una tendencia más favorable para el poliaspártico a pesar que el poliuretano es característico de un recubrimiento de buena resistencia.

8 CONCLUSIONES.

Tomando en cuenta que se tienen valores del orden de $1 \times 10^8 \text{ohm.cm}^2$ en el recubrimiento poliaspártico se puede decir que después de 8 semanas de inmersión el recubrimiento tiene un buen funcionamiento y mantiene las propiedades protectoras.



Cuando se hace un análisis de la impedancia en baja frecuencia se ve que hay una disminución de la impedancia en función del tiempo.

La absorción de agua en la pintura también es un factor importante; cuanto más agua absorba el recubrimiento implicará que se perderán las capacidades aislantes (capacidad dieléctrica), esto implicó un cambio en el comportamiento de cada recubrimiento, cuanto más tiempo estuvieron expuestos al medio electrolítico más cambios hubo en la impedancia.

Los valores de ángulo theta nos dan valores aproximados de 75-80 esto nos da muestra que tienen un buen funcionamiento como capacitor que en este caso son los recubrimientos, los valores altos son parte de los recubrimientos poliaspárticos.

9 REFERENCIAS Y SITIOS EN INTERNET DE INTERÉS.

- [1]NRF-053-PEMEX-2005, págs. 13,15.
- [2]http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/recub_que_son.php
- [3]<https://www.textoscientificos.com/polimeros/temperatura>.
Demenech-Carbó, Antonio. Electrochemical treatment of metal artifacts. Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation. Berlin, Germany: Springer, 2009, págs. 135-136.
- [4,5,6,7]Blanco, Alberto 1996. Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánico. Ed. Muñoz, Méx. (1ª reimpresión).
- [8,9,10,11]Madrid, Antonio 2015 (1ª Edición), Formación Profesional en Pinturas y Revestimientos, Pág. 13, 15, 24, 26.
- [12]<http://www.las-pinturas.com/clasificacion-pinturas.html>



- [13,14,15]www.palmexo.com. // <http://www.arqhys.com/pinturas-tipos.html>. // Hijes, Felix Cesáreo Gómez de León. Fundamentos, Importancia de la Corrosión. Manual Básico de Corrosión para Ingenieros. Murcia, España: Servicio de Publicaciones Universidad de Murcia, 2004, págs. 13-15.
- [16,17,18]Asociación Técnica del Poliuretano Aplicado (ATEPA). Libro Blanco del Poliuretano Proyectado. Julio, 2009. // Bruce D. Craig, David S Anderson. Noble metals and alloys. Handbook of Corrosion Data. USA: ASM International, 1995, págs. 74-75.
- [19,20,21]<http://www.palmexo.org/taller/acuarelas.html>. // <http://www.iesperemaria.com/Valencia/Organizacion/Depts/Dibuix/apunts/tecnicas/acrilico/acrilico.html>
- [22]Grigat, E.; Diterich, D. (1994). «Principles of polyurethane chemistry and special applications-Polyurethane Handbook». Ed. Günter Oertel, Hanser Publishers Munich,Vienna, New York: págs.11
- [23] <https://www.cosmos.com.mx/>
- [24]<http://www.bricotodo.com/barnizar.htm>
- [25,26,27,28] Rodríguez Gómez, Francisco Javier. Resistencia a la Polarización. México D.F.: s.n., 2012. // Genescá, Juan. Técnica de Extrapolación de Tafel o de interseccion. México D. F.: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/>, 2012. // R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig. Wagner theory of oxidation. Corrosion and Corrosion Control. New Jersey, USA: John Wily & Sons, Inc., 2008, pág. 223.
- [29,30]<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- [31] <http://www.acminstruments.com/>

