

32
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO EJ

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**DESARROLLO Y EVALUACION DE UN
RECUBRIMIENTO POLIMERICO PARA
LA PROTECCION DE OBRAS DE ARTE
EN BASE A Fe, Cu Y Zn.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JOSE ANTONIO MEDINA ROSS

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profr. JOSE MARIA GARCIA SAIZ
VOCAL: Profr. HELIO FLORES RAMIREZ
SECRETARIO: Profr. JOAN GENESCA LLONGUERAS
1er.SUPLENTE: Profr. FERNANDO LEON CEDEÑO
2do.SUPLENTE: Profr. JOSE GUSTAVO AVILA ZARRAGA

Lugar donde se desarrolló el tema: Laboratorio anexo
2F, edificio "A", Facultad de Química, Ciudad
Universitaria.

ASESOR DEL TEMA


Dr. HELIO FLORES RAMIREZ

SUPERVISOR TECNICO


Dr. JOAN GENESCA LLONGUERAS

SUSTENTANTE


JOSE ANTONIO MEDINA ROSS

**A MIS PADRES CON MI MAS
PROFUNDO AGRADECIMIENTO**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Dr. Cuahutemoc Medina y Lic. María Celia Ross por su apoyo y cariño, no sólo en este momento, sino por todo lo que han hecho por mí con gran amor y desinterés durante toda mi vida.

A mis hermanos Eduardo y Verónica por su cariño y ayuda en todo momento.

Mi más profundo agradecimiento al Dr. Helio Flores por haberme guiado durante todo este trabajo y por su generosidad al hacerlo.

Agradesco muy especialmente al Dr. Joan Genescá por sus valiosísimas aportaciones a mi trabajo, así como su disponibilidad y paciencia al explicar conceptos nuevos para mí.

A Carlos Rodríguez y Jorge Antonio González por su gran ayuda en la realización del experimento de la técnica de impedancia electroquímica.

A mi querida familia Ross, por estar permanente y desinteresadamente presentes desde un principio. Muy especialmente a Antonieta Ross presente de igual forma en este momento.

A la familia Medina muy especialmente a la familia García Medina por su apoyo y cariño constante.

A la Dra. Beatriz Arechavaleta por su invaluable ayuda y apoyo en los momentos más difíciles de mi vida.

A Claudia San Román por ser mi amiga en toda la extensión de la palabra.

A Juan Carlos Lomónaco, mi gran amigo.

A Marta Lage por su amistad y ayuda durante la realización de este trabajo.

A Diego Elizarrarás por su amistad y por haber compartido conmigo la vida en la Facultad de Química.

A Yael y Villia Mam por su gran cariño y amistad.

A mis amigos no mencionados anteriormente, pero que han contribuido a enriquecer mi vida.

A mi adorado angel Mariela.

INDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCION | 1 |
| 1.2 Problemática | 3 |
| 1.3 Propuesta de solución | 4 |
| 2. RECUBRIMIENTOS DE PROTECCION | 7 |
| 2.1 Definición de recubrimiento | 8 |
| 2.2 Recubrimientos industriales | 8 |
| 2.3 Recubrimientos de restauración | 14 |
| 2.4 Recubrimientos de restauración comunes en el mercado | 17 |
| 3. CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS ... | 20 |
| 3.1 Etilcelulosa | 21 |
| 3.2 Polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos | 26 |
| 4. EL FENOMENO DE LA CORROSION | 30 |
| 4.1 Definición de corrosión | 31 |
| 4.2 Tipos de corrosión | 32 |
| 4.3 Medios propicios para la corrosión | 33 |
| 4.4 Generalidades de la corrosión acuosa | 40 |
| 4.5 Métodos de protección electroquímicos de metales | 46 |
| 5. DISEÑO DEL RECUBRIMIENTO EN BASE A ETILCELULOSA .. | 51 |
| 5.1 Elección de la etilcelulosa como recubrimiento | 52 |
| 5.2 Elección del disolvente | 54 |
| 5.3 Resinas | 55 |
| 5.4 Formulación desarrollada experimentalmente | 57 |
| 6. TECNICAS DE EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO | 61 |
| 6.1 Técnica de impedancia electroquímica | 62 |
| 6.2 Evaluación comparativa del recubrimiento | 67 |
| 6.3 Otros métodos de evaluación de recubrimientos | 69 |
| 7. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 71 |
| 7.1 Evaluación comparativa del recubrimiento. Metodología | 72 |
| 7.2 Equipo utilizado | 74 |
| 7.3 Resultados | 76 |
| 7.4 Análisis por impedancia electroquímica | 80 |

CONCLUSIONES88

BIBLIOGRAFIA91

CAPITULO 1
INTRODUCCION

1.1 INTRODUCCION

La Academia de San Carlos fue fundada en el año de 1781, con el nombre de Real Academia de San Carlos, su principal objetivo fue la impartición de las tres nobles artes: pintura, escultura y arquitectura, de igual forma se busca formar a verdaderos profesionistas en el grabado(1), sumamente importante para la acuñación de monedas, la evangelización de los indígenas, así como un medio muy importante de comunicación en la Nueva España.

A partir de entonces hasta nuestros días, pasando por dificultades de tipo histórico, económico, etc; en la hoy Academia de San Carlos, dependiente de la UNAM se ha enseñado y se han desarrollado las principales técnicas utilizadas por los grabadores.

Se entiende como grabado a una imagen realizada sobre una matriz mediante la cual se generan una serie de impresiones(2).

Existen distintos estilos de grabado, esta diferencia se basa principalmente en el tipo de material sobre el que se va a trabajar; existe así la litografía(grabado sobre piedra), la xilografía(grabado en madera), serigrafía(se trabaja sobre una malla de seda o de fibras sintéticas) y el grabado en hueco.

En el grabado en hueco se trabaja sobre un soporte indirecto, comúnmente una matriz de metal, algunos de los

metales más comunes son el cobre, zinc, acero y en algunos casos plomo. Las formas para producir las incisiones varían, se pueden utilizar instrumentos como el buril, la punta seca o mediante el ataque controlado con ácidos.

Como se ha mencionado, la historia de la Academia es antigua y se han atesorado ahí placas elaboradas por los mismos alumnos y maestros, así como colecciones adquiridas inicialmente con fines didácticos(1); pero ahora representan un patrimonio artístico que debe conservarse.

Dentro de los grabadores puede destacarse a José de Ribera, Pablo Delaroché, Miguel Pacheco, Luis Campa y Febronio Medina.

1.2 PROBLEMÁTICA

En julio de 1993 como consecuencia de una fuerte lluvia y el deficiente sistema de desagüe de las azoteas, las bodegas de La Academia de San Carlos se inundaron, producto de la filtración del agua a través de corredores y los techos, dichas filtraciones arrastraron consigo basura y otros materiales acumulados en el techo del edificio de la Academia.

Una de las bodegas de las colecciones de La Academia, consistente en troqueles y placas de los metales antes mencionados fue afectada por distintas razones: el contacto directo con el agua, lo que produjo una corrosión de tipo acuoso, aunado a la deficiencia en la protección de los objetos ahí encontrados; se encuentran placas una sobre

otra, como medio de protección se tienen las placas forradas de papel Kraft, lo que en lugar de ayudar, favoreció la corrosión ya que la humedad permaneció por más tiempo en contacto con el metal, algunas otras placas fueron recubiertas con cera, la cual al degradarse genera fracturas o separación de capas, permitiendo la difusión del agua y el oxígeno, siendo posible de esta manera la formación de un ánodo y un cátodo los cuales son fundamentales para que se dé la corrosión.

Posteriormente a este problema, comenzó a utilizarse una sustancia comercial conocida como paraloid B-72, distribuida por una compañía española llamada R.C.M. Esta sustancia es un copolímero de metacrilato de metilo y etilo.

1.3 PROPUESTA DE SOLUCION

Esta tesis tiene como objetivos principales:

1- Dar una opción de solución a la problemática relacionada con la corrosión de placas calcográficas, buscándose elaborar un recubrimiento desprendible, lo más transparente posible, aislante del medio ambiente y muy importante, que tenga la característica de ser un recubrimiento de tipo temporal.

2- Es importante señalar que fue necesario satisfacer tanto los criterios utilizados por los restauradores, así como los criterios de tipo químico para así obtener un producto que funcione para ambas partes.

3- Un objetivo fundamental de este trabajo de tesis fue el de llevar a cabo una comparación entre la capacidad de protección que se tiene con el polímero diseñado en el laboratorio (polímero de etil celulosa disuelto en disolventes orgánicos y añadiendo otros sólidos que nos permitan mejorar las propiedades mecánicas del producto) y el producto comercial mencionado anteriormente (paraloid B-72).

4- Utilizando la técnica de impedancia electroquímica, se buscó realizar un análisis del comportamiento del recubrimiento de etilcelulosa sobre una placa de cobre. Las condiciones bajo las cuales este análisis fue llevado a cabo fueron de inmersión en una solución de cloruro de sodio al 3.5% aerada. Estas condiciones son consideradas sumamente agresivas debido a la existencia de iones cloruro a esta concentración (muy similar a la concentración del agua de mar)(3), los cuales favorecen el proceso de corrosión, así como el contacto con el oxígeno, oxidante que controla el proceso de reducción. Dichas reacciones favorecerán las reacciones anódicas en la superficie del metal, por lo que se presentará una disolución del metal. El recubrimiento deberá evitar al máximo posible la difusión del oxígeno a la superficie metálica para detener así el proceso de corrosión.

La técnica de impedancia electroquímica es una herramienta muy útil para obtener información tanto del recubrimiento, como del metal bajo estudio. Esta información comprende

tanto el proceso de corrosión, como el deterioro del recubrimiento, así como es posible representar al recubrimiento mediante un circuito eléctrico equivalente (ente otras cosas).

La prueba comparativa se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que las de impedancia, la única diferencia es que en impedancia se tuvo una inmersión constante, mientras que en la prueba comparativa las placas estuvieron 30 minutos sumergidas y 30 fuera de la solución, esto debido a que se buscó determinar la agresividad sobre el recubrimiento bajo condiciones de inmersión a intervalos regulares de tiempo.

5- Finalmente, esta tesis buscó ser un inicio en cuanto a la experimentación hecha para el recubrimiento de etil celulosa, el objetivo fundamental fué el de obtener un producto confiable, que cumpla con las especificaciones dadas por los restauradores y muy importante que sea económico y accesible.

CAPITULO 2
RECUBRIMIENTOS DE PROTECCION

2.1 DEFINICION DE RECUBRIMIENTO

Un recubrimiento es un producto de protección, el cual es aplicado por diversos métodos, dependiendo de nuestros intereses, a una superficie metálica, impidiendo al máximo posible el contacto de la superficie con el medio ambiente, evitando de esta manera la corrosión de dicho metal(3).

Básicamente los recubrimientos se catalogan de acuerdo con su uso. Existen los recubrimientos permanentes, los cuales son aplicados principalmente a nivel industrial y los recubrimientos temporales, los cuales son también útiles en la industria y en otras áreas como la de la conservación de metales antiguos.

2.2 RECUBRIMIENTOS INDUSTRIALES

Dentro de este tipo tenemos dos clases: los recubrimientos metálicos y los recubrimientos orgánicos.

Recubrimientos metálicos.

Estos pueden dividirse en dos clases; nobles y de sacrificio. Un metal más reactivo que el que se esté protegiendo será el corroido "sacrificándose" por el otro metal(4).

Existen diferentes métodos de aplicación de este tipo de recubrimientos, los más importantes son: inmersión en un metal fundido (hot dipping), protección mecánica,

electroplateado, condensación de vapor metálico, cementación y aplicación utilizando un atomizador.

Dependiendo del proceso utilizado se obtendrán distintas características en grosor, uniformidad, composición y adherencia(3).

a) Inmersión en un metal fundido(hot dipping). Este proceso consiste en la inmersión del metal en un baño de otro metal fundido por un corto periodo. Para que este proceso resulte exitoso es necesario que los dos metales formen una aleación en cierto grado; si no se forma dicha aleación se agrega una pequeña cantidad de un tercer metal que forme aleaciones con los otros dos metales.

Un recubrimiento de este tipo está formado por lo menos por dos capas distintas, la capa interior se conoce como capa de aleación, los metales usados como recubrimientos deben tener propiedades distintas a las de metal base.

La capa externa se encuentra en un estado casi puro, este proceso forma recubrimientos relativamente más gruesos que los formados por otros métodos.

Los metales usados como recubrimientos deben tener un punto de fusión bajo (por ejemplo: zinc, latón, aluminio).

b) Cementación. Aquí, al igual que en el método anterior, la principal característica es la formación de aleaciones. Este proceso consiste en calentar un metal rodeado de un segundo metal o no metal en polvo, hasta una temperatura inferior al punto de fusión del metal que tenga el menor punto de fusión.

Ciertos metales se difunden hacia otros metales a temperaturas inferiores a sus puntos de fusión. El grado en el que el metal se difunde sobre el metal base, depende de la concentración del elemento que se mantiene en la superficie.

La producción comercial de recubrimientos de protección por cementación se ha limitado principalmente a recubrimientos de zinc y cromo.

c) Depositación de recubrimientos metálicos en forma de vapor. Los recubrimientos producidos por la condensación de vapores metálicos pueden clasificarse en varios grupos dependiendo de la fuente de vapor. Uno de los grupos más importantes está basado en la evaporación de metales fundidos, este proceso es aplicable para muchos metales, incluidos aquellos con altos puntos de fusión y bajas presiones de vapor. Este es un proceso rápido en el que se puede ejercer un control en el grosor de la capa formada.

d) Recubrimiento por medio de "chisporroteo en el cátodo" (cathode sputtering). Al aplicar alto voltaje entre dos electrodos, se induce una descarga eléctrica, el cátodo se desintegra y el metal que forma dicho cátodo, se deposita formando una capa delgada sobre el metal a recubrir. En este método se tienen tres fases: evaporación del metal, difusión del gas y condensación en forma de película metálica.

e) Recubrimientos por descomposición térmica. Este método consiste en la reducción de haluros metálicos y la descomposición pirrólica de haluros metálicos y carbonilos,

los cuales son empleados para recubrir gran cantidad de metales.

f) **Revestimiento metálico.** Este consiste en recubrir una superficie metálica con un metal más noble, aquí el metal protector en forma de lámina será enrollado al metal base.

g) **Electroplateado.** Este es uno de los métodos más importantes en la producción comercial de recubrimientos metálicos. Este método consiste en limpiar perfectamente el metal a recubrir, este será entonces el cátodo de una celda electrolítica. Se tienen inmersos el ánodo(metal a electrodepositar) y el cátodo(metal a proteger) en una solución de una sal del metal anódico. Al aplicar una corriente eléctrica se formarán iones provenientes del ánodo, los cuales se depositarán en el cátodo.

h) **Recubrimientos aplicados con atomizador.** Existen dos tipos de pistolas para aplicar diferentes metales y materiales refractarios: las de oxiacetileno y las de plasma.

Las primeras alcanzan temperaturas de 2700 grados, mientras que las segundas alcanzan temperaturas de más de 10000 grados, su uso depende de los materiales con que se recubrirá una superficie, y del uso de la superficie recubierta.

Recubrimientos orgánicos.

Los fluidos materiales como pinturas, lacas, esmaltes.etc; que se solidifican después de haber sido aplicados en forma de una capa delgada, se conocen como recubrimientos, ya que

forman películas adherentes de una cierta rigidez y dureza. Los recubrimientos orgánicos son utilizados con fines decorativos y para evitar la corrosión(5).

Se ha encontrado que las propiedades mecánicas del recubrimiento mejoran si contienen moléculas relativamente grandes en su composición(5).

a) Pinturas. Estas consisten básicamente en una dispersión de uno o más pigmentos en un vehículo que es un aceite. Usualmente se agregan thinner o disolventes para obtener la viscosidad requerida. La formación de la película requiere la evaporación del disolvente y el paso del aceite a un estado gel. Este cambio de estado se debe a una reacción de polimerización oxidativa a temperatura ambiente.

b) Esmaltes. Estos consisten de una dispersión de pigmentos en vehículos que pueden ser barnices o resinas, el paso de estos vehículos al estado gel se da, ya sea por oxidación a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas con o sin la presencia de oxígeno.

Las resinas utilizadas pueden ser naturales ó sintéticas. Los esmaltes tienen la ventaja de resistir el abuso mecánico, por lo que son útiles en la industria y en el hogar.

c) Lacas. Se pueden definir estas como ingredientes de ésteres de celulosa o éteres de la misma y plastificantes con o sin resinas.

Otra clasificación(3) es la de un tipo de acabado de disolventes y resinas de rápido secado y no celulósicos.

La diferencia entre las lacas y otros vehículos oleoresinosos es que estas se secan por evaporación del disolvente, mientras que los otros por polimerización oxidativa. Debido a esta capacidad de rápido secado las lacas se pueden aplicar fácilmente en forma de aerosol o por inmersión.

d) Aceites. Estos son muy utilizados como recubrimientos en combinación con resinas(5). Los aceites consisten de triglicéridos de ácidos grasos insaturados. Tres cadenas de ácidos grasos están unidas a un eje pequeño de glicerol, la reactividad de los ácidos grasos depende del número y posición de los enlaces dobles. Los enlaces conjugados son altamente reactivos.

Una película de aceite(3) puede ser endurecida si se disuelve una resina en este, pudiéndose elaborar buenos barnices de esta forma. Existen dos tipos de resinas: naturales y sintéticas; las naturales se derivan de la exudación de las plantas, principalmente las coníferas.

Las sintéticas son mucho más utilizadas actualmente , algunas de las más comunes son: acrílicas, alquílicas, amínicas, celulósicas, epóxicas, fenólicas, etc;

e) Recubrimientos resinosos con base acuosa. Este tipo de recubrimientos consisten de una dispersión de partículas de resina o glóbulos en una fase continua de agua, pequeñas cantidades de un agente emulsificante rodean a los glóbulos de resina y un coloide protector, como metil celulosa, es usado en la fase acuosa como agente estabilizante.

La formación de la película sucede cuando el agua se evapora permitiendo a las partículas unirse y formar una capa continua.

f) Pigmentos. Estos son necesarios en recubrimientos orgánicos para mejorar la capacidad de protección en los metales, al agregar un pigmento, el recubrimiento se refuerza y se hace más durable. Los pigmentos se clasifican en blancos, coloreados, negros y metálicos.(3)

2.3 RECUBRIMIENTOS DE RESTAURACION

Los tipos más comunes de recubrimientos para metales como pinturas, lacas, esmaltes, metálicos, etc; no son útiles para la conservación de metales antiguos. Se requiere para este fin que los recubrimientos tengan propiedades físicas poco comunes(3). Como se ha mencionado en el capítulo 1 para el grabado en hueco se requiere una matriz de metal, sobre la que se hacen incisiones por distintas técnicas, posteriormente, sobre la superficie ya grabada se aplicará tinta para la generación de las impresiones. Debido a esto los recubrimientos industriales(de carácter permanente) no pueden ser aplicados; otro punto sumamente importante es que para exposiciones o para saber con que placa se va a trabajar, es necesario que el recubrimiento sea lo más transparente posible.

Una característica que se busca en este tipo de recubrimientos, como ya se ha mencionado en el capítulo

anterior, es que sean de rápida y económica eliminación y que no permitan que se dañe la superficie metálica. Se pueden eliminar de dos formas: utilizando disolventes en los que el recubrimiento sea soluble o desprendiéndolos mecánicamente.

Recubrimientos desprendibles. Pueden ser utilizadas envolturas de plástico o hule, así como polímeros, los cuales no deben ser sumamente adherentes y deben ser eliminados rápidamente.

Dentro de los recubrimientos de protección existen productos que pueden ser naturales o materiales plásticos o sintéticos(6).

Sustancias naturales: a) Resinas. Estas son secreciones vegetales o animales insolubles en agua. Una resina muy utilizada es la goma laca, la cual es de origen animal, dicho compuesto es el producto de la secreción de la cochinilla laca. La goma laca es soluble en alcohol, borax, soluciones acuosas de carbonato de sodio o amoniaco, ácidos como el fórmico, acético y láctico. Se utiliza en restauración de muebles, marcos y como capa de protección, además de una barrera para prevenir la oxidación.

b) Ceras. Son sustancias sólidas las cuales tienen un bajo punto de fusión, son difícilmente saponificables por bases, contienen ésteres de ácidos y de alcoholes de cadena larga. Las ceras más empleadas son las microcristalinas, las cuales son derivadas del petróleo, estas forman películas

resistentes y flexibles no muy brillantes, además de que poseen una buena adhesividad.

Materiales plásticos: a) Resinas vinílicas: Polialcohol vinílico. Es fabricado por la saponificación del poliacetato de vinilo, es un polvo granuloso color blanco, soluble principalmente en agua, es utilizado como barniz de protección de metales.

Polivinilbutiral. Es obtenido por la reacción del polialcohol vinílico con el butiraldehído. Es un polvo blanco parcialmente soluble en acetona y en ciclohexanona; forma películas resistentes a grasas y aceites, es flexible y con una buena adherencia.

b) Resinas acrílicas. Son polímeros termoplásticos:

Polimetacrilato de etilo. Es soluble en butanol, diacetona, alcohol, tolueno, xileno y otros disolventes orgánicos. Se encuentra en forma de gránulos transparentes, es utilizado en protección de metales por su adherencia y transparencia.

Polimetacrilato de metilo. Es soluble en butanol, acetato de etilo y otros disolventes. Este compuesto es sumamente efectivo para la protección de metales ya que es resistente flexible y durable.

c) Derivados de celulosa(5). Se sintetizan a partir de la celulosa, la cual es un polímero natural de la glucosa de aproximadamente 500 unidades de glucosa que pueden derivarse químicamente empleando los tres grupos hidroxilos que tiene cada unidad de tal forma que los dos grupos de productos de

reacción más utilizados son: ésteres de celulosa, siendo los más representativos la nitrocelulosa y la acetil celulosa. De los éteres de celulosa los productos más utilizados son la metil, la bencil y la etilcelulosa.

2.4 RECUBRIMIENTOS DE RESTAURACION COMUNES EN EL MERCADO

Como se ha mencionado anteriormente en este capítulo, para la protección de metales se utilizan algunos compuestos naturales, y, básicamente compuestos de origen sintético, en la tabla 2.1 se presentan algunos de los compuestos más utilizados con este fin .

**TABLA 2.1 PRODUCTOS COMERCIALES UTILIZADOS EN EL
AREA DE CONSERVACION DE METALES**

| NOMBRE | TIPO | ORIGEN | COMPANIA FABRICANTE O DISTRIBUIDORA |
|-----------------|---------------------------|---|--|
| Cosmolloid 80H | cera micro- cristalina | petróleo | Restauració, Conservació, Materials. (RCM) |
| Rhodoviol 4/125 | resina vinílica | alcohol polivinílico | RCM |
| Pioloform | resina vinílica | polivinil- butiral | RCM |
| Paraloid B-72 | resina acrílica | copolímero de metacrilato de etilo y metilo | RCM |
| Paraloid B-48N | resina acrílica | copolímero de metacrilato de metilo y etilo | RCM |
| Plexigum N-80 | resina acrílica | resina a base de metacrilato de etilo | RCM |
| Acryloid B-72 | resina acrílica | ver Paraloid B-72 | Rohm & Haas Co. |
| Acryloid B-44 | resina acrílica | ver Paraloid B-48N | Rohm & Haas de México |
| Incralac | resina acrílica | Acryloid B-44 con agente nivelante | Rohm & Haas Co. |

TABLA 2.1 CONTINUACION

| NOMBRE | TIPO | COMPOSICION | COMPAÑIA FABRICANTE O DISTRIBUIDORA |
|----------------------|------------------------------|---|---|
| Becksol P-531-50 | resina alcídica | 35% de anhídrido ftálico y 52% de aceite de soya y china | Reich- hold Química de Mexico |
| Epikote 1001 CX | resina epoxídica | ----- | Shell México |
| Araldit 571 KX-75 | resina epoxídica | ----- | Ciba Geigy Mexicana |
| ergut S-20 | resina de hule clorado | ----- | Bayer de México |
| ismophen D650 | resina de poliuretano | ----- | Bayer de México |

CAPITULO 3
CARACTERISTICAS
QUIMICAS DE LOS
RECUBRIMIENTOS

3.1 ETILCELULOSA

Preparación. La eterificación de los hidroxilos de la celulosa nos da como resultado productos técnicamente útiles(7). La eterificación de la celulosa consiste por lo general, en la preparación de celulosa básica, mediante la interacción de la celulosa con una base y un agente solvatante. Posteriormente esta celulosa básica se hace reaccionar con un agente eterificante.

La base más utilizada es el hidróxido de sodio al 30%; la concentración puede ser aumentada hasta el 76% para obtener éteres altamente sustituidos(7).

Las fuentes más comunes de celulosa para la etilación son fibras de algodón blanqueadas y purificadas, así como pulpa de madera. Estas deben poseer un alto contenido de celulosa alfa, con pocas incrustaciones, libres de metales y "nudos". La viscosidad de las fibras de algodón utilizadas en la etilación es de 40 cps; la viscosidad para la pulpa de madera es de 65 cps.

La etilcelulosa puede ser preparada en tres intervalos de sustitución:

(a) Comercial. En este intervalo se tiene un contenido de grupos etoxilos que varía de 44 a 49.5%; es soluble en disolventes orgánicos comunes y es termoplástico.

(b) Etilcelulosa con sustitución media. En este segundo tipo existe una alta sustitución, teniéndose un contenido de

grupos etoxilos que va de 50 a 52.5%, es soluble en hidrocarburos, pero no es muy soluble en disolventes oxigenados.

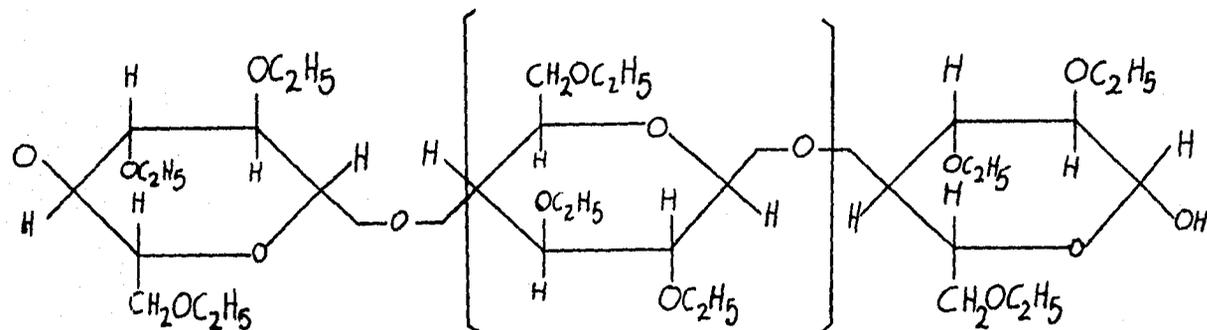
(c) Etilcelulosa poco sustituida. El intervalo de contenido de grupos etoxilos va de 19 a 35%, es soluble en agua. La etilcelulosa es preparada por la eterificación de la celulosa básica con cloruro de etilo. La reacción se lleva a cabo ya sea con exceso de cloruro de etilo, e hidróxido de sodio en bajas cantidades o viceversa(7); existen varios factores que influyen en la eficiencia, como es la concentración de hidróxido de sodio. A mayor concentración, mayor eficiencia. La presencia de agua y alcoholes que la disminuyen, lo mismo que la concentración de cloruro de etilo que se convierte en sustituyente en la celulosa. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En donde R representa al radical de celulosa.

Es necesario que la reacción se lleve a cabo por un largo tiempo para que se tenga una buena eficiencia y después lavar y desecar para eliminar los productos secundarios(7).

La molécula de etilcelulosa es la que a continuación se muestra(8):



Estabilidad de la etilcelulosa:

Es estable contra bases, sales y agua; de igual forma, es estable en presencia de luz solar y rayos ultravioleta y a temperaturas superiores a su punto de ablandamiento(7). La estabilidad térmica de la etilcelulosa es debida a la presencia de grupos funcionales como carbonilos y carboxilos.

La oxidación de la etilcelulosa fue estudiada por Evans(9) y McBurney(10), los cuales hicieron circular oxígeno a través de etilcelulosa a temperaturas que variaron de 50 a 109 grados centígrados.

Se ha demostrado que la etilcelulosa se deteriora al ser expuesta a oxígeno a altas temperaturas(11) y (12). Axilrod y Kline(13) reportaron que, después de tres meses de exposición en el exterior, los polímeros de etilcelulosa se opacan y deterioran.

Se han realizado formulaciones basadas en trabajos hechos, utilizando antioxidantes e inhibidores, los cuales tienen como función reducir la sensibilidad del producto a la deterioración oxidativa(14).

El objetivo de este trabajo no es presentar en detalle los mecanismos y características de esta degradación, un mecanismo propuesto para esta reacción puede ser encontrado en(7).

La solubilidad y la capacidad termoplástica de la etilcelulosa dependen de su grado de sustitución y de su viscosidad intrínseca. La temperatura de ablandamiento y la temperatura de fusión del producto sólido, disminuyen conforme aumenta el grado de sustitución, hasta cierto punto donde vuelven a aumentar (48.5-49%).

Se corrió el espectro de infrarojo de la etilcelulosa, utilizada en el experimento, cotejándose posteriormente con el espectro encontrado en el manual de espectros Aldrich, resultando ambos espectros idénticos. El espectro de I.R. de la etilcelulosa utilizada se observa en la figura 3.1.

Usos de la etilcelulosa. Estos son muy variados. Se utiliza en la formulación de plásticos, lacas, barnices y adhesivos. La etilcelulosa mantiene su dureza y flexibilidad a temperaturas elevadas, es útil para la elaboración de plásticos rígidos y suaves.

La etilcelulosa refuerza la mayoría de las composiciones con las que es compatible; es soluble en disolventes de bajo

XT

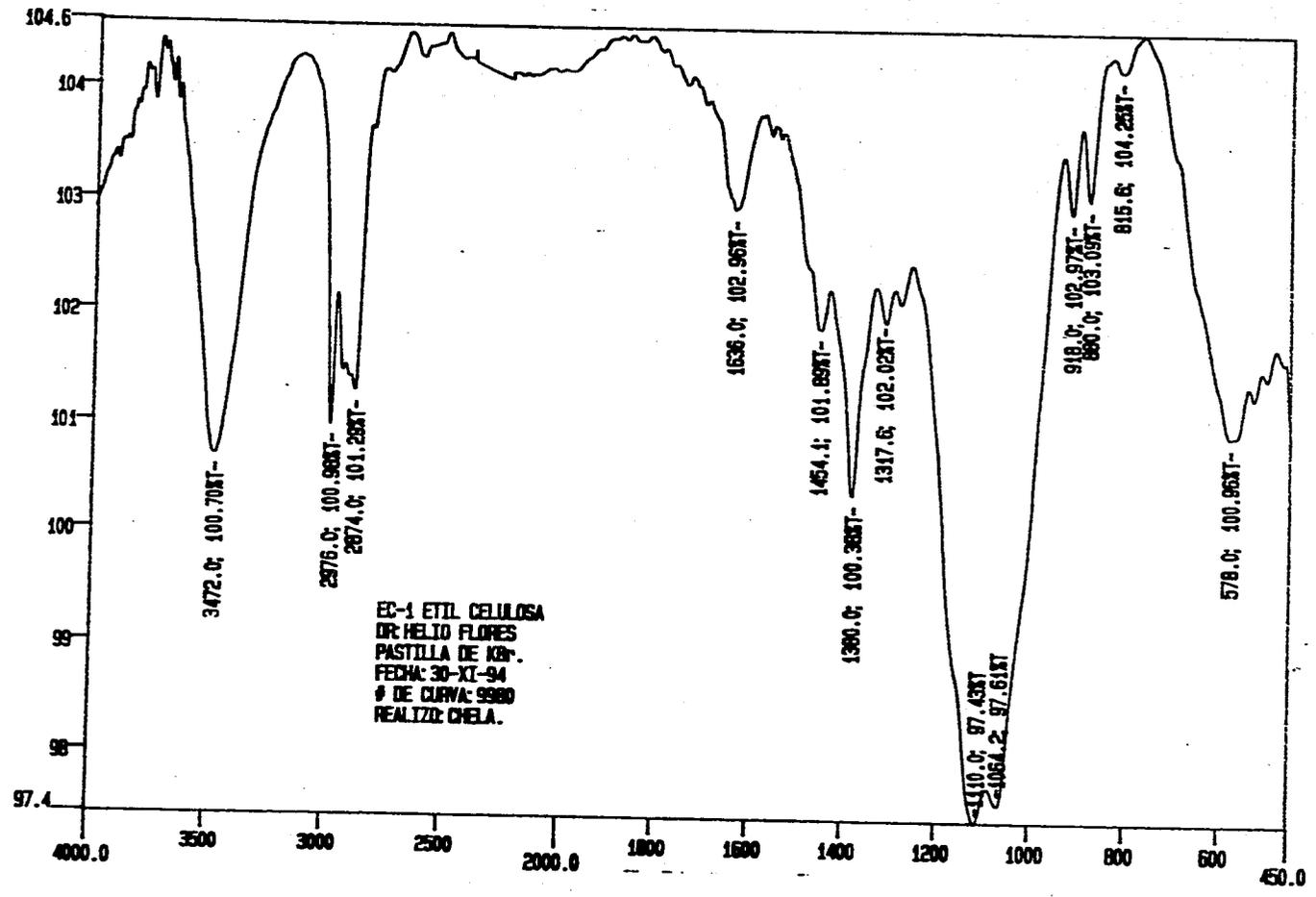


FIGURA 3.1

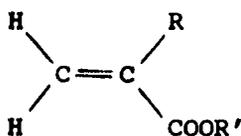
costo y es muy compatible con una amplia gama de plastificantes y resinas(7).

Es utilizada como recubrimiento para cables, papel, textiles, como ingrediente en tintas de impresión, para la preparación de vitaminas y como aditivo para alimentos(15).

Los éteres de celulosa generalmente no muestran evidencia de ser tóxicos para los seres vivos. Muy importante es que no se han observado daños producidos por los éteres de celulosa en sistemas ecológicos.(16)

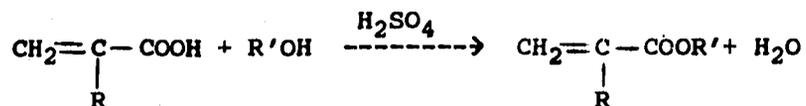
3.2 POLIMEROS DE ESTERES ACRILICOS Y METACRILICOS

El acrilato y metacrilato son ésteres de etilenos sustituidos, los cuales pueden ser representados por la fórmula genérica:

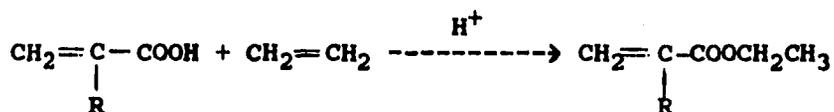


En donde si $R=H$ se tiene un acrilato y si $R=CH_3$ se tiene un metacrilato, la naturaleza de los grupos R y R' determinan las propiedades tanto de los monómeros como de los polímeros. Los polímeros de este tipo son muy apreciados gracias a su transparencia y a la estabilidad de sus propiedades al paso del tiempo y bajo condiciones extremas.

La formación de los ésteres puede ser obtenida de diversas formas, la reacción de un ácido acrílico o metacrílico con un alcohol bajo condiciones catalíticas y a temperaturas elevadas, produce un éster(17):



La adición de un ácido a un doble enlace en presencia de un ácido fuerte anhidro nos da como resultado un éster alquílico (17):

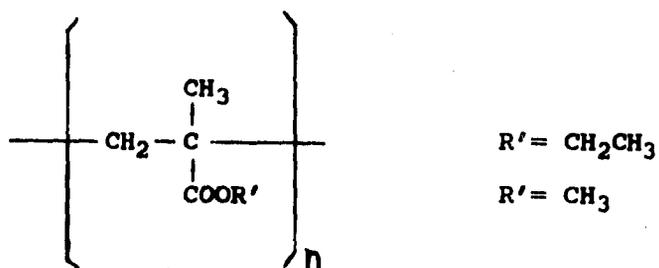


La reacción del ácido con diazometano produce el éster metílico (17):



Debido a la presencia de dobles enlaces en la molécula de metacrilato o acrilato, se presentan una gran variedad de reacciones de adición con un gran número de compuestos. De igual forma los ésteres de acrilatos y metacrilatos se comportan de manera similar a los ésteres simples de los ácidos carboxílicos en saponificaciones trans-esterificaciones y reducciones con compuestos de Grignard.(17)

Un monómero de un metacrilato, ya sea de etilo o metilo puede representarse de la siguiente manera(17):



Presentándose los enlaces poliméricos en los carbonos unidos por el doble enlace.

Se corrió el espectro de I.R. del Paraloid B-72, el cual fué cotejado con el encontrado en el manual de espectros Aldrich, resultando ser un compuesto en base a metacrilato de metilo y etilo; La figura 3.2 nos muestra el espectro obtenido del Paraloid B-72 utilizado en el laboratorio.

ST

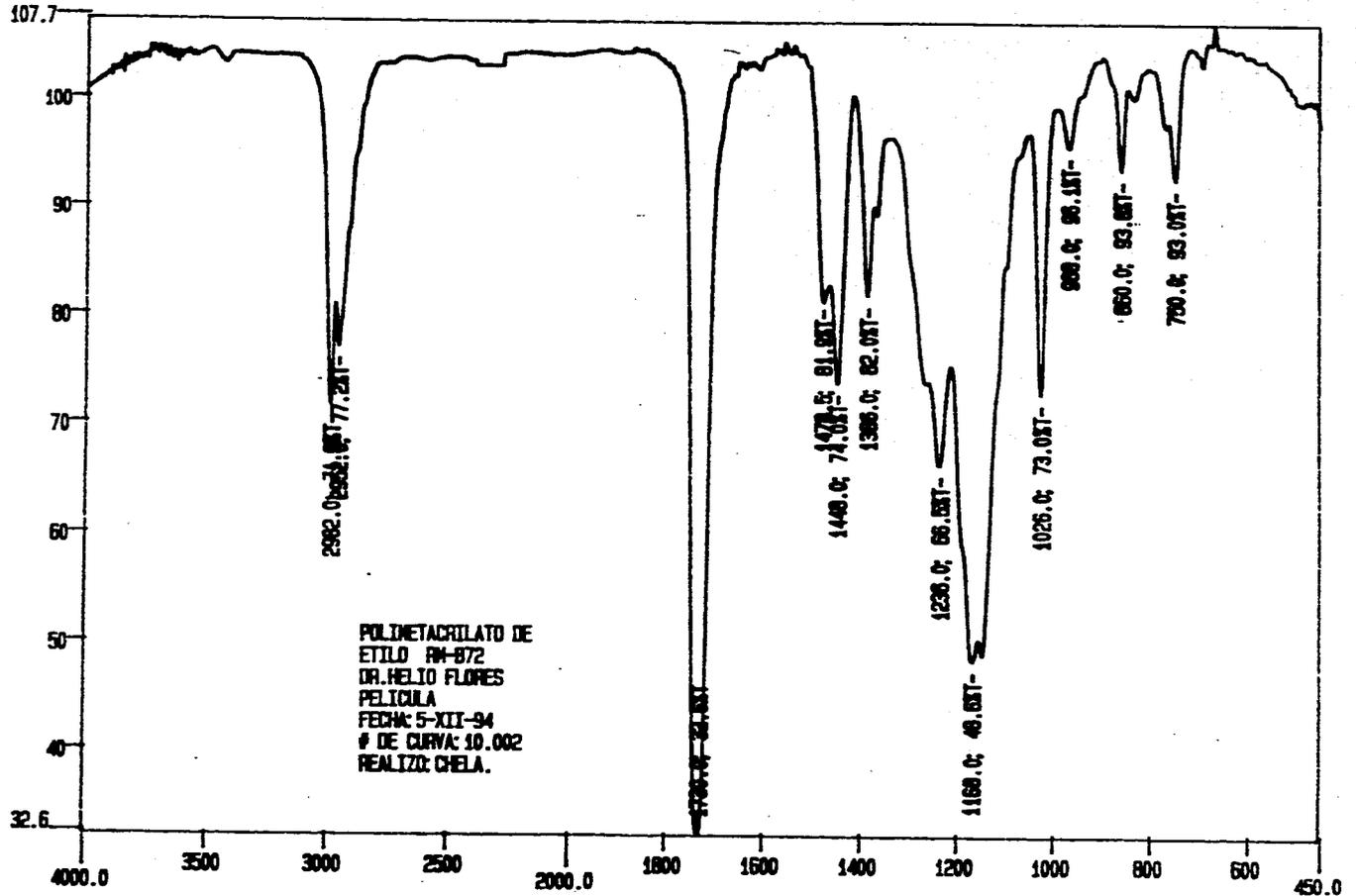


FIGURA 3.2

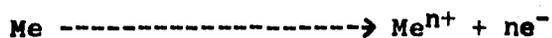
CH-1

CAPITULO 4
EL FENOMENO DE
LA CORROSION

4.1 DEFINICION DE CORROSION

La corrosión se define como la reacción de un material metálico con su medio. Los productos de dicha reacción pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos(18).

La corrosión puede ser representada mediante la siguiente reacción química:



En donde Me es el metal, Me^{n+} es el metal oxidado y $n\text{e}^{-}$ es el número de electrones perdidos por el metal.

En general puede decirse que el grado de desgaste depende de las propiedades de conducción iónica del producto o productos de corrosión, en el caso de que esté presente como una capa sólida y por su resistencia mecánica y adherencia al metal subyacente.

A temperaturas en las que el agua es líquida el proceso de corrosión que predomina es electroquímico, esto es, el desgaste metálico ocurre por disolución anódica. En el aire húmedo puede formarse una capa muy delgada de agua, quizá como resultado de la hidratación de una capa sólida de óxido, sulfuro o carbonato, esto ocurrirá cuando la presión del agua en el ambiente exceda a la presión parcial (esto es, la actividad) del agua de cristalización en una sal (por

ejemplo), esta delgada capa de agua proporciona el contacto necesario para la corrosión electroquímica.

A temperatura ambiente la corrosión electroquímica está determinada por un gran número de factores: la naturaleza de los reactivos oxidantes, el pH, la concentración y geometría del espécimen sobre la disolución metálica y sobre la formación y propiedades de las capas superficiales(20).

Existen tres áreas muy importantes en el estudio de la corrosión(21), la primera es el área económica en la que se busca evitar la corrosión, ya que esta ocasiona graves daños de tipo económico, la segunda es el aumento en la seguridad, ya que aquellos materiales corroidos pueden significar un peligro para aquellos en contacto con dichos materiales. La tercera se refiere a la conservación, la cual debe aplicarse a los recursos metálicos, ya que estos son limitados.

4.2 TIPOS DE CORROSION

Existen cinco tipos principales de corrosión(19):

a) Ataque uniforme. El ataque o corrosión se da en todas las áreas de metal en un grado similar o igual. Este proceso se caracteriza por un adelgazamiento progresivo y uniforme del metal. Son ejemplos de este tipo la oxidación, disolución activa en ácidos, oxidación anódica, corrosión atmosférica y algunos casos de inmersión.

b) Corrosión localizada. En esta forma algunas áreas de la superficie metálica se corroen en mayor grado que otras,

ello es debido a diferencias en la superficie metálica, el medio o la geometría. Algunos ejemplos son: la corrosión bimetalica, corrosión interangular, etc.

c) Ataque por picado. Es un ataque muy localizado en áreas específicas, dando como resultado picaduras. Si muchas de estas picaduras se unen forman una superficie áspera. Dichas picaduras pueden llegar a producir perforaciones en el metal. Esta es una de las formas de corrosión más destructivas. Algunos ejemplos son el picado en metales pasivos como aceros inoxidable, aluminio, aleaciones, Cu, etc;

d) Disolución selectiva. Un componente de una aleación (usualmente el más activo) es removido selectivamente de una aleación. Por ejemplo la remoción del zinc en la aleación Cu-Zn.

e) Corrosión en presencia de un esfuerzo mecánico. Este es un ataque muy localizado debido a algún factor mecánico que afecte físicamente al metal en un medio agresivo. Sobre dicho daño se dará un proceso de corrosión localizado muy agresivo por ejemplo corrosión bajo tensión, impacto o fricción, fatiga corrosiva, etc.

4.3 MEDIOS PROPICIOS PARA LA CORROSION

a) Corrosión en medio acuoso. Los iones metálicos entran en solución en áreas anódicas, en una cantidad químicamente equivalente a la reacción en áreas catódicas. En el ánodo la

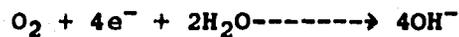
siguiente reacción se lleva a cabo(para el Fe, aunque sucede lo mismo para cualquier metal):



La reacción es rápida en casi cualquier medio. El metal ionizado se encuentra hidratado y disuelto en la solución. Para que esta reacción se lleve a cabo debe realizarse una reducción simultánea. Esto sucede en el área catódica. (ganancia de electrones).

En corrosión acuosa las dos reacciones catódicas más comunes son:

- 1) La reducción del oxígeno disuelto



- 2) La liberación de gas hidrógeno (principalmente en soluciones ácidas)



En soluciones neutras la cantidad de oxígeno disuelto determinará el grado de corrosión del metal. La reacción catódica de éste es particularmente importante.

Si el pH es modificado solo se presentará un aumento en el grado de corrosión, si se presenta alguna otra reacción catódica.

Existen dos tipos de condiciones de inmersión de los metales en solución(18):

1) Condiciones de inmersión parcial. Existe una inmersión parcial del metal. Generalmente se da en este caso una separación de las fases anódica y catódica de forma permanente.

2) Condiciones de inmersión total. Para una probeta totalmente inmersa, los sitios anódico y catódico usualmente no están separados. Todas las partes de la superficie durante la corrosión son el ánodo y el cátodo de manera alternativa, durante periodos de tiempo.

Aquí se presenta un tipo de corrosión homogéneo en toda la superficie del metal. La superficie está cubierta con un producto de corrosión, el cual es adherente, pero este no interfiere con el acceso del electrolito a la superficie.

El factor determinante del grado de corrosión es generalmente la difusión del oxígeno a los sitios catódicos. En soluciones anaerobias se ha encontrado la presencia de bacterias que reducen sulfatos, del tipo de Desulfovibrio desulfuricans, que favorecen las reacciones de corrosión(22).

Efecto de la temperatura. Cuando la corrosión es controlada por la difusión de oxígeno, la velocidad de corrosión se duplica (aproximadamente) por cada 30 grados centígrados que

se aumentan(21). A 80 C existe un marcado decremento debido a la disminución de la solubilidad del oxígeno.

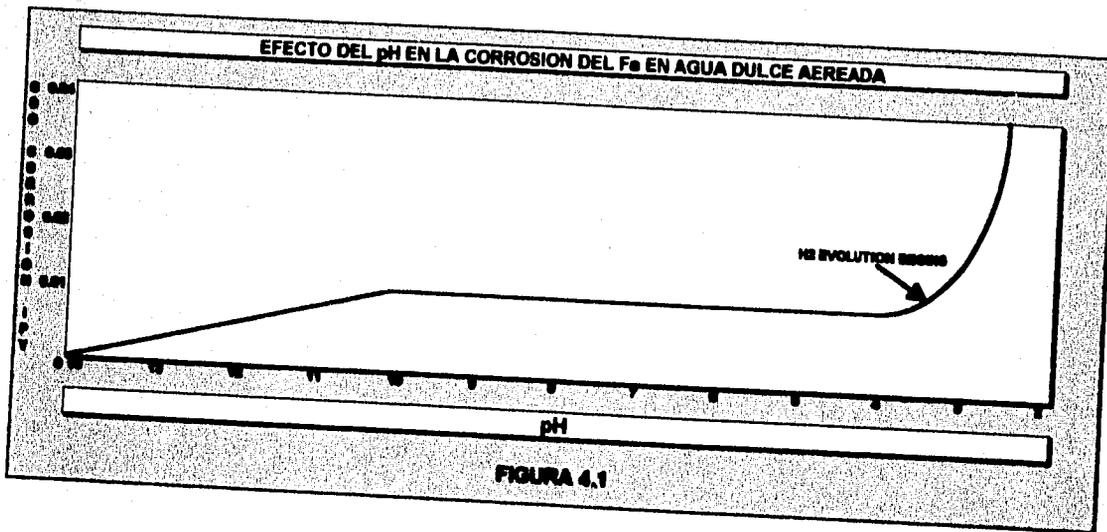
Efecto de pH. En agua pura, o no dura aereada la corrosión del fierro en función del pH se muestra en la figura 4.1, dentro del rango de 4 a 10, la corrosión es independiente del pH y depende solo de la capacidad de difusión del oxígeno .

Efecto de las sales disueltas. El efecto de la concentración del cloruro de sodio en la corrosión del fierro se muestra en la figura 4.2, esta aumenta al principio y disminuye poco a poco. Al 3% en peso (concentración del agua marina) se tiene el máximo de corrosión; la solubilidad del oxígeno en agua disminuye al aumentar la concentración de cloruro de sodio. Esto explica la disminución de la corrosión al aumentar la concentración.

El aumento inicial parece estar relacionado con un cambio en la naturaleza de la protección de la película que se forma al corroerse el fierro.

En soluciones de cloruro de sodio, la conductividad aumenta, por lo que ánodos y cátodos adicionales pueden operar aunque se encuentren a gran distancia.

b) Corrosión atmosférica. Este es uno de los tipos de corrosión más comunes y debido a la gran cantidad de variables hace su predicción difícil. El grado de humedad del ambiente y el contenido de la atmósfera son los factores más importantes que provocan este tipo de corrosión(18). Existe una humedad crítica que corresponde a las condiciones



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE NaCl EN LA CORROSION DE Fe EN SOLUCIONES AEREADAS, TEMPERATURA AMBIENTE

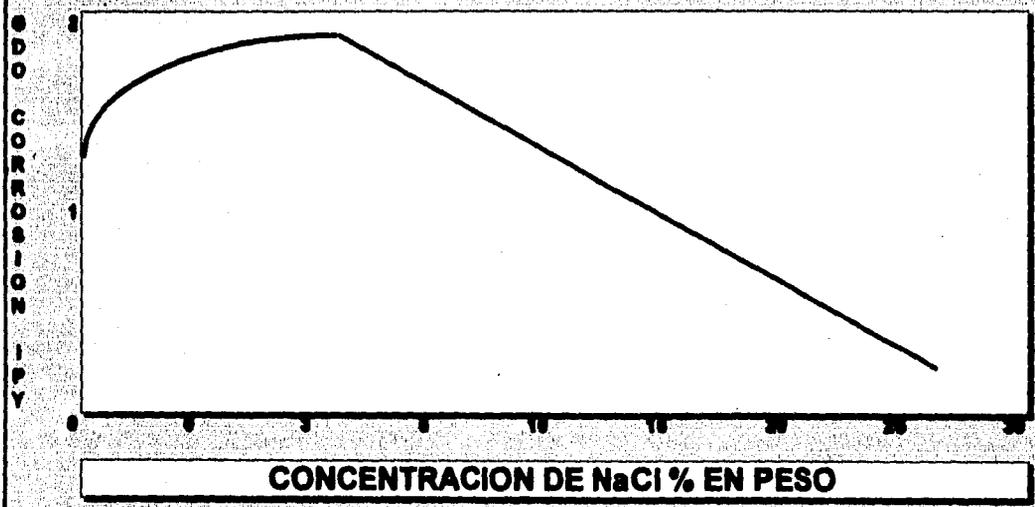


FIGURA 4.2

de condensación, en las cuales la corrosión atmosférica aumenta considerablemente. Mientras más contaminada esté la atmósfera la película condensada será más agresiva.

Se ha procurado dividir los distintos tipos de ecosistemas, para facilitar su análisis con respecto a la repercusión que tendrán sobre los distintos metales: marina, industrial, tropical, ártica, urbana y rural(21).

Las capas formadas en la atmósfera son generalmente de tipo protector.

c) Corrosión en suelos. El comportamiento de los metales en suelos es semejante al encontrado en los casos de inmersión total en agua. Los factores que influyen en la corrosión son la porosidad (aereación), conductividad eléctrica o resistividad, sales disueltas, composición y pH.

Cada una de estas variables afectará las polarizaciones anódica y catódica características del metal en un suelo.

Romanoff(23) describió el efecto de aereación en los suelos: En suelos con buena aereación la velocidad de ataque, inicialmente grande, disminuye rápidamente con el tiempo debido a la gran cantidad de oxígeno presente. La oxidación y precipitación del fierro como hidróxido férrico sucede cerca de la superficie del metal formándose una membrana protectora. Por otro lado en suelos pobremente aereados la velocidad inicial de ataque se reduce lentamente con el tiempo. Bajo dichas condiciones los productos de corrosión tienden a difundirse por el suelo, ofreciendo poca o ninguna protección al metal que se corroe. Aún en suelos bien

aereados, una concentración excesiva de sales solubles evita la precipitación de capas protectoras y la velocidad de corrosión no disminuirá con el tiempo.

Un suelo que tiene ácidos orgánicos derivados del humus es relativamente corrosivo para acero, zinc, plomo y cobre. Altas concentraciones de sulfato de sodio y cloruro de sodio hacen a los suelos muy corrosivos. Un suelo poco conductor es menos corrosivo que uno altamente conductor(21).

4.4 GENERALIDADES DE LA CORROSION ACUOSA

Debido a que los experimentos fueron llevados bajo estas condiciones, es importante describir esta área de la termodinámica de la corrosión.

Una celda electrolítica, como se ha mencionado anteriormente, consiste de un ánodo y un cátodo, cada una de estas partes representa lo que se conoce como media celda.

Un metal establece un potencial con respecto a la solución en la cual está inmerso. Este surge a partir de la liberación de cationes metálicos , junto con la reducción de un metal, aquí se propone un electrodo aislado sin flujo de electrones y, por ende, sin consumo de estos. La diferencia de potencial no puede ser medida en términos absolutos, lo que puede hacerse es medir la diferencia de potencial entre el sistema y otro electrodo (puede ser utilizado un electrodo de referencia, el cual nos permitiría colocar el valor en una escala relacionada al electrodo de referencia).

La tabla 4.3 indica las tendencias relativas de las especies para ionizarse, es decir, para perder electrones. Dichos valores, por ejemplo, en el fierro (-0.44V, escala estándar de Hidrógeno) nos hablan de la posibilidad de que el fierro se disuelva y se deposite.

Los metales activos facilmente pasan a ser cationes en solución, mientras que los metales nobles tienen una menor disposición para formar cationes.

Cuando el zinc se pone en contacto con una solución que contiene iones de cobre, este último se deposita, y el zinc pasa a la solución de acuerdo a la reacción:



+Cu(depositado en el Zn)

De acuerdo a la convención de signos utilizada (en la tabla 4.3) los electrones son atraídos al electrodo más positivo (en este caso el cobre) el cual es el cátodo.

La diferencia de potencial es positiva: $0.337 - (-0.763) = 1.1$ volts.

Las reacciones de las semiceldas serán entonces:



TABLA 4.3 POTENCIALES ESTANDARD DE REDUCCION A 25 GRADOS Y

1 ATM.

| EQUILIBRIO | ESCALA NORMAL DE HIDROGENO(VOLTS) |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| $Au^{3+} + 3e \text{ ----- } Au$ | +1.5 |
| $Ag^+ + e \text{ ----- } Ag$ | +0.8799 |
| $Cu^{2+} + 2e \text{ ----- } Cu$ | +0.3419 |
| $2H^+ + 2e \text{ ----- } H_2$ | 0.0 |
| $Pb^{2+} + 2e \text{ ----- } Pb$ | -0.126 |
| $Sn^{2+} + 2e \text{ ----- } Sn$ | -0.136 |
| $Ni^{2+} + 2e \text{ ----- } Ni$ | -0.250 |
| $Cd^{2+} + 2e \text{ ----- } Cd$ | -0.403 |
| $Fe^{2+} + 2e \text{ ----- } Fe$ | -0.440 |
| $Zn^{2+} + 2e \text{ ----- } Zn$ | -0.763 |

La tabla 4.3 no se aplica directamente por dos razones, la primera, es que generalmente las superficies metálicas están recubiertas con una película de productos de oxidación y la segunda es que los iones metálicos en solución tendrán una actividad mucho menor a la unidad, alterando esto el potencial del metal.

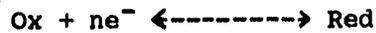
La actividad se refiere a la concentración termodinámica, es decir, a la interacción de los iones de carga opuesta. Mientras más concentrada sea la solución se tiene una mayor atracción.

Los valores de potencial en la tabla se refieren a metales en contacto con soluciones que tienen cationes metálicos con una actividad igual a 1; si la actividad no tiene este valor, los potenciales pueden tener distintos valores, de acuerdo con la ecuación de Nerst:



$$E = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{ZF} \log a_{\text{Me}^{n+}}$$

Donde E es el potencial del metal en contacto con los iones metálicos con una actividad $a(\text{Me})$, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, Z la valencia de las especies producidas y F la constante de Faraday. La forma general de la ecuación de Nerst es:



$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{ZF} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Si $a(\text{Me})$ disminuye, el potencial de la reacción anódica se vuelve más activo, si aumenta el potencial del metal se volverá más noble ya que los cationes formados no se difundirán fácilmente.

Se presentará una corrosión continua del metal, si el potencial es elevado a un valor de no equilibrio aplicando un sobrepotencial anódico(18).

Los átomos en la superficie se encuentran en pozos energéticos asociados con la estructura metálica. Para que los átomos pasen a la solución deben adquirir cierta cantidad de energía. Deben ser "activados". Para hacerlo, deben superar una energía de activación. Dicha energía forma parte de un proceso en el cual el átomo es liberado de la superficie metálica, penetra la capa de moléculas de agua en contacto con la superficie para finalmente hidratarse, es decir, rodearse de moléculas de agua(18).

Dicha reacción puede representarse como:



La disolución anódica y la depositación catódica se dan a la misma velocidad. Los cationes se disuelven más fácilmente si existen irregularidades en la superficie, estas pueden ser muy importantes para muchos procesos de corrosión.

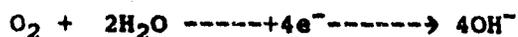
Las reacciones de corrosión son mucho más complicadas de lo que se podría pensar; existen frecuentemente otras reacciones que ocurren en la superficie metálica.

Es importante señalar que la velocidad de reacción en el cátodo debe ser en todo momento electroquímicamente equivalente a la reacción en el ánodo, esto puede expresarse de la siguiente manera:

GRADO TOTAL DE OXIDACION ANODICA=GRADO TOTAL DE OXIDACION CATODICA

Esta afirmación es muy importante ya que la corrosión puede evitarse afectando las reacciones, ya sea en el ánodo o en el cátodo.

En soluciones expuestas al aire se presenta la siguiente reacción catódica:



Cuando un metal se corroe en solución debe existir, cuando menos, un proceso de oxidación(disolución del metal) y un proceso de reducción(la reducción del oxígeno,por ejemplo); se mide su potencial, el valor se encontrará entre el

potencial estándar del electrodo de metal y al del electrodo del oxígeno; se tendrá entonces un potencial mixto(18).

Existen varios métodos para poder predecir los productos que se forman durante la corrosión de un metal, uno de los métodos más comunes y utilizados es mediante los diagramas de Pourbaix, que nos ayudan a predecir si un metal tiende a formar óxidos o hidróxidos, a disolverse completamente o a quedar intacto bajo condiciones específicas de potencial y pH.

Dichos diagramas delimitan zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas antes mencionadas. La figura 4.4 nos muestra un ejemplo de un diagrama de Pourbaix(24).

4.5 METODOS DE PROTECCION ELECTROQUIMICOS DE METALES

Existen varios métodos de protección, los cuales se derivan de los principios electroquímicos, otros consisten en separar al metal del medio ambiente y en algunos casos es posible modificar el medio para hacerlo menos agresivo(18).

Seleccionar el método adecuado no es sencillo ya que existen muchos factores a considerar: medio ambiente, costos, metales a proteger, etc;

a) Protección catódica. Este tipo de protección es quizá la más importante para el control de la corrosión. Usando una corriente externa aplicada al sistema, la corrosión puede reducirse virtualmente a cero. Consiste en hacer que el

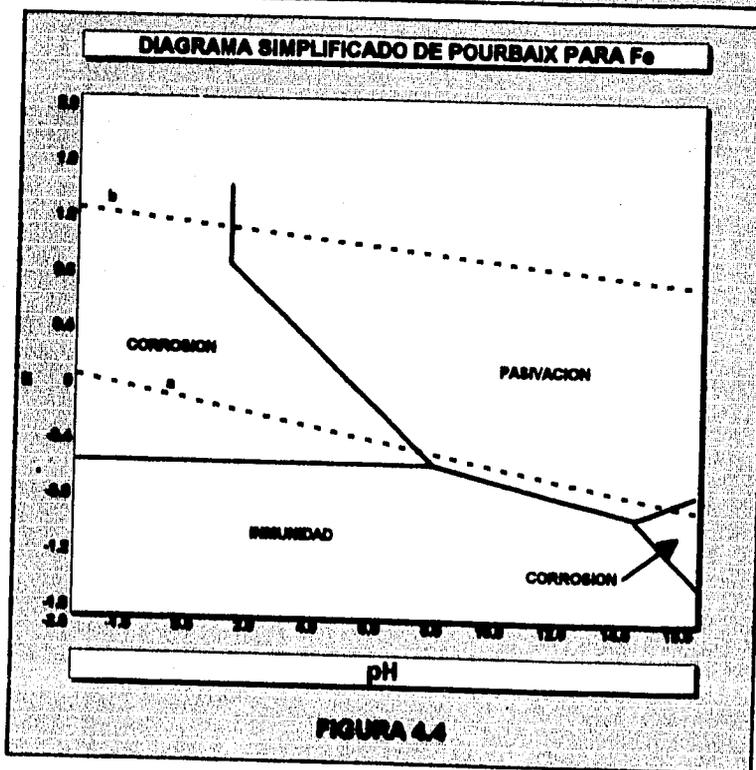
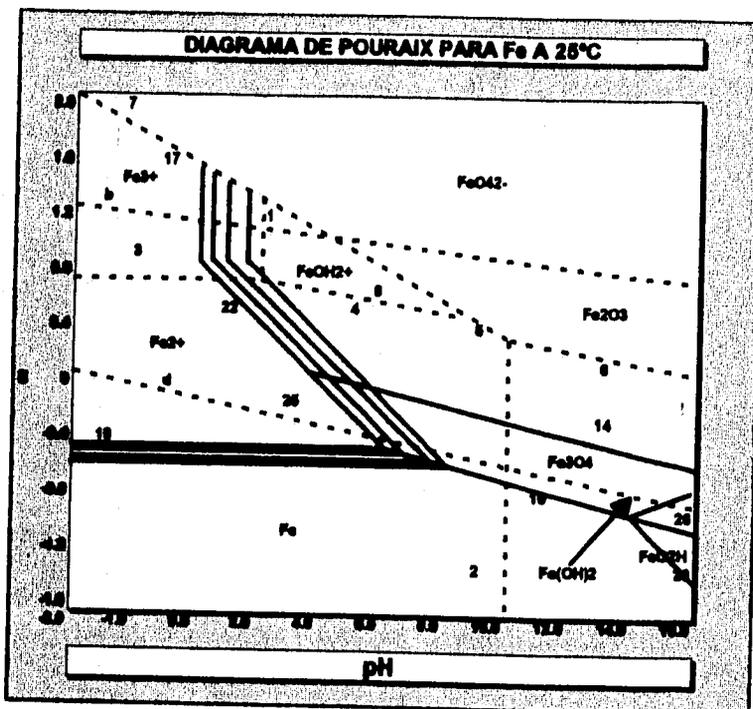


FIGURA 4.4

cátodo sea equipotencial al ánodo por lo que no hay un flujo de corriente entre ambos.

Una corriente positiva entra al metal en todas las regiones de su superficie (incluyendo áreas anódicas), sucede entonces de que no existe tendencia de los iones metálicos a entrar en solución.

Este tipo de protección puede usarse para proteger metales como acero, cobre, plomo, etc; en contra de la corrosión en suelos y prácticamente en todos los medios acuosos.

La protección catódica por corriente impresa requiere una fuente de corriente directa y un electrodo auxiliar (ánodo) usualmente de hierro o grafito. La fuente de corriente directa se conecta al electrodo auxiliar en su terminal positiva y en la negativa al metal a ser protegido.

Si el electrodo auxiliar es un metal más activo en las series galvánicas que el metal a proteger, es posible omitir la fuente de corriente y el electrodo se llama ánodo de sacrificio. Los electrodos de sacrificio son usualmente aleaciones de magnesio, zinc y aluminio. La corriente requerida para la protección completa del metal depende de este último y del ambiente, la corriente aplicada no debe exceder a la densidad de corriente medida para que se dé la corrosión en el medio ambiente.

La figura 4.5 nos muestra un diagrama de la protección catódica, la corriente aplicada i_1 reduce el grado de corrosión de i_{corr} a i'_{corr} , mientras que al aplicar una corriente catódica i_2 produce una protección completa.

b) Protección anódica. Aquellos metales que son pasivables, pueden ser protegidos haciéndolos anódicos, es decir, cambiando su potencial para volverlos más pasivos. Este potencial de pasividad es mantenido automáticamente por un instrumento conocido como potenciostato.

c) Inhibición. Este es un método muy utilizado y consiste en la adición al medio de "agentes" que reducen su agresividad, éstos disminuyen la velocidad de las reacciones de corrosión evitando que estas ocurran. Dentro de los inhibidores solubles existen dos tipos principalmente. Los del primer tipo son reactivos que remueven al oxígeno de la solución; entre estos se encuentran la hidrazina y el ión sulfito. Los del segundo tipo son oxidantes fuertes como los cromatos que estimulan la formación de una capa superficial.

CAPITULO 5
DISEÑO DEL RECUBRIMIENTO
A BASE DE ETILCELULOSA

5.1 ELECCION DE LA ETILCELULOSA COMO RECUBRIMIENTO

a) Compatibilidad. La etilcelulosa es compatible con un gran número de resinas y plastificantes, incluyendo aceites y ceras. Debido a esto, es posible desarrollar formulaciones económicas adaptables a una amplia variedad de usos.

b) Densidad. La baja densidad(1.14) de la etilcelulosa hace posible que esta tenga una mayor capacidad como recubrimiento por unidad de peso que otros derivados de la celulosa(8).

c) Propiedades eléctricas. Las buenas propiedades eléctricas, combinadas con su buena estabilidad térmica, la hacen sumamente flexible, pero al mismo tiempo resistente; lo que le ha valido un gran número de aplicaciones, principalmente en lacas para cableado eléctrico.

d) Flexibilidad. La etilcelulosa presenta una gran flexibilidad, en un amplio rango de temperaturas; para muchas composiciones permanece flexible a temperaturas de hasta -70 grados centígrados y retiene en gran medida su flexibilidad inicial a temperaturas cercanas a su punto de ablandamiento(156 grados).

e) Inflamabilidad. La etilcelulosa no es un compuesto altamente inflamable, de hecho, puede hacerse resistente al fuego utilizando plastificantes y otros agentes anticombustibles.

f) Solubilidad. Como se ha mencionado en el capítulo 3, la etilcelulosa es soluble en una gran variedad de disolventes. Dentro de los más comunes se encuentran: ésteres, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas y disolventes clorados. Combinaciones económicas de disolventes pueden ser utilizadas con la etilcelulosa(8).

Las combinaciones más usuales son aquellas que contienen de un 70 a un 90% de hidrocarburos aromáticos, con un 10 a 30% de alcoholes.

g) Estabilidad frente a compuestos químicos. De todos los derivados de la celulosa, ninguno es más estable que la etilcelulosa; es resistente a bases, tanto diluídas como concentradas y resistente a soluciones salinas(8). La etilcelulosa es más reactiva con compuestos ácidos, aunque es resistente frente a la presencia de ácidos diluidos por periodos cortos de tiempo. Es resistente al oxígeno a altas presiones y a temperatura ambiente y a temperaturas por encima de su punto de ablandamiento es oxidable, por lo que en estos casos es necesario agregar antioxidantes.

h) Estabilidad frente al agua. La etilcelulosa no es afectada por el agua, presenta una muy buena estabilidad dimensional, asociada con la absorción del agua.

i) Estabilidad frente a la luz. Como se mencionó en el capítulo 3 es un compuesto estable a la luz visible y a la luz ultravioleta. Es un compuesto que presenta una gran transmisión de luz, por lo que junto a su flexibilidad,

dureza y resistencia química, hacen de este compuesto una opción viable para utilizarse como película protectora(8).

j) Dureza. La resistencia a la tensión de la etilcelulosa es muy importante. Combinada con su flexibilidad, en un amplio rango de temperaturas la hacen sumamente importante en aplicaciones como recubrimientos de protección, plásticos y adhesivos(8).

5.2 ELECCION DEL DISOLVENTE

La solubilidad de la etilcelulosa en los disolventes orgánicos mencionados en la sección anterior, aumenta conforme aumenta el contenido de grupos etoxilos, hasta llegar a un máximo cuando se tiene un intervalo de sustitución que va de 47.5 a más de 49%. En los niveles más altos de sustitución los únicos disolventes efectivos son los compuestos altamente no polares como los hidrocarburos aromáticos(8).

Sólo en el caso en el que se requieran características muy especiales debido a la composición se utiliza un solo disolvente. Los disolventes utilizados como ésteres, cetonas e hidrocarburos, se mezclan con pequeñas cantidades de alcoholes alifáticos como etanol y butanol(8). Estas mezclas binarias disuelven mejor a la etilcelulosa que los disolventes por separado, además de que se puede trabajar con un mayor rango de sustitución de grupos etoxilo en la etilcelulosa. En general la cantidad de alcohol requerido

para los disolventes aumenta conforme el grado de sustitución disminuye(8).

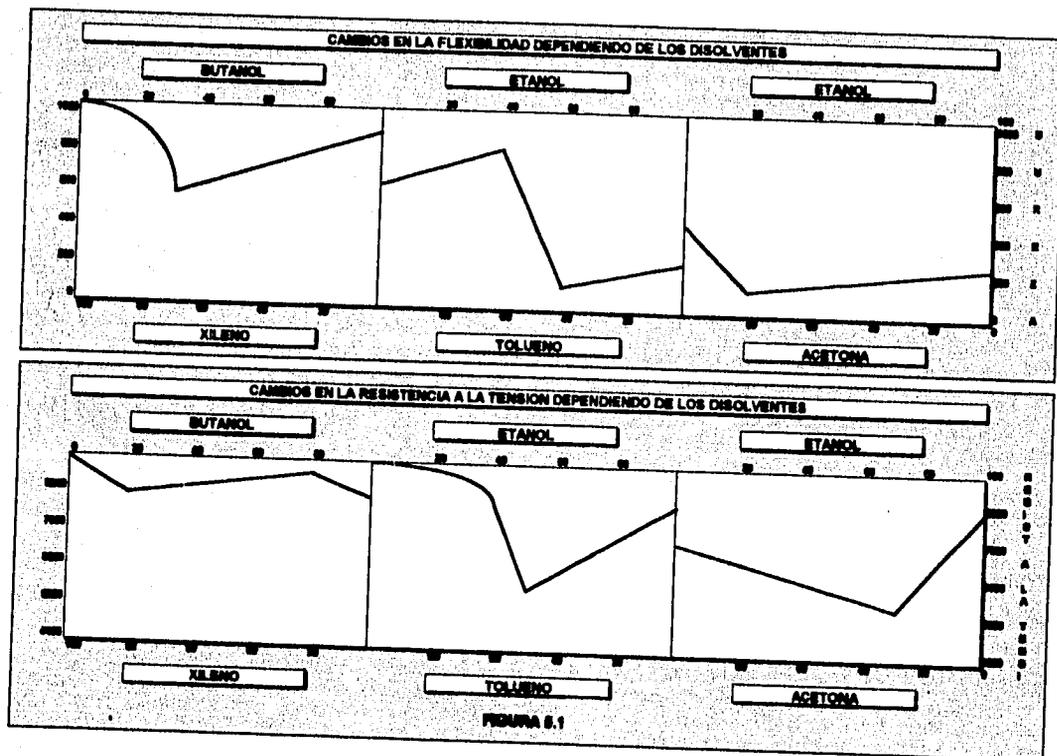
Una de las mayores ventajas al utilizar soluciones binarias es que se presenta una disminución en la viscosidad de la solución, así como una mayor transparencia evitándose al mismo tiempo la formación de gránulos y la gelatinización de la solución.

Las propiedades físicas de la película de etilcelulosa, dependen en cierto grado de la composición del disolvente que es utilizado. Es importante seleccionar cuidadosamente los disolventes a utilizar. Generalmente las películas más flexibles se obtienen con disolventes como: tolueno, xileno, acetato de butilo, etc; en proporción mayoritaria en la composición. En cantidad menor se utilizan disolventes parcialmente solubles en agua como butanol y etanol.

La figura 5.1 nos indica como la flexibilidad y la resistencia a la tensión cambia conforme varía la composición de algunos disolventes.

5.3 RESINAS

Las resinas se utilizan como agentes modificantes en composiciones de etilcelulosa, dependiendo de las aplicaciones. En composiciones para recubrimientos ayudan a obtener una mayor dureza, brillo, adhesión y una mayor resistencia al agua(8). Estos efectos se obtienen solo cuando la resina es compatible con la etilcelulosa. Dicha



compatibilidad se restringe cuando se tiene, ya sea, una etilcelulosa de baja o alta sustitución.

La tabla 5.2 nos muestra a algunas resinas compatibles con distintos tipos de etilcelulosa dependiendo de su grado de sustitución.

5.4 FORMULACION DESARROLLADA EXPERIMENTALMENTE

Con base en la información proporcionada en las secciones anteriores, se desarrolló una formulación que cumpliera lo mejor posible con los requisitos de dureza, flexibilidad, transparencia, adherencia, resistencia al agua y capacidad de protección. Es importante señalar que se buscó reducir al mínimo posible las variables en cuanto a componentes para evitar posibles complicaciones en el análisis y la compatibilidad.

La etilcelulosa utilizada en este trabajo fué elaborada por la compañía Química Hércules. El grado de sustitución de grupos etoxilo de ésta, se encuentra (según las especificaciones proporcionadas por la empresa) en un intervalo de sustitución de grupos etoxilos que va de 45.5 a 46.8%. La viscosidad reportada usando una mezcla de disolventes de tolueno-etanol en proporción de 80:20 y con una cantidad del 5% en peso de la etilcelulosa, es mayor a 5000 cps.

Debido a la alta viscosidad de la etilcelulosa se utilizaron cantidades muy pequeñas, observándose que independientemente

TABLA 5.2 RESINAS COMPATIBLES CON DISTINTOS TIPOS DE ETILCELULOSA

| RESINA | PORCENTAJE DE SUSTITUCION DE GRUPOS ETOXILOS | | |
|----------------------|--|-----------|--------|
| | 45.5-46.8% | 47.5-49.5 | 49 % + |
| BREA | C | C | C |
| RESINA DAMMAR | C | C | C |
| SUPER BEKA-CITA 2000 | C | C | C |
| SUPER BEKA-CITA 1001 | C | C | C |
| AROPLAZ 930 | C | C | I |
| PARAPLEX RG-2 | C | C | C |

C- COMPATIBLE
I- INCOMPATIBLE

de los disolventes utilizados, la etilcelulosa no podía exceder 4.5% en peso, ya que de lo contrario se presentaba la gelatinización de la solución. De la misma manera a concentraciones menores se tuvieron dificultades, ya que el bajo volumen de sólidos, no fué suficiente para recubrir perfectamente a las placas; presentándose zonas libres de recubrimiento en la superficie metálica.

Los disolventes utilizados, de acuerdo a la sección 5.2 de este capítulo, fueron: tolueno, xileno, butanol y etanol. Las proporciones de los disolventes aromáticos (tolueno y xileno) y de los alcoholes, fueron variándose, así como la combinación de los disolventes aromáticos con los alcoholes. Se encontró finalmente que la combinación óptima para la etilcelulosa utilizada fué la de xileno-etanol en proporción de 70:30.

La resina utilizada, debido en parte a su disponibilidad, fué la Super Bekacita 1001, la cual es una resina fenólica soluble en aceites. Esta como ya se observó en la tabla 5.2, es compatible con todos los tipos de etilcelulosa. La cantidad utilizada de esta fué variando hasta que se llegó a la conclusión de que utilizando una concentración de 10% en peso, se obtenían propiedades mecánicas adecuadas, además de que se llegaba en la composición a una cantidad de sólidos de 14.5%.

La formulación quedó entonces de la siguiente manera:

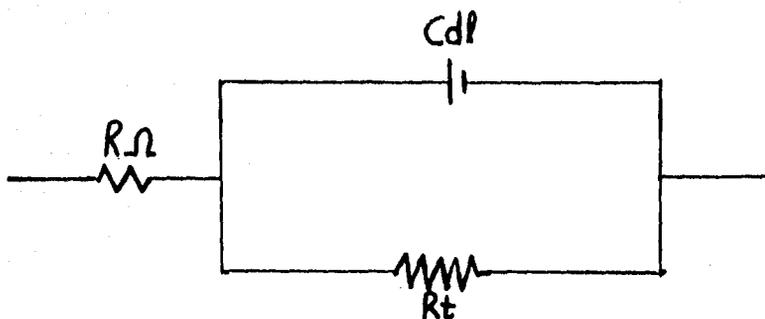
| | | |
|--------------|--------------------|-------|
| | ETILCELULOSA..... | 4.5% |
| RESINA: | BEKACITA..... | 10% |
| DISOLVENTES: | XILENO-ETANOL..... | 70:30 |

CAPITULO 6
TECNICAS DE EVALUACION
DEL RECUBRIMIENTO

6.1 TECNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

La técnica de impedancia electroquímica ha resultado ser un método efectivo para la evaluación de un recubrimiento orgánico sobre un sustrato de acero(25).

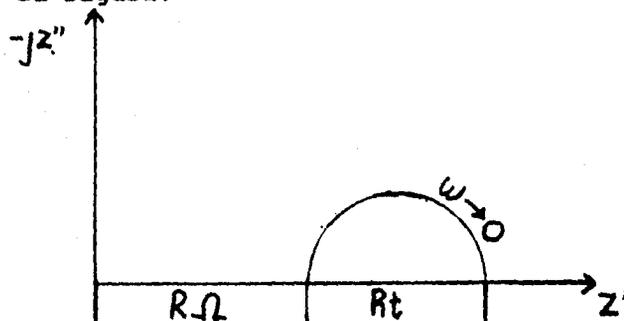
La superficie de un electrodo que se corroe, entendiéndose por electrodo a un metal sumergido en un electrolito, puede ser interpretada como una combinación de elementos de un circuito eléctrico como son la resistencia, capacitancia e inductancia(25), siendo el más sencillo:



Dicho circuito es conocido como circuito de Randles. La resistencia $R\Omega$ representa a la solución y a la película de productos de corrosión, la combinación en paralelo del resistor Rt y el capacitor Cdl representa a la superficie del metal que se corroe. Cdl representa la capacidad de la doble capa electroquímica, que resulta de los iones y moléculas de agua adsorbidas; Rt es la resistencia a la transferencia de carga, que determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la dificultad en la transferencia de carga a través de la superficie.(25)

La impedancia puede ser entendida como la resistencia de un elemento eléctrico al paso de corriente alterna, teniendo ésta magnitud y dirección.

Un diagrama de Nyquist consiste en un conjunto de puntos, cada uno representa la magnitud y dirección del valor de la impedancia(vector) a una frecuencia en particular(25). El comportamiento de un circuito equivalente(a nuestro sistema) se puede expresar en un diagrama de Nyquist como el observado en la figura:

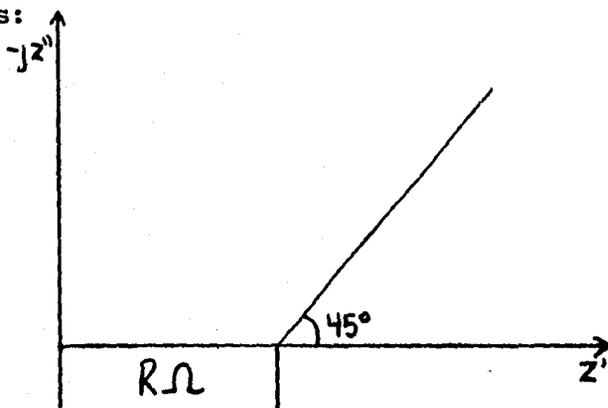


El eje horizontal representa a la parte real de la impedancia, específicamente al componente resistivo, y el eje vertical, la componente imaginaria, es decir la reactancia capacitiva(25).

A altas frecuencias, generalmente mayores a 10 KHz, el capacitor C_{dl} conduce fácilmente y elimina a R_t . Este punto se observa en la intercepción del lado izquierdo del semicírculo. Al ir disminuyendo la frecuencia, C_{dl} conduce cada vez menos, siendo la respuesta un semicírculo. A muy bajas frecuencias el capacitor deja de conducir la corriente y la impedancia de la celda se hace la suma de R_{Ω} y R_t , esto

corresponde a la intersección con el lado derecho del semicírculo(25).

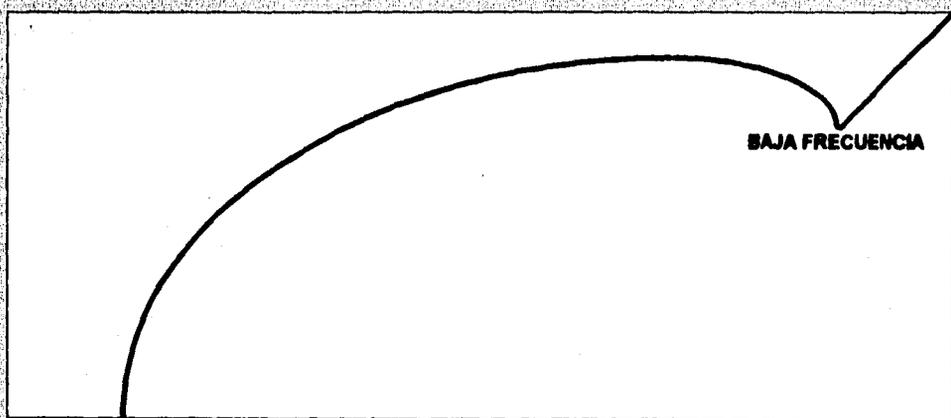
Existe un fenómeno que se observa a bajas frecuencias, conocido como impedancia Warburg, la cual tiene que ver con el proceso de difusión iónica. En un diagrama de Nyquist este fenómeno se representa como una recta de pendiente de 45 grados:



Una respuesta característica de un sistema acero/recubrimiento, en el cual el recubrimiento se ha deteriorado presentándose una difusión de iones a través de la doble capa, se presenta en la figura 6.1.

Los diagramas de Bode representan los cambios de $|Z|$ con respecto a la frecuencia, graficados en un plano log-log. La presencia de las resistencias en el circuito, provocan mesetas horizontales, de igual forma, los capacitores producen trazos de pendientes negativas y los inductores de pendientes positivas. Generalmente, estos diagramas tienen una forma de s invertida cuando el circuito no contiene inductancias(26). Un diagrama de Bode se presenta en la figura 6.2.

DIAGRAMA DE NYQUIST CON INFLUENCIA DE LA DIFUSION



Z'

FIGURA 6.1

File: MR4.PRN

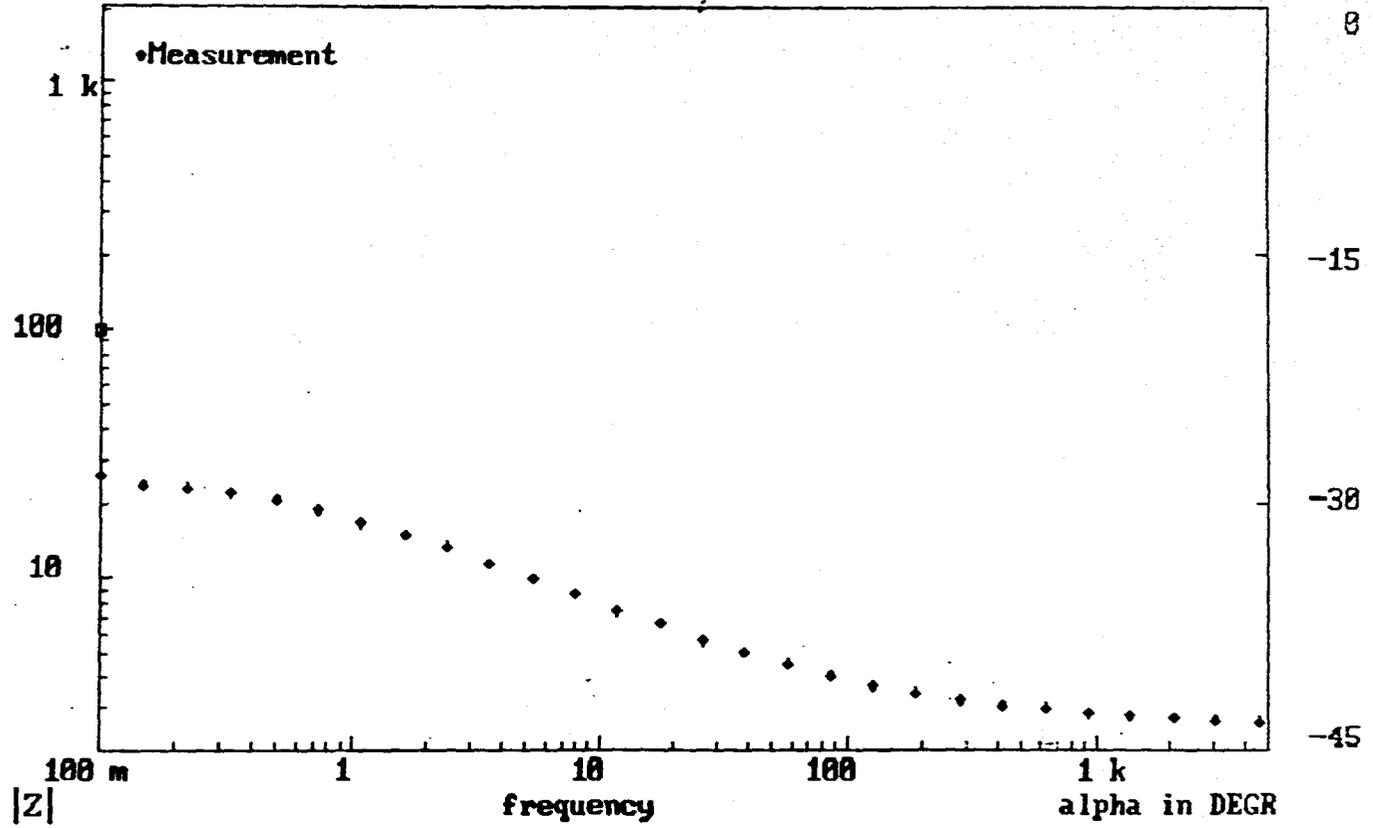


FIGURA 6.2

Se ha llegado a concluir que si R_t es menor a $1M/\Omega\text{ cm}^{-2}$ la corrosión tomará lugar de forma progresiva(7).

Los cationes como el sodio migran a través de la película del recubrimiento, y ya que dichos cationes están hidratados, transportando moléculas de agua a la capa, disminuyen la adhesión de la película.

Cuando se tiene un sistema complejo metal/recubrimiento /atmósfera, al principio, el metal se encontrará en contacto con un medio de alta resistividad(recubrimiento). A medida que pasa el tiempo y por la permeación de sustancias a través de la película orgánica, el electrolito en contacto con el metal puede tener la suficiente conductividad para provocar la formación en la interfase metal-recubrimiento de productos de corrosión, iniciándose así el deterioro.

6.2 EVALUACION COMPARATIVA DEL RECUBRIMIENTO

Fue utilizado un método en el cual se compara la resistencia a la corrosión del recubrimiento en base a etilcelulosa con el paraloid B-72 en un medio muy agresivo.

El principio de dicha evaluación consistió en recubrir una placa de hierro, una de zinc y una de cobre con el recubrimiento de etilcelulosa, lo mismo se hizo con tres placas, de los metales antes mencionados, utilizando esta vez el paraloid B-72.

Las placas a utilizar se sometieron en todos los casos a los mismos procesos de preparación de superficie(dichos procesos

están descritos en el capítulo 7 de este trabajo) utilizando placas iguales en cuanto a composición, para esto se extrajeron las muestras de una misma lámina para cada metal. Después de recubrir las placas (para ambos recubrimientos), éstas se sometieron a condiciones aceleradas de corrosión.

El punto más importante, aparte de que las placas debieron tener una composición similar, es que las condiciones de corrosión a las que sometían dos placas de un mismo metal, cada una recubierta con un recubrimiento distinto, debieron ser lo más parecidas que fuera posible.

Las placas recubiertas con la etilcelulosa presentaron una diferencia en el grosor con respecto a las placas recubiertas con el paraloid B-72, ya que este último se emplea en los procesos de conservación a una concentración menor (7% en xileno), comparado con la etilcelulosa que se formuló a una concentración de 14.5% en sólidos; el hecho de no haber tratado de igualar los espesores para comparar ambos recubrimientos, en cuanto a su capacidad de resistencia a la corrosión, se debió a que el empleo del paraloid B-72 se hace a esa concentración, de acuerdo a la recomendación de los conservadores, por lo que de haber subido la concentración hubiera afectado el análisis comparativo real; por otro lado al reducir los sólidos totales al recubrimiento en base a etilcelulosa, no hubiera sido posible la generación de una película desprendible mecánicamente.

Fue necesario, que al haber sido sometidas las placas a inmersión en una solución salina, ésta fuera de la misma concentración y composición, de igual forma la temperatura, el pH, la capacidad de difusión del oxígeno debieron ser muy similares, de ser posible idénticos. Una solución sencilla para este problema fué hacer los ensayos de manera simultánea y para cada metal someterlos a inmersión en la misma solución.

La comparación entre ambos recubrimientos se hizo de manera visual, ya que en el momento en el que los recubrimientos se deterioraron se dió la formación de productos de corrosión, los cuales son indicadores cualitativos del avance de la corrosión en las placas metálicas.

6.3 OTROS METODOS DE EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS

a) Color. Este puede ser evaluado por comparación con un estándar, el cual puede estar en estado líquido, o sobre una placa seca; este método es poco confiable, ya que existen factores como el envejecimiento de los estándares, las variaciones en la cualidad de la luz y variaciones en el ojo humano. Para eliminar la subjetividad en esta evaluación se utilizan iluminaciones estándares, colorímetros y espectrofotómetros(27).

b) Brillo. La mayoría de la luz reflejada de una superficie recubierta es difusa. El brillo se refiere a la reflexión especular. En otras palabras, que el ángulo de incidencia

sea igual al de reflejado. Para medir dicha reflexión se utilizan varios tipos de fotómetros. El estándar de referencia es teóricamente un vidrio perfecto al cual se le asigna un valor de 1000, los valores de brillo son en ppm. en lugar de porcentajes. El estándar práctico es un plato de vidrio negro pulido con un valor de 95. Valores comunes son de 85-90 cuando se trabaja con un ángulo de incidencia de 60 grados.(27)

c) Abrasión, dureza y adhesión. Un examen con la uña es muy común, aunque ahora se tienen otros tipos de probadores mecánicos, uno de ellos consiste en una punta o filo el cual es propulsado a través de la superficie seca, con el objeto de variar la carga sobre la superficie.

Posteriormente la superficie es examinada buscando una fractura o pérdida de la adhesión del recubrimiento(27).

d) Viscosidad. Por lo menos 50 instrumentos son usados para determinar la viscosidad o consistencia; uno de ellos, por ejemplo, se basa en el tiempo que tarda un volumen determinado de pintura en pasar por un orificio(27).

e) Métodos de exposición. Estos resultan útiles aunque muchas veces resultan muy tardados, por lo que comúnmente se usan medios de envejecimiento acelerado; algunos de ellos son lámparas de arco de Xe en combinación con filtros especiales, cámaras de humedad, pruebas de aspersion salina(salt spray testing), medios orgánicos de cultivo, probadores de resistencia mecánica y pruebas de inmersión, entre otros(27).

CAPITULO 7

DESARROLLO EXPERIMENTAL

7.1 EVALUACION COMPARATIVA DEL RECUBRIMIENTO. METODOLOGIA

Se trabajó con probetas de cobre, hierro y zinc de 2.5cm. de ancho por 7.5cm. de largo, en los tres casos se trabajó con el metal en lámina.

El zinc presentaba en una de sus caras una pintura horneada por lo que se lijó dicha pintura con una lija muy fina para evitar daños importantes sobre la superficie de la placa.

Posteriormente, dos placas de cada metal se sometieron a un proceso de limpieza que consistió en lo siguiente:

1- Se sumergieron las placas en una solución 1:1 de HCl al 50% y agua. Por cada litro de esta solución se agregaron 3.5g.(al agua) de hexametilentetramina. Esta solución es utilizada en metalurgia para eliminar de una manera efectiva las capas de óxido y otros productos formados en la superficie del metal.

Las placas estuvieron inmersas durante 5 minutos en esta solución. La solución en cuestión solo podía utilizarse una vez.

2- Inmersión de las placas en agua destilada para eliminar cualquier residuo de la solución anterior.

3- Las placas se sumergieron posteriormente en etanol, el cual tiene como función absorber el agua remanente en la superficie del metal.

4- Finalmente, las placas fueron sumergidas en acetona por 10 minutos; esto con el fin de eliminar la grasa presente en

la superficie. Las placas fueron manejadas siempre con pinzas o guantes para evitar contaminarlas y por seguridad, particularmente en el paso 1.

Posteriormente a cada placa se le ató un hilo en un orificio previamente hecho y las placas se colocaron en la estufa a 50 grados centígrados por una hora para evaporar la acetona y humedad que pudieran haber permanecido en las probetas. La estufa fue apagada permitiendo que las probetas que se enfriaran en un medio menos húmedo que el exterior. Finalmente se procedió a recubrir las placas por inmersión en los recubrimientos.

Se aplicaron tres capas sobre cada probeta, utilizando el recubrimiento de etilcelulosa en una de las placas de cada metal y paraloid B-72 a cada una de las placas de cada metal sin recubrir(tres placas, una de cada metal).

Entre la aplicación de cada capa se permitió un tiempo de secado de dos horas a temperatura ambiente, esto con el fin de aplicar la siguiente capa sobre una superficie seca. La última capa fue dejada por 18 horas y finalmente las placas se sometieron a inmersión en una solución de cloruro de sodio al 3.5%. El 15 de julio de 1994 se sometieron a inmersión las dos placas de cobre, una recubierta con el polímero de etil celulosa y la otra con paraloid B-72, de igual forma las de zinc, en dos contenedores de plástico separados, uno para cada metal.

El 1 de septiembre de 1994 se hizo lo mismo con las placas de hierro.

7.2 EQUIPO UTILIZADO

Como dispositivo fué utilizado un reloj el cual estaba conectado a un disco que presentaba orificios sobre todo su perímetro; la velocidad con la que el disco giraba era de 1 rph, por lo que se fijaron dos soportes a 180 grados uno del otro, sobre los cuales se suspendieron las probetas de cobre en uno y las de zinc en el otro. las cuales fueron sumergidas en la solución. Esto nos indica que las probetas de cada metal se encontraban sumergidas 30 minutos y los restantes 30 fuera de la solución. Cada recipiente tenía un volúmen de un litro. La figura 7.1 nos muestra el equipo utilizado en este experimento.

Posteriormente, se procedió de manera semejante con el hierro.

Para evitar pérdida de volúmen en los contenedores se colocaron 2 matraces Erlenmeyer en 2 soportes universales con 2 anillos metálicos; dichos matraces se llenaron con agua destilada, se tapó cada uno con un tapón de hule monohoradado. Los matraces, colocados por encima de los contenedores, se encontraban en contacto con la solución mediante un tubo de plástico. Por gravedad, los matraces se fueron vaciando conforme existía una disminución en el nivel de la solución por evaporación. Es importante señalar que las probetas se encotraban en contacto con la atmósfera.



FIGURA 7.1

7.3 RESULTADOS

a) Cobre. Las probetas de cobre se sometieron a inmersión el 15 de julio de 1994, coincidió esto con un periodo vacacional de la Universidad, por lo que no fue sino hasta el 8 de agosto en que se pudieron observar los resultados.

La placa recubierta con etilcelulosa no presentó ningún daño a simple vista, mientras que la recubierta con paraloid B-72 presentó productos de corrosión muy localizados en la parte superior de la probeta de coloración verde azulosos.

Debido a la formación de productos de corrosión muy localizados y a la baja cantidad de estos, no fue posible hacer un análisis mediante difracción de rayos x. De igual forma, debido a la existencia de iones cloruro en solución, no fue posible hacer una predicción acertada utilizando los diagramas de Pourbaix, por lo que sólo fue posible suponer la existencia de óxidos, hidróxidos y probablemente la existencia de compuestos clorados. La figura 7.2 nos muestra las dos placas de cobre después de haber sido sometidas a la inmersión.

El grosor de las placas recubiertas tanto con etilcelulosa como con el paraloid B-72 fue medido con un micrómetro marca Starrett, el grosor del recubrimiento de etilcelulosa en Cu fue de 276 micrómetros. Para la placa recubierta con paraloid B-72 el grosor fue de 6.8 micrómetros.

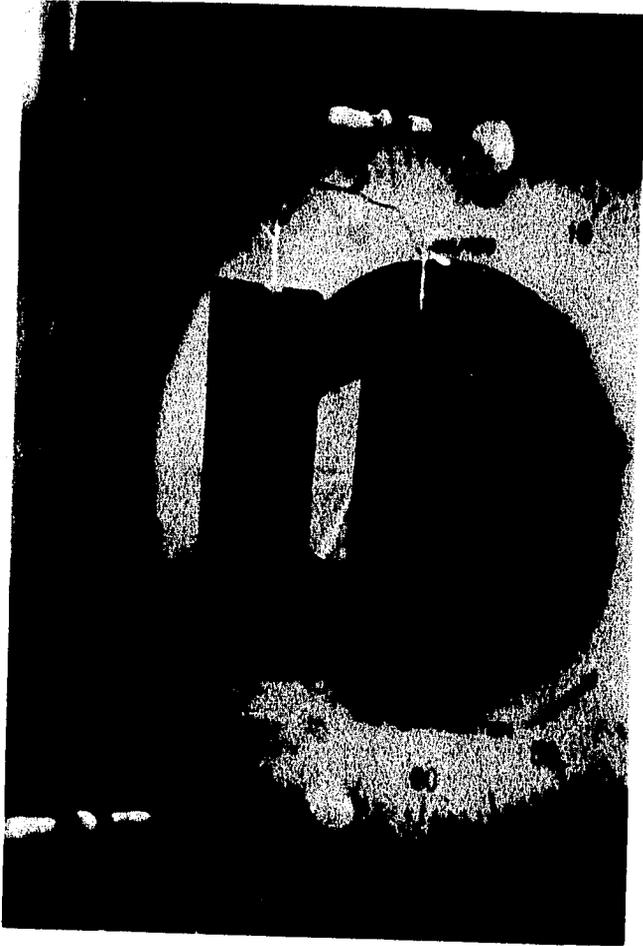


FIGURA 7.2

b) Zinc. Los tiempos de exposición fueron los mismos que para el cobre. Aquí se encontró que la placa recubierta con etilcelulosa no presentó ningún daño a simple vista, mientras que la placa recubierta con paraloid B-72 estaba cubierta en toda su superficie por una sal insoluble, de color blanco.

Los productos de corrosión fueron llevados al laboratorio de rayos X en la sección de Posgrado de la Facultad de Química; el análisis hecho por difracción de rayos X mostró la existencia de óxido de zinc en la fase zincita (ZnO) como componente mayoritario, en mezcla con simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$). Se observa también la presencia de otra fase cuya composición es probablemente $Zn(OH)_2$. La figura 7.3 nos muestra las dos placas de zinc después de haber sido sujetas a la inmersión.

El grosor medido, utilizando el mismo dispositivo que para el Cu, fue de 294 micrómetros para el recubrimiento de etilcelulosa y 6.1 micrómetros para el paraloid B-72.

c) Hierro. Este caso fue mucho más dramático ya que las probetas fueron sometidas a inmersión el primero de septiembre de 1994 y para el 5 del mismo mes, se observó que la placa recubierta con etil celulosa no presentaba ningún daño, mientras que la otra placa fue totalmente atacada, formándose productos de corrosión color café en toda la superficie.

El análisis por difracción de rayos X, de la muestra indica la existencia de óxido de hierro Fe_3O_4 principalmente.

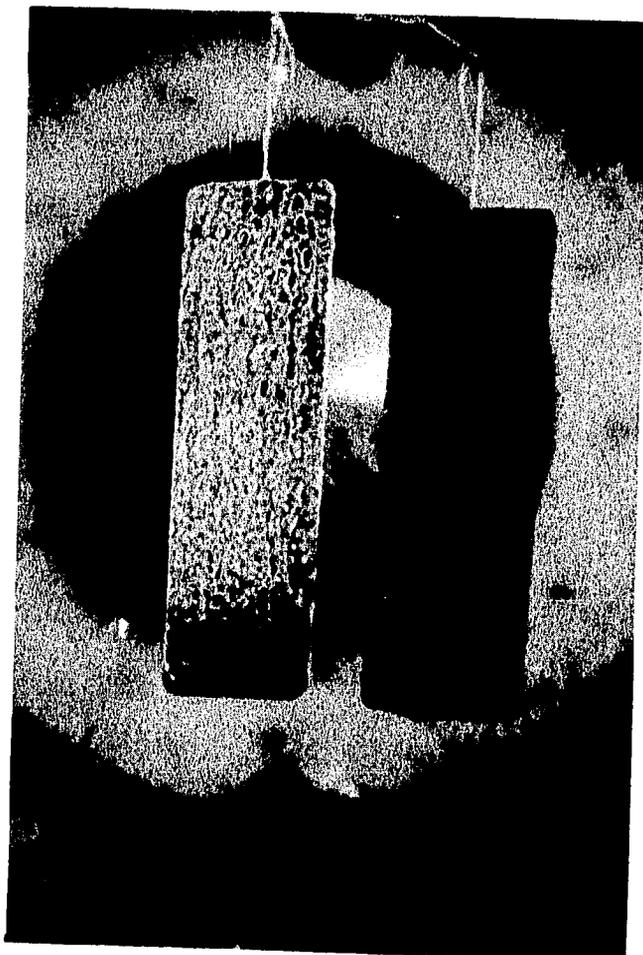


FIGURA 7.3

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

No es posible confirmar si se ha formado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en mezcla con el óxido de hierro antes mencionado, debido a que el patrón de difracción del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) para el hidróxido reporta ocho señales, siete de las cuales se traslapan con el patrón del Fe_3O_4 . La figura 7.4 nos muestra a las placas de hierro después de haber sido sometidas a la inmersión.

El grosor medido para los recubrimientos aplicados en Fe fue de 287 micrómetros para la etilcelulosa y 7.4 micrómetros para el recubrimiento de paraloid B-72.

7.4 ANALISIS POR IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Este análisis se realizó de acuerdo al método propuesto por Tsai y Mansfeld(28).

Para la obtención de los diagramas se utilizó un paquete de computación desarrollado en la Universidad de Manchester, Inglaterra, conocido como SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis). Para realizar las mediciones se utilizaron tres electrodos: referencia, trabajo y auxiliar.

Posteriormente para el análisis de los diagramas se utilizó un paquete conocido como Equivalent Circuit desarrollado por el Prof. Boukamp.

Los diagramas analizados por el método mencionado arriba fueron los diagramas de Bode, correspondientes a placas de cobre recubiertas con el polímero de etilcelulosa y

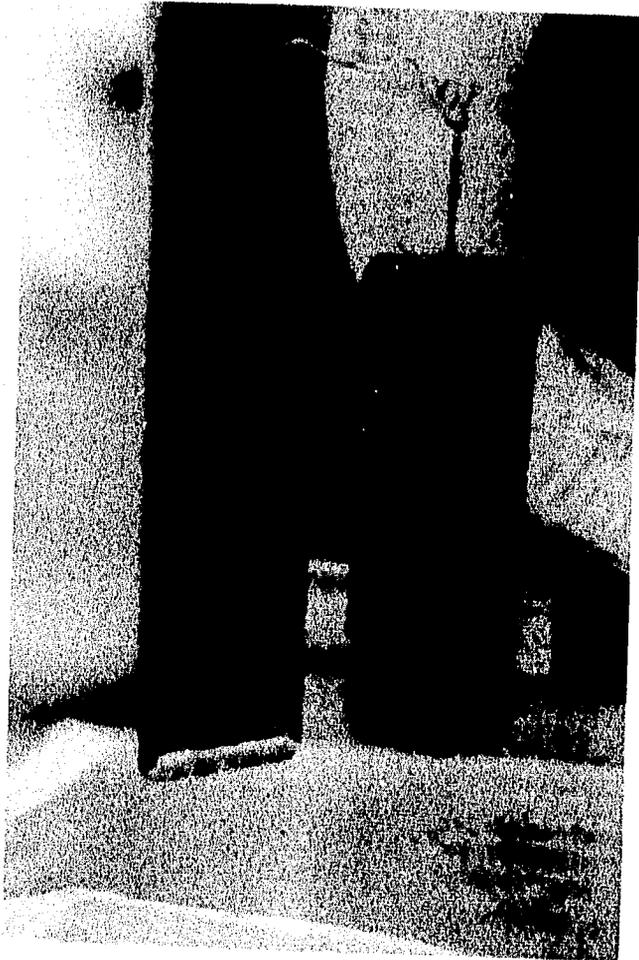


FIGURA 7.4

sumergidas en una solución de cloruro de sodio al 3.5%, durante un periodo de 35 días.

De los diagramas de Bode obtenidos se tomaron los puntos de frecuencia(eje X) de 5KHz, 1KHz y 100Hz; directamente de las gráficas se obtuvieron los valores a cada una de las frecuencias de Z(5KHz), Z(1KHz) y Z(100KHz). Algunos ejemplos de este procedimiento se muestran en las figuras 7.5, 7.6, y 7.7.

Posteriormente se obtuvieron los puntos para altas frecuencias para cada diagrama de Bode:

$$R1 = \log \frac{Z(1KHz)}{Z(5KHz)}$$

De igual forma se hizo para bajas frecuencias:

$$R2 = \log \frac{Z(100Hz)}{Z(1KHz)}$$

Se graficó en el eje de las X el tiempo de exposición(en días) y en el eje de las Y, R1 y R2, obteniendo la gráfica que se muestra en la figura 7.8.

Dicha gráfica nos muestra que a bajas frecuencias no se puede hacer un análisis (esto posiblemente a limitantes del equipo), mientras que a altas frecuencias se observa una disminución en los valores de R1 conforme pasa el tiempo. Esta disminución nos indica la existencia de un contacto entre el electrolito y el metal debido a una "permeación". Dicho contacto favorece al inicio de la corrosión, aunque no

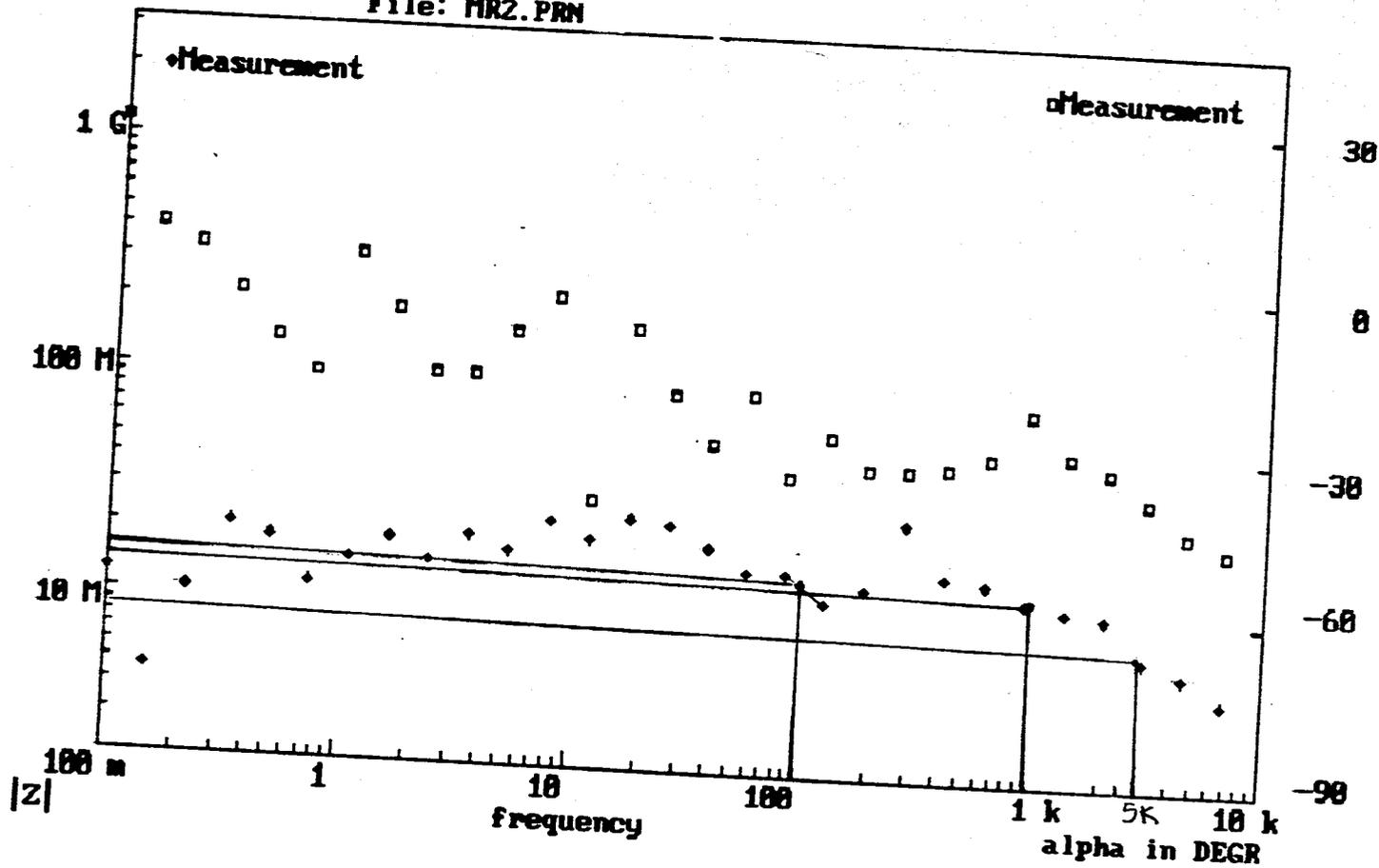


FIGURA 7.5

File: MR16.PRN

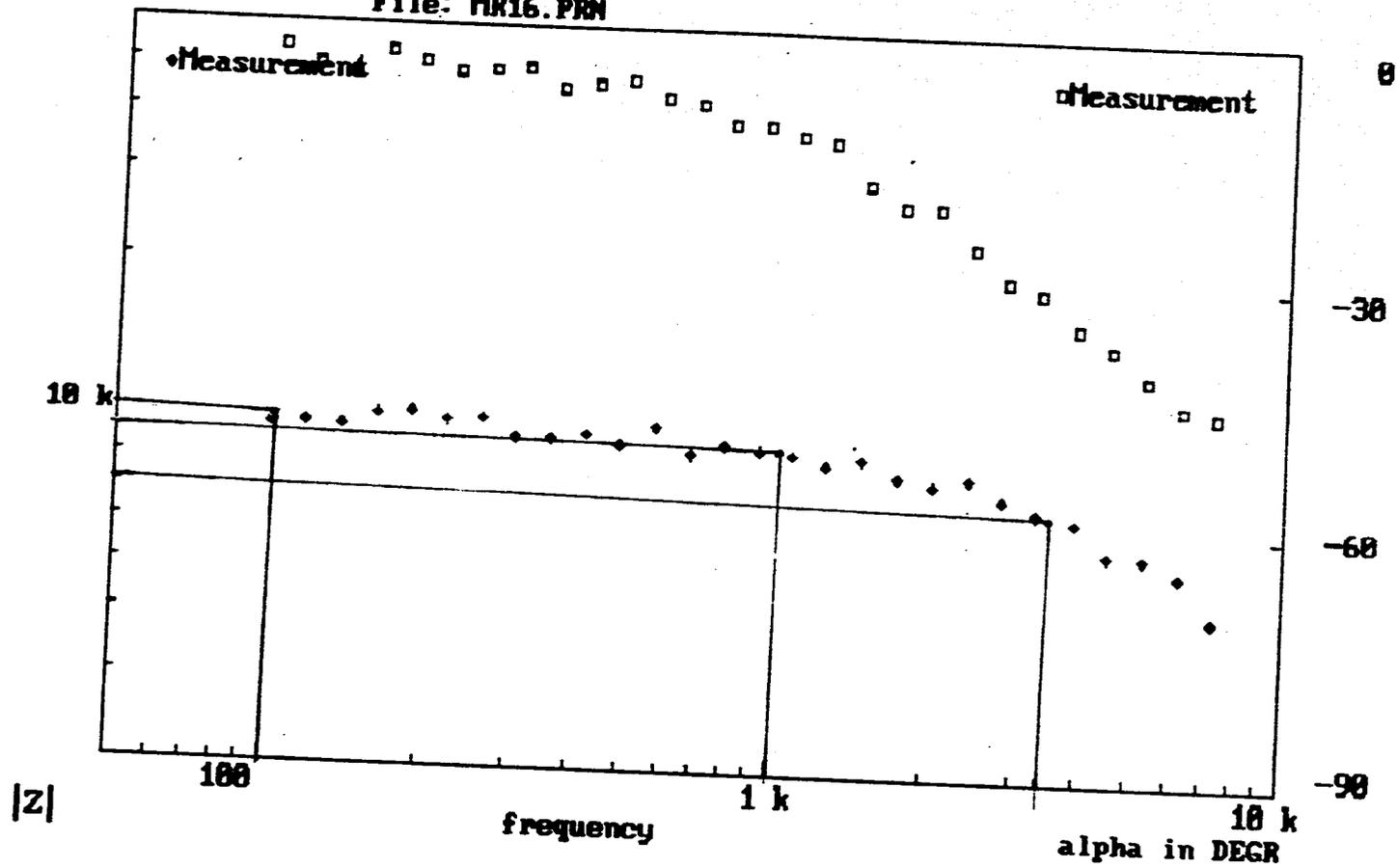


FIGURA 7.6

File: MR26.PRN

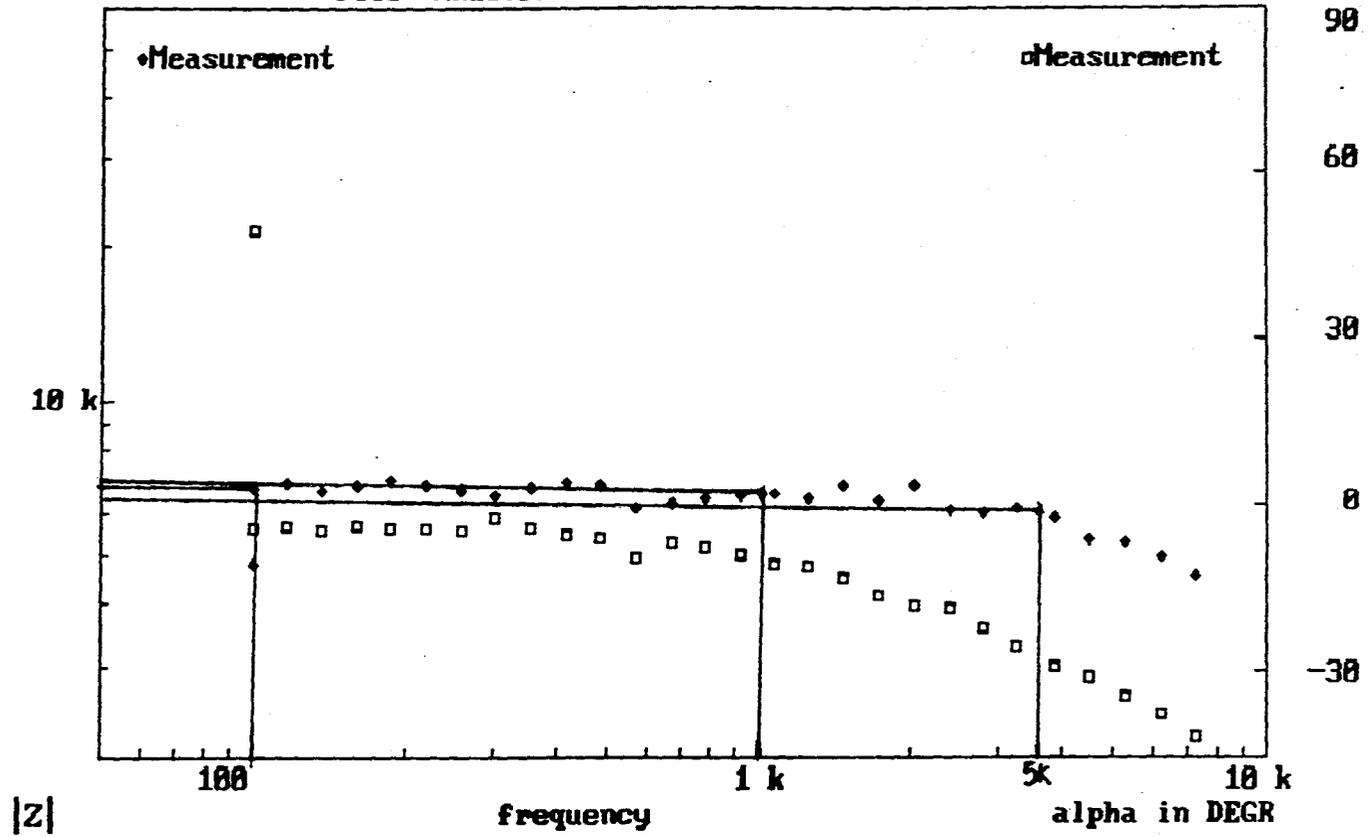


FIGURA 7.7

GRAFICA DE R1 Y R2

EN FUNCION DEL TIEMPO

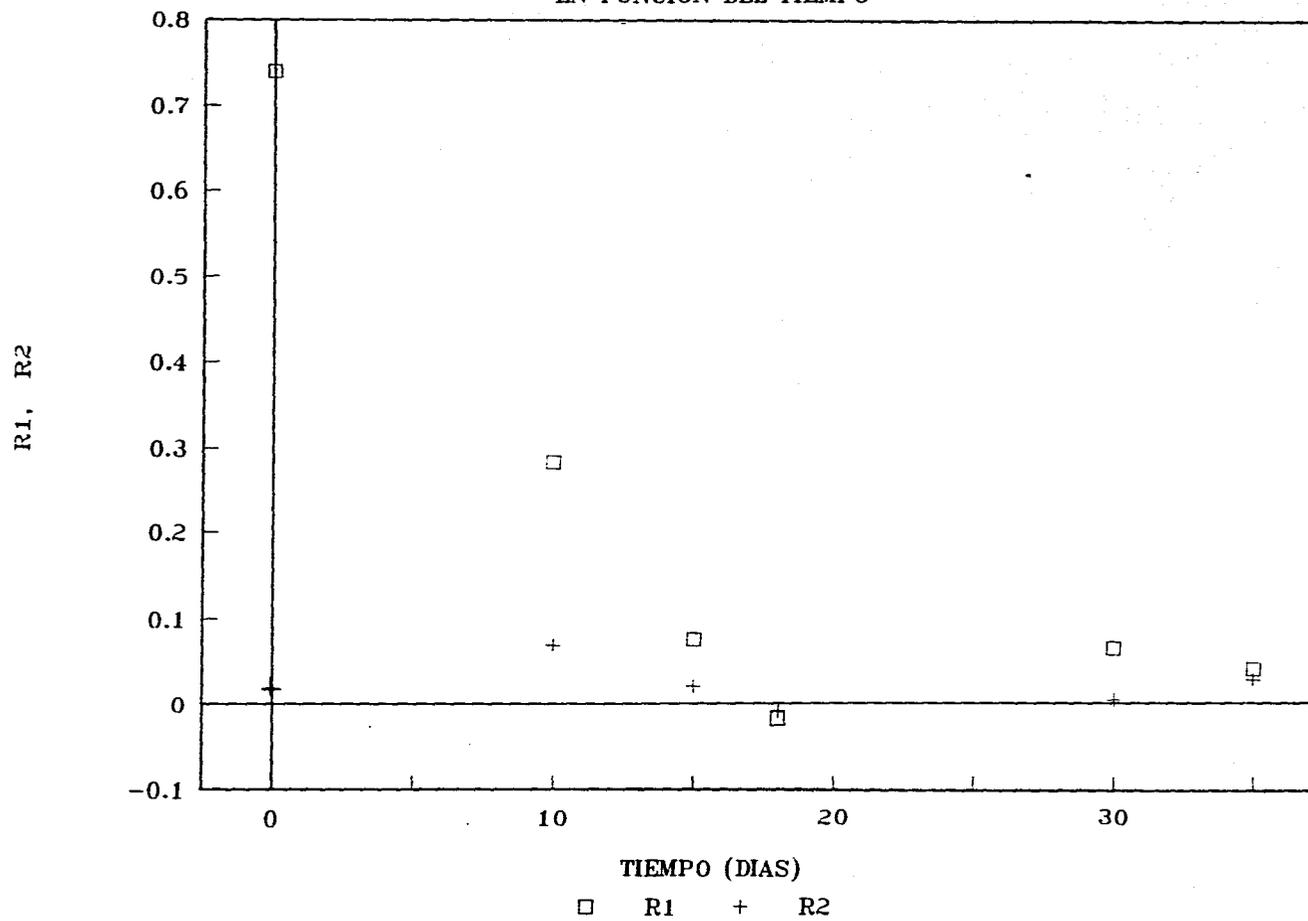


FIGURA 7.8

es la única condición que se tiene que dar para que se presente la corrosión; deben estar presentes otros factores, como el contacto de la superficie metálica con oxígeno, por ejemplo.

Aproximadamente a los 15 días existe una estabilización que se mantiene durante el periodo durante el cual se llevó a cabo el experimento, pero no es posible predecir empíricamente que sucederá después de ese periodo.

Dado que el deterioro del recubrimiento se da de una manera gradual y continua durante los primeros 15 días, es posible avanzar, en base a los resultados obtenidos, que el recubrimiento, objeto de estudio cumple con su función de protección temporal. Especialmente si esta no se prolonga más allá de 10 días. Hay que considerar que el ensayo que se utilizó es de inmersión en una solución salina al 3.5%, la cual es más agresiva que las condiciones prevaletientes en una determinada atmósfera.

CONCLUSIONES

1- El polímero de etilcelulosa resultó ser un protector eficaz en comparación con el copolímero de metacrilato de etilo y metilo(paraloid B-72).

2- Una de las desventajas que presentó el recubrimiento de etilcelulosa, fue su coloración amarillenta, lo que lo hace un recubrimiento relativamente opaco. En comparación, el Paraloid B-72 es un recubrimiento transparente, lo cual es una de las características más apreciadas en la protección de placas calcográficas.

3- Otro de los inconvenientes que presentó el recubrimiento es que después de un periodo de exposición de aproximadamente un mes, en la solución de cloruro de sodio al 3.5%, el recubrimiento no se desprende de una manera continua, sino que se cristaliza y al momento de removerlo mecánicamente, este se desprende en pedazos.

4- La etilcelulosa utilizada en este trabajo es de un peso molecular elevado, por lo que el volumen de sólidos con el que se trabaja es muy bajo, lo que afecta las propiedades mecánicas del recubrimiento(22), debido a esto fue necesario agregar la Bekacita, la cual nos permite mejorar las características del recubrimiento.

5- La etilcelulosa es un compuesto que no ha demostrado ser tóxico, por lo que presenta una gran ventaja trabajar con éste sin peligro alguno de intoxicación por contacto directo.

6- Otra gran ventaja, que se mencionó previamente en el capítulo 3, es que es un compuesto que no causa daños al entorno ecológico, por lo que es sumamente recomendable trabajar con este.

7- La técnica de impedancia electroquímica demostró ser una herramienta sumamente útil para poder observar de una manera cuantitativa el comportamiento del recubrimiento aplicado sobre una placa de Cu inmersa en la solución salina antes mencionada.

8- Siguiendo el método propuesto por Tsai y Mansfeld(27) se observa que a altas frecuencias se obtienen datos significativos, los cuales nos indican que el recubrimiento probado, el cual es de carácter temporal, proporciona una adecuada protección a la placa metálica.

9- La permeación que se presenta ocurre en un lapso de aproximadamente 15 días, y si se tiene en cuenta el tipo de ensayo al que fue sometida la probeta, éste resulta un periodo muy aceptable de resistencia del polímero.

BIBLIOGRAFIA

- (1)- Carrilo y Gariel. GRABADOS DE LA COLECCION DE LA ACADEMIA DE SAN CARLOS. U.N.A.M. 1982.
- (2)- LA MAGIA DEL GRABADO; GUIA DE LA EXPOSICION. Antiguo Colegio de San Idelfonso. El Discurso Museográfico Contemporáneo. E.N.A.P.,U.N.A.M. 1982.
- (3)- Burns R; Bradley W.PROTECTIVE COATINGS FOR METALS. Reinhold Publishins Corp.U.S.A. 1967.
- (4)- Uhlig. CORROSION AND CORROSION CONTROL; AN INTRODUCTION TO CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING. 2a. Edición. John Wiley & Sons.U.S.A. 1971.
- (5)- Blom A.V. ORGANIC COATINGS IN THEORY AND PRACTICE. Elsevier Publishing Co. U.S.A.
- (6)- R.C.M. Guía de productos. SUSANCIAS NATURALES Y MATERIAS PLASTICAS. Barcelona 1994.
- (7)- Ott, Spurlin. CELLULOSE. 2a. Edición. Parte II. Interscience. U.S.A. 1963. Collection High Polymers Vol.V.
- (8)- ETHYLCELLULOSE, PROPERTIES AND USES. Hercules Inc. 1974.
- (9)- Evans & Spurlin J. Am. Chem. Soc. 72, 4750 (1950).
- (10)- Mc Burney. Ind. Eng. Chem. 41, 1256 (1949).
- (11)- Berl E. Rueff G. Cellulosechemie. 14, 44 (1933).
- (12)- Staudinger H., Stock H., Daemish K. Melliand Textil Ber. 22 620 (1941); Chem. Abstracts. 37, 6889 (1943).
- (13)- Axilrod & Kline. J. Research Natl. Bur. Standards 19, 367 (1937).
- (14)- Berry & Koch. Modern Plastics. 25, 154 (1947).

- (15)- The Condensed Chemical Dictionary. Van Nostrand Reinhold Co. U.S.A. 1977.
- (16)- Concise Encyclopedia of Polimer Science and Engineering. John Wiley & Sons. U.S.A. 1990.
- (17)- Encyclopedia of Polimer Science and Engineering John Wiley & Sons. U.S.A. 1985. Vol 1.
- (18)- Scully. FUNDAMENTALS OF CORROSION. Pergamon Press. England 1966.
- (19)- L.L. Sherir. CORROSION Vol 1. Newnes-Buterworks. England 1976. .
- (20)- West. CORROSION Y OXIDACION, FUNDAMENTOS. Ed. Limusa. México 1986.
- (21)- Water and Gas 7, 277 (1923).
Corrosion 17 293t (1961).
- (22)- Underground Corrosion, Circ; 579, U.S. National Bureau of Standards (1957)
- (23)- Fernández V. y Rossi F. EXPERIMENTACION CON RESINAS SINTETICAS ORGANICAS PARA LA PROTECCION Y CONSERVACION DE BIENES CULTURALES DE HIERRO Y COBRE. Tesis presentada en la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía Manuel de Castillo Negrete. México 1993.
- (24)- Mojica Gómez J. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEGRADACION DEL ACERO PINTADO CON UN PRIMARIO MEDIANTE LA TECNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA. Tesis presentada en la Facultad de Química en 1993.

(25)- Valverde Valdés J.M. IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA DE LA GALENA EN LAS CONDICIONES DE FLOTACION. Tesis presentada en la Facultad de Química en 1992.

(26)- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2a.Edición. John Wiley & Sons. U.S.A. 1985. Vol.3

(27)- Tsai C.H. and Mansfeld F. Corrosion (NACE) 49(9) 726(1993).