

1. **CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE LOS  
METALES**

## 1.1 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN <sup>1</sup>

### 1.1.1 Concepto

La corrosión es el deterioro de una sustancia (usualmente un metal) debido a una reacción con su medioambiente. Este concepto reconoce que los metales no son los únicos materiales que se corroen, existe el deterioro de otros materiales tales como la madera, cerámica, plásticos, etc.; además, pueden no existir cambios visibles en el material, sin embargo el material puede fallar inesperadamente a causa de ciertos cambios en su estructura interna.

### 1.1.2 Factores que influyen en la corrosión

#### *1.1.2.1 Condición de la superficie*

La escasa limpieza de la superficie y presencia de materia extraña pueden ocasionar una fuerte influencia en el inicio y desarrollo de la corrosión.

#### *1.1.2.2 Efecto de la Temperatura*

En principio el aumento de la temperatura incrementa la tasa de corrosión, debido a que la temperatura acelera la cinética de las reacciones. Aún en soluciones acuosas, a temperatura ambiente puede existir una parte del material con mayor temperatura que el resto del material, la cual se comporta de forma anódica respecto a la otra, por ejemplo cuando el hierro se encuentra en inmersión en una solución de NaCl diluida y aireada; el electrodo caliente es anódico respecto al metal más frío de la misma composición.

### 1.1.2.3 Diferencia de Potencial (Emf)

Cuando existe diferencia de potencial en los materiales expuestos a las mismas condiciones, tal como sucede con el zinc y acero en agua salada, el metal con un valor de potencial estándar de oxidación mayor se corroerá y protegerá al metal con el potencial estándar de oxidación menor.

**Tabla 1.1:** Potenciales estándares de oxidación y reducción a 25° C\*<sup>2</sup>

Reacción de Corrosión	Potencial normal E <sup>0</sup> (V)
$K \rightarrow K^+ + e^-$	-2,92 (Activo)
$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	-2,71
$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$	-2,38
$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$	-1,66
$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$	-0,763
$Cr \rightarrow Cr^{+3} + 3e^-$	-0,710
$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$	-0,440
$Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e^-$	-0,402
$Co \rightarrow Co^{+2} + 2e^-$	-0,270
$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^-$	-0,230
$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^-$	-0,140
$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2e^-$	-0,126
$H_2 \rightarrow 2H + 2e^-$	0,000
$Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + 2e^-$	0,154
$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$	0,340
$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	0,401
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-$	0,771
$2Hg \rightarrow Hg_2^{+2} + 2e^-$	0,798
$Ag \rightarrow Ag^{+1} + 1e^-$	0,799
$Pd \rightarrow Pd^{+2} + 2e^-$	0,830
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H + 4e^-$	1,230
$Pt \rightarrow Pt^{+2} + 2e^-$	1,200
$Au \rightarrow Au^{+3} + 3e^-$	1,420 (Noble)

\*Las reacciones están escritas como semiceldas anódicas, las flechas se invierten para las semiceldas catódicas, se adopta la convención que la corrosión está en el electrodo más negativo de la celda.

### 1.1.2.4 Efecto de la Erosión

La erosión por sí misma no es corrosión, sin embargo en condiciones abrasivas es posible la remoción de la película protectora del metal dejándolo expuesto al deterioro.

#### *1.1.2.5 Efecto de Ambientes Contaminados*

Los ambientes con contaminantes son factores extremadamente importantes. A menudo, las sustancias presentes únicamente en concentraciones bajas tienen mayor importancia en el comportamiento de la corrosión que las sustancias presentes en elevadas concentraciones, algunas veces las impurezas pueden acelerar el ataque, en otras ocasiones pueden comportarse como inhibidores.

#### *1.1.2.6 Efecto del Tiempo*

En algunos casos de corrosión existe una relación lineal, es decir conforme se incrementa el tiempo de exposición se incrementa la tasa de corrosión; en otros casos la tasa de corrosión puede disminuir o permanecer en un valor constante.

#### *1.1.2.7 Efectos Biológicos*

Los organismos macroscópicos y microscópicos influyen en la corrosión en dos formas principalmente:

- Creando obstrucciones sobre la superficie lo cual produce celdas de aireación diferencial.
- Absorbiendo hidrógeno de la superficie del acero, que es un factor de protección en la corrosión.

Ciertos sulfatos que son reducidos por bacterias son transformados a ácido sulfuroso en las proximidades de las áreas catódicas del acero, provocando una aceleración en la corrosión.

## 1.2 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN<sup>3</sup>

La termodinámica provee parte de la estructura científica requerida para evaluar el comportamiento y la tasa del proceso de la corrosión, además proporciona información sobre los productos intermedios de las reacciones complementarias parciales anódica y catódica, las cuales en conjunto constituyen un proceso total de corrosión. Las estructuras y características de los productos intermedios pueden controlar la resistencia de la superficie del metal al ataque corrosivo.

### 1.2.1 Proceso de oxidación y reducción en soluciones acuosas

La ciencia de la corrosión frecuentemente involucra el intercambio de electrones entre reacciones parciales: reacciones anódicas que los producen (oxidación) y reacciones catódicas que los consumen (reducción), es necesario conocer los electrones que se intercambian en el proceso de corrosión.

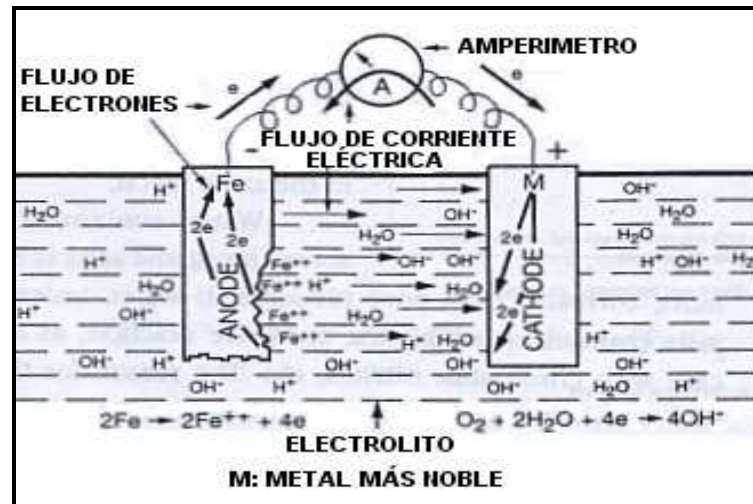
### 1.2.2 Estados de Oxidación

La definición de estados de oxidación manifiesta que: el poder de combinación ejercido por los elementos y sus compuestos está relacionado con sus valencias.

Los óxidos metálicos están formados por transferencia de electrones desde los átomos de metal electropositivos hacia los átomos de oxígeno electronegativos, convirtiéndolos en cationes y aniones respectivamente. Todo incremento de uno, en el estado de oxidación representa la pérdida de un electrón y corresponde a la oxidación del metal. Los electrones que pierde el metal son ganados por el oxígeno, esto constituye la reducción complementaria del oxígeno y mediante la contabilización de electrones se encuentra que su estado de oxidación es reducido de 0 a -2.

### 1.2.3 Electrodo

El estado de oxidación de las especies puede cambiar mediante la intervención de una superficie conductora de electricidad, en los cuales los electrones pueden ser transportados, tal sistema es un electrodo, como se puede ver en la Figura 1.1.



**Figura 1.1 :** Transporte de electrones en una solución acuosa <sup>4</sup>

Los electrodos acoplados de esta manera mantiene la corrosión activa de los metales, en un electrodo. Por ejemplo el hierro disuelto en iones, incrementa el estado de oxidación de 0 a +2, perdiendo electrones como una carga en exceso en el metal.



En el otro electrodo, los electrones son absorbidos por una reacción complementaria en la misma superficie, como por ejemplo el oxígeno disuelto es reducido:



Reduciendo el estado de oxidación del oxígeno de 0 a -2, en el ion hidroxilo.

El balance de electrones entre las ecuaciones 1.1 y 1.2 produce iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , los cuales producen la precipitación del hidróxido ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  el cual continuamente remueve los iones de la solución permitiendo que la reacción continúe:



Sumando las reacciones 1.1, 1.2 y 1.3 se tiene el proceso completo:



#### 1.2.4 Ecuación de Nernst

En un electrodo aislado, la carga transferida se acumula hasta establecer un equilibrio, como por ejemplo considerando la disolución de un metal, M, en un medio acuoso que produce iones,  $\text{M}^{z+}$ .



La acumulación de electrones en el metal estabiliza una carga negativa en el metal relativo a la solución creando una diferencia de potencial, salida de iones y la promoción del proceso reversible. Dando lugar a la descarga de iones y su retorno al metal como átomos depositados; un equilibrio dinámico es establecido cuando el metal ha adquirido un potencial característico hacia la solución.

Las condiciones para que el equilibrio ocurra a temperatura constante son derivadas de una forma de la reacción isotérmica Van't Hoff <sup>3</sup>:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln J \quad \text{Ecuación 1.6}$$

En donde:

$\Delta G$  = Variación de energía libre de Gibbs.

$\Delta G^{\circ}$  = Variación de energía libre de Gibbs para todos los reactivos en sus estados estándares.

J = Cociente de la actividad correspondiente a la variación de energía:

$$J = \frac{a_{(\text{PRODUCTO 1})} \times a_{(\text{PRODUCTO 2})} \times \dots \text{etc}}{a_{(\text{REACTANTE 1})} \times a_{(\text{REACTANTE 2})} \times \dots \text{etc}}$$

En un cambio químico estándar, sin transferencia de carga la Ecuación 1.6 no especifica una condición de equilibrio.

Sin embargo en un proceso de electrodo la variación de la energía libre es balanceada mediante el potencial que adquiere el electrodo, esto se manifiesta en términos eléctricos mediante el reemplazo de los términos de la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  y  $\Delta G^\circ$  de la Ecuación 1.6 con los términos correspondientes al potencial eléctrico de equilibrio,  $E$  y  $E^\circ$  usando las expresiones:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad \text{Ecuación 1.7}$$

$$\Delta G = -zFE \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Generando la Ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - [RT / zF] * \ln J \quad \text{Ecuación 1.9}$$

En donde:

$E$  = Potencial del electrodo (V)

$E^\circ$  = Potencial estándar del electrodo (V)

$z$  = Número de equivalentes electroquímicos presentes (eq/gmol)

$R$  = Constante universal de los gases (8,314 J/K\*gmol)

$F$  = Constante de Faraday (96500 Coulombios/eq)

$T$  = Temperatura absoluta (K)

La Ecuación 1.9 es generalmente utilizada a temperatura ambiente de 25°C (298 K), y sustituyendo  $2,303 \log J$  por  $\ln J$ , quedando la ecuación:

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{z} \log J \quad \text{Ecuación 1.10}$$

### 1.2.5 Potenciales de electrodos

Existe una convención para representar los electrodos en equilibrio así por ejemplo si nos interesa la corrosión activa de un metal esta debería ser escrita en la dirección de la oxidación como una reacción anódica en donde los electrones aparecen en el lado derecho de la ecuación:





De forma alternativa si lo que interesa es la electro-deposición del Níquel, esta ecuación se escribiría de manera muy similar a una reacción catódica, en la dirección de reducción donde los electrones aparecen en el lado izquierdo de la ecuación:



Similarmente la reducción del oxígeno complementando la disolución anódica de metales en agua aireada puede ser escrita como una reacción catódica tal como se la describe en la ecuación 1.2, sin embargo el proceso reversible es una reacción anódica donde se genera oxígeno como se la muestra en la ecuación:



La dirección formal de la reacción determina si los signos para los potenciales de los electrodos en equilibrio,  $E$  y de los potenciales estándares de los electrodos  $E^\circ$  son positivos o negativos.

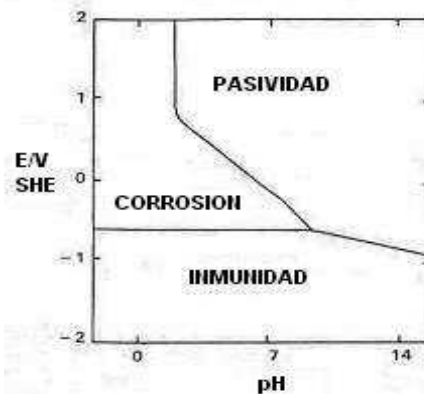
#### 1.2.6 Diagramas de Pourbaix

Son representaciones de información termodinámica de reacciones electroquímicas, la aplicación de estas gráficas incluyen: corrosión, electrodeposición, procesos geológicos y procesos de extracción hidrometalúrgica.

El objetivo es representar las estabilidades relativas de fases sólidas y los iones solubles que son producidos por la reacción: entre un metal y un medio acuoso, siendo el potencial de electrodos,  $E$ , y el pH del medio ambiente los dos parámetros en que se basan estos diagramas.

Para construir un diagrama de Pourbaix se requiere información de los potenciales estándares de electrodos,  $E^\circ$ , o de las constantes de equilibrio  $K$  para todas las posibles reacciones consideradas.

En el caso de la aplicación en la corrosión los diagramas de Pourbaix permiten determinar tres zonas importantes tal como se muestra en la Figura 1.2.



**Figura 1.2 :** Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua a 25°C <sup>1</sup>

Zona de inmunidad.- En la cual el metal es la especie estable y es inmune a la corrosión.

Zona de corrosión.- En esta zona, la especie estable es un ion soluble y el metal puede corroerse si la cinética es favorable.

Zona de Pasividad.- La especie estable en esta zona, es un sólido insoluble que puede proteger el metal si forma una capa impermeable y adherente.

Los diagramas de Pourbaix tienen las siguientes limitaciones:

Los diagramas provienen de una información termodinámica y no de una información cinética, por lo que puede omitir ciertas reacciones que ocurren dentro del metal en el proceso de corrosión.

Los diagramas de Pourbaix nos proporcionan una zona de pasividad de un metal, pero no consideran que dicha pasividad pueda estar condicionada por los enlaces, los cuales dependen de la naturaleza, adherencia y cohesión de los metales.

Los diagramas de Pourbaix no consideran las impurezas que pueden existir en la solución o componentes de aleación en el metal que, pueden modificar las reacciones como por ejemplo: cloruros, sulfatos, que pueden atacar, modificar o reemplazar a óxidos e hidróxidos en las zonas de pasividad.

### 1.3 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN<sup>3</sup>

#### 1.3.1 Cinética del Deterioro Acuoso

La velocidad de cualquier transformación es controlada por la magnitud de una o más barreras de energía, como por ejemplo un átomo o un ion deben vencer a la energía de transformación. La energía adquirida para la transformación del átomo a ión o viceversa se conoce como energía de activación,  $\Delta G^*$ . Existe una distribución estadística de energía entre las partículas que asegura que en cualquier instante, una pequeña pero significativa fracción de partículas tendrá suficiente energía para vencer la energía de activación y puedan transformarse en un corto lapso de tiempo.

Esto se conoce como velocidad de reacción,  $\gamma$ , que por ende depende de la energía de activación que puede representarse por la siguiente ecuación conocida como la ecuación de Arrhenius<sup>3</sup>:

$$\gamma = A * e^{-\Delta G/RT} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

Para aplicar la ecuación a un proceso de electrodo se debería emplear en términos eléctricos. Los iones transportados a través de un electrodo llevan consigo carga eléctrica, por tanto la velocidad de reacción  $\gamma$ , de la Ecuación 1.14 debe ser reemplazada por una corriente eléctrica  $i$ . Las cantidades termodinámicas son expresadas por mol de sustancia y debido a que la carga sobre una mol de iones cargados es el Faraday,  $F = 96500$  Coulombios, la variación de la energía libre en un proceso de electrodos se expresa como la ecuación 1.7. Reemplazando esta ecuación en la ecuación de Arrhenius se tiene:

$$i = k * e^{\frac{-\Delta G^o}{RT}} = k * e^{\frac{zFE^o}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.15}$$

### 1.3.2 Cinética de Equilibrio de un Electrodo

El equilibrio de un electrodo es dinámico y las especies iónicas son producidas y descargadas simultáneamente en la superficie de conducción. Si se considera que la disolución de un metal esta dada por la ecuación:

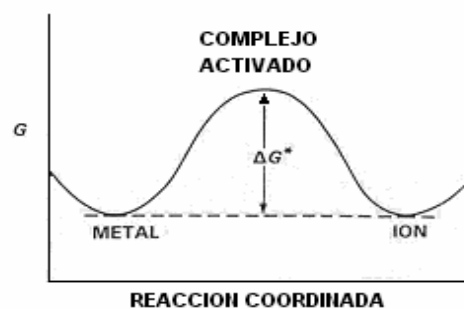


El metal se disuelve en iones y los iones se vuelven a depositar sobre la superficie metálica en iguales velocidades. Cuando un electrodo se encuentra en equilibrio no existe un cambio neto en la energía libre de Gibbs,  $\Delta G=0$ .

La variación de la energía química libre debido a la disolución o deposición del metal está balanceada por una cantidad equivalente de trabajo eléctrico realizado por los iones que se transportan en el campo eléctrico impuesto por el Potencial de equilibrio del electrodo. El ión fluye constituyendo dos corrientes eléctricas iguales y opuestas, las corrientes que abandonan e ingresan al metal denotadas  $\vec{i}$  y  $\overleftarrow{i}$  respectivamente son denominadas corrientes parciales. Su magnitud en equilibrio es llamada densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ :

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 \quad \text{Ecuación 1.17}$$

La energía de activación es el exceso de energía que debería ser adquirida para transformar los átomos del metal a iones. El perfil de la energía libre para la reacción en función de la energía libre de activación se muestra en la Figura 1.3.



**Figura 1.3 :** Perfil de energía para el equilibrio en un electrodo <sup>3</sup>

Y dicho perfil está dado por la ecuación 1.18:

$$i_0 = \overset{\rightarrow}{i} = \overset{\leftarrow}{i} = k^* e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.18}$$

### 1.3.3 Polarización

#### 1.3.3.1 Activación de la Polarización

Es una expresión del cambio relativo en las energías de activación tanto para la disolución como para la deposición, cuando el equilibrio es perturbado por los efectos de resistencia y concentración. La polarización es positiva (anódica) o negativa (catódica), de acuerdo a si la corriente neta es una corriente de disolución o deposición respectivamente.

La energía libre de un electrodo sujeta a una activación de polarización es mostrada en la Figura 1.3 , donde el electrodo se asume que es polarizado anódicamente con un sobre potencial de  $\eta$  .

De  $\Delta G = -zFE$ , la polarización incrementa la energía del metal por  $zF\eta$  y que del complejo activado por  $\alpha zF\eta$ , donde  $\alpha$  es un factor simétrico que define la posición del máximo en la Figura 1.3.

Para el electrodo en equilibrio, la energía de activación tanto para la disolución y deposición es igual a la variación de energía libre de Gibbs estándar,  $\Delta G^0$ , sin embargo para el electrodo polarizado la energía de activación para la disolución decrece a:  $[\Delta G^0 - (1-\alpha)zF\eta]$  y la energía de activación para la deposición se incrementa a:  $[\Delta G^0 + \alpha zF\eta]$  por lo que las dos corrientes parciales no son iguales.

La corriente de disolución  $\overset{\rightarrow}{i}$  es:

$$\overset{\rightarrow}{i} = k^* e^{\frac{-\{\Delta G^0 - (1-\alpha)zF\eta\}}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.19}$$

$$\vec{i} = k * e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}} * e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.20}$$

$$\vec{i} = i_o * e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.21}$$

Y mediante un análogo razonamiento, se define la corriente de deposición,  $\overleftarrow{i}$ :

$$\overleftarrow{i} = i_o * e^{\frac{-\alpha.zF\eta}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.22}$$

Donde la corriente neta es la diferencia de las dos corrientes parciales:

$$i_{\text{net}} = i_o \left[ e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha.zF\eta}{RT}} \right] \quad \text{Ecuación 1.23}$$

La ecuación 1.21 se conoce como la ecuación de *Butler-Volmer*<sup>3</sup> que expresa la relación entre la corriente anódica neta que fluye en el electrodo,  $i_{\text{net}}$  y el sobrepotencial,  $\eta$ .

## 1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN<sup>1,2,4,5</sup>

El proceso de la corrosividad puede ser clasificado para su estudio según: el medio en el que se desarrolla, su mecanismo, su morfología y mediante efectos combinados.

### 1.4.1 Clasificación según el medio

Esta clasificación es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque de la corrosión

#### 1.4.1.1 Corrosión química

En este tipo de corrosión el metal reacciona con un medio no iónico, por ejemplo la oxidación en aire a alta temperatura, reacción con una solución de yodo en tetracloruro de carbono.

### 1.4.1.2 Corrosión electroquímica

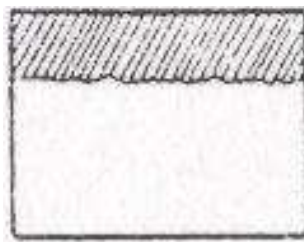
Se refiere al proceso de la corrosión que se produce por un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito, como por ejemplo la corrosión en soluciones salinas, en agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión en los suelos, etc.

### 1.4.2 Clasificación según la forma de ataque

Esta clasificación permite evaluar los daños producidos por la corrosión.

#### 1.4.2.1 Corrosión uniforme

Es la forma más benigna de corrosión, el ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica, y su penetración media es igual en todos los puntos. Este tipo de ataque permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestos, como se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1.4** : Corrosión uniforme <sup>4</sup>

#### 1.4.2.2 Corrosión localizada

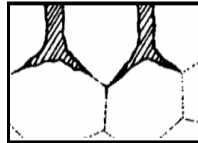
Esta corrosión comprende los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. El ataque se extiende más en algunas zonas, sin embargo se presenta como un ataque general tal como se puede observar en la Figura 1.5.



**Figura 1.5** : Corrosión localizada <sup>4</sup>

#### 1.4.2.3 Corrosión intergranular

El ataque se presenta como una estrecha franja que se extiende a lo largo de los límites del grano, este tipo de ataque es muy dañino y puede llegar a destruir el material expuesto, como se puede observar en la Figura 1.6. Este tipo de corrosión ocurre generalmente en aluminio, cobre y en aleaciones de acero inoxidable.



**Figura 1.6 :** Corrosión intergranular <sup>4</sup>

#### 1.4.2.4 Corrosión por picado

Conjuntamente con la corrosión intergranular son las corrosiones más peligrosas que pueden presentarse; el ataque puede darse en puntos aislados en superficies metálicas pasivas y se propaga hacia el interior del metal, en ciertos casos se forman túneles microscópicos, como se muestra en la Figura 1.7.



**Figura 1.7 :** Corrosión por picado <sup>4</sup>

### 1.4.3 Clasificación según el mecanismo

#### 1.4.3.1 Corrosión galvánica o bimetálica

Este tipo de corrosión resulta de la corriente generada cuando se encuentran en contacto dos metales con potenciales diferentes, los cuales se exponen en una solución corrosiva o en atmósferas húmedas. Uno de los metales es más activo que el otro por lo tanto, se corroe con mayor rapidez que si se encontrara aislado; por otro lado la corrosión del metal más noble decrece.

La corrosión galvánica depende de la diferencia de potencial que existe entre los dos metales y de la polarización que sufren los electrodos una vez dada la unión.



La corriente de corrosión sobre el metal que actúa anódicamente será siempre la misma, no así la corrosión del metal que actúa de forma catódica que depende de la difusión del oxígeno sobre la superficie catódica.

El potencial de un metal o aleación es función de: la composición química del medio, películas de óxido, productos de corrosión que pueden existir o desarrollarse sobre la superficie metálica y la temperatura.

Las medidas preventivas para la corrosión galvánica son:

- Evitar en lo posible el uso de materiales diferentes.
- Evitar una relación de áreas desfavorables, así por ejemplo un pequeño ánodo conectado a un gran cátodo.
- Aislar eléctricamente un material del otro cuando se utilizan materiales diferentes, en caso de no ser posible el aislamiento; entonces la parte más anódica debe ser diseñada para un fácil reemplazo.
- Proteger el cátodo y el ánodo cerca de la unión de los mismos mediante revestimientos evitando así su contacto.

#### 1.4.3.2 Corrosión Bacteriana

En esta variedad de corrosión, las bacterias que existen en el suelo ejercen un papel fundamental producen una corrosión aerobia o anaerobia según las bacterias precisen la presencia o ausencia de oxígeno respectivamente.

La corrosión anaerobia es la más grave de las corrosiones originadas por microorganismos, entre éstas tenemos las bacterias *Desulfovivrio Desulfuricans* que utilizan hidrógeno para reducir los sulfatos, lo cual da lugar a la formación del ácido sulfhídrico que posteriormente reacciona con el hierro para obtener sulfuro ferroso, requieren un pH favorable de 5,5 a 5,8 y nutrientes.

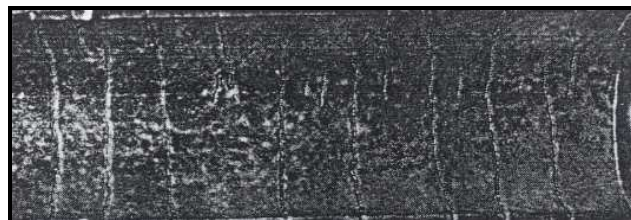
Entre los microorganismos aerobios tenemos las *Sulfobacterias* denominadas así por su capacidad de almacenar azufre en sus células, antes de oxidarlo a  $\text{SO}_4^{-2}$ .

#### 1.4.3.3 Corrosión por aireación diferencial

Este tipo de corrosión se debe a que la superficie del metal está expuesta a un electrolito que posee aireación variable, tal como se observa en la Figura 1.8.

Esta variación en la aireación obedece a varios factores, tales como:

- Agitación insuficiente del electrolito.
- Difusión lenta y diferencia de concentración de iones metálicos sobre la superficie metálica.
- Depósitos de arena y polvo.
- Contacto del metal con otros cuerpos sólidos no metálicos (plásticos, cauchos, cerámica).
- Geometría particular de la estructura metálica (soldaduras discontinuas, ranuras, uniones roscadas).



**Figura 1.8 :** Deterioro de un tubo contaminado con partículas de mercurio <sup>1</sup>

#### 1.4.3.4 Corrosión selectiva

Un caso particular de este tipo de corrosión es la dezincificación, que consiste en la separación del zinc del latón en soluciones acuosas, particularmente en agua de mar. El zinc se disuelve y el cobre permanece en la aleación en forma de masa porosa, de consistencia casi nula, por lo que la estructura metálica falla a la más ligera sollicitación mecánica.

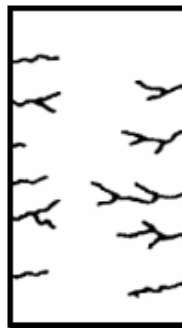
Para explicar el proceso de dezincificación se han propuesto dos mecanismos:

1. Una disolución selectiva del zinc que deje un residuo de cobre poroso.
2. Una disolución simultánea del zinc y cobre con depósito posterior de este elemento sobre el latón.

#### 1.4.4 Clasificación por efectos combinados

##### 1.4.4.1 Corrosión Fisurante

Esta corrosión es conocida también como corrosión bajo tensión, se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción, entonces se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares que se extienden hacia el interior del metal hasta que las tensiones se relajan o el metal finalmente se fractura, como se puede ver en la Figura 1.9



**Figura 1.9 :** Corrosión fisurante <sup>4</sup>

##### 1.4.4.2 Corrosión por fatiga

La fatiga es la falla de un metal por agrietamiento que está sujeto a una tensión cíclica, cuando la tensión aumenta el número de ciclos necesarios para que el material falle decrecerá, existe un nivel de tensión para cada material que corresponde al valor más bajo en el cual no ocurrirá falla alguna, aún con un número infinito de ciclos a este valor de tensión se la conoce como *límite de resistencia*.

El agua de mar produce un ambiente corrosivo y la vibración de las líneas de acero bajo tensión lo cual provee una tensión cíclica.

La corrosión por fatiga constituye un serio problema en las industrias tales como: el petróleo, debido a la fatiga que sufren las tuberías del taladro durante la perforación.

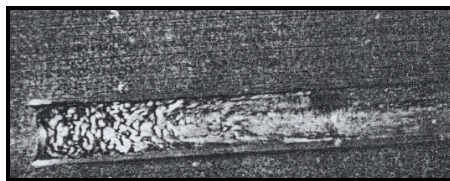
La corrosión por fatiga se la puede evitar mediante el uso de revestimientos electroplateados de sacrificio, como por ejemplo el zinc y el cadmio sobre el acero.

El revestimiento de zinc sobre el acero se lo aplica mediante pulverización metálica, que es muy efectiva. En ambientes acuosos se puede lograr una mayor protección por protección catódica e inhibidores, aunque no es efectivo cuando se encuentra en niveles altos de tensión cíclica.

#### *1.4.4.3 Corrosión por Cavitación*

La cavitación es la formación de vacíos o cavidades en un líquido debido a la turbulencia, o a la temperatura que producen un decrecimiento de la presión del líquido por debajo de la presión de vapor en zonas localizadas dentro de las tuberías reduciendo la resistencia del material tal como se observa en la Figura 1.10. Los vacíos son realmente agujeros en el líquido los cuales contienen únicamente vapor de agua, usualmente existen por un corto tiempo debido a cambios en la presión de un líquido turbulento.

La prevención de este tipo de corrosión requiere el uso de aleaciones más resistentes, donde el diseño de sistemas evite la turbulencia y la caída de presión en lo posible



**Figura 1.10 :** Corrosión por cavitación <sup>1</sup>

#### *1.4.4.4 Corrosión por Desgaste*

También es conocida como corrosión por abrasión, se origina por el contacto continuo de una superficie metálica con un material abrasivo que al depositarse sobre ciertos puntos de superficie provoca la corrosión por aireación diferencial dando lugar a la formación de picaduras. Este tipo de corrosión puede ser prevenida mediante la eliminación de cualquier roce entre las superficies. El desgaste puede retardarse mediante la lubricación de las superficies en contacto mediante grasas o aceites.

#### *1.4.4.5 Corrosión atmosférica*

Es un proceso electroquímico que involucra a un metal, productos de corrosión, superficie electrolítica y la atmósfera. Depende de varios factores: humedad relativa, niebla, temperatura de la superficie metálica, temperatura del ambiente de exposición, velocidad y dirección el viento, radiación solar, tiempo de humectación, presencia de contaminantes, etc.

La humedad se deposita sobre la superficie metálica que actúa como un electrolito, por ende los productos de la corrosión atmosférica son generalmente poco estables y no detienen el avance de la corrosión.

La corrosión atmosférica se asemeja a la corrosión en medio acuoso, con la distinción de que no existe eliminación constante de los productos de la corrosión, y que además atraviesa por períodos de sequedad y humedad a causa de los cambios climáticos.

## 1.5 MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE METALES<sup>2</sup>

Previa a la protección del metal se debe seguir el siguiente esquema:

- Seleccionar apropiadamente el metal de acuerdo con el medio al que va estar expuesto.
- Realizar un diseño óptimo de la pieza evitando zonas de estancamiento de la humedad.
- Seleccionar el método adecuado de protección.

Los métodos más utilizados en la protección metálica son:

- Protección por inhibidores
- Protección electroquímica
- Protección por pasivación
- Protección por revestimientos
  - Metálicos
  - Inorgánicos
  - Orgánicos
    - Bitúmenes
    - Planchas
    - Pinturas y Barnices

### 1.5.1 Protección por revestimientos metálicos

Los recubrimientos se emplean para aislar el cátodo y el ánodo, existen recubrimientos temporales como la grasa y aceite, que proporcionan una determinada protección, sin embargo se eliminan fácilmente por esta razón se prefiere el uso de otros recubrimientos.

El revestimiento metálico es uno de los métodos más empleados para la protección de metales, muy específicamente el acero galvanizado conocido como zincado, que consiste en un recubrimiento continuo que aísla el acero del electrolito, este zincado se fundamenta en que: el zinc es más anódico que el acero protegido y por lo tanto éste se corroe primero y el acero permanece protegido.

#### 1.5.2 Protección por revestimientos orgánicos

Es el medio de protección más empleado por las siguientes razones:

- Aísla la superficie metálica del ambiente creando un ambiente incompatible con el mecanismo de corrosión
- Mantiene su integridad contra la degradación química, fuerzas mecánicas y radiación ultravioleta.
- Proporciona una buena estética, brillo, versatilidad de colores.

Este tipo de protección metálica al ser empleado en el presente trabajo de investigación será tratado con mayor profundidad en el Capítulo 3.

## **2. CORROSIÓN ATMOSFÉRICA**



## 2.1 INTRODUCCIÓN <sup>1</sup>

La corrosión atmosférica causa grandes pérdidas económicas especialmente en el sector industrial; según las investigaciones realizadas se ha estimado que más de la mitad de las cuantiosas pérdidas globales de la corrosión se deben a la acción de la atmósfera sobre los materiales metálicos, esto se debe a que la mayor parte de los equipos y construcciones metálicas operan a la intemperie.

La mayoría de los tipos de corrosión ocurren en la atmósfera. Éste tipo de corrosión es peculiar puesto que, en la corrosión de los metales no existen grandes cantidades de electrolito como sucede en otro tipo de corrosión electroquímica, así también no es posible determinar la diferencia de potencial ni la dirección de la polarización. Sin embargo todos los factores electroquímicos (ánodo, cátodo, electrolito) importantes aparecen en la corrosión atmosférica.

## 2.2 TIPOS DE ATMÓSFERAS CORROSIVAS <sup>1</sup>

Las atmósferas corrosivas pueden ser clasificadas en cuatro tipos básicos:

- Atmósfera Industrial
- Atmósfera Marina
- Atmósfera Rural
- Atmósfera Interior

### 2.2.1 Atmósfera industrial

Una atmósfera industrial esta caracterizada por la presencia de contaminantes tales como: óxidos de nitrógeno, sulfuros, el dióxido de azufre proveniente de la combustión de carbono y otros combustibles fósiles.

El ácido sulfuroso es oxidado por algunos procesos catalíticos convirtiéndolo en ácido sulfúrico, el cual se deposita en gotitas microscópicas sobre las superficies expuestas.

Los contaminantes en una atmósfera industrial conjuntamente con el rocío y la niebla producen una película altamente corrosiva, húmeda y ácida sobre las superficies expuestas, adicionalmente a las atmósferas industriales normales en o cerca de plantas químicas, otros contaminantes corrosivos pueden estar presentes.

Existen usualmente varias formas de cloruros los cuales pueden ser mucho más corrosivos que los sulfatos ácidos; la reactividad del ácido clorhídrico con la mayoría de metales es más elevada que con otros contaminantes como fosfatos y nitratos.



**Figura 2.1 :** Atmósfera Industrial

### 2.2.2 Atmósferas marinas

En la atmósfera marina una gran cantidad de partículas finas de sal marina son transportadas por el viento y son depositadas en las superficies metálicas expuestas.

La concentración de sal contaminante decrece rápidamente con la distancia desde el océano y es afectada enormemente por las corrientes del viento.



**Figura 2.2 :** Atmósfera marina

### 2.2.3 Atmósferas rurales

Una atmósfera rural no contiene contaminantes peligrosos químicos; sin embargo, si contienen polvos orgánicos e inorgánicos. Su principal factor corrosivo constituye la humedad y los elementos gaseosos como el oxígeno y dióxido de carbono.

Las atmósferas áridas y tropicales son variaciones de la atmósfera rural, en climas áridos existe escasa o ninguna lluvia, sin embargo existe una humedad relativa alta y condensación en ocasiones, en los trópicos, además de la alta temperatura promedio, el ciclo diario incluye humedad relativa alta, radiación solar intensa, y largos períodos de condensación durante la noche. En áreas protegidas la condensación puede perdurar hasta después del amanecer; tales condiciones pueden producir un ambiente altamente corrosivo.



**Figura 2.3 :** Atmósfera rural

### 2.2.4 Atmósfera interior

La atmósfera interior es originalmente considerada una corrosión poco severa; no obstante, algunas veces puede causar un alto nivel de corrosión; sin embargo, no existe un contaminante típico o condiciones asociadas con las atmósferas interiores.

Si no existe ventilación, es posible la existencia de humos, que en presencia de la condensación o de alta humedad puede ser altamente corrosivo.

En cualquier tipo de atmósfera se debe considerar que no solamente los contaminantes ácidos son agresivos, sino también los materiales alcalinos también pueden ser corrosivos; se debe tener en cuenta que el mayor contribuyente en la corrosión de los metales es el oxígeno.

Además de las cuatro tipos de atmósferas básicas puede existir una combinación entre ellas obteniéndose atmósferas mixtas como por ejemplo atmósfera marina-industrial, atmósfera marina-rural, etc.

El tipo de atmósfera marina o marina-industrial es generalmente considerada como la atmósfera más agresiva.

### **2.3 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA**

Una variedad de factores afecta el comportamiento de la corrosión atmosférica de los materiales que incluyen:

- Lluvia
- Rocío y Condensación
- Humedad
- Tiempo de humectación
- Temperatura
- Radiación solar
- Viento
- Contaminantes transportados por el aire
- Localización particular
- Organismos biológicos

#### **2.3.1 Lluvia <sup>1</sup>**

La lluvia realiza un lavado de los contaminantes atmosféricos depositados sobre las superficies expuestas, lo que podría considerarse como un efecto benéfico.

Por otro lado, si la lluvia se estanca en las imperfecciones de las superficies metálicas (grietas o hendiduras) podría acelerar la corrosión por la acumulación de humedad en tales áreas.

### 2.3.2 Rocío y condensación <sup>1</sup>

El rocío y la condensación son factores indeseables desde el punto de vista de la corrosión si no están acompañados de lluvia frecuente, la cual va lavando o eliminando los contaminantes sobre las superficies metálicas expuestas.

Una película de rocío saturada conjuntamente con sal marina, ácidos de azufre y ácido clorhídrico de una atmósfera industrial provee un electrolito agresivo para promover la corrosión; en los trópicos en donde en la noche, la condensación aparece sobre las superficies metálicas, la condensación atrapa el dióxido de carbono y llega a ser tan agresivo como ácido diluido.

La formación de rocío depende de la humedad relativa y del cambio de temperatura, cuanto más caliente y seca sea la atmósfera menor será el grado de condensación, por el contrario con una humedad relativa alta basta una pequeña reducción de la temperatura para llevar a la atmósfera al estado de saturación.

### 2.3.3 Humedad relativa <sup>1,6,7</sup>

La humedad relativa es uno de los factores más importantes en el proceso de corrosión atmosférica, está influenciado por la frecuencia y duración de los períodos de lluvia, rocío y niebla durante las cuales las superficies metálicas aparecen visiblemente húmedas y desarrollan la corrosión.

La corrosión es un proceso electroquímico por lo tanto debe existir un electrolito que permita el paso de una corriente a través de ella, por una difusión de aniones (iones cargados negativamente) y cationes (iones cargados positivamente); el agua es un buen electrolito por consiguiente, la cantidad y disponibilidad de humedad presente es un factor importante en la corrosión atmosférica.

Un estudio realizado en Suecia<sup>6</sup> sobre el acero al carbono y los niveles de SO<sub>2</sub> muestra que la velocidad de corrosión medida por un largo tiempo parece no ser influenciada por los incidentes de la lluvia ácida.

Una de las medidas de los efectos de la humedad relativa es el tiempo de humectación, la velocidad de corrosión se incrementa cuando el tiempo de humectación incrementa.

#### 2.3.4 Tiempo de humectación <sup>2,7</sup>

El tiempo de humectación TDH es uno de los factores de mayor relevancia, representa el tiempo en el cual la superficie de la placa metálica esta suficientemente húmeda para que ocurra el proceso de corrosión.

El tiempo de humectación es la suma de los tiempos parciales de humectación durante el cual es posible la corrosión metálica.

Para determinar el tiempo de humectación existen varios métodos:

- Determinación directa mediante equipos especiales que detectan la presencia de la capa de humedad.
- Determinación mediante la suma de los períodos de precipitación de lluvia, rocío y niebla, considerando los períodos de secado de las superficies húmedas.
- Determinación indirecta es el método más empleado, se basa en sumar las horas en las cuales el valor de la humedad relativa media iguala o supera el 80% y una temperatura mayor a 0°C.

#### 2.3.5 Temperatura <sup>1,6,7</sup>

La temperatura afecta la humedad relativa, el punto rocío, el tiempo de humectación y la cinética de los procesos de corrosión.

A altas temperaturas la cinética de las reacciones químicas de la corrosión se incrementa, por otro lado la humedad depositada sobre la superficie metálica se evapora, descendiendo la concentración de oxígeno y de otros gases corrosivos, e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de los productos de corrosión, mientras que bajo la temperatura de congelación de agua, la corrosión no ocurre debido a que el hielo es un electrolito pobre, razón por la cual la mayor oxidación ocurre en el rango de temperaturas comprendido entre 0 y aproximadamente 25°C.

Desde el punto de vista de corrosión atmosférica, condiciones secas y calientes son preferibles a condiciones frías y húmedas.

Las temperaturas de interés son: la temperatura del punto de rocío y la temperatura de la superficie del panel de ensayo.

Durante la llegada de la noche la temperatura ambiente decrece y la temperatura sobre las superficies metálicas tienden a ser más elevadas que el aire húmedo que las rodea y no ocurre la condensación; conforme avanza de tiempo, después que el punto de rocío ha sido alcanzado, como la temperatura del ambiente empieza a subir, el retraso de la temperatura de las superficies metálicas hace que tiendan a comportarse como condensadores manteniendo una película de humedad sobre sus superficies.

El punto de rocío de una atmósfera es la condición de equilibrio de condensación y evaporación de una superficie. Para asegurar que no ocurra corrosión por condensación sobre una superficie metálica la temperatura debe mantenerse alrededor de 10 a 15 °C sobre el punto de rocío.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión de los metales es diferente.

- La velocidad de corrosión incrementa para el hierro.
- La velocidad de corrosión decrece para el zinc.
- La corrosión permanece constante para el cobre.

### 2.3.6 Radiación solar <sup>7,8</sup>

La radiación solar tiene influencia en el grado de humedad y afecta el desempeño de los revestimientos y plásticos. La radiación solar puede también estimular las reacciones de corrosión fotosensibles sobre metales tales como cobre y hierro. Además puede estimular las reacciones biológicas tales como el desarrollo de hongos.

La luz ultravioleta y la foto-oxidación ocasionan fragilidad y superficies con grietas en los polímeros, esto puede ser evitado con la adición de estabilizadores a la radiación ultravioleta como por ejemplo el negro de humo.

### 2.3.7 Viento <sup>6</sup>

La dirección y velocidad del viento afecta la acumulación de partículas sobre las superficies de los metales, también el viento dispersa los contaminantes en el aire; la severa corrosión ocurre sobre la playa con vientos.

Los fuertes vientos pueden traer contaminantes en el aire incluso llevar más allá tierra adentro; un sitio marino puede ser más agresivo por la presencia de vientos dominantes que traen contaminantes industriales, partículas de SO<sub>2</sub> al sitio marino.

### 2.3.8 Localización <sup>6</sup>

A medida que la distancia entre la fuente de emisión de contaminantes tal como: iones cloruro de los mares, el dióxido de azufre proveniente de las plantas industriales, etc., y el sitio de ensayo sea mayor, la velocidad de corrosión decrecerá, por el contrario, si la distancia es menor existirá un incremento en la velocidad de corrosión.



### 2.3.9 Orientación <sup>6</sup>

Otro factor importante en la corrosión atmosférica de un material es su orientación con respecto a la superficie de la tierra. Los resultados de exposición de especímenes de hierro durante un año, orientados verticalmente e inclinados con ángulo de 30° con respecto a la tierra indican que: los especímenes verticales presentan una alta velocidad de corrosión, debido a la formación de un óxido no uniforme menos protectorio y a la dificultad de limpieza de los contaminantes como los cloruros depositados sobre las superficies metálicas respecto a los especímenes inclinados con ángulo de 30°.

### 2.3.10 Contaminantes transportados por el aire<sup>1,6,7</sup>

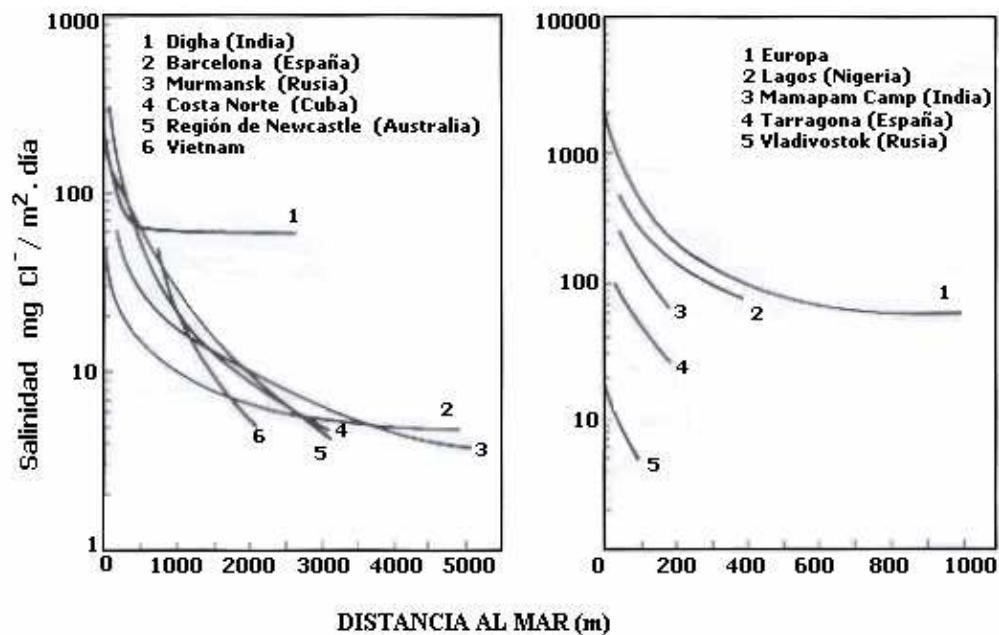
Los contaminantes importantes son: los cloruros, dióxido de azufre, óxido de nitrógeno, y partículas duras como la arena y minerales.

#### 2.3.10.1 Cloruros

El origen de los cloruros atmosféricos corresponde al agua de mar que puede arrastrar el ion cloruro o como sal marina, tras la evaporación; ambas formas alcanzan en la atmósfera concentraciones comprendidas entre: 0,5 y 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , otra fuente natural de emisiones de cloruro hacia la atmósfera son los gases procedentes de las erupciones volcánicas.

Se estima que cada año se liberan en la atmósfera de procedencia industrial alrededor de tres millones de toneladas de HCl. La salinidad de las atmósferas marinas varía dentro de un amplio rango desde valores muy elevados en áreas de olas rompientes a valores bajos en zonas de agua de mar en calma.

Además la salinidad varía su concentración de acuerdo a la distancia de un punto con el mar tal como se puede observar en la Figura 2.4.



**Figura 2.4 :** Variación de la salinidad atmosférica con la distancia a la costa <sup>7</sup>

El depósito de partículas de cloruro de sodio sobre la superficie metálica acelera la corrosión, ya que pueden dar lugar a la formación de productos de corrosión solubles, por lo tanto existe una relación directa entre el contenido de sal marina en la atmósfera y la velocidad de corrosión medida, así se tiene que la cantidad de sal medida en la costa de Nigeria<sup>6</sup>, para una salinidad de  $10\text{mg}/\text{m}^2/\text{día}$  resulta una velocidad de corrosión de al menos  $0,1\text{g}/\text{dm}^2/\text{mes}$  mientras que para una salinidad de  $1000\text{mg}/\text{m}^2/\text{día}$  se tiene una corrosión de  $10\text{g}/\text{dm}^2/\text{mes}$ .

### 2.3.10.2 Dióxido de azufre

La fuente natural de azufre es la actividad volcánica, las emisiones artificiales de dióxido de azufre se han incrementado en las últimas décadas llegando a representar cerca del 90% total de emisiones, éste dióxido de azufre puede ser: emitido a la atmósfera, oxidado y convertido a ácido sulfúrico.

Las altas chimeneas de las centrales térmicas ayudan a que ocurra este fenómeno en la atmósfera, como se puede observar en la Figura 2.5.



**Figura 2.5 :** Emisiones Gaseosas de la Planta Termoeléctrica de Esmeraldas

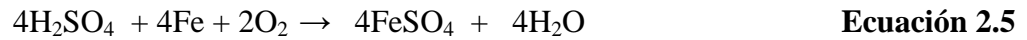
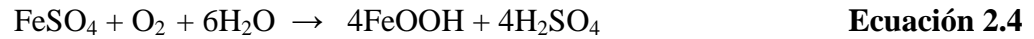
Para el acero al carbono el efecto de los niveles de  $\text{SO}_2$ , en un estudio Noruego<sup>6</sup> muestra que cuando las concentraciones de  $\text{SO}_2$  se elevan también, se incrementa la velocidad de corrosión medida a través del peso perdido, por ejemplo para una concentración de  $\text{SO}_2$  de  $25 \text{ ug/m}^3$  la velocidad de corrosión es de aproximadamente  $55 \text{ g/m}^2/\text{mes}$  mientras que para una concentración de  $100 \text{ ug/m}^3$  la correspondiente velocidad de corrosión es de  $170 \text{ g/dm}^2/\text{mes}$ . Un estudio escandinavo<sup>6</sup> muestra las siguientes relaciones entre la velocidad de corrosión y la concentración de  $\text{SO}_2$  para el acero al carbono y el zinc:

$$K_{\text{ACERO}} = 5.28 * [\text{SO}_2] - 176.6 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

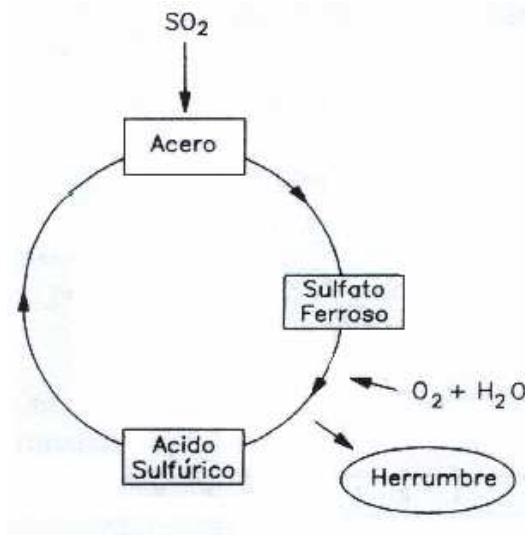
$$K_{\text{ZINC}} = 0.22 * [\text{SO}_2] - 6 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

En donde K es la velocidad de corrosión en  $\text{g/m}^2/\text{año}$  y la  $[\text{SO}_2]$  en  $\text{ug/m}^3$ .

Al analizar el efecto del dióxido de azufre en la corrosión del acero se observa los siguientes mecanismos de reacción: adsorción del dióxido de azufre sobre la superficie metálica del acero, a continuación formación de sulfato ferroso por la acción directa del dióxido de azufre y aire sobre el hierro, posteriormente se forma más herrumbre a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con la liberación de ácido sulfúrico, la cual reacciona con el hierro para obtener nuevamente sulfato ferroso.



El ácido sulfúrico se regenera con el consumo del agua, el proceso de la corrosión del metal depende del tiempo de humectación de la superficie metálica, por lo tanto la superficie del acero se ve afectada por un proceso cíclico de formación de herrumbre como se muestra en la Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Proceso cíclico de formación de herrumbre <sup>7</sup>

### 2.3.10.3 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono se encuentra en la atmósfera en concentraciones de 0,03 a 0,05 % en volumen, existen variaciones ligeras durante del día y con la estación del año debido a su ciclo en la naturaleza.

El  $\text{CO}_2$  en presencia de agua forma el ácido carbónico a pH de 5,6; la presencia de  $\text{CO}_2$  podría disminuir los efectos del  $\text{SO}_2$  debido a la naturaleza de los productos de corrosión formados.

#### 2.3.10.4 Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)

En el ambiente se encuentran alrededor de 20 compuestos inorgánicos de nitrógeno, siendo la mayoría gaseosos. , algunos de ellos son óxidos entre lo que se destacan: el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), óxido nítrico (NO), y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>).

El óxido nitroso tiene su origen en la actividad biológica del suelo, el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno se generan en los procesos de combustión de alta temperatura, tales como plantas industriales, incendios forestales, centrales térmicas, y especialmente en los motores de combustión interna.

Las concentraciones tanto de dióxido de nitrógeno como de óxido nítrico varían desde 0,47 µg/m<sup>3</sup> en ambientes rurales hasta 1,60-121 µg/m<sup>3</sup> en ambientes urbanos <sup>7</sup>.

El óxido nítrico cuando se encuentra a elevadas temperaturas se convierte a dióxido de nitrógeno en presencia de oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción de combustión:



El dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y el óxido nítrico (NO) no son los causantes directos de la corrosión, no obstante el dióxido de nitrógeno puede reaccionar con el agua y formar el ácido nítrico.

El ácido nítrico ocasiona el proceso corrosivo en las superficies metálicas, mediante el siguiente mecanismo de reacción:



#### 2.3.10.5 *Partículas atmosféricas*<sup>7</sup>

La materia particulada en la atmósfera consta de partículas sólidas y líquidas que pueden ser tanto naturales como artificiales.; es una mezcla variable y compleja de partículas de diferente tamaño y con diversos componentes químicos; las partículas de mayor tamaño provienen del polvo arrastrado por el viento, de origen industrial, así como de partículas provenientes de los volcanes.

Las partículas arrastradas por el aire pueden ser químicamente activas o inertes, y dependiendo de su composición y estado físico, pueden causar grandes daños sobre las superficies metálicas.

El efecto de mayor importancia que provoca el material particulado al depositarse sobre las superficies metálicas es la corrosión por aireación diferencial, otro de los efectos de menor importancia radica en que dichas partículas ensucian y erosionan el revestimiento polimérico, ocasionando altos costos debido a que se debe proteger las superficies metálicas nuevamente.

La presencia de partículas higroscópicas depositadas sobre las superficies metálicas puede estimular el proceso de corrosión, aún sin la presencia de contaminante alguno.

#### 2.3.11 Contenido de aleación<sup>6</sup>

La selección de una composición particular de aleación puede causar una significativa diferencia en la velocidad de corrosión del material, el cromo como un elemento de aleación es de gran importancia, bajos niveles de cromo originan un rápido incremento en la velocidad de corrosión.

Sin embargo cuando se incrementa la concentración de cromo en la aleación, la velocidad de corrosión decrece hasta que en concentraciones alrededor del 12 %, la velocidad de corrosión atmosférica sobre la aleación expuesta llega a ser despreciable.

La relación de la velocidad de corrosión con la composición de aleación se puede azxr en la Figura 2.7.

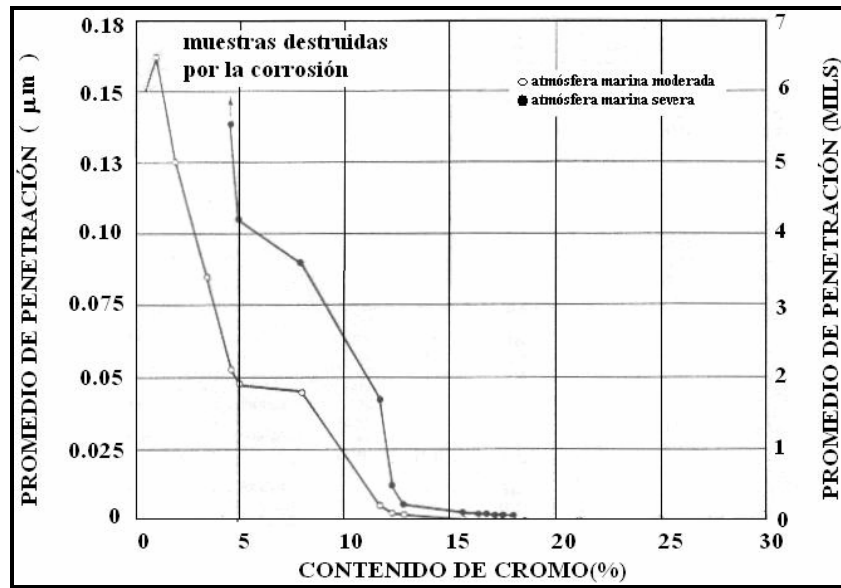


Figura 2.7 : Variación del contenido de aleación<sup>6</sup>

2.3.12 Tiempo de exposición<sup>6</sup>

El proceso de corrosión para la mayoría de metales y aleaciones guarda una relación lineal con el tiempo de exposición, a excepción del acero al carbono; en donde después de transcurrido un cierto tiempo de exposición, el proceso de corrosión se aparta de este comportamiento, ajustándose a otra línea recta con menor pendiente que la primera, tal como se puede observar en la Figura 2.8.

Este comportamiento en el acero al carbono se debe a la formación de capas de herrumbre más compactas que dificultan la difusión de las especies reactantes que intervienen en las reacciones de corrosión.

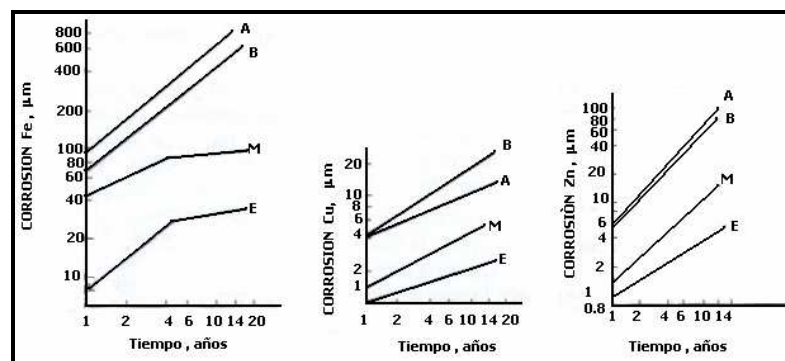
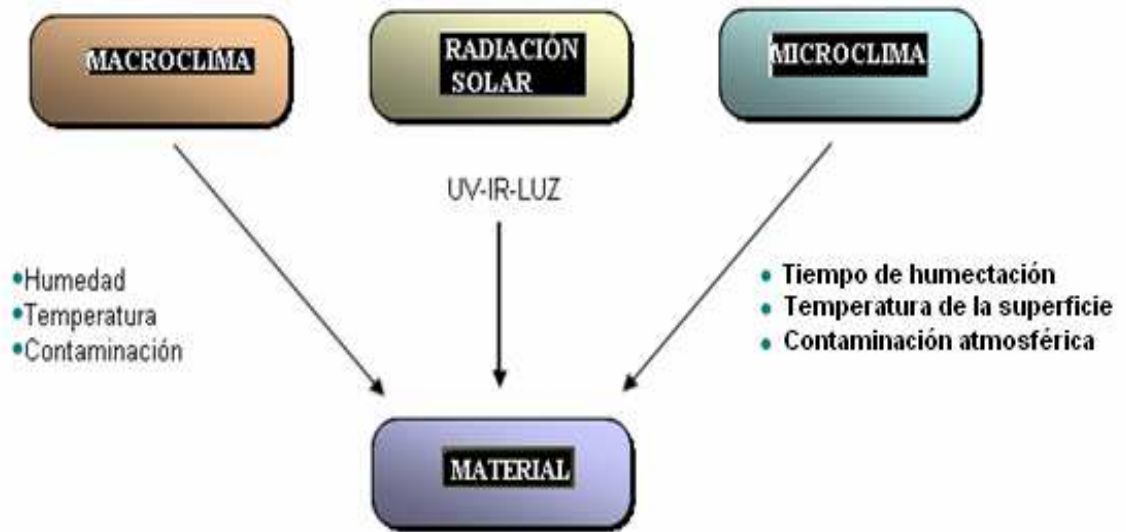


Figura 2.8 : Comportamiento de la corrosión en relación con el tiempo<sup>7</sup>

Relacionando los factores anteriormente mencionados se puede establecer el siguiente esquema<sup>7</sup>:



**Figura 2.9:** Factores atmosféricos que influyen en la durabilidad de los materiales<sup>7</sup>

- ♦ **RADIACIÓN SOLAR.**- la corrosividad adquiere relevancia sobre superficies húmedas a temperatura ambiente, y en atmósferas secas la corrosión puede ser ignorada.
- ♦ **MACROCLIMA.**- se encuentra relacionado con el oxígeno, la humedad y contaminantes atmosféricos como el dióxido de azufre, cloruro de sodio ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NO}_x$ ), temperatura, etc.
- ♦ **MICROCLIMA.**-se refiere al clima específico que se forma alrededor del objeto de importancia fundamental, entre los factores que intervienen tenemos la formación de rocío o en forma general tiempo de humectación de la superficie, temperatura de la superficie, y la acumulación de iones de naturaleza ácida como  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , en la película acuosa depositada sobre el objeto.



## 2.4 MECANISMO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA <sup>7</sup>

Bajo la película de electrolito la mayoría de los metales expuestos en la atmósfera, se corroen por medio del proceso catódico de reducción de oxígeno.



Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno.



La difusión de oxígeno a través de la película acuosa suele ser el factor controlante de la corrosión, ésta velocidad se incrementa al disminuir el espesor de película sobre el metal.

Las gotas individuales para dar lugar a capas relativamente gruesas de electrolito pueden reducir la velocidad de ataque, por dificultar la llegada de oxígeno, es decir una excesiva disminución del espesor de la capa de humedad frena el proceso de corrosión debido a la alta resistencia de las películas sumamente delgadas y al estar obstaculizadas en su interior las reacciones de ionización y disolución del metal.

### 2.4.1 Ley bilogarítmica <sup>2,8</sup>

Durante varias décadas, numerosos investigadores han propuesto algunas funciones que representen el comportamiento de la corrosión atmosférica de los metales como el acero, zinc, aluminio y cobre.

Mediante el análisis de varios años, ha sido posible establecer una relación matemática que represente el proceso de corrosión atmosférica según la Ecuación 2.12.

$$M = a * t^n \quad \text{Ecuación 2.12}$$

En donde:

$M$  = Pérdida del metal en  $g/m^2$

$t$  = Tiempo de exposición en años

$a$  y  $n$  son constantes que representan con gran aproximación, la dependencia con el tiempo de la corrosión atmosférica de varios metales y aleaciones.

Como la mayoría de los puntos se sitúan muy próximos a la línea definida por la Ecuación 2.13, resultado de la representación en escala log-log, a esta ecuación se la conoce como ley bilogarítmica.

$$\text{Log } M = \text{Log } a + n \text{ Log } t \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Para un mecanismo controlado por la difusión, la velocidad de formación del óxido sobre la superficie metálica es inversamente proporcional al espesor  $x$  de la película de productos de corrosión que cubre dicha superficie.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Integrando  $x=0$  y  $t=0$

$$x^2 = 2kt \quad \text{Ecuación 2.15}$$

$$x = (2k)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

En donde:

$x$  = espesor de película que cubre la superficie y

$t$  = tiempo

Si  $(2k)^{1/2} = a$  y  $n = 0,5$  se obtiene una ecuación análoga a la Ecuación 2.12; éste es el caso de un mecanismo ideal controlado por la difusión, cuando todos los productos de corrosión permanecen sobre la superficie en forma de capa, sin embargo si el coeficiente de difusión decrece con el tiempo.

Debido a una disminución de la porosidad de la capa de herrumbre por aglomeración, recristalización, sellado de los poros por los mismos productos de corrosión, entonces  $n$  adquiere valores más bajos de 0,5.

Por el contrario si el proceso de difusión es acelerado por la desaparición total o parcial de la capa de herrumbre por erosión, disolución, desprendimientos, agrietamientos, etc., el exponente  $n$  adquirirá valores mayores que 0,5, siendo el valor límite 1.

Por lo tanto el exponente  $n$  de la Ecuación 2.12 es un excelente indicador del comportamiento físico- químico de la capa de productos de corrosión y las reacciones que ocurren entre ésta capa y los factores ambientales.

El proceso de corrosión atmosférica puede ser representado con una buena aproximación con funciones del tipo:

$$C = a * t^n \quad \text{Ecuación 2.17}$$

$C$  = Corrosión al cabo de  $t$  años ( $\mu\text{m}$ )

$t$  = Tiempo de exposición en (años)

$a$  = Corrosión en el primer año de exposición ( $\mu\text{m}$ )

$n$  = Coeficiente de difusión que depende del metal, atmósfera y condiciones de exposición.

## 2.5 CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA <sup>2</sup>

La clasificación de la corrosividad atmosférica es muy importante debido a que, ésta es la base de la información para el diseño de una buena protección contra la corrosión.

Para propósito de categorización de las diferentes atmósferas tenemos como referencia las normas ISO 9223, las cuales caracterizan la atmósfera en 5 categorías de corrosividad.

Las categorías de corrosividad para metales como el acero al carbono, cobre, zinc y aluminio se pueden observar en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Categoría de corrosividad atmosférica según ISO 9223 <sup>2</sup>

CATEGORÍAS DE CORROSIVIDAD	AGRESIVIDAD
C1	Muy baja
C2	Baja
C3	Media
C4	Alta
C5	Muy alta

Las normas ISO 9223 determinan diferentes categorías considerando el tiempo de humectación, las concentraciones de dióxido de azufre y cloruros como se puede ver en la Tabla 2.2

**Tabla 2.2:** Categoría de la atmósferas según TDH , SO<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup>, según ISO 9223 <sup>2</sup>

r	TDH (h/año) t	SO <sub>2</sub> (mg SO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> día) P	Cl <sup>-</sup> (mg Cl <sup>-</sup> / m <sup>2</sup> día) S
1	<10	≤10	≤3
2	10-250	10-35	3-60
3	250-2500	35-80	60-300
4	2550-5500	80-200	300-1500
5	>5500		

La estimación de la categoría de la corrosividad atmosférica para los metales: acero al carbono, zinc, cobre y aluminio, puede llevarse a cabo a partir de datos de corrosión en el primer año de exposición como se puede observar en la Tabla 2.3

**Tabla 2.3:** Categorización según el dato de corrosión del primer año de exposición <sup>2</sup>

CATEGORÍAS	UNIDADES	ACERO AL CARBONO	ZINC	COBRE	ALUMINIO
C1	g/m <sup>2</sup> .año)	≤10	≤7	≤0,9	Despreciable
	μm/ año	≤1,3	≤0,1	≤0,1	-
C2	g/m <sup>2</sup> .año)	10-200	0,7-5	0,9-5	≤0,6
	μm/ año	1,3-25	0,1-0,7	0,1-0,6	-
C3	g/m <sup>2</sup> .año)	200-400	5-15	5-12	0,6-2
	μm/ año	25-50	0,7-2,1	0,6-2,3	-
C4	g/m <sup>2</sup> .año)	400-650	15-30	12-25	2-5
	μm/ año	50-80	2,1-4,2	1,3-2,8	-
C5	g/m <sup>2</sup> .año)	650-1500	30-60	25-50	5-10
	μm/ año	80-200	4,2-8,4	2,8-5,6	-

**Tabla 2.4:** Estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir de sus datos ambientales, según ISO 9223 <sup>2</sup>

mg SO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> día	TDH <10 h/año			TDH 10-250h/año			TDH 250-2500 h/año			TDH 2500-5500 h/año			TDH >5500 h/año		
	mg Cl /m <sup>2</sup> día			mg Cl /m <sup>2</sup> día			mg Cl /m <sup>2</sup> día			mg Cl /m <sup>2</sup> día			mg Cl /m <sup>2</sup> día		
	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500
<b>ACERO AL CARBONO</b>															
<35	C1	C1	C1-C2	C1	C2	C3-C4	C2-C3	C3-C4	C4	C3	C4	C5	C4	C5	C5
35-80	C1	C1	C1-C2	C1-C2	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C4-C5	C4	C4	C5	C5	C5	C5
80-200	C1-C2	C1-C2	C2	C2	C3-C4	C4	C4	C4-C5	C4	C5	C5	C5	C5	C5	C5
<b>ZINC Y COBRE</b>															
<35	C1	C1	C1	C1	C1-C2	C3	C3	C3	C3-C4	C3	C4	C5	C4	C5	C5
35-80	C1	C1	C1-C2	C1-C2	C2	C3	C3	C3-C4	C4	C3-C4	C4	C5	C5	C5	C5
80-200	C1	C1	C2	C2	C3	C3-C4	C3	C3-C4	C4	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5
<b>ALUMINIO</b>															
<35	C1	C1	C2	C1	C2-C3	C4	C3	C3-C4	C4	C3	C3-C4	C5	C4-C5	C5	C5
35-80	C1	C1	C2-C3	C1-C2	C3-C4	C4	C3	C4	C4-C5	C3-C4	C4	C5	C4-C5	C5	C5
80-200	C1	C2-C3	C3	C2-C4	C4	C4	C3-C4	C4-C5	C5	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5

Cuando no se dispone de datos de corrosión, y es necesario conocer la corrosividad de un lugar, es posible realizar ciertas aproximaciones empleando los datos meteorológicos de dicho lugar, que permite conocer los riesgos potenciales de corrosión atmosférica en dicha localidad.

Entre las aproximaciones más utilizadas están:

- ◆ Por el tiempo de humectación TDH
- ◆ Índice de deterioro de Brooks

### 2.5.1 Por el tiempo de humectación

Se han construido mapas de corrosividad potencial de diversos países y regiones de acuerdo con el tiempo de humectación (TDH). El tiempo de humectación es el número de horas durante el cual la humedad relativa (HR) es igual o superior al 80% y la temperatura es superior a 0°C.

### 2.5.2 Índice de deterioro de Brooks <sup>7</sup>

Para cuantificar el deterioro de los metales debido a la corrosión atmosférica, Brooks utilizó datos meteorológicos, obteniendo la siguiente expresión conocida como índice de deterioro de Brooks:

$$I = \frac{(HR - 65)P}{100} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

En donde:

I = Índice de deterioro.

HR = Humedad relativa media anual en %

P = Presión de saturación del vapor de agua en la atmósfera en mbar correspondiente a la temperatura media anual.

De acuerdo con el valor de I se establecen los siguientes grados de deterioro como se puede observar en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5:** Índice de deterioro <sup>7</sup>

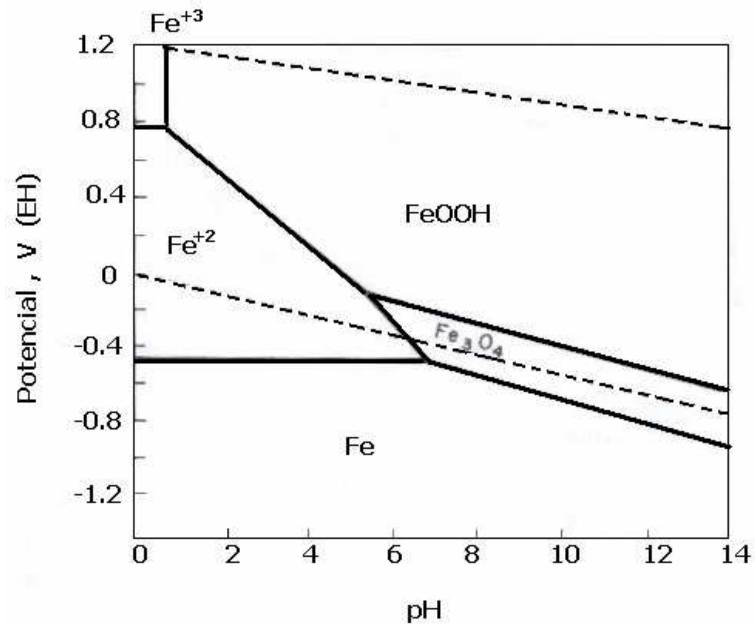
I	Grado de Deterioro
I < 1	Muy bajo
1 < I < 2	Bajo
2 < I < 5	Moderado
I > 5	Alto

## 2.6 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS METALES

### 2.6.1 Corrosión de hierro y del acero <sup>7</sup>

El hierro y aceros son los más versátiles, menos caros y más ampliamente aplicados de los metales de ingeniería; la principal desventaja del hierro y la mayoría de aleaciones basadas en éste, es que tienen una pobre resistencia a la corrosión e incluso servicios medioambientales relativamente suaves y usualmente necesitan la protección de revestimientos o un medioambiente condicionado. Esta generalización excluye los aceros inoxidable y aceros que están formulados con un alto contenido de cromo para cambiar su superficie químicamente.

El diagrama de Pourbaix como se puede en la Figura 2.10, muestra las regiones de estabilidad en soluciones acuosas para el hierro, iones ferrosos y férricos, oxihidróxidos ( $\text{FeOOH}$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La región de estabilidad del agua incluye el  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{FeOOH}$  principalmente.



**Figura 2.10:** Diagrama de Pourbaix, sistema Fe- H<sub>2</sub>O <sup>7</sup>

Entre los productos de corrosión atmosférica del hierro encontrados están los oxihidróxidos como:  $\alpha\text{FeOOH}$  goethita;  $\gamma\text{FeOOH}$  lepidocrecita, y  $\beta\text{FeOOH}$  akaganeita, el óxido ferroso-férrico  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetita, y el hidróxido ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . En la Tabla 2.6 se presentan las características de los principales productos de corrosión del acero.

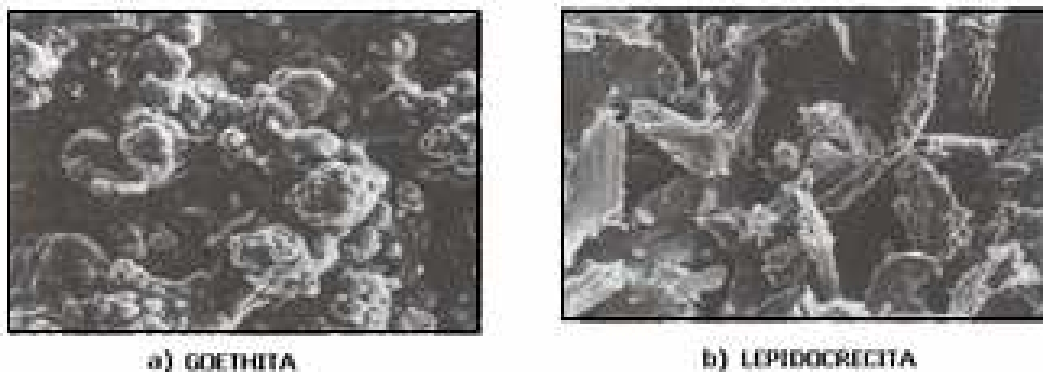
**Tabla 2.6:** Características principales de algunos <sup>7</sup>

ÓXIDO	FÓRMULA	SISTEMA CRISTALINO	SOLUBILIDAD EN AGUA	DENSIDAD	COLOR
Lepidocrecita	$\gamma\text{FeOOH}$	Ortorómbico	Insoluble	3,96	Rojo
Goethita	$\alpha\text{FeOOH}$	Ortorómbico	Insoluble	4,25	Marrón
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Cúbico	Insoluble	5,18	Negro
Akaganeita	$\beta\text{FeOOH}$	Tetragonal	Insoluble	3,51	Naranja
Productos amorfos	$\delta\text{FeOOH}$	Tetragonal	Insoluble	*	Marrón-rojizo

La morfología de las capas de productos de corrosión atmosférica del acero al carbono es compleja, las películas de corrosión son porosas por ende no suministran una adecuada barrera contra la penetración de iones,  $O_2$ , y  $H_2O$  de la atmósfera; resulta difícil estudiar su crecimiento o los procesos de transporte.

Las películas de corrosión formadas sobre el acero al carbono expuesto a la atmósfera presentan generalmente dos capas: una interna y de mayor densidad próxima a la interfase acero/herrumbre en su mayoría compuesta de  $FeOOH$  amorfo con algo de  $Fe_3O_4$  cristalina, y una capa más externa y porosa de oxihidróxidos cristalinos, generalmente  $\alpha FeOOH$  (goethita) y  $\gamma FeOOH$  (lepidocrecita). La goethita es el óxido formado más estable, existe la conversión de lepidocrecita a goethita debido a la presencia de especies sulfuradas en las capas electroquímicas, que ocasionan un medio ácido.

En atmósferas rurales urbanas e industriales, alejadas de la costa se encuentra goethita en formas de algodón y lepidocrecita en forma de hojas tal como se puede ver en la Figura 2.11, en atmósferas marinas además se observa la formación de akaganeita y magnetita.



**Figura 2.11:** Formaciones típicas del hierro <sup>7</sup>



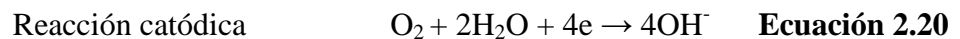
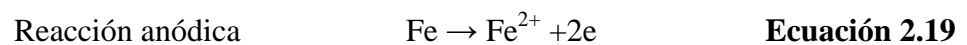
En la Tabla 2.7 se presenta las solubilidades de los compuestos de hierro en agua que suelen formarse debido a la corrosión atmosférica.

**Tabla 2.7:** Solubilidades de distintos compuestos de hierro debido a la corrosión atmosférica<sup>7</sup>

ESPECIE	FÓRMULA	SOLUBILIDAD EN AGUA FRÍA (G/100CM <sup>3</sup> )	OBSERVACIONES
ÓXIDOS	FeO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Insoluble Insoluble Insoluble Insoluble	Inestable
HIDRÓXIDOS	Fe(OH) <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>3</sub>	0,00015 Insoluble	Inestable en presencia de oxígeno
CLORUROS	FeCl <sub>2</sub> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O FeCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	64,4 160,1 74,4 Muy soluble 91,4	
SULFATOS	FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Ligeramente soluble Ligeramente soluble Soluble 15,65 440	
SULFUROS	FeS <sub>2</sub> FeS Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,00049 0,00062 Se descompone ligeramente	
CARBONATOS	FeCO <sub>3</sub> FeCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,0067 Ligeramente soluble	Inestable en presencia de oxígeno

### 2.6.1.1 Cinética de corrosión atmosférica del acero

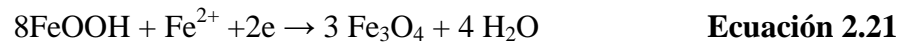
Las reacciones electroquímicas desempeñan un papel muy importante en la corrosión atmosférica del hierro y sus aleaciones. En los inicios del proceso de corrosión se tienen las siguientes reacciones: anódica y catódica



En atmósferas no contaminadas los productos de corrosión de hierro primarios, principalmente el hidróxido ferroso se transforman en óxidos férricos hidratados insolubles (productos secundarios) de naturaleza amorfa y coloidal, que dificultan la difusión de los reactantes y productos de reacción, frenando extraordinariamente el proceso de corrosión.

En ausencia de ácidos precipita el hidróxido ferroso ( $\text{FeOH}_2$ ) inhibiéndose la formación de la película de herrumbre, sin embargo este compuesto es inestable en presencia de oxígeno y se oxida a  $\text{FeOOH}$ .

En las regiones donde el acceso de oxígeno es limitado, los oxihidróxidos se reducen electroquímicamente a magnetita de acuerdo a la siguiente reacción.



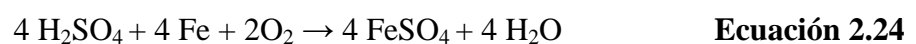
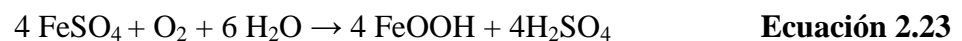
Posteriormente la magnetita se re-oxida por el oxígeno del aire en presencia de humedad según la siguiente reacción.



En ambientes contaminados los productos de corrosión como  $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , debido a su solubilidad dan lugar a un proceso catalítico de formación acelerada de herrumbre.

Según este mecanismo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  generado por la oxidación del  $\text{SO}_2$  reacciona con el metal base para formar  $\text{FeSO}_4$ , el cual es responsable de regular el pH de la solución, y mantener el pH lo suficientemente bajo en las reacciones anódicas, de forma que se evite la precipitación de hidróxido de hierro.

El  $\text{FeSO}_4$  experimenta una hidrólisis oxidativa como se muestra en las Ecuaciones 2.23 y 2.24.

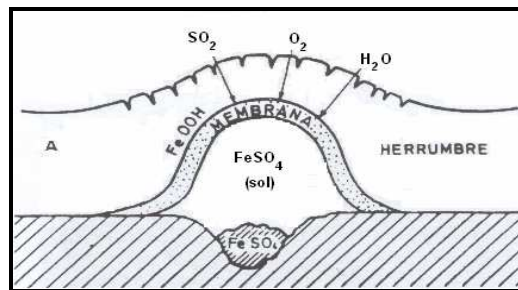


Esto explica las elevadas velocidades de corrosión atmosférica del hierro halladas en atmósferas con contenidos de  $\text{SO}_2$ , relativamente pequeños.

El mecanismo de Schwartz <sup>7</sup> expresa que el  $\text{SO}_2$  motiva la formación y propagación de los nidos de sulfato que empiezan en puntos aislados de la superficie hasta cubrir toda la superficie de una película de herrumbre.

La hidrólisis del sulfato ferroso formado en estos nidos controla su propagación, la presión osmótica puede llegar a reventarlos incrementando así la velocidad de corrosión.

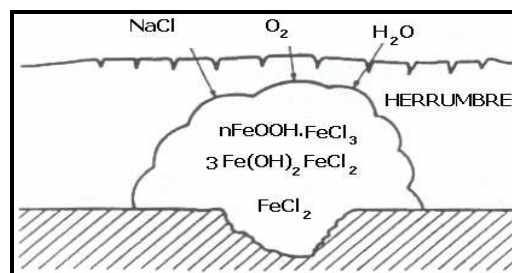
Los mencionados nidos están recubiertos de una membrana que contiene  $\text{FeOOH}$ , cuanto mayor es el contenido de  $\text{FeOOH}$  amorfo, mayor es la estabilidad de esta membrana y hace más difícil el agrietamiento por efecto de la presión osmótica, repetidas humectaciones y secados de la capa de herrumbre como se puede observar en la Figura 2.12.



**Figura 2.12 :** Representación de un nido de sulfato <sup>7</sup>

En la corrosión del acero expuesto a atmósferas contaminadas por cloruros no da lugar a la formación de dichos nidos, la presión osmótica del cloruro de sodio no influye en la corrosión, sino que la actividad corrosiva está dada por otras causas como la facilidad de los cloruros ferrosos y férricos para formar complejos.

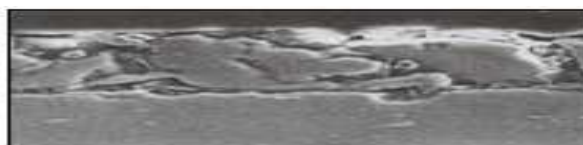
La hidrólisis oxidante da lugar a la formación de  $\text{FeOOH}$  del complejo  $n\text{FeOOH}\cdot\text{FeCl}_3$ , o a una solución de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) en  $\text{FeOOH}$  en forma de gel, como se puede apreciar en la Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Representación de un aglomerado de cloruro <sup>7</sup>

### 2.6.2 Corrosión atmosférica del aluminio<sup>7</sup>

En ambientes secos sobre el aluminio expuesto a la atmósfera se forma una capa de alúmina amorfa. La excelente resistencia del aluminio puro y de sus aleaciones en distintos climas se debe a la formación de ésta capa de alúmina que es continua, tenaz, muy adherente, insoluble en agua y fuertemente pasivante de óxido de aluminio hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) que constituye una excelente barrera contra la corrosión atmosférica. Por exposición a la humedad se produce el crecimiento de ésta capa de alúmina, tal como se puede ver en la Figura 2.14.



**Figura 2.14:** Capa de alúmina formada sobre el aluminio expuesto durante 14 años<sup>7</sup>

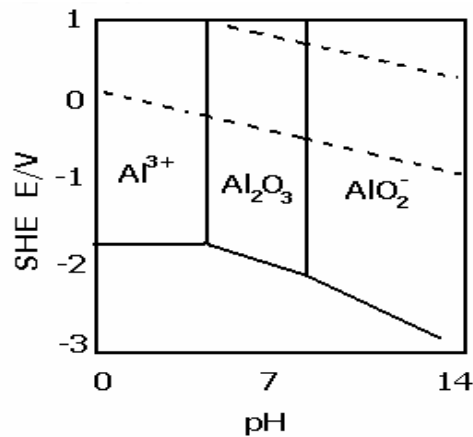
En la corrosión atmosférica del aluminio se presentan distintos compuestos como: alúmina amorfa ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), bayerita ( $\alpha\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . La formación de éstas capas pasivas bastante inertes hace que el aluminio y sus aleaciones sean altamente resistentes a la corrosión de la atmósfera.

En la Tabla 2.8, se presentan las solubilidades de los diferentes compuestos de aluminio que suelen estar presentes en los productos de corrosión atmosférica.

**Tabla 2.8:** Solubilidades de distintos compuestos de Aluminio debido a la corrosión atmosférica en agua.<sup>7</sup>

ESPECIE	FÓRMULA	SOLUBILIDA EN AGUA FRÍA (G/100CM <sup>3</sup> )
ÓXIDOS	$\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$	0,000098
	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Insoluble
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Insoluble
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Insoluble
HIDRÓXIDOS	$\text{AlO}(\text{OH})$	Insoluble
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$10^{-9}$ - $10^{-12}$ moles ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )/l
CLORUROS	$\text{Al Cl}_3$	69,9
	$\text{Al Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Soluble
SULFATOS	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	31,13
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	86,9
SULFUROS	$\text{Al}_2\text{S}_3$	Se descompone

Las regiones de estabilidad del aluminio elemental  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pueden ser observadas en el diagrama de Pourbaix donde se determina que la especie más estable en el dominio de estabilidad del agua es la alúmina, como se puede observar en la Figura 2.15.



**Figura 2.15:** Diagrama de Pourbaix del Aluminio <sup>7</sup>

El aluminio y sus aleaciones son usadas extensamente en estructuras expuestas directamente a la intemperie, por esta razón se han realizado numerosas investigaciones para conocer la composición química, la estructura de la capa de óxido, así como los factores que influyen en su crecimiento y propiedades .

El aluminio puede ser atacado uniformemente por disolución de la capa de óxido por ácidos u otros iones reactivos, que conducen a la formación de sales solubles, tales como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  las sales básicas que se incorporan a la capa de productos de corrosión, no obstante el daño principal del aluminio está relacionado por su ataque por picaduras como se puede ver en la Figura 2.16.

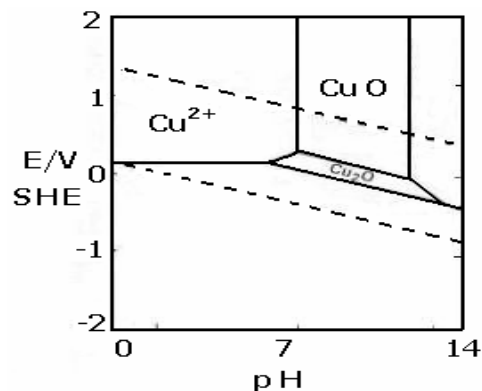


**Figura 2.16:** Ataque por picadura de una superficie de aluminio <sup>7</sup>

La presencia de iones haluro en la atmósfera resulta muy peligrosa, ya que se absorben en los defectos de la capa de óxido y conducen a la formación de complejos solubles, la difusión de las especies solubles alejada de la zona de reacción provoca un adelgazamiento de la capa de óxido y en consecuencia el apareamiento de una picadura. De acuerdo con Rozenfeld <sup>7</sup>, la tendencia de los aniones que dan lugar a la formación de picaduras sobre el aluminio, sigue el siguiente orden:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{2-}$ . La evaluación del número y la profundidad de picaduras, e incluso la pérdida de propiedades mecánicas tienen mayor sentido que la evaluación por pérdida de masa, sin embargo debido a la dificultad de medir las picaduras, la técnica de pérdida de masa es la más utilizada para evaluar el ataque de aluminio.

### 2.6.3 Corrosión atmosférica del cobre <sup>7</sup>

El diagrama de Pourbaix presenta las zonas de estabilidad de las especies de cobre termodinámicamente posibles, como se puede ver en la Figura 2.17; el cobre metálico es una especie muy estable en el agua.



**Figura 2.17:** Diagrama de Pourbaix de cobre <sup>7</sup>

Entre los productos generalmente encontrados en la corrosión atmosférica del cobre figuran los óxidos de cobre  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sulfatos, carbonatos y cloruros básicos de cobre, todos ellos son compuestos muy insolubles en agua.

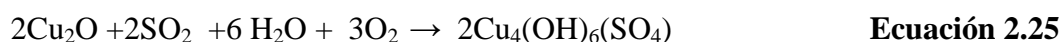
En la Tabla 2.9 se muestran las solubilidades de distintos compuestos de cobre.

**Tabla 2.9:** Solubilidades en agua fría de distintos compuestos de cobre presentes como producto de la de la corrosión atmosférica <sup>7</sup>

ESPECIE	FÓRMULA	SOLUBILIDAD EN AGUA FRÍA (g/100cm <sup>3</sup> )	ESPECIE	FÓRMULA	SOLUBILIDAD EN AGUA FRÍA (g/100cm <sup>3</sup> )
ÓXIDOS	CuO Cu <sub>2</sub> O	Insoluble Insoluble	SULFATOS	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CuSO <sub>4</sub> CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub> [Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ]	Se descompone 14,3 31,6 Insoluble
HIDRÓXIDOS	Cu(OH) <sub>2</sub>	Insoluble	SULFUROS	Cu <sub>2</sub> S CuS	10 <sup>-14</sup> 0,000033
CLORUROS	CuCl CuCl <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O CuCl <sub>2</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>	0,0062 70,6 110,4 Se descompone Insoluble	CARBONATOS	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> 2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	Insoluble Insoluble Insoluble

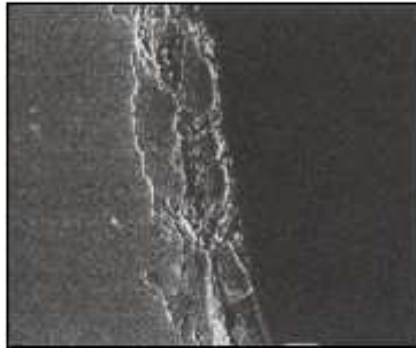
### 2.6.3.1 Cinética de la corrosión atmosférica del cobre

El primer producto de corrosión que se forma instantáneamente sobre la superficie del cobre es la cuprita (Cu<sub>2</sub>O), posteriormente la cuprita reacciona lentamente con los constituyentes de la atmósfera (SO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> y CO<sub>2</sub>) formando de esta manera sales básicas siempre y cuando el pH de la película de humedad sea suficientemente básico, tal como se observa en las siguientes reacciones:



En atmósferas moderadamente ácidas, las sales básicas de cobre conceden una cierta protección a la superficie del cobre, ya que son estables a partir de pH>4, contrario a lo que sucede con las sales básicas de zinc que son inestables a pH<6.

Las capas de productos de corrosión del cobre en atmósferas contaminadas por  $\text{SO}_2$  y  $\text{Cl}^-$  suelen presentar imperfecciones como se puede distinguir en la Figura 2.18, por lo que su poder protector es insignificante.



**Figura 2.18:** Capa de productos de corrosión formados sobre el cobre <sup>7</sup>

En las atmósferas marinas, el ion cloruro produce picaduras sobre la superficie del cobre como se observa en al Figura 2.19.



**Figura 2.19:** Picadura sobre la superficie de cobre en una atmósfera marina <sup>7</sup>

Las capas de productos de corrosión atmosférica del cobre (pátinas) son química y microestructuralmente complejas, sus constituyentes químicos están relacionados con las especies presentes en la atmósfera, sin embargo los componentes de las patinas no reflejan de una forma directa la composición de la atmósfera.

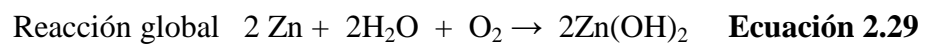
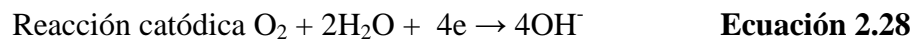
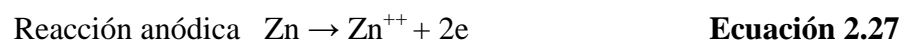
Las pátinas naturales han sido investigadas y se ha llegado a la conclusión que son heterogéneas, tienen una estructura laminar y son altamente porosas, que permiten el crecimiento de una pátina adicional.



Las capas más cercanas al cobre son de óxido de cobre y las exteriores de sales básicas de cobre principalmente; no obstante existen muchas áreas de la pátina que no forman un medio continuo y en consecuencia proveen defectos para el transporte de iones desde la atmósfera al sustrato.

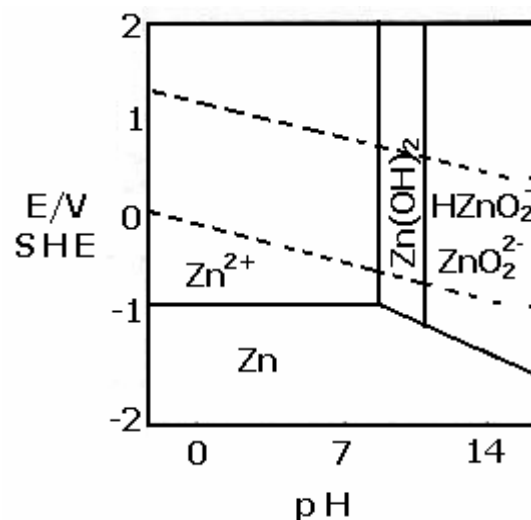
#### 2.6.4 Corrosión atmosférica del zinc

El zinc es un metal que en presencia de  $O_2$  y humedad dan lugar a la formación de hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$ , de acuerdo con las siguientes reacciones:



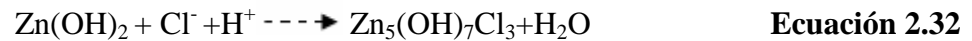
Cuando existe presencia de  $CO_2$  en la atmósfera, el zinc puede reaccionar dando lugar a la formación de  $ZnCO_3$ , el cual es un compuesto ligeramente soluble en soluciones acuosas neutras.

El diagrama de Pourbaix del sistema  $Zn - CO_2$  que se presenta en la Figura 2.20 muestra las zonas de estabilidad del  $Zn$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $ZnCO_3$ ,  $Zn(OH)_2$ .



**Figura 2.20:** Diagrama de Pourbaix para el sistema  $Zn-CO_2$ <sup>7</sup>

El hidróxido de zinc formado reacciona con las especies presentes en la atmósfera tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , dando lugar a la formación de sales básicas, esto ocurre siempre que el pH de la película sea lo suficientemente básico:



En el caso de atmósferas ácidas debido a: atmósferas fuertemente contaminadas de  $\text{SO}_2$ , lluvia ácida y atmósferas contaminadas con HCl.

El zinc reacciona y da lugar a la formación de sulfato y cloruro de zinc:



Los productos de corrosión atmosférica del zinc más frecuentes son: hidrozincita ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ), carbonatos básicos del zinc ( $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ),  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6(\text{CO}_3)$ ), hidróxido de zinc ( $\epsilon$   $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\beta$   $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) y otras hidroxisales de zinc como: sulfato básico de zinc, cloruro básico de zinc, a su vez dichos compuestos se puede observar en la Tabla 2.10.

**Tabla 2.10:** Solubilidades en agua fría de algunos compuestos de Zn presentes en la corrosión atmosférica <sup>7</sup>

ESPECIE	FÓRMULA	SOLUBILIDAD EN AGUA FRÍA (g/100cm <sup>3</sup> )
ÓXIDOS	ZnO	0,00016
HIDRÓXIDOS	$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	Muy ligeramente soluble
CLORUROS	ZnCl <sub>2</sub>	732
	ZnCl <sub>2</sub> ·4 Zn(OH) <sub>2</sub>	Muy insoluble
	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	
SULFATOS	ZnSO <sub>4</sub>	Soluble
	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	96,5
	ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Soluble
SULFUROS	$\alpha$ ZnS	0,00069
	$\beta$ ZnS	0,000065
	ZnS · H <sub>2</sub> O	Insoluble
CARBONATOS	ZnCO <sub>3</sub>	0,001

Los productos de corrosión del zinc se disponen en dos capas: una interior estable, sensible a la concentración de  $\text{SO}_2$ , que controla la cinética de corrosión del zinc, y otra exterior que crece de forma continua que no protege al metal, como se puede ver en la Figura 2.21



**Figura 2.21:** Capas de productos de corrosión del zinc <sup>7</sup>

### 3. **PROTECCIÓN DE LOS METALES**

### 3.1 INTRODUCCIÓN<sup>9</sup>

Como es conocido, la corrosión es un fenómeno que ocurre en la interfase metal/medio agresivo generalmente de naturaleza electroquímica, que conduce a la degradación de los materiales, iniciándose en la superficie avanzando a partir de ésta y conduciéndola hasta la destrucción total de los materiales si ninguna medida de protección fue tomada en el momento debido. Existen numerosas técnicas anticorrosivas, siendo la pintura la técnica más empleada debido a la variedad de productos que involucra y la versatilidad de sus aplicaciones.

### 3.2 REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS O PINTURAS<sup>2</sup>

#### 3.2.1 Conceptos generales

**Las normas ISO establecen las siguientes definiciones:**

**Pintura.-** Es un producto líquido o en polvo que contiene pigmentos, destinado a ser aplicado sobre una superficie para formar un revestimiento opaco, dotado de cualidades protectoras, decorativas, técnicas de aislamiento o antideslizante.

**Barniz.-** Es un producto aplicado sobre una superficie para formar un revestimiento duro, transparente o translúcido dotado de cualidades protectoras, decorativas, o técnicas. Ciertos barnices pueden tener agentes para disminuir el brillo pero no contienen pigmentos.

**Sistema de pintura.-** Conjunto de capas de pintura y barnices para depositar sobre un sustrato.

**Las norma ASTM D16-84: establece las siguientes definiciones:**

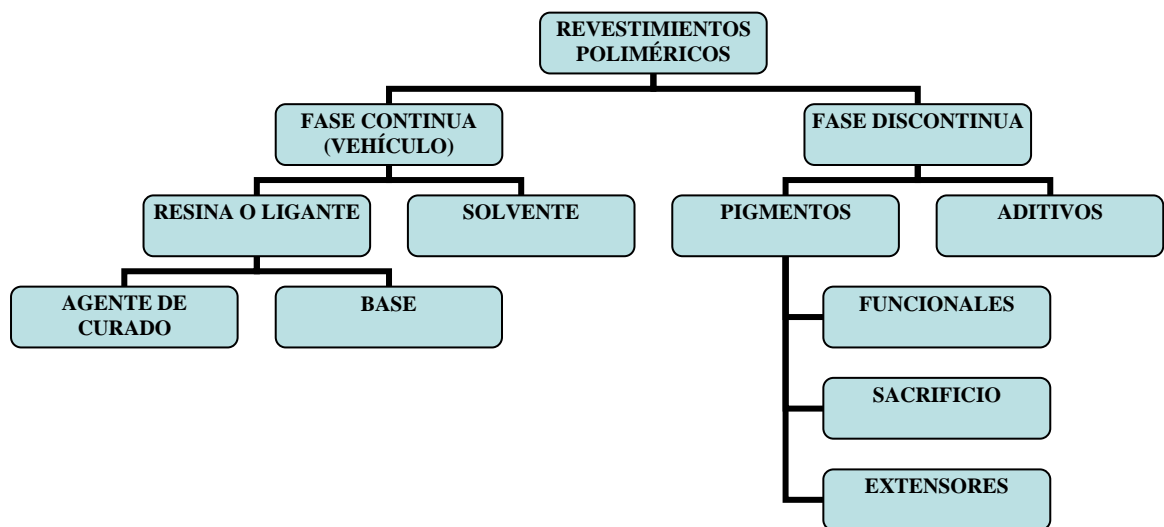
**Pintura.-** Es una composición líquida pigmentada que se transforma en una película sólida y opaca después de su aplicación en forma de una capa fina.

**Barniz.-** Es una composición líquida que después de su aplicación como una capa delgada, se convierte en un film sólido, translúcido o transparente.

Los recubrimientos poliméricos pueden ser descritos como soluciones solventes o dispersiones de medios ligantes conocidos como resinas, en las cuales se encuentran dispersos sólidos orgánicos o inorgánicos conocidos como pigmentos.

### 3.3 COMPONENTES DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS <sup>9</sup>

Los revestimientos poliméricos están básicamente constituidos por: una fase continua conocida como vehículo que está compuesto por: solvente y resina (ligante), y una fase discontinua formada por pigmentos y aditivos.



**Figura 3.1 :** Componentes de los Revestimientos Poliméricos

#### 3.3.1 Vehículo

En algunos revestimientos como los barnices y lacas no existe pigmento, no obstante todos los recubrimientos deben contener un vehículo que, esencialmente mantiene la adhesión y cohesión de la pintura al sustrato, como se mencionó anteriormente el vehículo esta formado por dos partes:

- ◆ Resina
- ◆ Solvente

### 3.3.1.1 *Resina*

La resina o ligante es la esencia del recubrimiento y establece la mayoría de las propiedades físicas, químicas del revestimiento polimérico, existe una variedad de resinas: epóxicas, poliuretanos, alquídicas, vinílicas, etc.

La resina en su forma más simple está formada por moléculas químicas muy largas que son polímeros de alto peso molecular disueltos en un solvente para así obtener una película de recubrimiento una vez que se evapora el solvente.

### 3.3.1.2 *Solventes*

Los solventes son usados exclusivamente para hacer posible la aplicación del recubrimiento. En los sistemas de curado químico, el volumen de solvente además controla la reactividad de los sistemas mediante el impedimento del acceso a los componentes químicamente reactivos antes y durante la aplicación.

Los sistemas de solventes a menudo son una combinación de varios solventes, diseñados para facilitar la manipulación y mejorar la estética del film formado, enfocándose a minimizar la concentración de orgánicos volátiles (VOC) y el costo. Los solventes son de bajo peso molecular químicamente orgánicos tal como alifáticos, aromáticos, alcoholes, cetonas, éteres de glicol, ésteres, y agua.

### 3.3.2 *Pigmentos*

La mayor parte de los pigmentos son compuestos inorgánicos tales como óxidos y silicatos, sin embargo los colores más brillantes son materiales orgánicos complejos teniendo poca o ninguna solubilidad en los solventes de los recubrimientos.

### 3.3.2.1 *Concentración de volumen de pigmentos*

La concentración del volumen de pigmento real que existe en un film de revestimiento totalmente seco (PVC), es la clave de las propiedades del film de recubrimiento.

La relación entre el PVC y la concentración de volumen de pigmento crítica (CPVC), es la representación matemática del verdadero espacio que existe entre las moléculas en el film seco. Por lo tanto esta relación es responsable de la estética (apariencia, brillo, forma), propiedades físicas (flexibilidad, dureza, resistencia a la abrasión e impacto), propiedades de desempeño (permeabilidad, resistencia a la corrosión y ampollamiento).

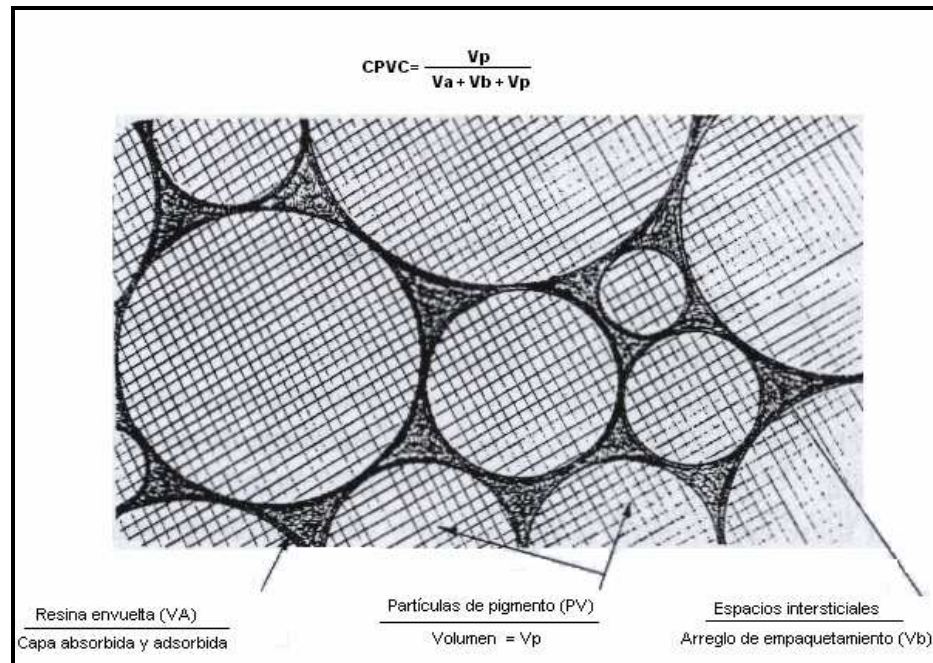
La cantidad correcta de PVC con respecto al CPVC es una consideración esencial en el diseño de toda clase de revestimiento; para entender estos términos se debe pensar que el film de revestimientos es un modelo submicroscópico, en este modelo cada partícula de pigmento en el film seco está cubierta con una delgada envoltura de vehículo no volátil (resina o ligante) que es adsorbida sobre la superficie y en algunos casos absorbida hacia dentro de la superficie de la partícula de pigmento.

Esta envoltura de resina se conoce como volumen vehicular ( $V_a$ ), algunos pigmentos que tienen una superficie más porosa que otros absorberán más resina, lo mismo sucederá con las partículas con una gran área de superficie. Generalmente, no todo el volumen de la resina de la pintura es usada en esta capa,  $V_a$ .

Los espacios intersticiales entre las partículas de pigmento están llenos con resina y a menudo existirá suficiente resina para separar realmente las partículas de pigmento de esta manera se tiene islas en una matriz de resina.



La Figura 3.2 muestra el caso en donde únicamente existe la cantidad de resina suficiente para la demanda de sorción del pigmento,  $V_a$  y para llenar los espacios intersticiales entre las partículas de pigmento individuales en el punto de las partículas más cercanas  $V_b$ . Este caso es único y representa la condición conocida como CPVC.



**Figura 3.2 :** Concentración de Volumen de Pigmento Crítica CPVC <sup>9</sup>

La concentración de volumen crítica está representada por la Ecuación 3.1:

$$CPVC = \frac{V_p}{V_p + V_a + V_b} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde:

CPVC: Concentración Crítica de Volumen de Pigmento.

$V_p$ : Volumen total de pigmento.

$V_a$ : Volumen de resina adsorbido sobre la partícula de pigmento.

$V_b$ : Volumen de resina que existe entre los espacios intersticiales.

Teóricamente, en cualquier combinación dada de pigmentos, puede existir únicamente un punto de CPVC; éste es un punto finito y puede ser modificado solamente si la combinación de pigmentos varía ya sea en su tipo o proporción.

Si en una combinación de pigmento dada, se sustituye un pigmento que tenga una alta absorción, se incrementará la cantidad de resina necesaria para satisfacer la condición representada en la Figura 3.2, en consecuencia el volumen  $V_a$  se incrementará mientras que la CPVC disminuirá.

Igualmente se puede incrementar el volumen  $V_a$  y disminuirá el CPVC mediante el incremento de la proporción de pigmentos de alta absorción, respecto a los pigmentos de baja absorción. Para incrementar el CPVC es decir para reducir la cantidad de resina necesaria para lograr la condición de la Figura 3.2, se debe sustituir o incrementar la proporción de pigmentos de baja absorción respecto a los pigmentos de alta absorción. El CPVC también puede ser modificado mediante la dispersión o tratamiento superficial de los pigmentos, teniendo en cuenta un CPVC fijo se puede añadir gradualmente pigmento al revestimiento, de esta manera el porcentaje de pigmento en el volumen total del revestimiento se incrementará.

En un volumen dado del film el espacio disponible es gradualmente saturado con una cantidad grande de pigmento, reduciendo progresivamente la cantidad de resina. Inicialmente, cuando el PVC es bajo y el volumen de resina es mayor que el volumen de pigmento, el pigmento es totalmente sumergido en una fase continua de resina.

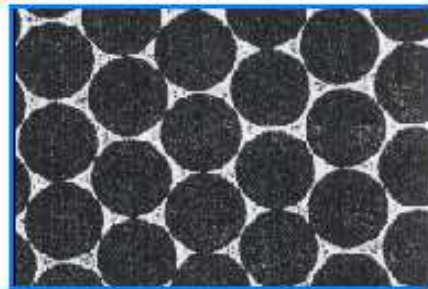
El revestimiento es por lo tanto rico en resina, denso, impermeable, brillante y altamente resistente a la corrosión, como podemos observar en la Figura 3.3.



**Figura 3.3:** PVC es menor que el CPVC <sup>9</sup>

Para incrementar el PVC gradualmente se tiende a llenar los espacios disponibles (anteriormente ocupados por la resina) con pigmento, hasta llegar a un punto en el cual el pigmento se encuentre en una concentración tan elevada que entre las partículas virtualmente exista un contacto superficial, siendo las partículas separadas únicamente por una capa delgada monomolecular de resina.

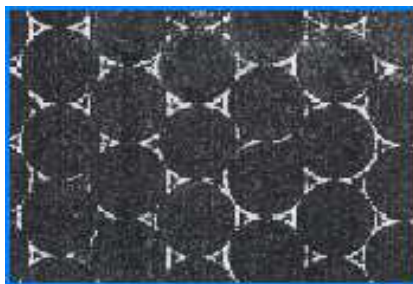
Por lo tanto la resina es suficiente para cubrir todas las partículas de pigmento y llenar los espacios intersticiales entre pigmentos como se puede ver en la Figura 3.4 donde la película de revestimiento tiene baja impermeabilidad pero tiene una buena resistencia al ampollamiento.



**Figura 3.4:** PVC es igual al CPVC <sup>9</sup>

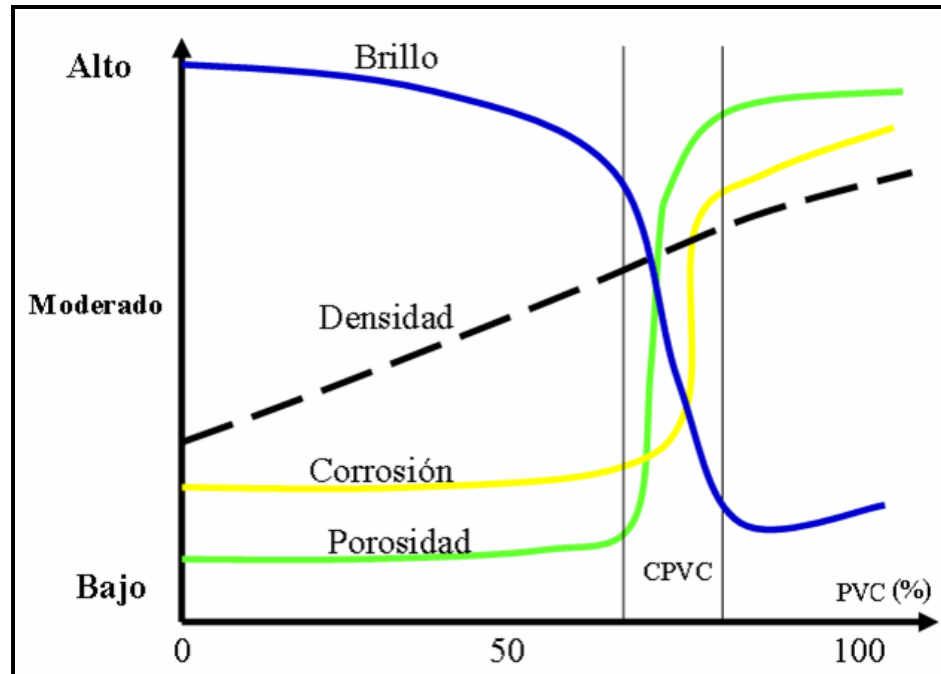
Si se continúa incrementando la cantidad de pigmento por ende se incrementará el porcentaje total del pigmento en el volumen del revestimiento, en consecuencia la resina es insuficiente para llenar todos los intersticios entre los pigmentos.

El film llegará a ser poroso con propiedades físicas pobres y de cohesión reducida, como se puede observar en la Figura 3.5 por ende la película de revestimiento tendrá una baja resistencia a la corrosión.



**Figura 3.5:** PVC es mayor al CPVC <sup>9</sup>

Como se ha mencionado la variación de la relación PVC-CPVC afecta directamente las propiedades químicas y físicas de los revestimientos, dicho efecto es representado en la Figura 3.6:



**Figura 3.6 :** Propiedades de los revestimientos según la relación PVC/CPVC <sup>9</sup>

### 3.3.2.2 Clasificación de los pigmentos

Los pigmentos pueden clasificarse en:

#### 3.3.2.2.1 Pigmentos prime (base)

Los pigmentos prime otorgan el color, opacidad y resistencia a luz ultravioleta, generalmente son los pigmentos más importantes en la clasificación de los pigmentos. Son usualmente mezclados para obtener un color deseado, el cual es medido mediante un espectrofotómetro.

Los pigmentos prime tales como el dióxido de titanio, cromo, negro de humo y óxido de hierro, cuando son cuidadosamente seleccionados pueden mejorar durabilidad y resistencia de las resinas sensibles a la luz ultravioleta como por ejemplo las resinas epóxicas.

Además proveen colores brillantes, sin embargo su uso en los revestimientos de protección debe ser muy cauteloso, debido a varias propiedades inherentes tales como: sensibilidad al solvente, pobre resistencia a los químicos, reactividad con el vehículo. Los pigmentos primarios son usualmente los más costosos del film de pintura por esta razón, las cantidades empleadas son restringidas, no obstante deben cumplir con su rol.

◆ Primer inhibidor

Contiene sustratos que resisten los efectos de contaminantes sobre el acero tales como óxido y sal, y que resiste las rupturas de enlaces bajo condiciones corrosivas y protección catódica.

◆ Primer inorgánicos ricos en zinc<sup>6</sup>

La introducción de un alto porcentaje de zinc metálico en el revestimiento, es probablemente el mayor desarrollo en revestimientos protectores en los últimos años. El polvo de zinc es cargado dentro de resinas orgánicas e inorgánicas para formar primers efectivos en la prevención de la corrosión, y protección de cualquier daño del sistema. El polvo de zinc provee protección al sustrato de acero de la misma manera como un galvanizado, si se desarrolla una ruptura en el revestimiento el zinc actúa como ánodo de sacrificio y preferentemente se corroe, esto proporciona protección al hierro por un largo tiempo.

Ensayos realizados en el laboratorio<sup>6</sup> indican que los primers inorgánicos ricos en zinc pueden al menos duplicar la vida de un sistema de revestimiento, sin embargo deben ser aplicados sobre superficies libres de impurezas.

◆ Primer orgánicos ricos en zinc <sup>6</sup>

Son alternativos a los revestimientos inorgánicos ricos en zinc, cuando las condiciones no son apropiadas para los revestimientos inorgánicos ricos en zinc; pueden ser formulados con resina epoxi, uretano, vinil y cauchos clorinados.

La resina más comúnmente empleada en aplicaciones marinas es la epoxi-poliamida, el zinc provee un menor grado de conductividad y protección catódica que el zinc inorgánico impartiendo otras características deseables como: ser aplicados sobre pintura vieja lo que hace que éstas sean una buena elección para mantener la pintura, una buena adhesión por lo que no requiere una preparación de superficie exigente.

3.3.2.2.2 *Pigmentos funcionales* <sup>9</sup>

Los pigmentos pueden también cumplir otras funciones en los recubrimientos tales como: resistencia a la corrosión, resistencia al ampollamiento, retardar el fuego, resistencia a la corrosión bacteriana, proporcionan aislamiento térmico o eléctrico, impermeabilidad y permiten la conductividad eléctrica o térmica.

Muchos pigmentos funcionales son óxidos metálicos de cobre, zinc y antimonio, mientras que los inhibidores anticorrosivos son usualmente fosfatos, sulfatos, boratos y molibdatos. Algunos pigmentos metálicos puros son empleados como materiales funcionales como por ejemplo el zinc, aluminio y acero inoxidable.

Los pigmentos funcionales son pigmentos relativamente caros, sus niveles de cargas están determinados por la cantidad de material necesario para satisfacer la función requerida.

## 3.3.2.2.2.1 Pigmentos Anticorrosivos

 Cromatos

Los cromatos han sido utilizados por largo tiempo como anticorrosivos, la acción anticorrosiva de los cromatos se basa en el contenido de una cierta cantidad de cromato soluble en agua con estos pigmentos.

**Tabla 3.1:** Solubilidad de los cromatos en agua a 25°C

PIGMENTO	FÓRMULA	Gramos de CrO <sub>3</sub> / 1000 ml de H <sub>2</sub> O
Cromato de calcio	CaCrO <sub>4</sub>	17
Cromato de zinc y potasio	4Zn.K <sub>2</sub> O.4CrO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	1,1
Tetrahidrocromato de zinc	ZnCrO <sub>4</sub> .4Zn(OH) <sub>2</sub>	0,6
Cromato de estroncio	SrCrO <sub>4</sub>	0,02
Cromato de bario	BaCrO <sub>4</sub>	0,001

Las propiedades anticorrosivas de los pigmentos cromatos están relacionados con:

- ◆ El contenido de iones cromatos solubles en agua.
- ◆ El efecto de neutralización y estabilización del pH del hidróxido de zinc presente en los pigmentos cromatos basados en zinc.
- ◆ La superficie de pigmento activa en el revestimiento referente a forma, tamaño, dispersión y distribución.

Los cromatos se deterioran más que los fosfatos en medios salinos.

 **Pigmentos fosfato**
Fosfato de zinc

Para reemplazar los pigmentos cromatos, la mayor parte de la atención se ha enfocado hacia el fosfato de zinc, hoy en día el fosfato de zinc es uno de los más comúnmente usados como pigmentos anticorrosivos.

La versatilidad en la formulación debido a la baja la solubilidad comparada con los cromatos y otros pigmentos, y por ende una baja reactividad, el fosfato de zinc puede ser usado en una muy amplia variedad de sistemas de resinas.

Los fosfatos de zinc son normalmente producidos a escala industrial por una reacción química húmeda que involucra el óxido de zinc ( $ZnO$ ) y el ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) seguido por la filtración, lavado, secado y procesos de molienda.

El desempeño de las propiedades de los pigmentos de fosfato de zinc son atribuidas a su efectividad química, la habilidad para adherirse y formar complejos inhibidores en la superficie del sustrato, también es necesario acotar la efectividad electroquímica del fosfato de zinc, preferiblemente en las áreas anódicas, pequeñas cantidades de fosfato de zinc pueden hidrolizarse bajo condiciones de humedad. Como resultado de esta reacción se tiene hidróxido de zinc, además de otros iones fosfatos secundarios; los cuales forman una capa protectora sobre la superficie metálica.

Se presume que bajo condiciones de humedad pueden formarse complejos básicos mediante la reacción de fosfato de zinc con iones inorgánicos o grupos carboxílicos de la resina, que conllevan a complejos inhibidores; según esta suposición para que los pigmentos de fosfato de zinc sean efectivos, requieren un tiempo previo para hidrolizarse y llegar a ser activos, lo que hace que sean menos efectivos que los pigmentos de cromato.

La formación de productos de hidrólisis de fosfato de zinc dependen de la permeabilidad del revestimiento de protección, la misma que es influenciada por el tipo de resina empleada, y particularmente del PVC; lo que indica que la selección de la resina, pigmentos y rellenos es de gran importancia en la protección de la corrosión de revestimientos con pigmentos de fosfato de zinc.



### 🔴 Pigmentos extensores

Los pigmentos extensores son empleados para estabilizar y controlar el volumen de pigmento, son la clave de numerosas propiedades físicas del film tales como: resistencia a la tensión, adhesión y durabilidad del film.

La adecuada relación PVC /CPVC pueden estabilizar y controlar el brillo o lustre, reología, también pueden actuar como pigmentos auxiliares en la optimización de las propiedades funcionales: resistencia a la corrosión y bajo ciertas circunstancias pueden disminuir la permeabilidad; ejemplos de este tipo de pigmentos son: silicato de magnesio (talco), arcilla, carbonatos, sulfato de: bario, magnesio, aluminio y calcio. Los pigmentos extensores son relativamente baratos por lo que su carga no está determinada por su costo, sino por la óptima relación PVC/CPVC requerida.

#### 3.3.2.2.3 *Pigmentos aditivos*

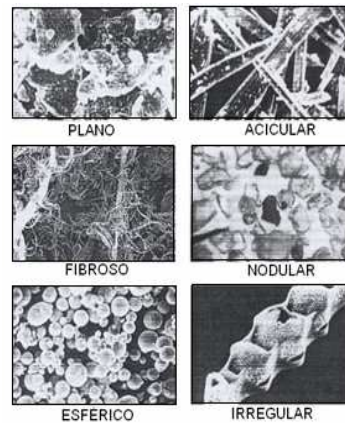
Son usados en menor cantidad ya que desempeñan una función específica como por ejemplo: control reológico, estabilización del vehículo, y control bacteriano

Los pigmentos son materiales de bajo costo por ende pueden ser empleados para ajustar el volumen total de pigmento en el film de pintura seca a los niveles requeridos; la relación entre volumen de pigmento y volumen de vehículo es una de las relaciones más críticas en la tecnología de las pinturas.

#### 3.3.2.3 *Tamaño y forma de los pigmentos*<sup>9</sup>

Los pigmentos vienen en una variedad de forma: esféricas, nodulares (redondas pero no necesariamente esféricas), planas, aciculares (parecida a la forma de las agujas), fibrosas o cúbicas. Esta amplia variedad de formas permite obtener una gran gama de posibilidades para optimizar el desempeño y estética de los revestimientos.

Las formas de los pigmentos se pueden observar en la Figura 3.7.



**Figura 3.7 :** Diversas formas de los pigmentos <sup>9</sup>

La forma de los pigmentos afecta las propiedades del film de revestimiento, por ejemplo los pigmentos planos como la mica y las hojuelas de aluminio mejoran la impermeabilidad y resistencia al ampollamiento, los aciculares como el óxido de zinc son adecuados para mantener la fuerza de cohesión en el film de la pintura, los pigmentos fibrosos como los asbestos refuerzan el film añadiendo textura y viscosidad. Los pigmentos nodulares como el dióxido de titanio, silica, y particularmente esféricos como el polvo de zinc son los materiales más efectivos para obtener un perfecto empaquetamiento de las moléculas y un film compacto.

#### 3.3.2.3.1 *Tamaño de los pigmentos*

El rango del tamaño de las partículas de pigmentos va desde los ultrafinos ( $0,01\mu\text{m}$ ) hasta materiales de aproximadamente  $100\mu\text{m}$  o más; la mayoría de pigmentos coloreados se ubican dentro del rango de  $0,1$  a  $5\mu\text{m}$ . Los pigmentos extensores pueden estar en un rango de  $40\mu\text{m}$  o más; el tamaño de la partícula de pigmento no es completamente uniforme por lo que existe una distribución del tamaño, dicha distribución afecta las propiedades de adhesión, durabilidad, brillo, retención del color y propiedades físicas del film seco.

El tamaño de las partículas de negro de humo se relaciona con la capacidad de absorción de luz y por ende la opacidad del recubrimiento, en la pintura húmeda el tamaño de la partícula de pigmento esta relacionado con la viscosidad y reología.

Las partículas de pigmento de tamaño pequeño incrementan el número de interfases pigmento-vehículo y la concentración de pigmento en volumen (PVC), aumentando la relación PVC/CPVC lo que produce un decremento en las propiedades mecánicas del film.

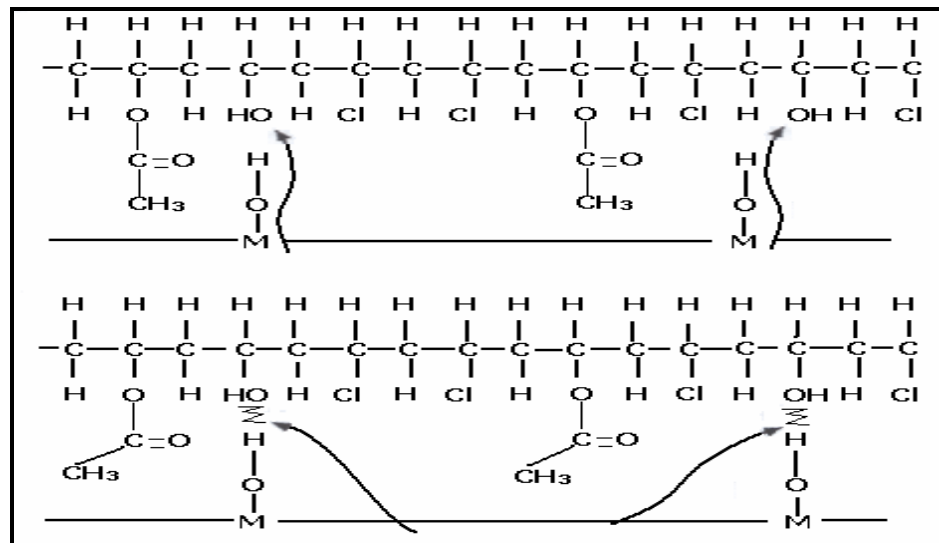
### 3.3.3 Aditivos

Los aditivos pueden variar ampliamente dependiendo del tipo de vehículo y el uso del recubrimiento, esto incluye modificadores usados para controlar la consistencia y la compactación del pigmento, mejorar la resistencia al hundimiento, modificar la flexibilidad (plastificantes) y otras propiedades físicas, acelerar la velocidad de curado (catalizadores y secadores), controlar el crecimiento bacterial (bactericidas), auxiliares de formación del film, etc. Las cantidades y proporciones de pigmentos, resinas y solventes son críticas en la aplicación y propiedades del funcionamiento del film.

## 3.4 FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA PINTURA<sup>9</sup>

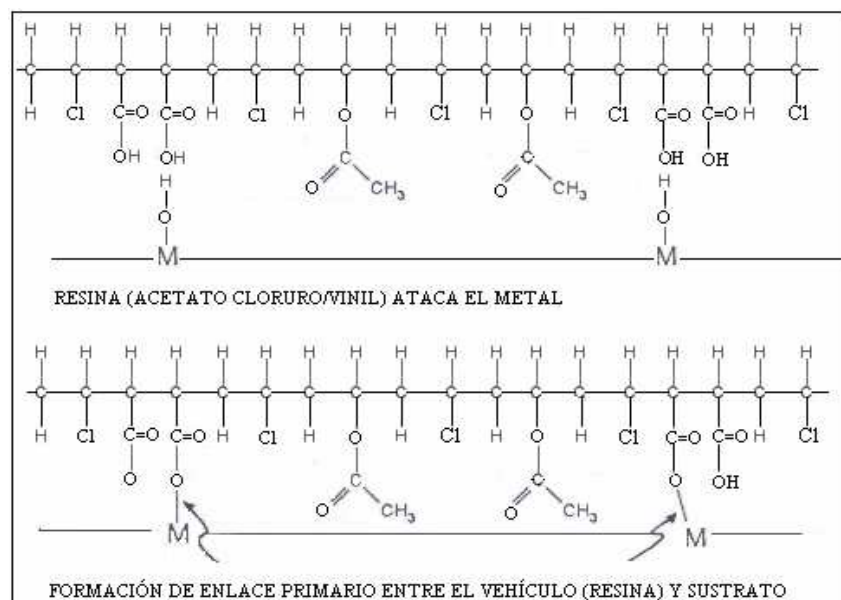
La unión entre resina-pigmento, solvente-resina se debe a los enlaces existentes así el enlace iónico está presente en los pigmentos inorgánicos; el enlace covalente que ocurre entre los solventes y resinas es considerado enlace primario porque existe una unión química, sin embargo bajo ciertas circunstancias éstos enlaces pueden ser vulnerables al exceso de calor, radiación ultravioleta y ataque de otras especies químicas, que pueden producir reacciones que desestabilizan los enlaces químicos formados; mientras que los enlaces puente de hidrógeno son considerados como atracciones secundarias ya que son de naturaleza físico-químicas, fáciles de romper y completamente reversibles.

Este tipo de enlace secundario puede tener un efecto mayor en la adhesión del vehículo al sustrato en la mayoría de pinturas tal como se puede ver en la Figura 3.8



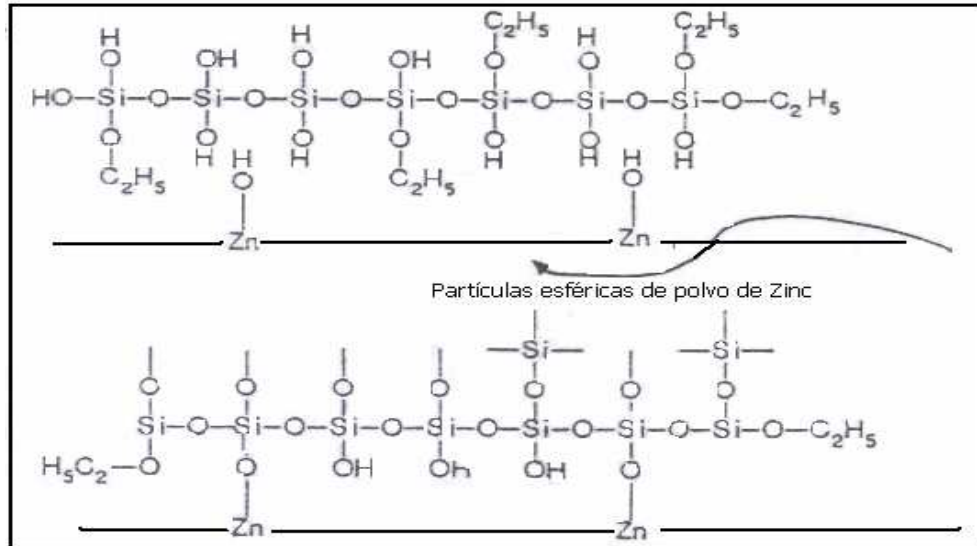
**Figura 3.8:** Ejemplo de enlace secundario entre vehículo y sustrato <sup>9</sup>

Sin embargo en algunos sistemas de pintura la adhesión se debe a enlaces primarios, como se puede observar en la Figura 3.9.

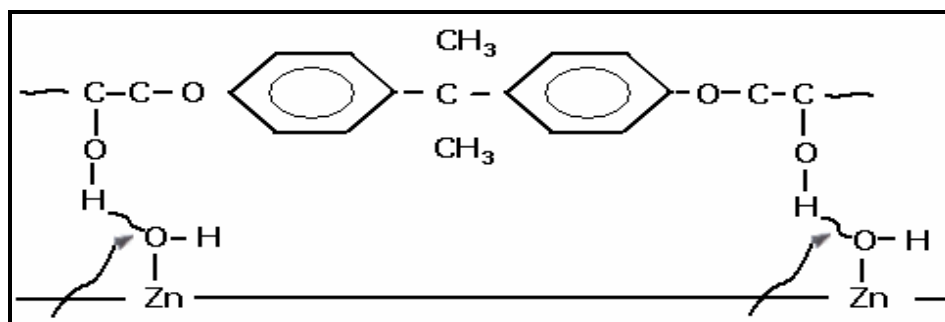


**Figura 3.9:** Ejemplo de enlace primario entre vehículo y sustrato <sup>9</sup>

Mientras que la cohesión del vehículo de la pintura se debe a los enlaces primarios y enlaces secundarios, los mismos que son responsables de las propiedades del film seco y húmedo, como se puede ver en la Figura 3.10 y en la Figura 3.11.



**Figura 3.10:** Ejemplo de enlace primario entre vehículo y pigmento <sup>9</sup>

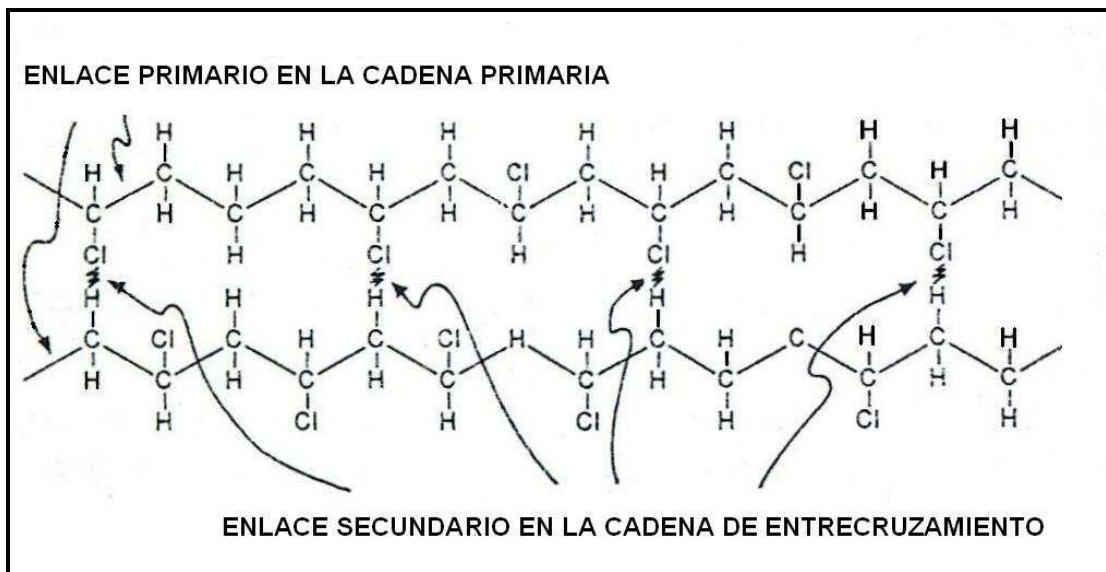


**Figura 3.11:** Ejemplo de enlace secundario entre vehículo y pigmento <sup>9</sup>

Los enlaces primario y secundarios determinan en las resinas su comportamiento: termoplásticas (vinílicas), termoestables (epóxicas).

En las resinas vinílicas se puede notar que la cadena de polímero principal presenta enlaces primarios mientras que las atracciones entre las cadenas de entrecruzamiento están dadas por débiles enlaces secundarios.

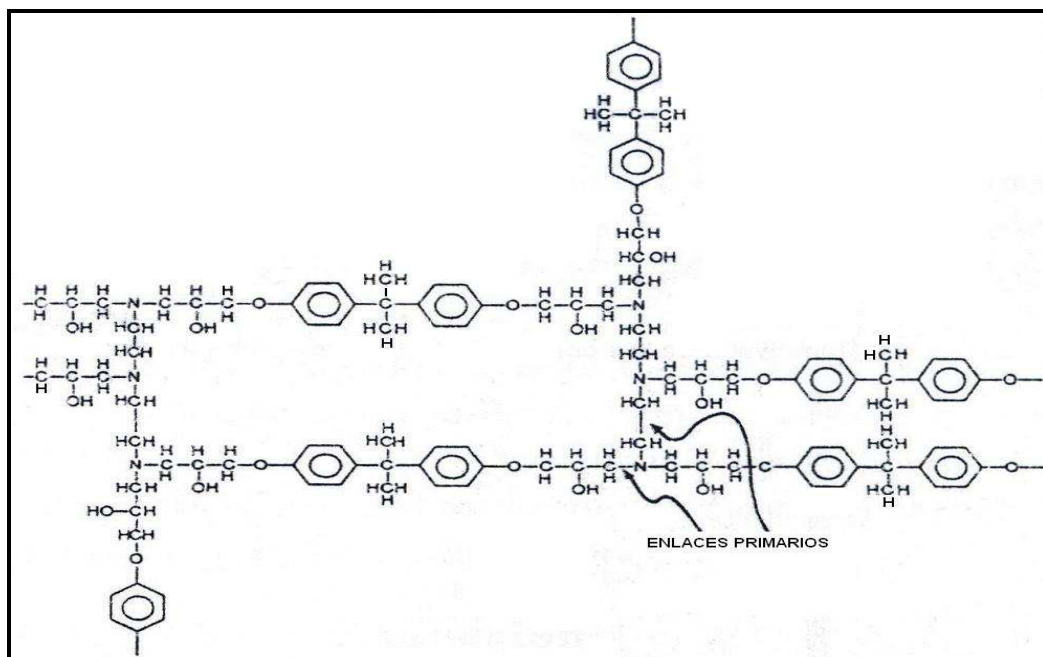
La Figura 3.12 muestra los enlaces primarios y secundarios dentro de las cadenas de revestimientos poliméricos.



**Figura 3.12:** Enlaces primarios y secundarios en la resina termoplástico<sup>9</sup>

En las resinas epóxicas tanto en la columna principal y las cadenas de entrecruzamiento están unidas por enlaces primarios.

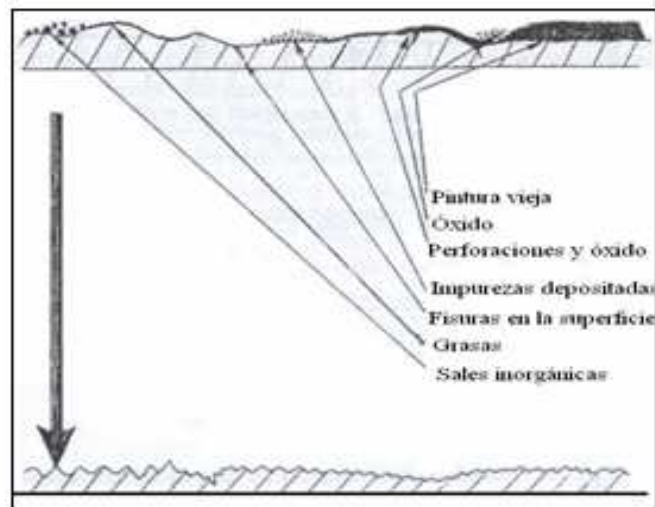
Estas diferencias determinan las propiedades en este tipo de resinas como se puede ver en la Figura 3.13.



**Figura 3.13:** Enlaces primarios presentes en las resinas epóxicas<sup>9</sup>

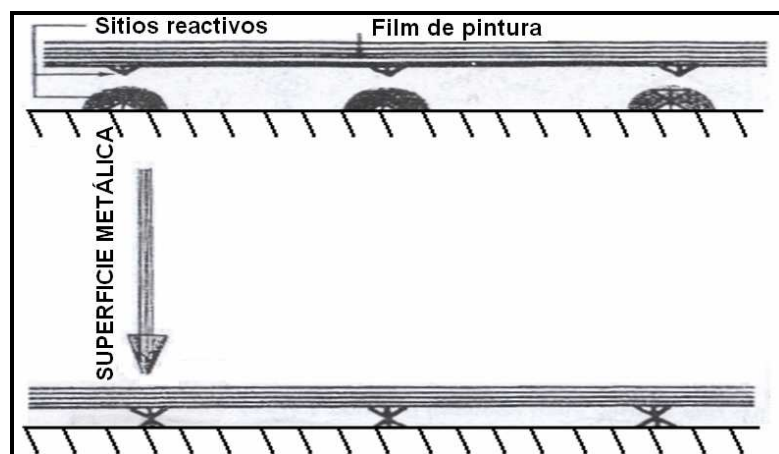
### 3.4.1 Preparación de la superficie <sup>9,13</sup>

El principal requerimiento de cualquier tipo de revestimiento de protección es que debe ser adherido al sustrato, el sustrato debe ser despojado de cualquier material que contamine la superficie o que ocupe sitios que podrían ser ocupados por el film de la pintura aplicado. El segundo requerimiento consiste en que el revestimiento debe cubrir el sustrato adecuadamente, tal como se puede observar en la Figura 3.14



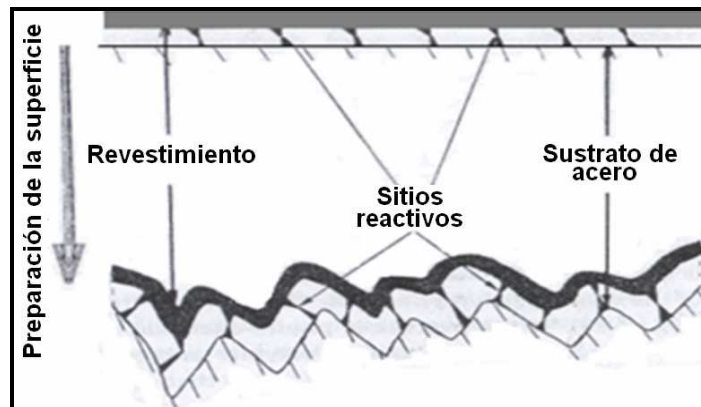
**Figura 3.14:** Normalización de la superficie <sup>9</sup>

A continuación debe asegurarse que existan un gran número de sitios potencialmente reactivos sobre la superficie del metal disponible para reaccionar con el revestimiento tal como se muestra en la Figura 3.15



**Figura 3.15:** Sitios reactivos sobre la superficie metálica <sup>9</sup>

Para dicho efecto se deben eliminar las impurezas sobre el sustrato como: grasas, óxido, aceite, u otras sustancias orgánicas e inorgánicas; una buena técnica de preparación también permite que el mecanismo por el cual los sistemas de pintura protegen al acero sea efectivo, es decir evitar la presencia de agentes peligrosos como: agua, sustancias orgánicas e inorgánicas debajo del film. Para asegurar una adecuada adhesión del revestimiento con la superficie metálica es necesario aumentar el número de sitios reactivos disponibles mediante el incremento del área del sustrato empleando técnicas de lijado, arenado, etc., que permite el anclaje del revestimiento sobre el metal, dicho efecto puede ser ver en la Figura 3.16.



**Figura 3.16:** Efecto del incremento del área superficial del sustrato <sup>9</sup>

### 3.4.2 Recubrimiento

La buena preparación de la superficie permite que el revestimiento con sus grupos reactivos se aproximen y reaccionen con los grupos complementarios sobre el sustrato.

Cuando las superficies del metal tienen una tensión superficial más elevada que las soluciones poliméricas son fácilmente recubiertas por soluciones poliméricas.

Mientras que en aquellas donde la tensión superficial del sustrato es menor que la tensión superficial de las soluciones poliméricas existirá un bajo nivel de recubrimiento.



El efecto de la tensión superficial puede observarse en la Figura 3.17.



**Figura 3.17:** Recubrimiento y Tensión Superficial <sup>9</sup>

### 3.4.3 La naturaleza de adhesión

La adhesión puede ser química o mecánica; la adhesión química está dada por la reactividad química de los sitios activos del sustrato con el revestimiento polimérico, en la adhesión química se tiene la reacción por enlaces primarios la cual es irreversible, tal como sucede con un ácido y una base, el agua y el primer de pretratamiento de la superficie, la adhesión es tan fuerte que se puede considerar que la interfase desaparece.

Un ejemplo de la adhesión química es la resina epóxica que está directamente relacionado a la abundancia de grupos polares y al agente de curado.

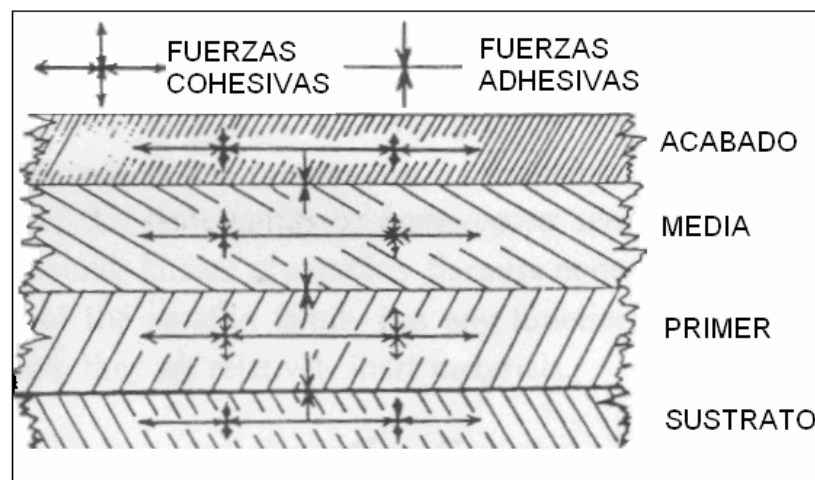
La adhesión mecánica por su parte es obtenida a través de las interacciones físico-químicas como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van de Waals que resultan cuando el revestimiento fluye dentro de los poros y cavidades de la superficie metálica rugosa, el proceso es reversible ya que son enlaces más débiles que los enlaces primarios.

Los revestimientos adheridos por esta vía no son resistentes y en consecuencia traen consigo una delaminación lo que no sucede con la adhesión química.

### 3.4.4 Fuerzas de cohesión y adhesión en los sistemas de pinturas

Las propiedades químicas y mecánicas de los film de pintura están directamente relacionadas a la resistencia y eficacia de las interacciones moleculares.

La cohesión dentro de la aplicación del film está dada por las fuerzas entre la resina y el pigmento, mientras que la adhesión está dada por la atracción entre sustrato y el primer revestimiento, y este con la segunda capa de revestimiento y así sucesivamente hasta llegar a la capa de acabado, tal como se puede observar en la Figura 3.18.

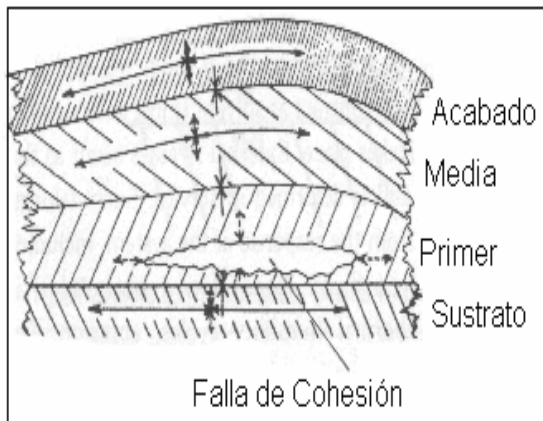


**Figura 3.18:** Fuerzas de adhesión y cohesión en un sistema de pintura <sup>9</sup>

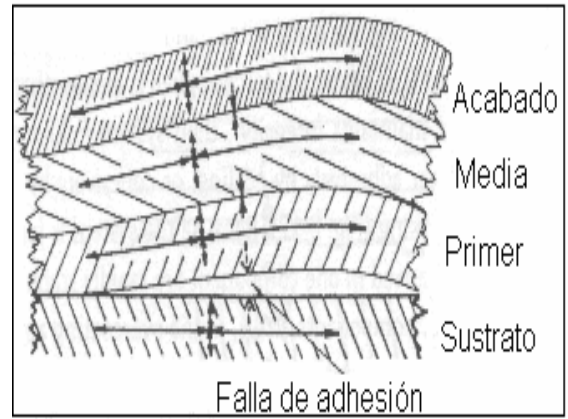
En el uso este sistema debería trabajar satisfactoriamente, respondiendo fácilmente a las varias fuerzas internas y externas, que son aplicadas inevitablemente.

Generalmente las tensiones internas ocurren durante la aplicación y curación; las fuerzas externas ocurren cuando el sistema está en uso, tal deformación se debe a cambios medio ambientales que incluyen ciclos de humedad, abrasión, vibración, absorción de agua u otros compuestos químicos, etc.

Cuando el sistema no presenta la suficiente cohesión la pintura presenta un agrietamiento como se puede observar en la Figura 3.19; y si falla por adhesión existe una delaminación, como se puede ver en la Figura 3.20.



**Figura 3.19:** Falla por cohesión en el primer<sup>9</sup>



**Figura 3.20:** Falla de adhesión en la interfase sustrato-primer<sup>9</sup>

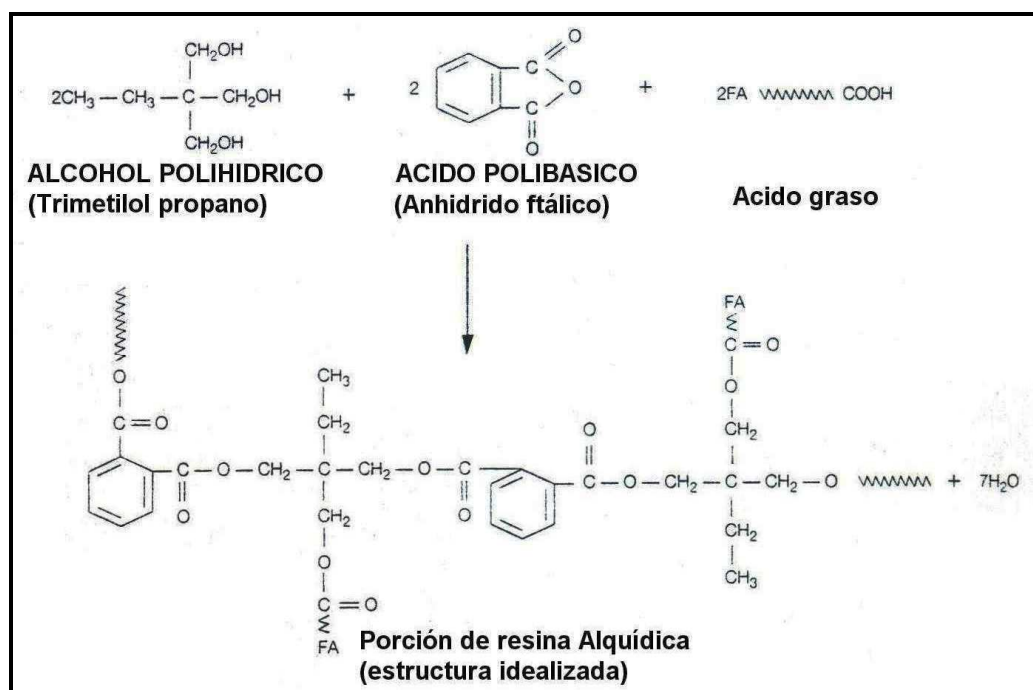
Para maximizar la seguridad adhesiva y cohesiva de cada componente de un sistema, se debe asegurar una óptima preparación de la superficie y usar adecuadamente los revestimientos formulados.

### 3.5 RESINAS ALQUÍDICAS <sup>9</sup>

Las resinas alquídicas son una variedad de resinas que han sido aplicadas en la industria de la pintura durante un largo tiempo, las resinas alquídicas se caracterizan generalmente por: un excelente brillo, cubrimiento y adhesión, propiedades de fluidez y es muy compatible con otras resinas.

La principal limitación de las resinas alquídicas es la protección anticorrosiva, esto se debe a que su enlace éster es susceptible a la hidrólisis por álcalis, incluyendo los álcalis derivados de la reacción catódica que se da en el proceso de corrosión.

Químicamente, todas las resinas alquídicas están basadas en polímeros de éster derivados de la polimerización de un alcohol polihídrico con un poliácido, además de éstos componentes todas las resinas alquídicas son modificadas con un algún tipo de ácido graso, como se puede observar en la Figura 3.21.



**Figura 3.21:** Preparación de una resina alquídica <sup>9</sup>

En el proceso de fabricación algunos productos hidroxilos del alcohol reaccionan con los grupos carboxilos del ácido, el cual está mezclado con el ácido graso como por ejemplo ácidos grasos largos.

El aceite no necesita reaccionar ni con el ácido ni con el alcohol, para evitar una mezcla heterogénea de poliéster no modificado y aceite sin reaccionar se debe pre-reaccionar el aceite con el polioli.

Esta reacción convierte al triglicérido en monoglicérido, el cual puede reaccionar con el poliácido; éste paso de la alcoholisis no es necesario cuando se utilizan ácidos grasos puros ya que ellos reaccionan directamente con el polioli.

Las propiedades de los polioles se encuentran resumidas en la Tabla 3.2

**Tabla 3.2:** Propiedades de los alcoholes polihídricos <sup>9</sup>

<b>ALCOHOLES POLIHÍDRICOS</b>		
<b>ALCOHOL</b>	<b>FUNCIONALIDAD</b>	<b>PROPIEDADES</b>
Etilen glicol	2	Flexibilidad
Neopentil glicol	2	Flexibilidad, mejora resistencia a los álcalis
Glicerol	3	Balance de dureza/flexibilidad
Trimetiol propano	3	Balance de dureza/flexibilidad mejora resistencia a los álcalis
Pentaeritritol	4	Dureza, mejora el entrecruzamiento

Las propiedades de los poliácidos se encuentran resumidas en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Propiedades de los poliácidos <sup>9</sup>

<b>ÁCIDOS POLIBÁSICOS</b>		
<b>ALCOHOL</b>	<b>FUNCIONALIDAD</b>	<b>PROPIEDADES</b>
Ácido benzoico	1	Termina la cadena
Ánhídrido ftálico	2	Balance de propiedades
Ácido Isoftálico	2	Mejora dureza y resistencia química
Ácido Tereftálico	2	Mejora dureza y resistencia química

Sin la modificación de aceite, los productos de reacción del ácido y alcohol multifuncionales producirían un poliéster incapaz de secar al aire libre, con una pobre solubilidad en solventes alifáticos y requiriendo resinas formaldehído para obtener films entrecruzados.

Mediante la modificación de la resina en cantidades sustanciales de ácido graso de largas cadenas, no solamente se reduce la funcionalidad de la resina, además se añade flexibilidad mejorando la solubilidad en solventes alifáticos, los aceites de secado son responsables de la curación oxidativa.

Cuando se utiliza aceites no secantes tales como los aceites de coco y castor, la resina alquídica no se seca por sí misma y debe ser entrelazada con algún tipo de resina formaldehída, obteniéndose un film satisfactorio.

### 3.5.1 Influencia de la modificaciones en las propiedades de la resina alquídica

El tipo de aceite y la extensión de este tipo de modificación tiene un efecto importante en las propiedades de la resina alquídica, los aceites usados en el secado a temperatura ambiente de las resinas alquídicas va desde el aceite de tung y linaza hasta el aceite de castor deshidratado, el azafrán y el aceite de pescado.

Aceites como el tung proporcionan productos de rápido secado pero tienden a ser oscuros, aceites tal como el de linaza, castor y azafrán dan productos que ligeramente secan en el aire.

Las resinas alquídicas modificadas con aceites largos tienen un contenido de aceite de 60% en peso, mientras las modificadas con aceites de cadena corta tienen un contenido de aceite bajo el 40%; de igual manera el contenido de anhídrido ftálico de un aceite largo es generalmente un 25% en peso, mientras que para el aceite de cadena corta esto puede ser mayor al 50%.

Las propiedades típicas de los diferentes tipos de aceite se pueden observar en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4:** Longitud de aceite de resinas alquídicas y propiedades <sup>9</sup>

CARACTERÍSTICAS	POLIÉSTERES SATURADOS	ALQUÍDICAS DE ACEITES CORTOS	ALQUÍDICAS DE ACEITES MEDIANOS	ALQUÍDICAS DE ACEITES LARGOS
% Aceite y ácido graso	0	30-48	48-59	59-85
% Anhídrido Ftálico	75	38-50	30-38	10-30
Tipo de curado	Curado químico, secado con luz solar.	Curado químico u oxidación, secado con luz solar o aire seco.	Oxidativa, aire seco.	Oxidativa, aire seco lento.
Brillo	Alto	Alto	Alto	Alto semibrillante
Dureza	Muy duros	Duro	Moderadamente duro	Moderadamente duro a suave.
Utilidad	Manufactura de equipo original	Manufactura de equipo original	Arquitectónica, comercio industrial, mantenimiento, manufactura de equipo original.	Arquitectónica, comercio industrial, mantenimiento.
Aplicación	Rociado, inmersión.	Rociado, inmersión.	Rociado, inmersión, Brocha.	Rociado, inmersión, brocha, rodillo.

Las resinas alquídicas de aceites largos son solubles en alifáticos y secan de 4 a 10 horas, los films son de buen color y durabilidad exterior; son de fácil uso pueden ser empleadas para aplicaciones arquitectónicas, interiores y exteriores, así como en primers para inhibir la corrosión metálica y en capas de acabado; las resinas con aceites de cadenas muy largas son totalmente sólidas y se usan como modificadores en las pinturas látex, mejorando el recubrimiento y la adhesión.

Las resinas con aceites medios han sido empleadas en revestimientos arquitectónicos e industriales, incluyendo primers metálicos y capas de acabado; las resinas de aceites medios secan de 1 a 4 horas.

Las resinas alquídicas de aceites cortos son usados en aplicaciones que necesitan un secado rápido ( $\frac{1}{2}$  a 2 horas), estos revestimientos tienen buen brillo, color y adhesión.

### 3.5.2 Análisis de curado de una pintura alquídica por FTIR <sup>10</sup>

Las transformadas de Fourier de espectroscopía infrarroja FTIR, y espectroscopía fotoacústica PAS han sido empleadas para caracterizar las pinturas alquídicas, alquídicas-silicona, epóxicas-, acrílicas y poliuretanos.

El espectrofotómetro de FTIR permite el estudio de la exposición artificial de pinturas alquídicas; los cambios observados incluyen la variación en la concentración de pigmentos, pérdida de resina y oxidación de la resina.

El tipo de resina y pigmento en una pintura afecta críticamente su desempeño y propiedades; es necesario contar con un método rápido y fácil de identificación de las pinturas y de evaluación de su desempeño a la exposición o pinturas formuladas con nuevos pigmentos.

La técnica FTIR/PAS (Espectroscopía Acústica) es aplicable para la mayoría de sistemas de curado de pintura, ya que es cualitativa y al menos semi-cuantitativa, rápida y capaz de proveer una información sobre mecanismos de exposición y curado. Se han realizado estudios artificiales de exposición con resinas alquídicas con y sin rutilo; los resultados de los espectros de resinas alquídicas sin rutilo permiten distinguir bandas características de curado, como se puede observar en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5:** Bandas características de un curado de un resina alquídica <sup>10</sup>

NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )	GRUPO FUNCIONAL
1734	Estiramiento ester-carbonilo
1273	Estiramiento de un grupo aromático
1134	Estiramiento de un grupo alifático C-O
1589 y 1562	Doblete de anillo aromático
1065	Absorción de un alcohol C-O
2932	Estiramiento de un grupo CH <sub>2</sub>
2858	Estiramiento de un grupo CH <sub>3</sub>
1454	Doblamiento del grupo CH <sub>2</sub>
500-750	Presencia de dióxido de titanio



Del análisis de espectroscopía infrarroja FTIR de las resinas alquídicas con rutilo se observa:

- ◆ Pérdida de material alifático decremento de  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$ , debido a reacciones de ruptura ocurrida en el ligante producido por el ataque de radicales.
- ◆ Pequeños incrementos alrededor de  $3500$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  pueden ser atribuidos a la generación de especies  $\text{COOH}$  y  $\text{OH}$ .
- ◆ Se nota también pérdida de ester carbonilo y formación de nuevas especies de carbonilo, estos cambios son debidos a la hidrólisis y descomposición de grupos hidropoxi formados por la degradación.

Con lo que se refiere a resinas alquídicas con rutilo se observan los siguientes cambios:

- ◆ Con este pigmento el mecanismo de degradación dominante es el ciclo de oxidación fotocristalino e incrementa la destrucción del ligante, que la degradación directa debido a la radiación ultravioleta.
- ◆ El revestimiento es degradado cerca a las partículas de pigmento ya que este se suelta y degrada, observándose un aumento en la señal de  $500 - 700\text{ cm}^{-1}$  y pérdida de material alifático con decremento a  $2928$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$ .
- ◆ Incremento en la concentración de especies carbonilo a  $1775\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la formación de ácido peróxidos y ácidos o anhídridos percarboxílicos.

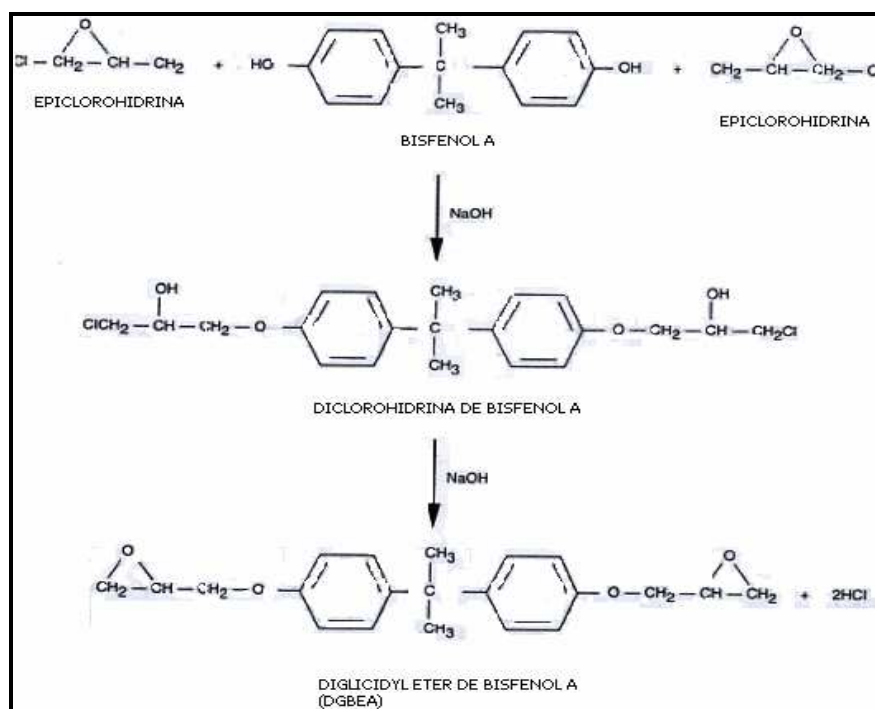
### 3.6 RESINAS EPÓXICAS<sup>9</sup>

El primer revestimiento epóxico apareció en el año de 1947 desde entonces se ha desarrollado hasta llegar a ser una de las más importantes resinas de revestimientos.

La resina epóxica tiene excelente adhesión, es resistente al calor, la corrosión, los químicos y brindan excelentes propiedades físicas y mecánicas al film. Los agentes de curado y modificadores son usados para perfeccionar propiedades como estabilidad a la luz, flexibilidad y aplicación a baja temperatura.

#### 3.6.1 Resinas epoxi basadas en bisfenol "A"

La resina epóxica puede ser definida como un sistema polimérico en el cual el anillo epóxico tiene un papel importante en el curado, en la práctica la mayoría de epóxicos están basados en Bisfenol A (difenoil propano) y epoclorohidrina, estos productos reaccionan en presencia de un agente de deshidrohalogenación, tal como el hidróxido de sodio. La síntesis de una resina epóxica de bajo peso molecular se puede observar en la Figura 3.22.



**Figura 3.22:** Síntesis de la resina epóxica de bajo peso molecular<sup>9</sup>

El Bisfenol A debido a los grupos aromáticos, presentes en su estructura proporciona al revestimiento rigidez, dureza, resistencia a las sustancias químicas y al calor.

Los hidroxilos colgantes y los grupos oxiranos proveen buena adhesión así como también compatibilidad con otras resinas, el grupo oxirano es capaz de reaccionar con los hidrógenos de las aminas, tioles, grupos metilo, ácidos carboxílicos y esterres de cianatos e isocianatos; además los grupos oxiranos pueden reaccionar con alifáticos y aminas aromáticas, amidas, polisulfuros, fenólicos, etc.

Las mencionadas uniones son reacciones de adición en la cual no existe pérdida de material como sucede en las de condensación, las reacciones de adición optimizan las propiedades de adhesión, además los grupos hidróxilos de las resinas epoxi reaccionan con los metioles, ácidos carboxílicos e isocianatos proporcionando revestimientos de conversión de alta temperatura con sistemas fenólicos, aminoformaldehídos y acrílicos.

Las resinas epóxicas también se homopolimerizan a través de los grupos oxiranos en la presencia de catalizadores tales como los alifáticos terciarios y aminas aromáticas.

### 3.6.2 Resinas epóxicas de bajo peso molecular

Las resinas epóxicas basadas en bisfenol A tiene un rango de peso molecular que va de 350 a 4000, el peso molecular depende considerablemente de la proporción de epiclorohidrina a bisfenol A; una proporción molar de 2:1 teóricamente producirá un compuesto de bajo peso molecular, que es esencialmente una unidad de bisfenol A que termina en dos grupos epoxi (diglicidil éter de bisfenol A).

En la práctica una gran proporción de epiclorohidrina es empleada para obtener ésta resina epóxica líquida de bajo peso molecular; obteniéndose films con un alto entrecruzamiento que provee una adecuada flexibilidad, adhesión y resistencia al impacto.

La tensión puede disminuir las propiedades físicas (poca flexibilidad y resistencia al impacto), si éstas son aplicadas sobre sustratos lisos; adicionalmente las fuerzas externas que pueden surgir durante el servicio del revestimiento pueden causar una severa corrosión, las dificultades de adhesión pueden incrementarse fácilmente cuando este tipo de revestimiento es aplicado con un gran espesor; con las resinas de bajo peso molecular se puede obtener films con un espesor de 75 a 200  $\mu\text{m}$ .

### 3.6.3 Resinas epóxicas de mediano peso molecular

Tradicionalmente el peso molecular medio de las resinas epóxicas va desde 450 a 525 peso equivalentes, son productos ampliamente usados como ligantes en el curado con resinas amidas, estos sistemas son utilizados en la protección de acero concreto y otras superficies.

Proporcionan el mejor balance de propiedades: buena resistencia química, dureza, resistencia a la abrasión, flexibilidad y excelente adhesión, especialmente cuando se utiliza agentes de curado derivados de la poliamida.

Este balance produce una alta resistencia al agua, químicos y a la mayoría de ambientes extremos; los espesores para es tipo de recubrimiento son relativamente bajos (1 a 4 mils (25 a 100  $\mu\text{m}$  ))<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Mils: medida de espesor de la película del revestimiento equivalente a 25,4  $\mu\text{m}$

Estas resinas se utilizan en revestimientos de mantenimiento para exposiciones moderadamente severas tales como acabados marinos; revestimientos para puentes, plantas industriales, primer para aviones.

#### 3.6.4 Resinas epóxicas de alto peso molecular

Estas resinas tienen un peso equivalente de 900 a 985, los epoxi-ésteres son productos de oxidación de un solo componente que se preparan mediante la esterificación de los ácidos grasos con la resina epóxica; existen varios tipos de resinas de alto peso molecular conocidas como tipo 4, tipo 7 y tipo 9, la selección de cada resina dependerá de su aplicación; las resinas de tipo 4, son ampliamente usadas en revestimientos muy resistentes al polvo, se utiliza con un espesor de 75 a 375  $\mu\text{m}$ , su punto de fusión es de 95°C, tienen también aplicación primers en los automóviles se utilizan con un espesor de 37,5  $\mu\text{m}$ , en este tipo de primers la resina epóxica reacciona con una sal de amina terciaria produciendo una resina estable; las resinas de tipo “7 y 9” tienen altos niveles de hidroxilación, son considerados como coreactantes de resinas amina, resinas fenólicas, y otras epóxicas, en las cuales la curación se realiza a alta temperatura, obteniéndose revestimientos de alta resistencia química.

El espesor de este tipo de resinas es de 5 a 8  $\mu\text{m}$ , son frecuentemente usadas para paneles de construcción que tienen altas características de acabado, en ciertos casos pueden reducir la capacidad de fluir debido a su alto peso molecular. Aunque la funcionalidad de hidróxilos es mayor que las resinas de bajo y medio peso molecular, estos sistemas no proporcionan revestimientos con la rigidez molecular y resistencia química de las resinas fenólicas y para las resinas epóxicas de alto contenido de oxirano (novolocas), producen con mayor flexibilidad y resistencia al impacto que las novolocas.

Las resinas entrecruzadas con resinas tipo metilol (resinas amino y fenólicas) forman films con mayor resistencia química y térmica, que las resinas epóxicas de bajo peso molecular con estructuras a las basadas en bisfenol A.

Las resinas de alto peso molecular se distribuyen en el mercado se distribuyen como sólidos frágiles que se disuelven en cetonas y mezclas de cetonas aromáticas, pero no se disuelven en xileno puro.

A medida que el peso molecular aumenta la solubilidad decrece y la viscosidad de la solución aumenta; en todos los casos la fabricación de resinas epóxicas especialmente las de bajo peso molecular involucran algunas exposiciones a la epiclorhidrina, considerada cancerígena y que es removida en los procesos de purificación.

### 3.6.5 Agentes de curado de las resinas epóxicas

Entre los agentes de curado de las resinas epóxicas más importantes tenemos: aminas, aminas alifáticas y aromáticas, poliamidas, alifáticos no modificados, etc.

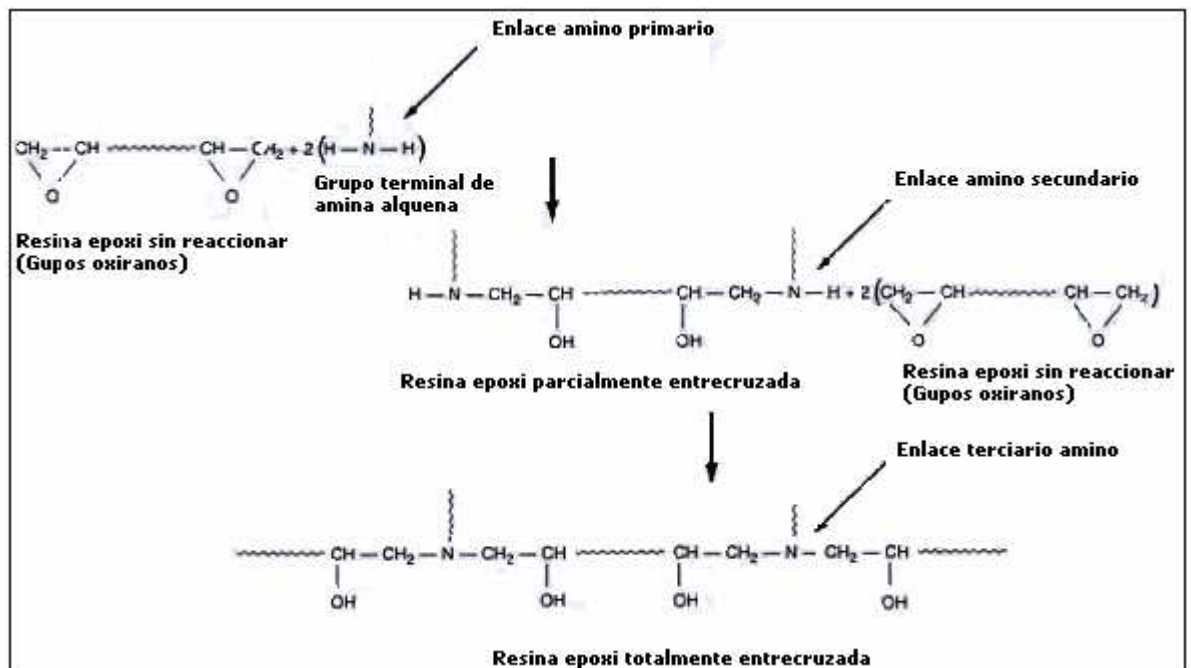
#### 3.6.5.1 AMINAS

Las aminas son los agentes de curado más ampliamente empleados en los revestimientos epóxicos, estos sistemas se utilizan para la industria del revestimiento como sistemas de dos componentes A y B, que curan a temperatura ambiente.

Todas las reacciones de este tipo de curado se basan en la apertura de los anillos oxiranos con los hidrógenos activos de las aminas tal como se puede observar en la Figura 3.23.

Adicionalmente la estructura molecular del agente de curado y de la naturaleza de los hidrógenos de la amina tiene un gran efecto en las propiedades físicas y químicas del film termoestable final.

Los hidrógenos de la amina alifática primaria son más reactivos que los hidrógenos de la amina secundaria debido a los efectos de impedimento estérico.



**Figura 3.23:** Reacción de curado de las resinas epóxicas con amina <sup>9</sup>

Los tipos de amina usados como agente de curado y su efecto en las propiedades del se puede observar en la Tabla 3.6.

La reactividad puede ser modificada por catalizadores y aceleradores tales como: las aminas terciarias alifáticas y aromáticas, diamina trietileno y las aminas terciarias fenólicas. Otros compuestos capaces de producir una reacción catalítica son las especies donadoras de enlaces hidrógeno tales como el fenol puro, fenoles alquílicos, alcoholes alifáticos, ácido paratolueno sulfónico y el ácido. Los receptores del enlace hidrógeno actúan como retardadores de la reacción e incluyen grupos: éter, éster y nitro; las cetonas son particularmente retardadoras formando cetiminas con aminas.

Cuando se selecciona solventes a usarse con resinas epóxicas es necesario considerar: solubilidad, tasas de evaporación, efectos potenciales de la solubilidad sobre la reacción.

**Tabla 3.6:** Tipos de aminas y su efecto sobre las propiedades del film <sup>9</sup>

AGENTES DE CURADO DE LAS RESINAS EPÓXICA											
CLASIFICACIÓN	SUB CLASIFICACIÓN	DENSIDAD DE ENTRECruzamiento	TASA DE CURACIÓN	POT LIFE A TEMPERATURA AMBIENTE	RESISTENCIA QUÍMICA	RESISTENCIA SOLVENTES	RESISTENCIA AGUA	RESISTENCIA AL CALOR	ADHESIÓN	FLEXIBILIDAD Y RESISTENCIA AL IMPACTO	TOXICIDAD
Aminas Alifáticas	Amina Polialquile	Alta	Muy rápida	Muy pequeña	Buena	Muy buena	Buena	Buena	Buena	Justa	Alta
	Aminas Polioxialquilenes	Baja	Lenta	Larga	Justa/Buena	Justa	Justa/Buena	Justa	Justa/Buena	Excelente	Baja/moderada
	Cetiminas	Alta	Baja	Larga	Buena	Muy buena	Buena	Buena	Buena	Justa	Moderada
Aminas Cicloalifáticas	Modificadas	Moderada	Rápida	Corta	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Justa	Moderada/alta
	Poliamidas	Baja	Moderada/baja	Larga	Justa	Justa/buena	Excelente	Justa	Excelente	Excelente	Baja
	Amidoaminas	Muy baja	Lenta	Muy larga	Justa	Pobre	Excelente	Justa	Excelente	Excelente	Moderada
Aminas Aromática	No modificadas	Alta	Requiere calor	Indefinida	Excelente	Buena	Muy buena	Excelente	Justa/buena	Justa/buena	Muy alta
	Modificadas	Alta	Rápida	Corta	Muy buena	Buena	Muy buena	Muy buena	Justa/buena	Justa/buena	Alta
<p><b>Excelente</b> : Apropriada para condiciones de servicio extremas.  <b>Muy buena</b> : Apropriada para la mayoría de condiciones de servicio.  <b>Buena</b> : Apropriada, aunque no excelente en condiciones de servicio no extremas  <b>Justa</b> : Marginalmente apropiada par condiciones de servicio no extremas.  <b>Pobre</b> : No apropiada para servicio excepto bajo circunstancias especiales.  <b>Muy pobre</b> : No apropiada .</p>											

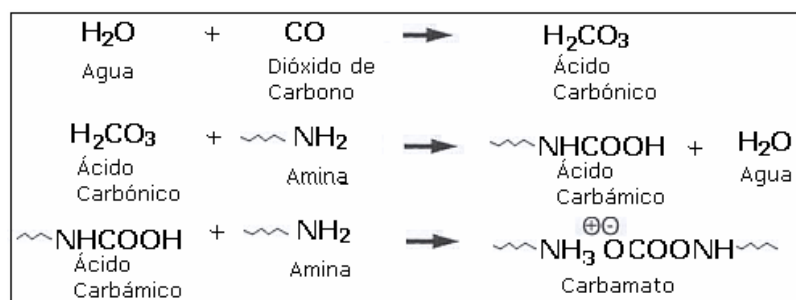


### 3.6.5.2 Poliaminas alifáticas no modificadas

Los tipos de agente de curado son las alquilen aminas no modificadas, etilen triamina (DETA) y la trietilen tetramina (TETA) los mismos que proporciona reacciones con un elevado entrecruzamiento, y por ende una alta resistencia química.

Las resinas epóxicas curadas con alquilen amina son resistentes al calor, agua caliente, solventes y ácidos inorgánicos; sin embargo la flexibilidad es pobre, los sistemas son compactos pero tienen baja resistencia al impacto y a la delaminación.

Los agentes de curado no modificados son insatisfactorios porque tienen altas presiones de vapor y son parcialmente compatibles con las resinas epóxicas, reaccionan con el  $\text{CO}_2$  y la humedad para formar un carbamato, como se puede ver en la Figura 3.24, que puede producir una superficie con escaso brillo y recubrimiento, amarillenta, y problemas de adhesión.



**Figura 3.24:** Formación de carbamato en aire húmedo<sup>9</sup>

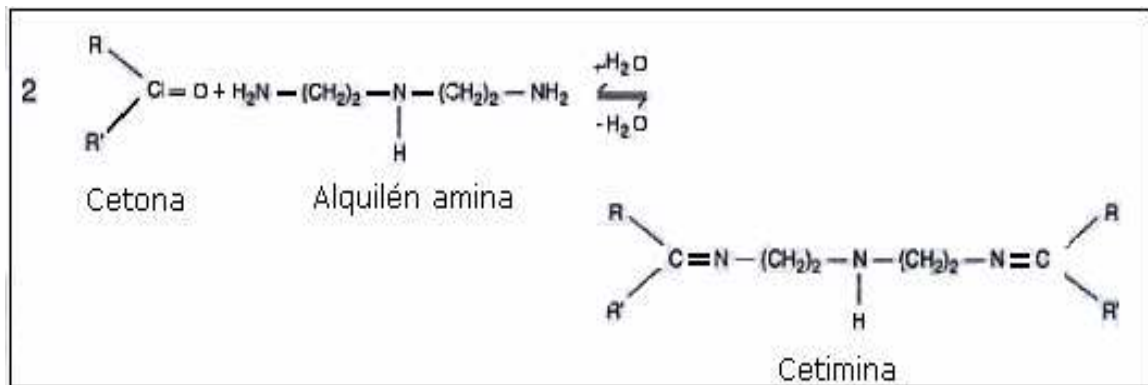
Las deficiencias se intensifican con el incremento del espesor del film y decrece con la temperatura, las aminas alifáticas no modificadas, requieren de temperaturas de al menos  $16^\circ\text{C}$  para una adecuada cura.

La coloración de las aminas puede ser controlada mediante un período de inducción, después de mezclar los componentes y antes de aplicar el film, dando tiempo al sistema epoxi-amina de bajo peso molecular a que sean compatibles, simultáneamente, la presión de vapor de la amina se reduce.

El tiempo de inducción va de 30 a 45 minutos con un sistema de curado rápido, sin embargo el tiempo de almacenamiento se reduce, las aminas alifáticas causan grandes irritaciones en la piel y vías respiratorias conjuntamente con una alta presión de vapor.

### 3.6.5.3 Cetiminas

Las cetonas efectivamente bloquearán la funcionalidad amina en una reacción reversible en donde la cetiminas y el agua son producidas tal como se puede observar en la Figura 3.25.



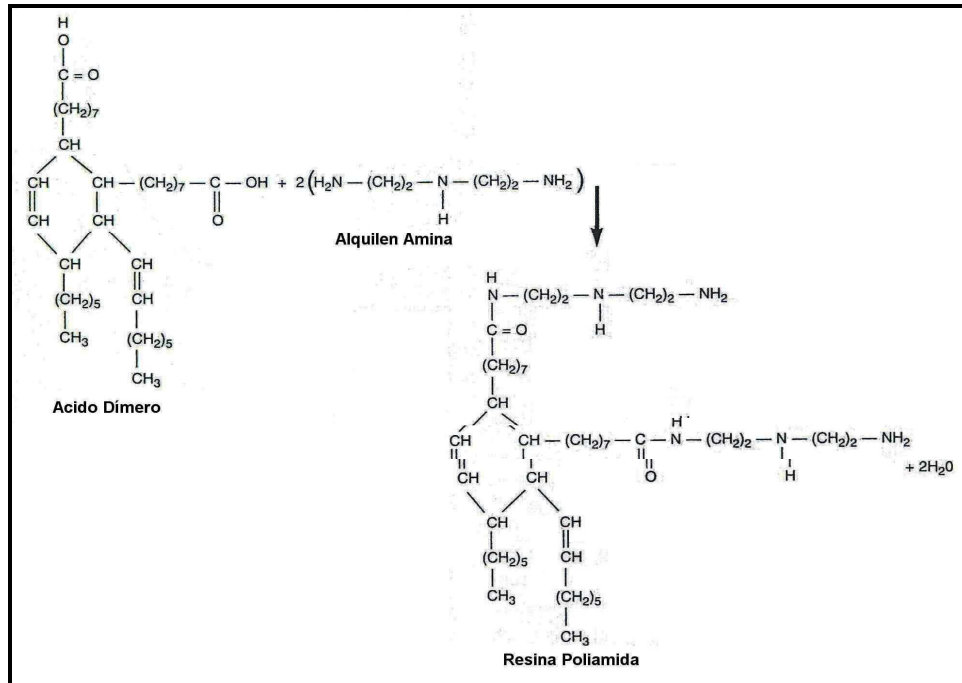
**Figura 3.25:** Formación de cetiminas <sup>9</sup>

Si se remueve el agua de una síntesis de una cetimina controlada, el producto será muy estable en el envase, en el revestimiento curado la amina es regenerada por el agua atmosférica, cuando el producto es aplicado como una capa delgada.

En teoría los sistemas de un solo componente pueden ser utilizados, no obstante en la práctica no es muy común, debido a que probablemente la amina terciaria aún presente tiende a inducir la homopolimerización epóxica; sin embargo es utilizado para extender la vida de almacenamiento de las aminas alifáticas, aunque las propiedades finales de éstas sean menores que las aminas alifáticas no modificadas, el agente curado cetimina es menos irritante al sistema de respiración y la piel.

### 3.6.5.4 Poliamidas

Las poliamidas son obtenidas mediante la precondensación de la amina dipramaria con un ácido dímero como se puede observar en la Figura 3.26.



**Figura 3.26:** Poliamida como agente de curado <sup>9</sup>

En la fabricación de agentes de curado para resinas epóxicas, las largas cadenas de los ácidos grasos dímeros derivados de aceites vegetales son usados con la misma multifuncionalidad amina.

Las amidas no reactivas recíprocamente emplean un simple ácido alifático y una amina bifuncional tal como una diamina etileno; los ácidos dímeros son preparados mediante la polimerización de aceites de ácidos grasos, o ácidos grasos que se derivan de los aceites de soya y castor.

En la práctica, los ácidos dímeros son usualmente mezclas de ácidos grasos de mono, di y trímeros, aunque los dímeros predominen del 60 al 85 % del total de los ácidos, los ácidos monofuncionales controlan: la funcionalidad, peso molecular, viscosidad y características de solubilidad.

Las reacciones de entrecruzamiento con la resina epóxica ocurren a través de los hidrógenos primarios y secundarios de la terminación mayormente de la amina de la resina que los de la amida.

La estructura de la resina poliamida reduce la presión de vapor, lo cual permite un manejo seguro de los materiales y disminuye el olor de los mismos; la resistencia química y de solventes fuertes de estos curados es reducida, sin embargo las propiedades de resistencia general permanecen elevadas.

Los enlaces amida permiten una mayor adhesión del film, que proporciona una mayor resistencia a la corrosión, al agua y evita la delaminación del revestimiento, la limpieza de los films epoxi-poliamidas, puede realizarse con vapor o detergente repetidamente sin que exista un deterioro de los mismos, la resistencia a la temperatura no es tan buena como las aminas aromáticas, los pesos moleculares son mucho más altos que el de las resinas aminas.

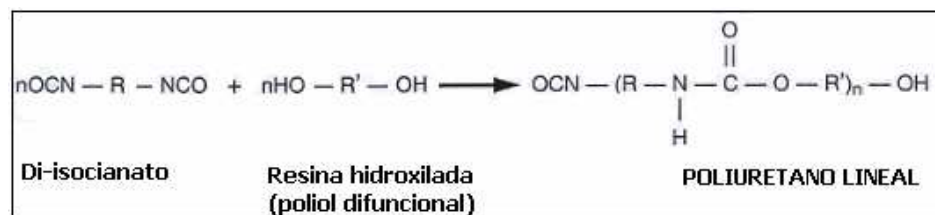
Los sistemas epoxi-poliamida son utilizados en: barcos, puentes, líneas tubería, interiores de tanques y aviones; en pisos, paredes, sobre acero, aluminio y concreto.

La mayoría de resinas epoxi-poliamidas se tornan amarillas y desprenden un polvo del de pintura del film seco, sin embargo esta deterioración no es progresiva.

### 3.7 POLIURETANOS <sup>9</sup>

Este tipo de resina constituye una de las nuevas y potenciales familias usadas en los revestimientos industriales, todos los sistemas tienen la presencia del enlace uretano -NHCOO- o enlaces asociados como el enlace úrea -NHCONH-.

Los enlaces poliuretanos se forman cuando un grupo di o poli-isocianato (-NCO) reacciona rápidamente con un grupo di o polihidroxílico, tal como se puede ver en la Figura 3.27.



**Figura 3.27:** Formación de poliuretano <sup>9</sup>

La reacción anterior conjuntamente con la reacción de un grupo isocianato multifuncional con agua forman una poliúrea, que son las primeras reacciones utilizadas en los revestimientos químicos de poliuretano; ambas reacciones avanzan rápidamente y proveen un polímero con un curado a baja temperatura significativamente mejor que otros sistemas (resinas epóxicas).

Muchas otras reacciones del grupo isocianato son posibles y ampliamente utilizadas en la química del poliuretano, en especial aquellas especies donadoras de hidrógenos que llevan dos o más hidrógenos activos tales como: aminas primarias alifáticas, aminas primarias aromáticas, mercaptanos, heteróxidos primarios, hidroxilos secundarios, etc.

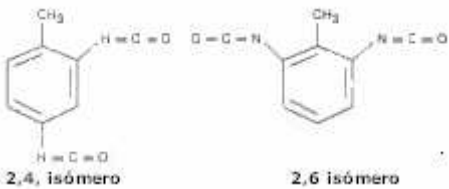
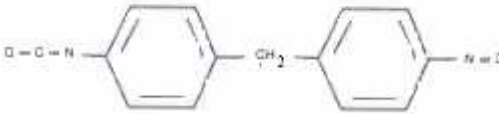
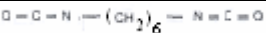
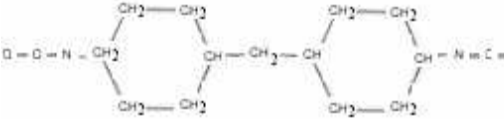
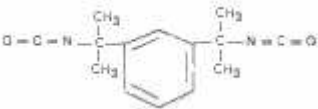
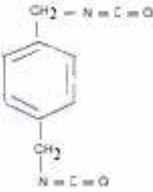
La reactividad será afectada grandemente por otros grupos que presentan hidrógenos donadores sobre la resina; por ejemplo el grupo tiol (-SH) ocasionalmente sería el único grupo reactivo donador, la presencia de otros grupos aumentaría o reduciría la reactividad del tiol.

El aumento de la funcionalidad también incrementaría la reactividad, así como la presencia de materiales en la formulación podrían actuar como catalizadores (impurezas de sales de metales).

Los isocianatos aromáticos tal como el di-isocianato de tolueno se consideran mucho más reactivos que los alifáticos como el di-isocianato hexametilen.

Los más comunes de los donadores de hidrógeno para la preparación de poliuretano son los sistemas basados en hidroxilos tales como: acrílicos hidroxilados, poliésteres hidroxilados, etc. Los isocianatos alifáticos más comunes son; hexametilen diisocianato (HDI), y los isocianatos aromáticos: tolueno di-isocianato (TDI) y el difenil metano di-isocianato (MDI), como se puede ver en la Tabla 3.7

**Tabla 3.7:** Isocianatos para Poliuretanos <sup>9</sup>

Isocianato	Abreviación	Estructura	Peso equivalente
Tolueno Diisocianato (las dos formas de isómeros: 2,4, y el 2,6 están disponibles)	TDI	 <p>2,4, isómero                      2,6 isómero</p>	87
Difenilmetano diisocianato	MDI		125
Hexametilen diisocianato	HDI		84
4,4, diclohexilmetano diisocianato	H <sub>12</sub> MDI		131
p-Tetrametilxileno no diisocianato	p-TMXDI		105
Xileno diisocianato	XDI		94

La selección de los isocianatos y polioles tienen un gran impacto en las propiedades del revestimiento terminado, así existen diferencias marcadas entre los isocianatos alifáticos y aromáticos, los aromáticos TDI Y MDI se caracterizan por su gran dureza y su excelente resistencia química y al calor.

Desafortunadamente, los aromáticos tienden a decolorarse durante la exposición a luz solar, opacarse y desprender polvo más que los sistemas epóxicos, mientras que los isocianatos alifáticos son más costosos que los TDI, sin embargo tienen una velocidad de curado más lenta, que proporciona una alta resistencia a la abrasión, química y a la luz ultravioleta.

Los revestimientos con alto brillo y un excelente color basados en HDI, en combinación con acrílicos o poliésteres basados en polioles son los primeros revestimientos de protección termoestables, que curan a temperatura ambiente con alto brillo y retención del color.

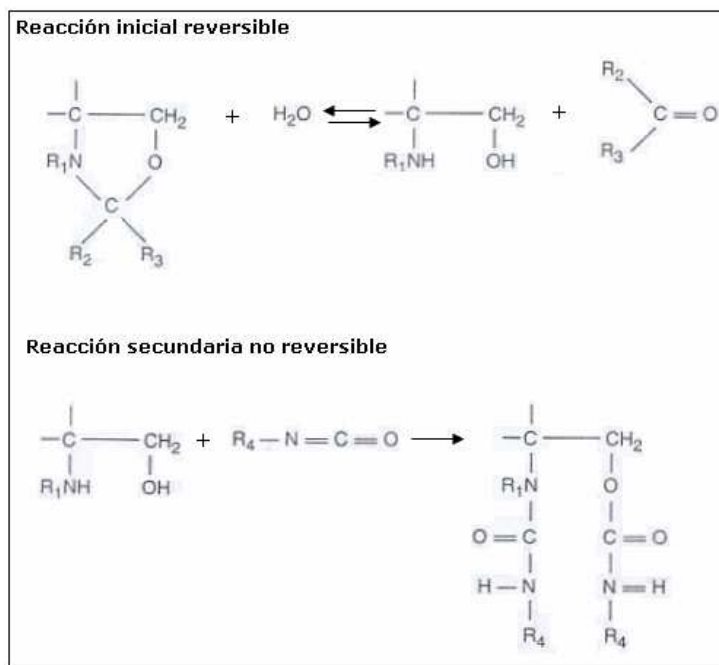
Los compuestos xilenos di-isocianatos tienen una mejor estabilidad a la luz que el resto de aromáticos, y presentan un perfil de propiedades entre los aromáticos y los alifáticos.

La alta funcionalidad de los polioles otorga una gran densidad de entrecruzamiento que incrementa la rigidez del sistema, aumenta la resistencia química y la dureza a expensas de la flexibilidad.

Los polioles alifáticos tal como los acrílicos proporcionan la mejor estabilidad a la luz, mientras que los grupos aromáticos proveen mayor rigidez y resistencia química a expensas de la estabilidad de la luz.

Los uretanos basados en los polioles tienen una mejor resistencia química que los sistemas basados en ésteres, aunque ellos no son buenos en éste aspecto como lo son las cadenas lineales carbón-carbón.

Las oxazolidinas son compuestos derivados de estructuras saturadas heterocíclicas, que son producidas por la reacción de una amina-alcohol y un aldehído, tal como se muestra en la Figura 3.28.



**Figura 3.28:** Reacciones de oxazolidina en un sistema uretano <sup>9</sup>

En presencia de humedad los anillos heterocíclicos se abren, produciendo un grupo hidroxilo y un grupo amino, liberando un aldehído como producto de la reacción. Cuando se forma el grupo amino, éste reacciona con el isocianato rápidamente formando un sistema basado en úrea, mientras que el grupo hidroxilo forma un poliuretano que prosigue más lentamente.

### 3.7.1 Sistemas poli-ol- isocianato

Estos revestimientos especialmente basados en poli-isocianatos alifáticos de hexametilén di-isocianato han tenido un desarrollo continuo, llegando a ser uno de los más importantes ligantes de los revestimientos de acabado para aplicaciones exteriores con una gran resistencia a la luz ultravioleta.



En estos sistemas el polioliol o la mezcla de polioliol son envasadas separadamente del polisocianato, los cuales son mezclados unos minutos antes de su uso, los pigmentos, catalizadores y otros aditivos (agentes de humedad, agentes de control de flujo, agentes estabilizadores de la luz y absorbedores UV) son incluidos con el polioliol.

En el otro envase a más del polisocianato se encuentra el solvente, los sistemas solventes en su mayoría están basados en compuestos aromáticos, cetonas o ésteres; los solventes que traen grupos alcohol no son apropiados para los sistemas poliuretano debido a que reducen severamente la densidad de entrecruzamientos, obteniéndose films de baja resistencia mecánica y química.

La dicetona 2,4 pentanodiona actúa como reguladora del proceso de curación, es usada en pequeñas cantidades para modificar la actividad de los sistemas catalíticos basados en carboxilatos de metal.

Es posible que algo de agua contamine el proceso de curación, surgiendo por ello algunas consecuencias como: producción de enlaces úrea, reacción incompleta entre los polisocianatos y los polioles, reducción de la movilidad del sistema conforme la reacción avanza; debido a los grupos hidróxilos sin reaccionar y a la presencia de agua, esta situación puede ser solucionada con un incremento de la relación polisocianato y NCO-OH superior a 1:1.

En la práctica la posibilidad de que los grupos isocianatos reaccionen con los grupos úrea recientemente formados y aún con nuevos grupos poliuretanos, particularmente en altas temperaturas es imposible, sin embargo el entrecruzamiento adicional que éste tipo de reacciones producen compensan la deficiencia de la reacción hidroxilo-isocianato.

En cualquier sistema, cuando las relaciones NCO-OH son menores a las estequiométricas producen films con mayor flexibilidad, menor resistencia química que las aquellas donde la relación es mayor produciendo films rígidos con mayor resistencia química.

La vida de almacenamiento varía de ampliamente de 6 a 30 horas, dependiendo del polioliol y del nivel de catálisis; el uso de ciertos catalizadores como aminas o carboxilatos metálicos permiten controlar las velocidades de curación, cuando la velocidad de curación se incrementa disminuyen los tiempos de secado y el tiempo de almacenamiento, especialmente en los altos sólidos, donde los efectos de la dilución del solvente se han perdido.

Los sistemas 100% sólidos permiten una aplicación del film con tiempos extremadamente cortos de secado, tales sistemas han sido empleados en la línea automotriz, cabe notar que la cantidad de VOCs en este tipo de sistema es mínimo.

### 3.7.2 Aplicaciones de los sistemas de dos componentes

Los poliuretanos alifáticos modificados con absorbedores de radiación ultravioleta y estabilizadores a la luz han mantenido su estética inicial y su excelente resistencia química en un tiempo mayor de 15 años; sin embargo la resistencia dependerá de la formulación específica: pigmento, catalizador, tipo de polioliol.

En la protección del acero, los sistemas poliuretanos alifáticos de dos componentes son ampliamente empleados en un espesor de 2 a 3 mils, como revestimientos de acabado, sobre los sistemas epoxi los cuales son primas o revestimiento intermedios, sobre primas inorgánicas y orgánicas ricas en zinc, tanques expuestos al exterior, barcos y aplicaciones marinas, con un alto desempeño en términos de estética, resistencia a la exposición así como resistencia física y química, aún en medio ambiente químicos agresivos.

Los perfiles de propiedades físicas de los sistemas están dados por el tipo y funcionalidad del polioli, la aplicación en la industria automotriz se debe a la excelente estética resistencia a la abrasión, resistencia a la exposición y capacidad de curado a baja temperatura de los revestimientos poliuretanos.

En la industria aeronáutica los poliuretanos alifáticos han sido empleados gracias a su excelente resistencia a la tensión, originada por la flexibilidad dinámica y los ciclos térmicos, resistencia a la abrasión y erosión ocasionada por la alta velocidad de impacto de la lluvia y la nieve, su excelente resistencia al jet fuel y fluidos hidráulicos basados en butil fenil fosfato.

Los sistemas de poliuretanos han sido empleados como ligantes en los sistemas antigrafitis; debido a su facilidad de limpieza, resistencia a solventes y soluciones así como la lluvia ácida, son ampliamente usados estos sistemas en estatuas, cuadros, casas antiguas que sufren efecto de erosión intensos.

Otras aplicaciones de los poliuretanos alifáticos de dos componentes incluyen revestimientos para espumas aislantes en áreas de alta incidencia de radiación ultravioleta. En la mayoría de sistemas alifáticos se requiere estabilizadores a la luz.

### **3.8 MECANISMO DE LA CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE METÁLICA CON REVESTIMIENTO <sup>9</sup>**

Es importante conocer como ocurre la corrosión debajo del film de pintura principalmente como un resultado del transporte de agua dentro del film.

T.R. Bullet <sup>9</sup> quién fue el primero en describir la rápida y considerable pérdida de adhesión bajo condiciones de inmersión en agua estableció “un revestimiento de pintura puede proteger un sustrato metálico, ya sea proporcionando una membrana continua perfecta o mediante una fuerte adhesión, aún cuando se encuentre totalmente sumergido en agua”

#### **3.8.1 Corrosión debido a la pérdida de adhesión húmeda**

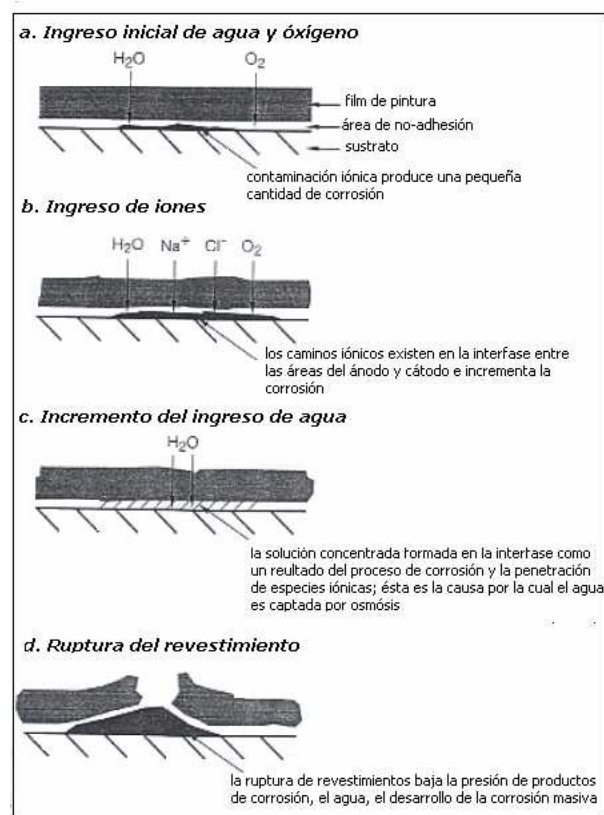
La corrosión puede ser iniciada en sitios no adheridos debajo del film de revestimiento, como un resultado de la ruptura de enlaces causada por la absorción del agua. En la práctica, es común el acceso de sales corrosivas cloruros, sulfatos a la interfase, así como impurezas iónicas solubles en agua que existen frecuentemente sobre el metal.

La contaminación de revestimientos también ocurre mediante material iónico derivados de los pigmentos o de la degradación del ligante, aditivo y solvente; éstas sales iónicas reducen significativamente la resistencia eléctrica de la fase acuosa en la interfase y, si las sales iónicas no son inhibidoras proporcionarán una solución altamente corrosiva; estableciendo así pilas de corrosión localizadas sobre la superficie metálica en las áreas no adheridas. Cuando las sales son inhibidoras la iniciación de la corrosión en principio es retardada o prevenida, sin embargo no se puede evitar el ampollamiento.

Después que el agua ha inducido a la destrucción del enlace, el ataque de la corrosión puede ser detenido por otros factores además de especies inhibidoras; éstos factores incluyen: tiempo de exposición en el agua, la presencia y naturaleza de materiales iónicos disueltos (sales corrosivas o inhibidoras) en la interfase y la tasa de difusión de los reactantes hacia el revestimiento.

La tasa de permeabilidad iónica se incrementa conforme el film de pintura va captando mayor cantidad de agua; dichas tasas dependerán de muchos factores tales como: naturaleza del ligante polimérico, la relación entre PVC/CPVC del revestimiento y el pH del ambiente.

La penetración de agua y sustancias iónicas dan lugar a la formación de ampollamientos trae consigo consecuencias mecánicas, como la ruptura del film tal como se puede observar en la Figura 3.29.



**Figura 3.29:** Mecanismo de corrosión por falla de adhesión húmeda <sup>9</sup>

Mills y Mayne<sup>9</sup> han mostrado que cuando el sustrato y el film de revestimiento están libres de materiales iónicos, no obstante la penetración puede ocurrir en áreas de densidad de bajo entrecruzamiento

La permeabilidad iónica normalmente está acompañada de un incremento en la corrosión, una vez que los productos de corrosión se han formado debajo del film, como resultado del inicio de la corrosión ocurre un gran incremento en la entrada del agua hacia el film.

### 3.8.2 Corrosión en film adherentes

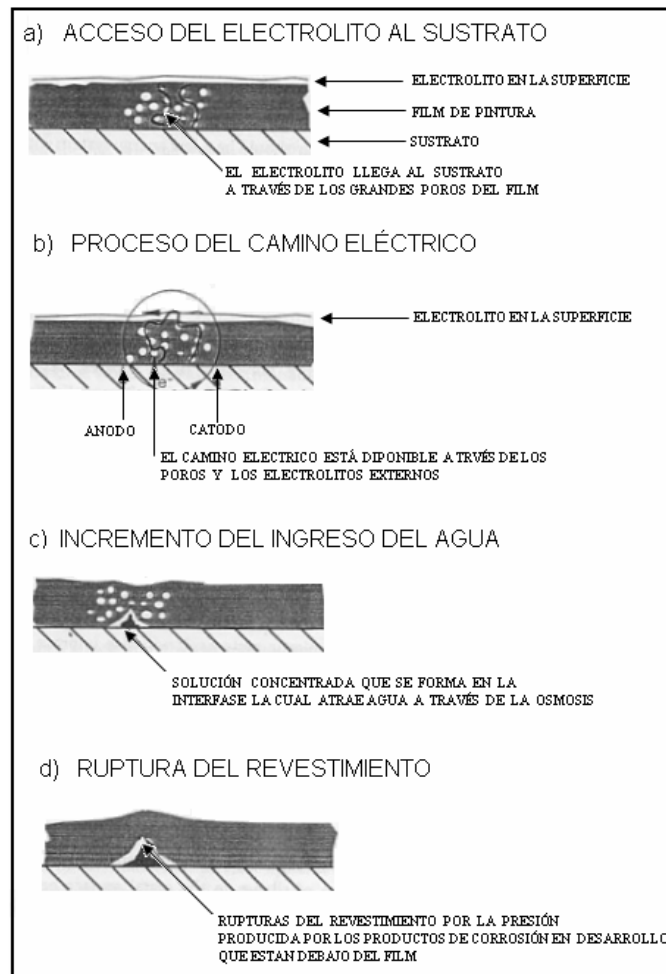
La corrosión sin pérdida de adhesión, ha sido atribuida a numerosos mecanismos alternativos; la mayoría de mecanismos postulados se centran en la permeabilidad del film y la presencia de defectos o aberturas en el film.

T.R.Bullet<sup>9</sup> determina que “no existe membranas perfectamente continuas” y la mayoría de films de pintura pueden ser considerados más bien como heterogéneos y semipermeables. Gowers y Scantlebury<sup>9</sup> concluyen que el factor más importante en la iniciación de la corrosión debajo del film de pintura, es la morfología del revestimiento y particularmente la presencia de defectos.

La acumulación de agua en las imperfecciones ocasiona eventualmente la ruptura del film y permite la dispersión del electrolito debajo del film para iniciar un mayor ataque.

Los investigadores concluyeron que tanto la presencia de cloruro como contaminante en la interfase es de menor importancia que el ingreso de cloruros a través del film de esta manera.

Los investigadores sugieren que el mecanismo por el cual la fase de electrolito externa alcanza al sustrato a través de grandes poros; es la formación de un camino iónico entre las áreas anódicas y catódicas utilizando los poros y la fase electrolítica externa para completar el circuito eléctrico necesario, como se puede observar en la Figura 3.30.



**Figura 3.30:** Mecanismo de Corrosión en films adherentes <sup>9</sup>

En los revestimientos con alto PVC puede existir algo de adherencia, sin embargo el film saturado de agua trae una corriente entre los sitios anódicos y catódicos debajo del film sobre la superficie metálica, esta corriente puede permitir que la corrosión ocurra en el ánodo.

La eventual ruptura del film puede ocurrir mediante la acumulación osmótica del agua en los sitios corrosivos o por expansión volumétrica producida por la conversión del metal a un producto de corrosión más voluminoso.

La corrosión puede producirse en la base de agujeros no protegidos en films saturados de agua, conteniendo cantidades insuficientes de ciertos inhibidores pasivantes, tales como los cromatos.

### **3.9 CONTROL DE LA CORROSIÓN<sup>9,11</sup>**

Las técnicas para controlar la corrosión son muy diversas, van desde el mejoramiento del diseño y selección de materiales hasta tratamientos medioambientales, uso de inhibidores, desecantes y captadores de oxígeno, protección catódica con o sin revestimientos.

El control del proceso de corrosión involucra generalmente una interferencia de alguna manera con el mecanismo electroquímico y, ésta es la clave en el control de corrosión por medio de revestimientos de protección.

Desafortunadamente, ni aún los revestimientos con un espesor adecuado proporcionan una barrera suficiente para prevenir la transmisión de agua y oxígeno al sustrato.

#### **3.9.1 Mecanismos de protección de los sistemas de revestimientos orgánicos contra la corrosión**

Esencialmente existen tres mecanismos importantes por los cuales los sistemas de revestimientos orgánicos protegen contra la corrosión:

- ◆ Mecanismo electroquímico
- ◆ Mecanismo fisicoquímico
- ◆ Mecanismo de adhesión.



Para obtener una óptima protección, es común incorporar, los tres tipos de mecanismos.

#### 3.9.1.1 *Mecanismo electroquímico*

El mecanismo electroquímico está generalmente relacionado con la presencia de pigmentos activos anticorrosivos, como el rojo de plomo o el cromato de zinc y ocasionalmente también con inhibidores de la corrosión.

Los pigmentos anticorrosivos son casi indispensables para una satisfactoria protección de la corrosión, porque un revestimiento orgánico no es impermeable al agua; es así que los pigmentos anticorrosivos son considerados la última línea de defensa para la protección contra la corrosión, los agentes de los pigmentos activos actúan solamente en presencia de agua, los cuales se disuelven y hacen posible la interfase revestimiento/metal.

La pasivación o inhibición de la corrosión de las superficies de los metales se logra mayormente mediante la formación de capas delgadas de productos de corrosión insolubles in situ, los cuales cubren las áreas corroídas y disminuye la acción de los elementos de corrosión.

Para una inhibición continua de la corrosión, la solución anticorrosiva debe mantenerse en contacto con la superficie del metal.

Desafortunadamente algunos estimulantes de la corrosión como los cloruros, sulfatos o nitratos son fuertemente opuestos a la inhibición que realizan los pigmentos anticorrosivos y los inhibidores. El acero se corroe en soluciones acuosas saturadas de pigmentos anticorrosivos en presencia de pequeñas cantidades de los estimulantes por ejemplo 1% w/w de NaCl es suficiente para obtener una fracción saturada acuosa de cromato de zinc corrosivo. Por ello independientemente de los requerimientos ambientales, el uso de pigmentos anticorrosivos e inhibidores ha sido cuestionable.

### 3.9.1.2 *Mecanismo físico-químico*

El mecanismo físico-químico consiste en el bloqueo de la difusión de los agentes corrosivos, como el agua el oxígeno, y de los estimulantes de la corrosión, ésta acción de barrera de los revestimientos orgánicos puede ser mejorada significativamente por pigmentos, rellenos o cargas los cuales debido a su forma geométrica, incrementan grandemente la longitud de los caminos de difusión a través de la sección que atraviesa el film del revestimiento.

Para evitar la difusión en la interfase pigmento/resina, los enlaces entre ambas fases deben ser resistentes al agua; la resina también contribuye al efecto de barrera de un sistema de revestimiento, la permeabilidad de la resina depende de la rigidez y polaridad de su estructura macromolecular, también de la densidad del empaquetamiento molecular.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la permeabilidad decrece por un decremento de la movilidad de la cadena ya sea por entrecruzamiento, por disminución del carácter hidrofílico de las macromoléculas o por un incremento de la densidad del empaquetamiento molecular, además la rigidez de la estructura macromolecular de la resina puede oponerse a la demanda de resistencia del film del revestimiento a las fuerzas mecánicas y golpes.

### 3.9.1.3 *Mecanismo de adhesión*<sup>9,13</sup>

El mecanismo de adhesión hasta ahora no se le ha prestado suficiente atención en la protección de la corrosión de los revestimientos orgánicos, se ha dado mucho énfasis a la adhesión bajo condiciones secas, sin embargo la corrosión es solamente posible si existe la suficiente cantidad de agua en la interfase revestimiento/metal para proveer un electrolito, para que los elementos de corrosión operen.

Por ello la adhesión húmeda es de crucial importancia para la protección de los revestimientos orgánicos contra la corrosión, generalmente se concuerda que debido a la naturaleza polar de las superficies del metal oxidativas, la buena adhesión seca es solamente posible mediante la incorporación de grupos polares en las moléculas de la resina.

Sin embargo estos grupos polares pueden causar una sensibilidad al agua de la interfase revestimiento/metal, por tal razón se obtiene una pobre adhesión húmeda.

El agua acumulada en la interfase revestimiento/metal ha sido mostrada por comparación de la absorción del agua de films libres y cargados; una manera para que la interfase sea resistente a la sensibilidad al agua es adsorber grupos polares.

Cuando se realiza la selección de una resina se enfrenta dos requerimientos: buena adhesión y propiedades de protección, por ejemplo macromoléculas no polares con baja permeabilidad serían beneficiosas al efecto de barrera, sin embargo se oponen a una buena adhesión seca y húmeda, en beneficio de una buena adhesión de la superficie del metal estas deberían estar libres de sustancias solubles en agua.

El revestimiento base de protección anticorrosivo con resinas hidrofílicas tales como los revestimientos acuosos secan a temperatura ambiente, usualmente tienen una alta permeabilidad al agua y una pobre adhesión húmeda en estos casos los pigmentos anticorrosivos activos son necesarios.

### 3.9.2 Combinación de diferentes mecanismos de protección

La combinación de diferentes mecanismos de protección en un sistema de revestimiento es recomendado frecuentemente para obtener óptimos resultados en la protección contra la corrosión; por ejemplo tratar de combinar buena adhesión húmeda e inhibición de la corrosión mediante un pigmento anticorrosivo activo en el revestimiento.

El mecanismo de barrera no solamente disminuye la permeabilidad del agua a la superficie del metal, sino que igualmente retarda la volatilización del solvente del revestimiento.

En los sistemas de revestimientos de dos capas la mejor elección es dotar ambas capas con el efecto barrera y elegir un ligante que tenga una buena adhesión húmeda, otras combinaciones son menos efectivas o aún no razonables.

El uso de pigmentos anticorrosivos activos solamente se justifica para prevenir la corrosión en rasgaduras, picaduras o defectos similares en los revestimientos, e incluso solamente en ausencia de cantidades virtuales de estimulantes de la corrosión.

Los técnicos generalmente asumen que, los efectos de protección incorporados en cada capa de un sistema de revestimiento incrementan la prevención de la corrosión en la superficie de metal, sin embargo en los sistemas de revestimientos, la capa base protege mediante un mecanismo electroquímico, las sucesivas capas incluso la capa de acabado deben prevenir cualquier reacción fisicoquímica o electroquímica en la base de la interfase revestimiento/metal.

El sistema de revestimiento intacto protege por su acción de barrera y posiblemente por una buena adhesión húmeda, donde los mecanismos electroquímicos deben ser restringidos en los defectos de los revestimientos.

### 3.9.3 Protección con primos inhibidores

Una de las tecnologías empleadas para la protección de la corrosión es la selección de materiales, como pigmentos que se disuelven en agua pasando a través del film; los iones derivados de estos pigmentos reaccionan con el sustrato para formar films monomoleculares protectores, lo que no ocurre con los iones de las sales corrosivas.

Estos films también añaden resistencia dentro de la pila, por incremento ya sea la resistencia anódica y catódica del film o ambas; simultáneamente estos films disminuirán la diferencia potencial entre las superficies anódica y catódica.

#### 3.9.4 Protección catódica (rica en zinc)

Esta técnica altera la naturaleza de la operación de la pila mediante la adición de ánodos más activos en el contacto electroquímico con el metal sensible al ataque, por lo tanto, la pequeña diferencia de potencial entre los cátodos y ánodos locales del metal sensible son sustituidas por una diferencia de potencial mucho más grande que se da en la nueva pila artificial entre el metal y el nuevo ánodo (el cual es sacrificado lentamente), donde el metal logra ser totalmente catódico.

Cualquier metal más activo que el acero teóricamente podría ser empleado para proteger el acero, sin embargo en la práctica solamente el zinc y ocasionalmente el magnesio son empleados; éstos metales pueden ser aplicados como films fundidos, galvanizados (zinc), alambrado, pigmentos metálicos en revestimientos poliméricos (polvo de zinc), etc., todas estas técnicas utilizan los mismos principios básicos de la protección catódica.

En la protección catódica, una corriente eléctrica directa es suministrada hacia la pila por medio de rectificadores usando ánodos como el platino, paladio, etc., la protección del metal dependerá de cuán larga sea dicha corriente.

##### 3.9.4.1 *Mecanismo de la protección catódica*

La protección catódica aplicada en los revestimientos se deriva de varias formas: galvanizado, zinc metalizado, electrodeposición del zinc y recubrimientos con primers ricos en zinc.

El mecanismo de protección esencial de todos estos films es el mismo; el hierro es revestido con un revestimiento de zinc eléctricamente conductivo, que actuará como ánodo de sacrificio, promoviendo así la protección del mismo el cual actúa como el cátodo de la gran celda galvánica; esencialmente se sustituirá los pequeños ánodos y cátodos con diferencias de potenciales bajos entre los electrodos por una diferencia de potencial mucho mas alta entre la superficie metálica de hierro que actúa como un gran cátodo y el revestimiento de zinc que actúa como ánodo.

Una de las ventajas más importantes de este tipo de control de corrosión, es la protección en la cual los films de zinc se encuentran desgastados o son films discontinuos donde el acero esté expuesto.

Las proporciones de área entre ánodos y cátodos son aspectos de gran importancia en el diseño de sistemas anticorrosivos; pequeños ánodos son incapaces de dispersar la corriente de corrosión generada desde los largos cátodos y así son altamente susceptibles a una intensa picadura.

En el caso de los films ricos en zinc el ánodo es muy grande, y el cátodo (agujeros, rasgaduras donde el acero esta expuesto) es comparativamente pequeño.

La presencia de áreas de acero no recubiertas que están rodeadas por un gran campo anódico, raramente presentará corrosión en todo el acero expuesto y si ocurriera la corrosión, ésta sería muy leve y superficial.

Cuando existe acumulación de productos de corrosión del zinc sobre la superficie del film de primos ricos en zinc, el área efectiva del ánodo inevitablemente será reducida, en este caso mientras las propiedades del film pueden mejorar la protección catódica del acero nuevamente expuesto, y consecuentemente la formación de corrosión disminuirá.

Algo similar ocurre cuando existen abrasiones y rasgaduras después que los films ricos en zinc son protegidos con revestimientos de barrera, en ambas situaciones el área de zinc activo disponible para la protección catódica puede ser limitada a los bordes del film del zinc en el sitio inmediato de la rasgadura y es insuficiente para proteger el área de acero expuesta; el acero no expuesto que se encuentra debajo del film es también protegido.

### 3.9.5 Primes pasivantes del acero

Si la superficie metálica llega a ser cubierta por un film pasivante como parte del proceso de corrosión, los iones metálicos serán abandonados del metal y la corrosión cesará.

Este fenómeno sucede con el aluminio, el cual forma un film de óxido en el aire que es altamente adhesivo y totalmente impermeable, el cual protege el metal de la corrosión en un rango de pH entre 4,5 a 8,5, alrededor de este rango el film de óxido de aluminio se fractura y la corrosión del aluminio procede rápidamente. Desafortunadamente la naturaleza de los films de óxido sobre el hierro formados en el aire los hace totalmente porosos y muy poco adhesivos

#### 3.9.5.1 Pasivación

Es posible producir artificialmente un film delgado e impermeable en el hierro, si se sumerge una pieza de hierro en un agente fuertemente oxidante como el ácido nítrico concentrado, la reacción de reducción en el cátodo ocurre tan rápidamente que la reacción en el ánodo no puede producir iones de hierro suficiente rápido para satisfacer la demanda del cátodo, y la reacción anódica rápidamente construye un film pasivo y protector de óxido férrico.

En este caso el efecto de oxidación del ácido es más importante que su acidez y el film pasivo formado cesa el suministro de iones de hierro, de esta manera el hierro llega a ser pasivado.

Si el agente oxidante es el oxígeno, no producirá una reacción de reducción catódica lo suficientemente rápida para que ocurra la pasivación; otros materiales tales como las sales hexavalentes de cromo (cromatos) forman films pasivantes muy delgados; en algunas ocasiones son mezclas de cromo y óxido férrico.

Los films sin embargo se rompen en presencia de sustancias no pasivantes tales como los cloruros y sulfatos.

### 3.9.5.2 Pigmentos inhibidores de cromato

El uso de cromatos en la forma de pigmentos tales como cromato de zinc y potasio, y cromato de estroncio han sido empleados amplia y satisfactoriamente; su uso se basa en que la mayoría de films de pintura son permeables al agua.

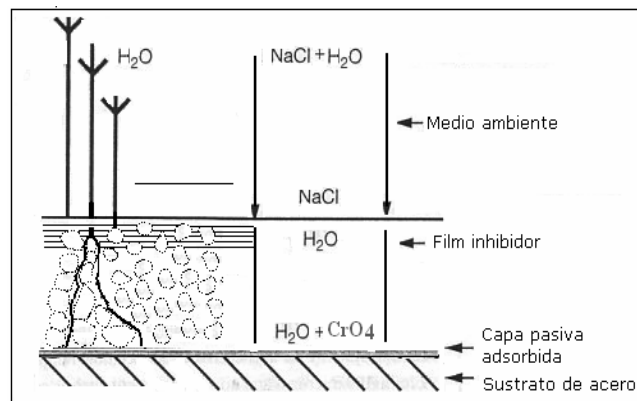
Particularmente si las pinturas están formuladas en proporciones controladas de PVC y CPVC, cuando la tasa de permeabilidad de humedad es igual a la solubilidad del pigmento particular de cromato utilizado como se puede observar en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8:** Solubilidad de cromatos en agua a 25°C <sup>9</sup>

PIGMENTO	FÓRMULA	GRAMOS DE CrO <sub>3</sub> /1000ML DE AGUA
Cromato de calcio	CaCrO <sub>4</sub>	17
Amarillo de zinc	4ZnO,K <sub>2</sub> O,4CrO <sub>3</sub> ,3H <sub>2</sub> O	1,1
Cromato de estroncio	SrCrO <sub>4</sub>	0,6
Tetroxicromato de zinc	4.5ZnO,CrO <sub>4</sub> ,4H <sub>2</sub> O	0,02
Cromato de bario	BaCrO <sub>4</sub>	0,001
Cromato de plomo	PbCrO <sub>4</sub>	0,00005



Los iones de cromato pueden migrar a la superficie metálica para iniciar y mantener la formación de film pasivante tal como se puede observar en la Figura 3.31.

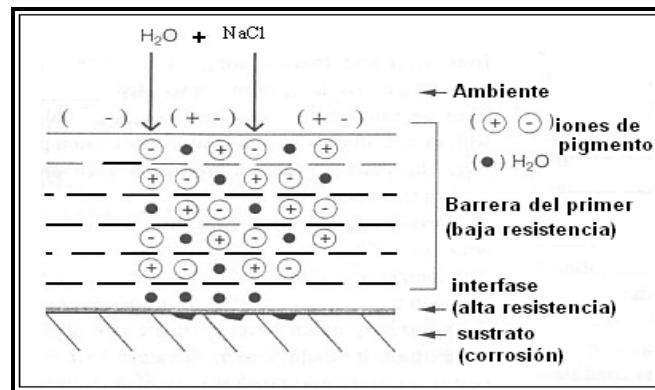


**Figura 3.31:** Mecanismo de protección del acero con primers inhibidores <sup>9</sup>

Teóricamente, mientras la reserva de iones cromato y la tasa de transmisión de vapor de agua permanecen constantes, para que el film del primer mantenga sus propiedades de protección, el pigmento deberá estar adherido al vehículo estableciéndose una matriz que proporcione suficientes iones cromato inhibidores al acero para mantener la pasivación; sin embargo la producción de estos iones no debería ser tan rápida para que el film no se sature de estos iones.

La permeabilidad de estos films al agua pura es mayor que a las soluciones salinas, por ende tienden a restringir el acceso de cloruros y otros materiales no pasivantes a la superficie metálica; al mismo tiempo la inclusión de cromatos en el film favorece el acceso de iones cromato al acero, ésta situación favorece la relación cromato/cloruro en la interfase, si la relación permanece a favor de los cromatos la pasivación puede continuar. Si los iones cloruros penetran de alguna manera dentro del film de pintura o existen picaduras sobre la superficie del metal, antes de que el primer sea aplicado, o el film del primer es inadvertidamente formulado en una relación PVC/CPVC alta que llega a ser permeable a soluciones iónicas tal como cloruro de sodio, entonces la pasivación puede ser impedida por lo que no se dará la protección adecuada.

El efecto prohibitivo de los cloruros sobre la protección del primer inhibidor, se observa en la Figura 3.32.



**Figura 3.32:** Efecto prohibitivo de los cloruros sobre la protección del primer Inhibidor <sup>9</sup>

Cuando la pasivación por inhibidores agresivos oxidantes tales como los cromatos empiezan a romperse, la pérdida de protección en puntos individuales puede producir la formación de pequeños e intensos ánodos rodeados por grandes áreas aún protegidas (cátodo).

La magnitud de la densidad de corriente en los ánodos aislados puede producir una picadura muy agresiva en la superficie del acero, por tal razón los cromatos algunas veces son catalogados como inhibidores peligrosos.

### 3.9.5.3 Nuevos pigmentos inhibidores

Las sales hexavalentes de cromo y los compuestos de plomo son considerados como una gran fuente de discusión debido a su toxicidad, sin embargo nuevos inhibidores de reducida toxicidad han sido introducidos en las industrias de revestimientos.

No obstante los nuevos pigmentos no son tan eficientes como los pigmentos de cromato, los inhibidores más exitosos han sido probablemente los fosfatos, principalmente los fosfatos de zinc en sus diferente formas, los boratos como el boro silicato cálcico y el metaborato de bario.

Algunos de éstos pigmentos se pueden ver en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9:** Nuevos pigmentos inhibidores <sup>9</sup>

TIPO DE PIGMENTOS	NOMBRE DEL PIGMENTO
BORATOS	Borosilicato de calcio
	Metaborato de bario
	Borato de zinc
FOSFATOS	Fosfato de zinc (dihidratado)
	Fosfato de zinc (tetrahidratado)
	Fosfato básico de zinc
	Fosfato básico de zinc y aluminio
	Fosfato molibdato básico de zinc
	Fosfito hidróxido de zinc
	Fosfosilicato de zinc
	Fosfosilicato de calcio y bario
	Fosfosilicato de calcio
	Fosfosilicato de calcio y estroncio
	Fosfato de bario y zinc
	Fosfato de magnesio y zinc
	MOLIBDATOS
Molibdato básico de calcio y zinc	
OTROS	Ferrito de zinc
	Ferrito de calcio
	Nitroftalato de zinc
	Tungstato
	Ácido 2-Benzotiazolito succínico
	Óxido de Calcio

El fosfato de zinc es un pigmento extremadamente insoluble en un rango de pH neutro, sin embargo a un pH ácido en atmósferas presente en las atmósferas industriales o en la lluvia ácida, los productos llegan a ser solubles y presentan una excelente inhibición en la presencia de ácido sulfuroso; en el caso del fosfato de zinc existe una formación de hidróxido de zinc ( $Zn(OH)_2$ ), y en el caso del fosfato de calcio se da lugar a la formación de hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) y carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) debido a la presencia del  $CO_2$  en la atmósfera, que son compuestos de mayor solubilidad y por ende menos estables que disminuyen la protección.

Se piensa que el mecanismo de protección involucra la formación de films de fosfato tribásico de hierro sobre la superficie metálica; otra posible metodología de protección por el fosfato de zinc, incluye hidrólisis de la sal para formar iones secundarios de fosfatos los cuales forman complejos inhibidores adherentes.

Los boratos son altamente alcalinos y se cree que su desempeño se debe a su alcalinidad; los iones borato pueden proveer protección anódica a través del establecimiento de films de polímeros boratos. Los molibdatos son también inhibidores eficientes especialmente en su forma básica, su acción protectora se relaciona a la formación de capas de molibdato ferroso que son insolubles en pH neutros y básicos, sin embargo los molibdatos son pesados y caros por lo que no son muy empleados en la industria.

Todos los pigmentos deben ser orientados hacia la resistencia de la corrosión por lo que, muchos de éstos nuevos pigmentos inhibidores trabajan mejor en sinergia.

Los revestimientos que incorporan pigmentos solubles dentro de su matriz sufren serios daños como ampollamiento, en algunos casos delaminación en la interfase metálica o en cualquier interfase secundaria (revestimientos de acabado).

La presencia de partículas solubles en agua dentro del film provoca gradientes osmóticos, esta gradiente retira agua adicional a través de la membrana semipermeable para equilibrar la concentración de soluto debajo del film con la concentración que se encuentra fuera del film.

En inmersión de agua fresca o bajo condiciones de alta humedad, tales gradientes no son comunes, particularmente con los inhibidores solubles directos tales como cromatos, molibdatos y boratos; bajo estas condiciones dependerá de la fuerza y resistencia entre vehículo y sustrato.

### 3.10 FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA PROTECCIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS <sup>9</sup>

Al parecer, al evitar el acceso de agua y oxígeno hacia la superficie metálica, se podría eliminar la corrosión, sin embargo es conocido que los films de pintura no pueden prevenir la migración de oxígeno y humedad hacia el sustrato.

La permeabilidad a la humedad de algunas resinas se puede ver en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10:** Permeabilidad a la humedad de revestimientos con un espesor de 100mm en un rango de 23 a 25°C <sup>9</sup>

REVESTIMIENTO	mg/cm <sup>2</sup> /día
Caucho clorinado sin pigmento	1,0
Nitrocelulosa sin pigmento	4,8
Caucho clorinado pigmentado	3,5
Poliuretano sin pigmento	1,4
Poliéster sin pigmento	1,3
Epoxi/coal tar	1,0
Epoxi/poliamida pigmentada	5,0
Resina alquídica pigmentada	2,1

La permeabilidad al oxígeno es característica del tipo de resina, como se muestra en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11:** Permeabilidad al oxígeno de revestimientos con un espesor de 100mm a una temperatura de 20°C <sup>9</sup>

REVESTIMIENTO	10 <sup>-3</sup> mg/cm <sup>2</sup> /día
Nitrocelulosa	105,8
Sistemas alquídicos-melaminas	10,3
Resina epóxica	7,3
Cloroacetato vinil	7,5
Caucho clorinado	2,2

Las pinturas no pueden excluir eficientemente los electrolitos del acero por consiguiente evitar la reacción catódica. La tasa de difusión iónica a través de los films de barrera de soluciones de cloruro de sodio, es mucho más baja que la tasa de difusión del agua.

Éste tipo de revestimientos protege al acero mediante una alta resistencia electrolítica, la cual impide especialmente el acceso de iones dentro del film y entre las áreas catódicas y anódica, tal como se puede observar en la Tabla 3.12

Tabla 3.12: Tasa de difusión de NaCl a través de los films en  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{día}$  <sup>9</sup>

PIGMENTO	RESINA			
	POLIVINIL BUTIRAL	RESINA FENÓLICA	RESINA ALQUÍDICA	ACEITE HERVIDO DE LINAZA
Óxido de hierro	15240	1227	1265	40553
Silica	825	136	7983	2801
Aluminio	36	247	19	16978
Plomo rojo	4	222	64	281
Sin pigmento	2	4	40	2015

Esto previene la conducción eléctrica y reduce la corriente de corrosión a valores más bajos como se puede ver en la Figura 3.33

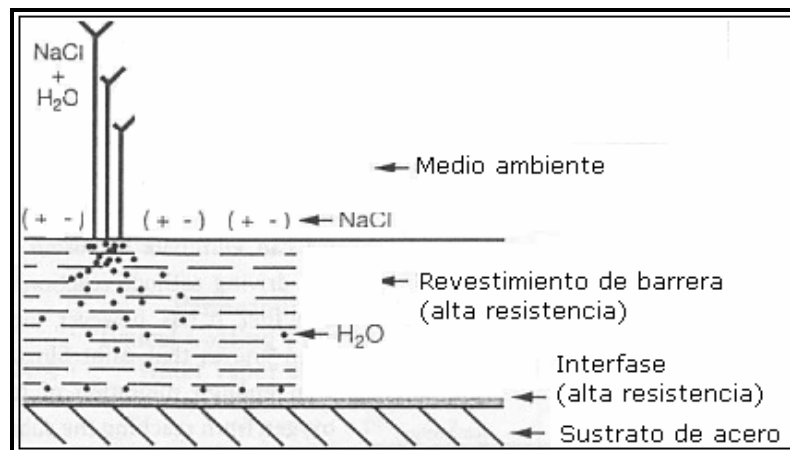


Figura 3.33: Mecanismos de protección mediante revestimientos de barrera <sup>9</sup>

### 3.10.1 Influencia de la densidad de entrecruzamiento y la polaridad en la conductividad

Los cambios en la conductividad de los films que se encuentran inmersos en soluciones iónicas varían tanto directa como inversamente con los cambios en la conductividad de dicha solución iónica; cuando la relación es directa el film absorbe agua y material iónico, mientras que cuando la relación es inversa el film únicamente absorbe agua.

La permeabilidad iónica puede ocurrir en todos los films en donde la densidad de entrecruzamiento es reducida, iniciándose la corrosión dentro del film y en consecuencia decrece la resistencia eléctrica. Films con alta densidad de entrecruzamiento, son los que se prefiere especialmente aquellos con estructuras con enlaces C-C y C-O. Otro factor que afecta la permeabilidad iónica es la polaridad, la mayoría de pinturas adquieren cargas negativas cuando se encuentran inmersas, las cuales atraen cationes hacia el film.

Los polímeros ricos en grupos polares disminuyen la resistencia electrolítica, esto ocurre principalmente cuando los polímeros tienen grupos carboxilos, los cuales atraerán cationes, agua y otros grupos hidroxilos hacia el interior del film.

La adhesión, particularmente la adhesión húmeda es vital para un buen funcionamiento de un sistema de barrera, cuando una pintura tiene una buena adhesión con el sustrato, aún en la presencia de agua existe una mínima posibilidad para iniciar el proceso de corrosión. Los cloruros y otros aniones no son realmente absorbidos ó al menos inicialmente por los sistemas de barrera, por dicha razón los sistemas de film de barrera tienen una alta resistencia a la corrosión.

### 3.10.2 Influencia del espesor del film

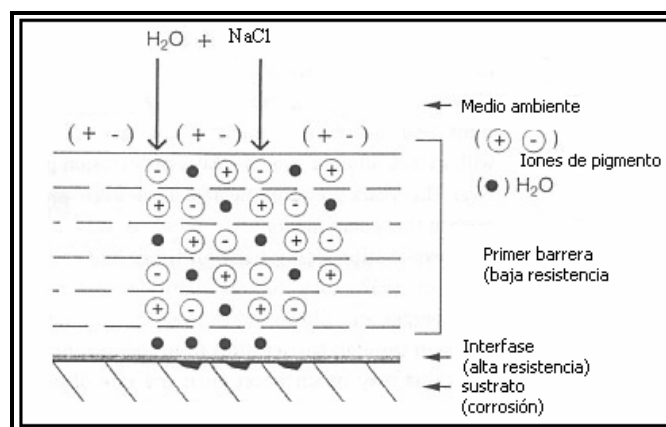
La permeabilidad del film respecto a la humedad y el oxígeno se debe relativamente al bajo espesor de los films aplicados sobre las superficies metálicas, en la práctica los sistemas de revestimientos que se utilizan como anticorrosivos se aplican con espesores mayores a 190  $\mu\text{m}$  (7 mils); conforme se incrementa el espesor de films disminuye la permeabilidad de oxígeno y humedad. En las situaciones reales es posible que los espesores de los films excluyan la humedad y el oxígeno satisfactoriamente impidiendo así una reacción catódica, esto sucede especialmente cuando los films son expuestos a cortos períodos de humedad.

### 3.10.3 Influencia de pigmentos en la protección de la corrosión los films de barrera

Los pigmentos tienen efectos en la difusión de cloruro de sodio y otros sólidos; otros pigmentos reducen la permeabilidad del agua de los films, esto incluye los pigmentos planos especialmente hojuelas de aluminio y vidrio, óxido de hierro, etc., éstos pigmentos favorecen a los sistemas de barrera. Ciertos pigmentos extensores como la mica y el talco se utilizan para reducir la transmisión de humedad a través del film.

El grado de pigmentación de los films de barrera es de vital importancia ya que la permeabilidad de un revestimiento decrece cuando el PVC aumenta hasta llegar a ser igual al CPVC donde se incrementa notablemente la permeabilidad del film.

Para evitar el ingreso de agua hacia el film y particularmente soluciones iónicas a través de los intersticios entre vehículo y el pigmento, la relación entre PVC/CPVC debe encontrarse en el rango de 0,3-0,7. La pureza de los pigmentos es un punto muy crítico en la formulación de sistemas anticorrosivos de barrera tal como se observa en la Figura 3.34, las impurezas que llevan los pigmentos son generalmente materiales iónicos tales como cloruros o cualquier otro material que los pigmentos adquieren durante el proceso de manufactura o en el almacenamiento.

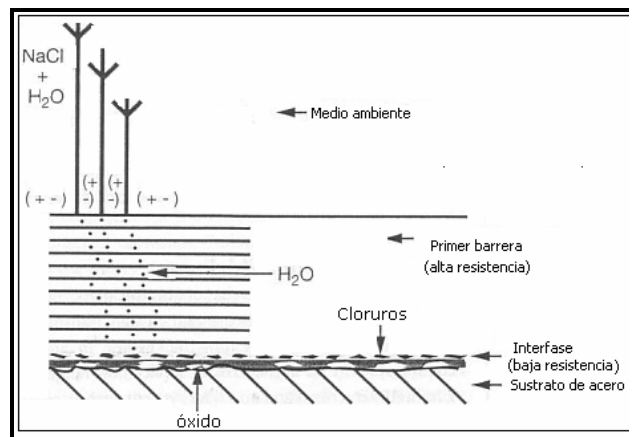


**Figura 3.34:** Efecto de las impurezas de los pigmentos <sup>9</sup>



### 3.10.4 Influencia de las sales en la interfase

Los cloruros y sulfatos presentes en la interfase, cuando el metal fue originalmente revestido ocasionan igual daño, éstos materiales rápidamente forman electrolitos altamente conductivos y corrosivos tal como el agua del ambiente, que se difunde a través del film del revestimiento y disuelve las sustancias iónicas en la interfase como se puede ver en la Figura 3.35, pueden producir ampollamiento osmótico.



**Figura 3.35:** Efecto de los iones cloruros en la protección de barrera <sup>9</sup>

## 3.11 TRANSPORTE DE AGUA, AMPOLLAMIENTO Y ADHESIÓN HÚMEDA

### 3.11.1 Adhesión seca y húmeda

Es muy importante diferenciar entre adhesión seca y adhesión húmeda; la adhesión seca se da entre el revestimiento y su sustrato en ambientes no acuosos, mientras que la adhesión húmeda existe bajo condiciones acuosas como por ejemplo en inmersión en agua fresca, agua salada u otros ambientes acuosos de alta humedad.

Usualmente la adhesión seca es medida en el laboratorio y en campos de evaluación; por otra parte la adhesión húmeda es uno de los primeros criterios a tomarse en cuenta para la buena resistencia a la corrosión, únicamente cuando la adhesión del film al sustrato desaparece en presencia de humedad ocurre la corrosión.

El decremento de las fuerzas de adhesión del revestimiento que, generalmente son acompañadas con una exposición a la humedad indica que existe una ruptura de los enlaces entre el film de revestimiento y la superficie metálica.

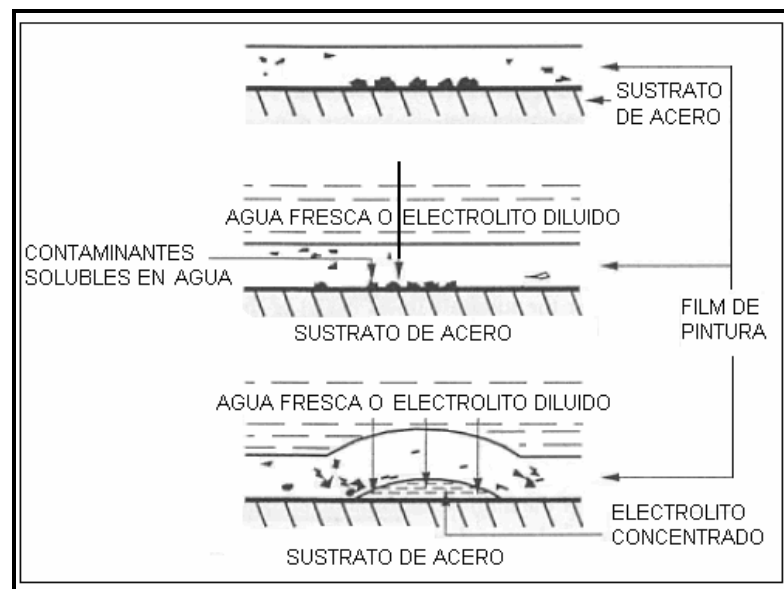
Los revestimientos pierden del 50 al 70% de su adhesión original en menos de diez horas bajo condiciones de inmersión, sin embargo se recuperan enormemente cuando son retirados de la inmersión pero sin llegar a su adhesión inicial.

### 3.11.2 Absorción de agua

#### 3.11.2.1 Ampollamiento por presión osmótica

Las fuerzas que manejan el transporte del agua a través de los films de revestimientos en agua fresca, son las gradientes osmóticas entre la fase externa de soluciones acuosas (agua fuera del film) de baja presión osmótica (de bajo contenido de soluto) y las soluciones internas (dentro del film) de alta presión osmótica.

El ampollamiento producido por la presión osmótica se muestra en la Figura 3.36.



**Figura 3.36:** Ampollamiento por presión osmótica <sup>9</sup>

Cuando existe un incremento en la presión osmótica el film absorbe menos cantidad de agua; a baja presión osmótica, el ampollamiento ocurre en algunos sustratos antes que en otros; la variación en el tiempo de aparecimiento indica la diferencia de adhesión húmeda entre los sustratos dados.

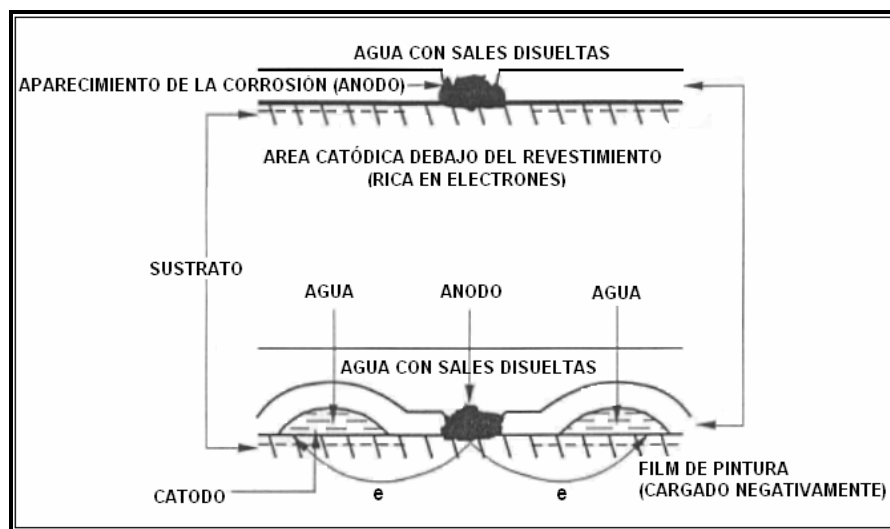
En la práctica parece que las gradientes osmóticas, son también producidas por impurezas solubles en agua tales como cloruros, sulfatos, etc., sobre y dentro del metal.

### 3.11.2.2 Electro-endósmosis

Este tipo de mecanismo ocurre cuando la absorción del agua por el revestimiento, está dada por un gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo corrosivo y el cátodo que se encuentra alrededor.

Cuando el film está cargado negativamente y se encuentra en contacto con el agua que ha sido arrastrada hacia el cátodo debajo del film alrededor del ánodo corrosivo, este proceso se conoce como electroendósmosis.

El fenómeno de electro-endósmosis se puede ver en la Figura 3.37.



**Figura 3.37:** Ampollamiento por electroendósmosis.

### 3.11.2.3 Otras fuerza de absorción de agua

El agua también puede ser absorbida dentro del film debido por gradientes térmicos o solventes hidrofílicos, esto se debe a que los sustratos metálicos son mejores conductores térmicos que los films de pintura, cuando la temperatura decrece, en consecuencia se produce una condensación de agua en la interfase en las áreas de revestimiento no enlazado, este efecto se conoce como pared fría.

### 3.11.3 Formas de absorción del agua

El agua puede ser absorbida por un efecto de solvencia, debido a que los films altamente polares llevan consigo grupos reactivos, tales como hidroxilos y carboxilos; el agua es arrastrada hacia el revestimiento a través de grupos hidrofílicos.

Estos grupos hidrofílicos pasan por capas sucesivas de polímero, debido a la energía cinética de la molécula de agua, como las capas moleculares del film vibran y se deslizan una respecto a la otra, las moléculas de agua se mueven a través del film desde las capas externas hacia las capas más cercanas al sustrato.

Además para atravesar la fase continua del ligante del film por difusión, el agua debe atravesar los intersticios a lo largo de los enlaces pigmento-vehículo, poros o microdefectos del film. El acceso a través del film puede facilitarse donde el espesor del film es bajo, alrededor de grandes aglomerados de pigmento, cráteres y otras heterogeneidades del film que incluyen áreas de bajo nivel entrecruzamiento.

En la interfase del revestimiento con el metal, primeramente el agua se acumula, en capas monomoleculares en áreas discretas, en donde la adhesión del film es menor que en otras áreas o incluso no existe.

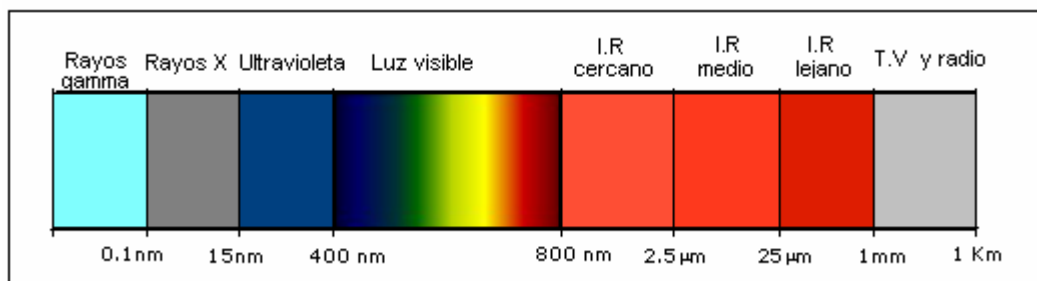
### 3.12 EFECTO DE LA LUZ Y RADIACIÓN EN LOS REVESTIMIENTOS <sup>9</sup>

La fuente de radiación de energía es el sol, el cual entrega calor o radiación infrarroja, radiación visible (luz), radiación ultravioleta y otros tipos de energía tales como los rayos x,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y cósmicos; éstos tipos de energías son manifestaciones de la radiación electromagnética.

Las formas de energía se diferencian únicamente en su longitud de onda, el cual va en un rango de nm hasta km.

La aparente diversidad de éstas energías, resultan de la diferencia en la manera en la cual son percibidas, así por ejemplo: el ojo humano solamente tiene la capacidad de absorber energía radiante en el campo de la luz visible, los radio receptores pueden reconocer energía entre el rango de 0,1-20m.

Las diversas formas de energía de radiación electromagnética son mostradas en la Figura 3.38.



**Figura 3.38:** Espectro de radiación electromagnética

#### 3.12.1 Efecto de la radiación electromagnética en materiales expuestos

Todos los tipos de moléculas son excitadas, mediante una absorción selectiva de energía radiante a una específica longitud de onda; así el vidrio permite el paso de la luz visible sin ninguna absorción, siendo opaco a luz ultravioleta; ésta es una de las razones por la cual los films de revestimiento perduran más en ambientes interiores que en ambientes exteriores.

La mayoría de polímeros orgánicos son excitados, mediante la absorción de energía radiante a una específica longitud de onda en la zona de infrarrojo del espectro electromagnético.

Cada grupo molecular tal como los grupos hidróxilos, carboxilos, etc., absorben a longitudes de onda características respectivamente; el modelo de absorción en la zona de infrarrojo puede ser fácilmente analizado, para revelar la existencia o ausencia de ciertos grupos que identifican a la molécula, ésta propiedad se emplea para el análisis de la estructura molecular de los revestimientos poliméricos.

La energía de la luz ultravioleta es suficiente para romper los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas; ésta propiedad puede ser empleada en ciertas metodologías de curado por radiación (la radiación se utiliza para iniciar los iniciadores fotoquímicos que finalizan el proceso de polimerización).

La radiación ultravioleta junto con el oxígeno y el agua inducen a una lenta degradación (envejecimiento) de muchos polímeros orgánicos, estos polímeros orgánicos incluyen los films de pintura.

La radiación ultravioleta bajo los 280 nm es absorbida casi totalmente por la atmósfera y solamente una pequeña cantidad de radiación ultravioleta entre 300 y 380 nm ingresa a la atmósfera, sin embargo, esta pequeña cantidad de radiación causa daños considerables en las estructuras moleculares de los films de revestimientos.

### 3.12.2 Mecanismo de degradación de los revestimientos por radiación ultravioleta

Para que ocurra la degradación fotoquímica, como primera fase se lleva a cabo la fotólisis, donde el polímero absorbe radiación ultravioleta y es excitado hacia un nivel de energía mayor, el exceso de energía debe ser eliminado; la eliminación del exceso de energía se realiza mediante el rompimiento de los enlaces de las estructuras primarias de los polímeros para formar radicales libres altamente reactivos.

La facilidad con la que se rompen los enlaces covalentes depende de la fuerza de enlace, los enlaces C-C, que son más fuertes que los enlaces los dobles enlaces C=C; por lo tanto los polímeros con enlaces más fuertes tendrá mayor resistencia a la acción de la radiación ultravioleta.

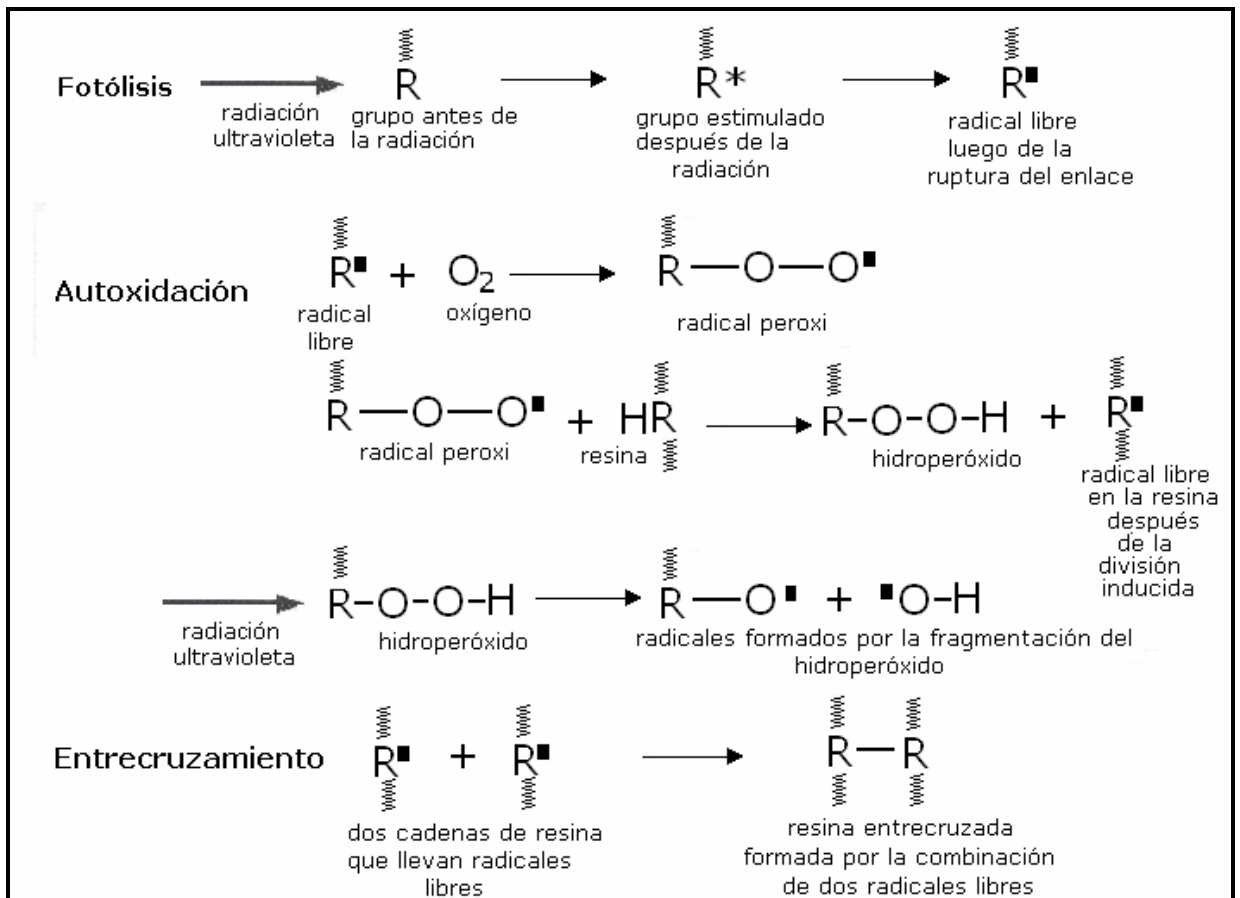
La segunda fase del proceso de fotodegradación es la autoxidación que puede proceder mediante la reacción de los radicales libres con el oxígeno para formar radicales peroxi, los radicales peroxi reaccionan con la cadena principal del polímero removiendo átomos de hidrógeno formando hidroperóxidos y otros radicales libres. Los hidroperóxidos son extremadamente vulnerables a la fotólisis por tal razón se fragmentarán nuevamente dando lugar a la formación de una cantidad mayor de radicales libres, estos radicales libres atacarán otros sitios en la cadena principal del polímero.

La fotólisis puede ocurrir en otros átomos del revestimiento produciendo pequeñas partículas con alta energía y por tanto radicales libres, en niveles de alta energía los radicales libres pueden reaccionar con oxígeno, agua u otros átomos no asociados con el revestimiento, producen más radicales libres peligrosos respecto a los radicales libres formados dentro del film del polímero, que finalmente terminan en el ataque y ruptura de las moléculas del revestimiento.

El incremento en la producción de radicales libres dentro del film pueden dar lugar a reacciones de división de cadenas de polimerización y hasta volatilización de pequeños fragmentos poliméricos, todos éstos fenómenos resultan en pérdidas de propiedades físicas y químicas.

La siguiente fase del proceso de fotodegradación consiste en un entrecruzamiento entre las cadenas de radicales libres, que lleva a una excesiva densidad de entrecruzamiento.

El proceso de fotodegradación se puede apreciar en la Figura 3.39.



**Figura 3.39:** Degradación fotoquímica <sup>9</sup>

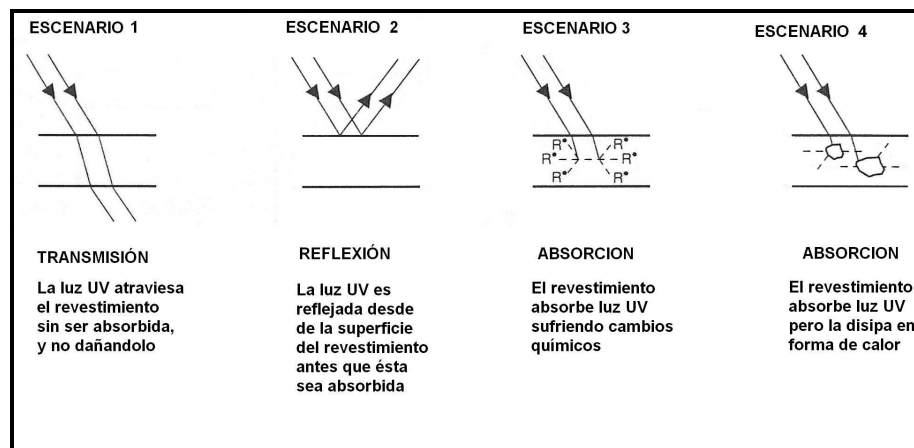
### 3.12.3 Técnicas para reducir el efecto de la radiación ultravioleta

El control de los efectos degradativos ocasionados por la luz ultravioleta, son de gran importancia en los sistemas de revestimientos; cuando la radiación ultravioleta incide sobre los revestimientos pueden darse cuatro escenarios:

- ❖ Atraviesa totalmente el revestimiento.
- ❖ Se refleja en el revestimiento.
- ❖ Es absorbida por los revestimientos con efectos adversos.
- ❖ Es absorbida por los revestimientos sin registrar daño alguno.



Los escenarios son mostrados en la Figura 3.40



**Figura 3.40:** Escenarios de incidencia de la radiación ultravioleta en el film <sup>9</sup>

La radiación ultravioleta puede causar amarillamiento, pérdida de brillo, agrietamiento, cuarteamiento, pérdida de propiedades físicas, desprendimiento de polvo y delaminación; cuando el film se agrieta o delamina las propiedades de protección del revestimiento son destruidas dando lugar al proceso de corrosión.

Los efectos de la luz ultravioleta pueden ser mitigados con técnicas como: selección de resinas que no absorban la luz ultravioleta, uso de pigmentos, aditivos selectivos y estabilizadores a la luz ultravioleta.

### 3.12.3.1 Uso de resinas que no absorben luz ultravioleta

Los vehículos pueden ser seleccionados de polímeros alifáticos que no absorben radiación ultravioleta, por ende no son afectados por la radiación como por ejemplo: acrílicos, acetatos vinílicos, uretanos alifáticos, etc.

Las resinas elaboradas con grupos aromáticos tal como bisfenol A epóxicas y fenólicas son los polímeros más susceptibles al ataque de la radiación ultravioleta.

Los films que no absorben radiación ultravioleta, sin embargo pueden ser sensibles al ataque por radicales libres provenientes de la absorción de otros materiales que se encuentran en el film tales como pigmentos y aditivos.

Cuando la radiación ultravioleta se transmite totalmente a través del revestimiento el proceso de corrosión puede ocurrir debajo del mismo, únicamente si el sustrato o prime son susceptibles a la radiación ultravioleta.

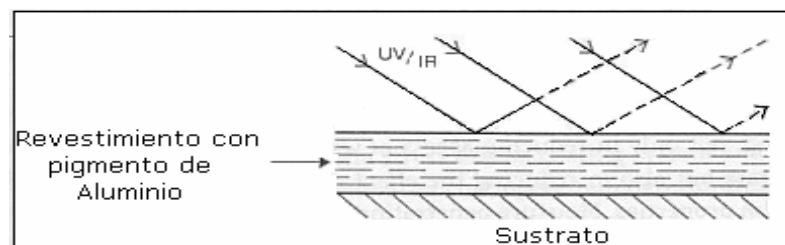
La degradación puede resultar en delaminación del revestimiento de acabado sobre la superficie degradada.

### 3.12.3.2 *Uso de pigmentos capaces de reflejar la radiación ultravioleta*

El potencial de deterioro del vehículo se reduce si la luz es reflejada desde una superficie de pigmento; esta técnica de mitigación es la más empleada especialmente los pigmentos de aluminio, los cuales no solamente reflejan la radiación ultravioleta, sino que también reflejan radiación visible e infrarroja.

La habilidad del pigmento de aluminio para ofrecer una alta protección de la radiación ultravioleta es debida a su naturaleza, forma y características superficiales, tan pronto como el aluminio es expuesto al aire casi instantáneamente, se recubre con un film de óxido delgado, invisible y altamente adherente.

El film de óxido de aluminio sustancialmente no afecta la reflectividad de la partícula; las partículas individuales retienen el mismo alto brillo metálico como una lámina de aluminio, esta propiedad es la clave para la habilidad de protección del pigmento en vehículos sensibles a la luz ultravioletas: epóxicos y fenólicos, tal como se puede ver en la Figura 3.41.



**Figura 3.41:** Protección del pigmento de aluminio <sup>9</sup>

### 3.12.3.3 Absorción selectiva mediante los pigmentos

Este método es probablemente el más ampliamente aplicado; que consiste que ciertos pigmentos pueden absorber radiación ultravioleta; algunos pigmentos pueden cambiar por si mismos la energía radiante en formas de energías destructivas (energía química), por lo que estos pigmentos deben ser utilizados cuidadosamente; sin embargo estos pigmentos pueden disipar efectivamente la energía radiante destructiva mediante caminos menos dañinos como el calor.

La absorción selectiva por parte de los pigmentos protege la resina e incrementan la durabilidad; los materiales que absorben la radiación ultravioleta de forma efectiva son: óxido de zinc, óxido de hierro, sulfuro de zinc, negro de humo, rutilo dióxido de titanio, siendo el óxido de zinc el de mayor eficiencia ya que absorbe virtualmente toda la radiación de la luz ultravioleta en bajas longitudes de onda, bajo los 360 nm y ofrece una excelente protección.

El rutilo dióxido de titanio tiene una estructura compacta con pequeñas deformaciones lo que le convierte en un excelente absorbedor de luz ultravioleta.

La eficiencia de la dispersión del pigmento a través del film, puede causar efectos considerables en la estabilidad de los revestimientos a la luz ultravioleta, así por ejemplo, una excesiva aglomeración o una excesiva floculación que resulta en una pobre dispersión y por ende una baja resistencia del film a la luz ultravioleta.

Los revestimientos basados en sistemas poliméricos que son transparentes a luz ultravioleta, que contienen impurezas, aditivos y otros componentes en el sistema pueden absorber luz ultravioleta e iniciar la fotodegradación del ligante.

### 3.12.4 Técnicas sin empleo de pigmentos

En ciertos casos los pigmentos no pueden ser utilizados de forma aislada para controlar los efectos de la radiación ultravioleta, sino que también ciertos aditivos tales como: absorbedores de luz ultravioleta, estabilizadores a la luz, antioxidantes, etc., pueden ser empleados conjuntamente con los pigmentos para el mejoramiento de la protección del film de revestimiento.

#### *3.12.4.1 Absorbedores de la luz ultravioleta*

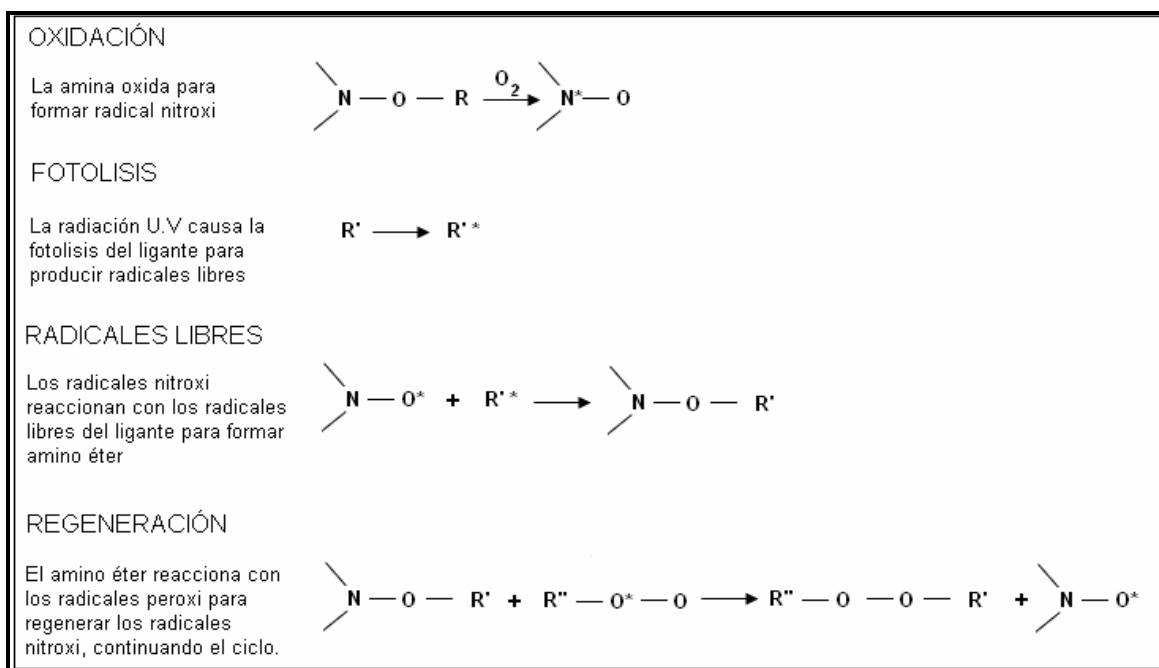
Los absorbedores de luz ultravioleta son generalmente complejos de compuestos aromáticos sustituidos que absorben la radiación ultravioleta fuertemente, sin existir degradación como por ejemplo: los acrilonitrilos sustituidos, etc. Estos absorbedores convierten la energía de la luz ultravioleta en energía calórica, mediante un fenómeno químico; el calor es fácilmente disipado sin existir una consecuencia dañina del revestimiento. Los absorbedores de luz ultravioleta son extremadamente costosos, su uso está limitado del 1-3% del peso del revestimiento; en los revestimientos transparentes dichos porcentajes dependen del espesor del film, particularmente los revestimientos aplicados sobre sustratos sensibles a la luz.

#### *3.12.4.2 Estabilizadores de la luz*

Los estabilizadores de la luz son complejos de aminas terciarias, la función de este tipo de pigmentos es retirar radicales libres y además inhibir la degradación progresiva del ligante, mediante un proceso cíclico en el cual la amina es regenerada.

La amina terciaria es inmediatamente oxidada en radicales nitroxi, éstos radicales proceden a eliminar los radicales libres que son producidos por la fotólisis, el éter amino que es formado termina con radicales peroxi disponibles, los cuales son originados de la oxidación del ligante.

En el proceso, los grupos peroxi son reconvertidos a radicales nitroxi, los cuales excluyen nuevamente los radicales libres, tal como se puede ver en la Figura 3.42.



**Figura 3.42:** Mecanismo de protección de los estabilizadores a la luz <sup>9</sup>

Los últimos tipos de estabilizadores a la luz aminos son los compuestos HALS, que son los éteres aminos, las cuales son especies activas que no requieren una oxidación inicial para eliminar los radicales libres producidos por la radiación ultravioleta; una baja concentración de HALS conjuntamente con absorbedores de la luz producirán una elevada protección del sustrato.

Los HALS son efectivos en porcentajes bajos entre 0,5 y 3% en peso del revestimiento; los porcentajes dependerán del tipo de vehículo, tipo de pigmento, la concentración de volumen de pigmentos PVC; el espesor del film es un factor menor importancia que en los absorbedores de la luz ultravioleta.

La combinación de absorbedores de la luz ultravioleta y los HALS son ampliamente empleados en aplicaciones críticas tales como acabados de alto desempeño.

### 3.12.4.3 ANTIOXIDANTES

Los antioxidantes también son inhibidores de la degradación mediante la eliminación de radicales libres y son por lo general aminas o complejos de compuestos fenólicos que impiden el paso de la luz: los cuales se usan en un porcentaje de 0,1 al 1 %.

La diferencia con respecto a los HALS y absorbentes de la luz es su bajo costo, sin embargo no se regeneran y no son muy efectivos como éstos compuestos.

Los compuestos fenólicos son usados para eliminar radicales libres formados por la fotodegradación de los polímeros, sin embargo a menudo son empleados en sistemas de curado a alta temperatura y en los revestimientos en polvo para prevenir la decoloración, amarillamiento y mantener las propiedades mecánicas: los compuestos antioxidantes pueden actuar conjuntamente con los compuestos HALS.

#### 4. **DISEÑO EXPERIMENTAL**

## 4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

### 4.1.1 Introducción.

Entre los estudios de corrosión, a nivel mundial podemos mencionar los programas: MICAT<sup>7</sup>, ISO CORRAG que han elaborado mapas de corrosión, en los últimos años similares estudios fueron realizados en la ciudad de Quito, un estudio muy importante debido a sus condiciones climáticas particulares, sin embargo resulta interesante llevar a cabo el estudio de corrosión a otras ciudades del Ecuador que presenten características climatológicas y ambientales peculiares como es el caso de la ciudad Santo Domingo de los Colorados en donde no existen datos de corrosión y en Esmeraldas existen datos de corrosión de una estación y de un año de exposición.

La ciudad de Santo Domingo de los Colorados es considerada una ciudad potencialmente corrosiva a causa de su alto porcentaje de humedad relativa que oscila entre el 80 -100%.

La ciudad de Esmeraldas es considerada una de las ciudades con mayor corrosión debido a las emisiones gaseosas emitidas por la refinería localizada en dicho lugar tales el SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO entre otros, conjuntamente con la presencia de iones cloruros por su cercanía al mar.

La ciudad de Esmeraldas es la capital de la Provincia de su mismo nombre, se encuentra ubicada en la costa sur-occidental, y está situada sobre la desembocadura del río Esmeraldas hallándose a 4 mts sobre el nivel del mar, se encuentra ubicada en el extremo noroccidental del Ecuador formando parte del litoral comprendido entre los paralelos 1°23'00'' y 0°4'17'' de latitud norte y entre los meridianos 78°25'27'' y 80°06'17'' de longitud occidental.



Sus costas están bañadas por el Océano Pacífico, como se puede ver en la Figura 4.1.



**Figura 4.1 :** Situación geográfica de la ciudad de Esmeraldas

En esta ciudad están localizados el Terminal petrolero de Balao, primer puerto marítimo ecuatoriano de alta mar por el que se exporta el crudo de la amazonía; la Refinería Estatal, principal productora de derivados del petróleo, y la Central Térmica Esmeraldas, que genera 132,5 megavatios de energía.

Se caracteriza por ser un territorio húmedo con una pluviosidad (cantidad de lluvia que recibe un sitio en un período determinado de tiempo) anual sobre los 700mm, tiene una temperatura media anual que oscila alrededor de los 25°C.

En cuanto al clima se observa una baja variabilidad de la humedad relativa durante todo el año no existe una oscilación mayor en Esmeraldas-La Palmas entre 83-87% y en Esmeraldas-Tachina se presenta la mayor oscilación 78- 85%.

#### 4.1.2 Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo de investigación es determinar: el nivel de la corrosividad atmosférica de las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas mediante la exposición de probetas de ensayo de materiales metálicos sin protección: acero al carbono, aluminio, cobre y zinc, además de placas de acero al carbono protegidas con revestimientos poliméricos facilitados por Pinturas Cóndor, ubicadas en muebles portaprobetas.

#### 4.1.3 Objetivos Específicos

- ◆ Determinar los tiempos de vida útiles de los diferentes materiales metálicos y de sus recubrimientos protectores.
- ◆ Identificar las zonas más críticas donde ocurre el mayor deterioro de los materiales metálicos y determinar, por tanto las medidas más adecuadas para prevenir la corrosión de los mismos.
- ◆ Optimizar la formulación de revestimientos poliméricos protectores de la corrosión, que sean amigables con el medioambiente.
- ◆ Cuantificar el grado de corrosividad en las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas para conocer el efecto del medio ambiente sobre metales y pinturas.
- ◆ Establecer el deterioro de las pinturas mediante las normas ASTM D-610, ASTM D-660, ASTM D-661, ASTM D-714 y ASTM D-772, espectroscopía de radiación infrarroja y comparación de color.

#### 4.1.4 Estrategia Metodológica

El presente proyecto de investigación se llevó a cabo mediante la realización de las siguientes actividades:

- ◆ Construcción de los muebles portaprobetas.
- ◆ Acondicionamiento previo de las placas metálicas de acero al carbono sobre las cuales se aplicará los revestimientos poliméricos facilitados por Pinturas Cóndor.
- ◆ Preparación de las placas metálicas sin recubrimiento.
- ◆ Instalación de los muebles portaprobetas.
- ◆ Exposición de las placas metálicas con y sin recubrimiento a las atmósferas.
- ◆ Retiro y Evaluación periódica de la placas.
- ◆ Análisis de resultados y recopilación de datos.
- ◆ Elaboración de los modelos matemáticos.
- ◆ Categorización de las atmósferas según las normas existentes.

#### 4.2 DISEÑO DE MUEBLES PORTAPROBETAS

El objetivo del ensayo de campo es exponer los materiales metálicos sin y con recubrimientos a las condiciones atmosféricas reales con el fin de estudiar su comportamiento frente al fenómeno de corrosión.

Se construyeron 2 muebles portaprobetas o pupitres uno para Santo Domingo de los Colorados y otro para la estación ubicada en la ciudad de Esmeraldas, con el diseño sugerido en la norma ASTM-G07, cada mueble tiene capacidad de 70 placas probetas.

El mueble está constituido por dos partes: un tablero con una inclinación de  $45^\circ$  desde la horizontal que es sujetado a una estructura base, protegidos con pintura anticorrosiva para garantizar su buen estado durante el período de exposición.

La distancia mínima entre el piso y el espécimen según sugiere la norma ASTM –G50 es de 76 cm., para cumplir con la norma el mueble construido tiene una distancia 80 cm. El tablero tiene las siguientes dimensiones: 1,77 m de largo y 0,84 m de ancho, consta de 11 platinas de acero galvanizado, las mismas que tienen perforaciones para sujetar las placas y en el centro un canal para drenar el agua de lluvia, este diseño permite colocar las placas en 10 columnas y 7 filas, entre cada columna existe una separación de 2cm, que corresponde al canal que posee la platina , y entre cada fila una distancia de 1cm, para evitar la contaminación de productos de corrosión entre las diferentes placas La estructura base posee cuatro soportes de anclaje para asegurar el mueble al piso mediante tacos fisher y tirafondos; para así evitar caídas por el viento u otros factores.

Cabe recalcar que las probetas comparten los pernos en sus cuatro esquinas a excepción de las placas ubicadas en los extremos del mueble portaprobetas, como se observa en la Figura 4.2.

Según la norma ASTM-G50 en la sujeción de las placas debe evitarse formar pilas galvánicas, por dicha razón se emplearon pernos plásticos, con tuercas y rodela galvanizadas, para así garantizar una mayor durabilidad, las especificaciones mencionadas anteriormente pueden ser observadas en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5.



**Figura 4.2** : Mueble Portaprobetas

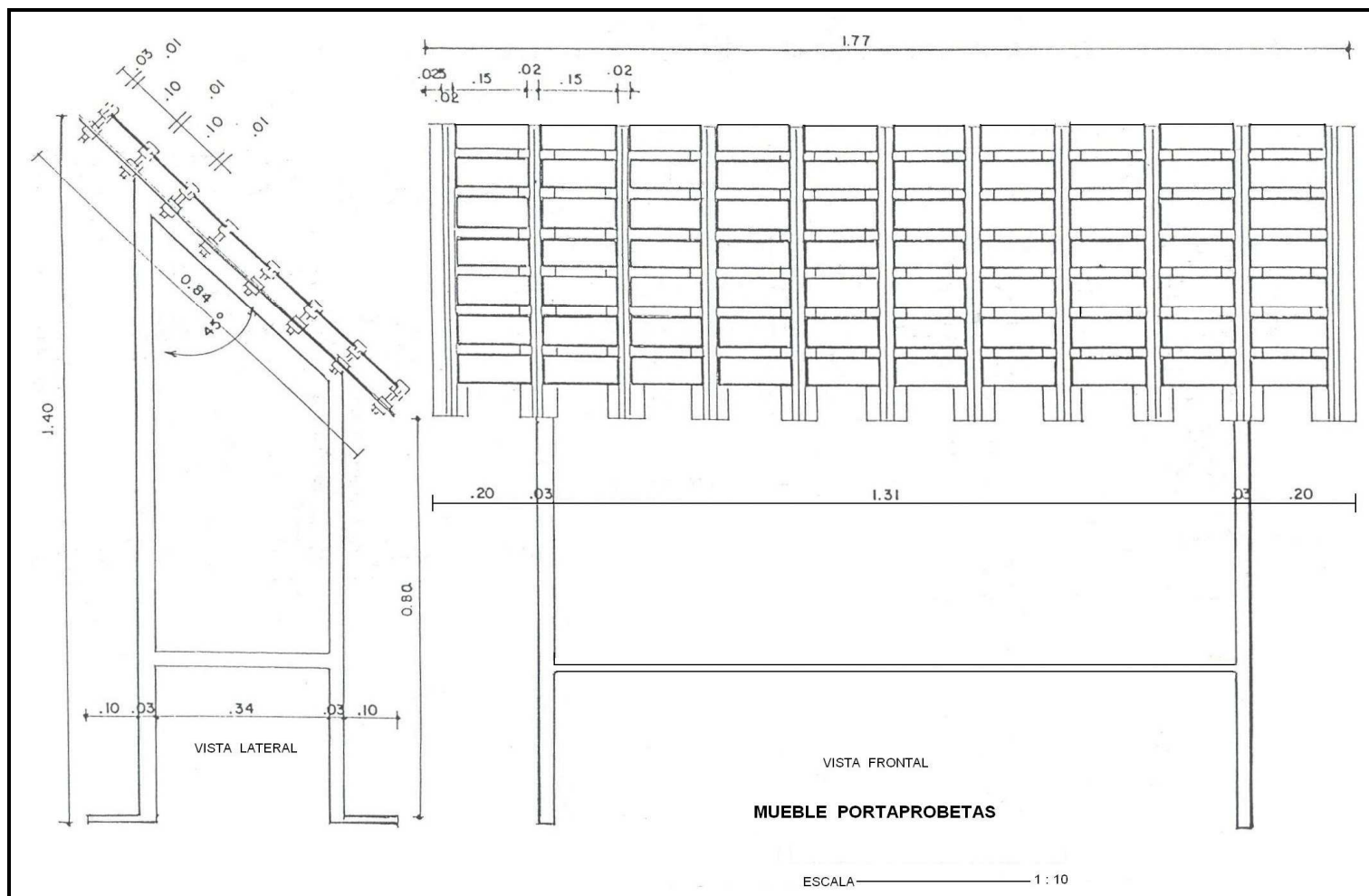


Figura 4.3 : Dimensiones del Mueble Portaprobetas <sup>2</sup>



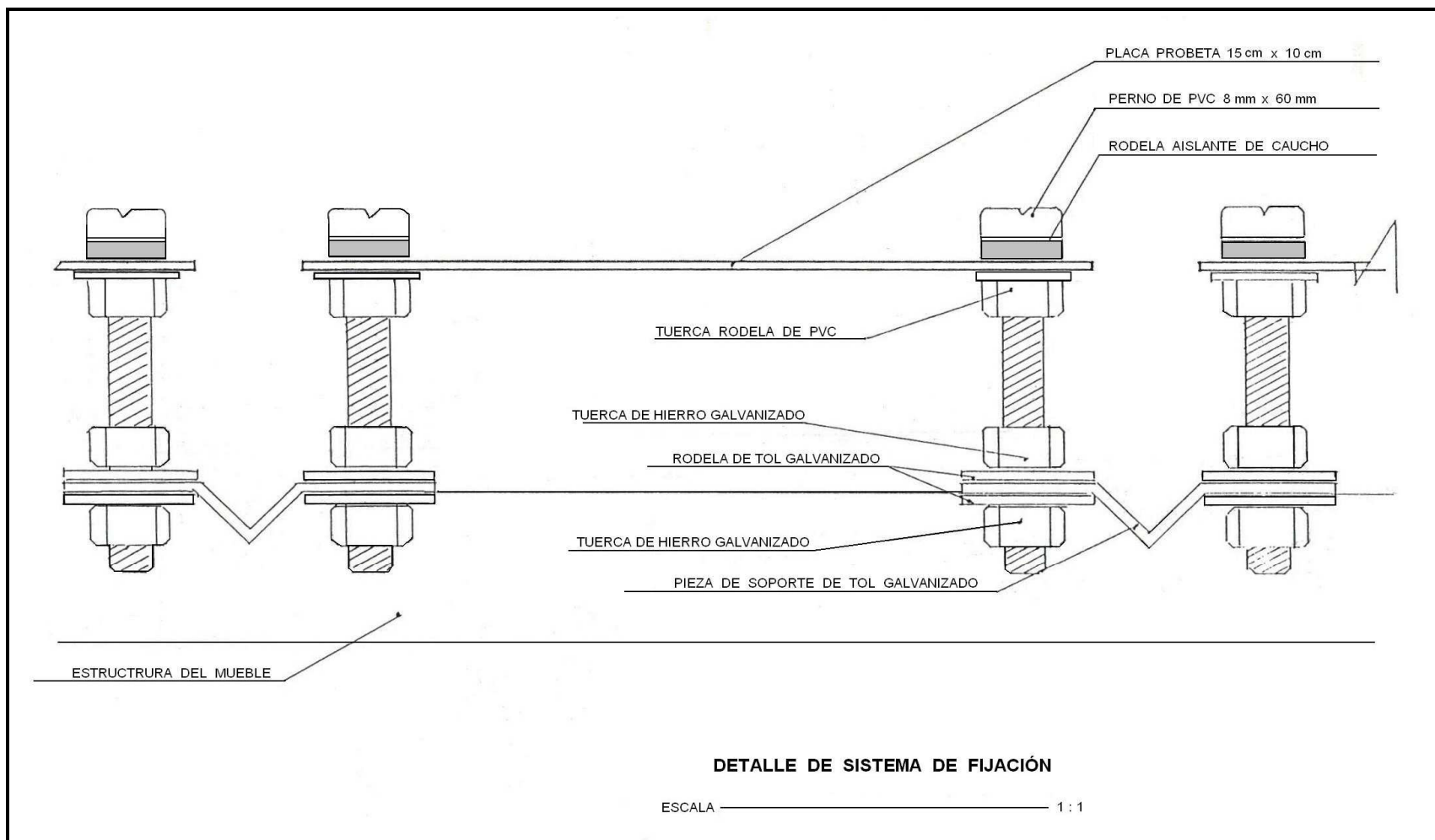


Figura 4.5 : Detalle del Sistema de Fijación<sup>2</sup>



### 4.3 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES A EXPONER

#### 4.3.1 Revestimientos Poliméricos

##### 4.3.1.1 Preparación de las láminas metálicas y aplicación de los sistemas de pinturas.

Para la preparación de la superficie de las placas metálicas de acero al carbono previa a la aplicación de las pinturas:

- ◆ Se eliminó el óxido presente sobre las placas con un producto facilitado por Pinturas Cóndor llamado desoxicóndor.
- ◆ Se eliminó la grasa con alcohol isopropílico o en su defecto thinner.
- ◆ Se secó con papel.
- ◆ Se lijó con lija de agua #220.
- ◆ Se procedió a limpiar con alcohol isopropílico o thinner.
- ◆ Se secó con papel nuevamente.
- ◆ Se aplicó los sistemas de pintura preparada según el espesor especificado con una pistola a presión.

Las pinturas constituyen el medio de protección más versátil contra la corrosión. Los sistemas de pinturas de interés para la empresa Pinturas Cóndor son las siguientes:

**Tabla 4.1:** Sistemas de pinturas entregados por Pinturas Cóndor

SISTEMA	CÓDIGO	COLOR
Bucanero epóxico	7100 (A y B)	Blanco
Bucanero polituretano	7200 (A y B)	Blanco
Antiox	901M	Negro
Oxifin	701M	Negro
Oxifin ensayo 1	701M-E1	Negro
Oxifin ensayo 2	701M-E2	Negro

### 4.3.1.2 Composición de los Revestimientos Poliméricos <sup>12</sup>

La empresa Pinturas Cóndor proporcionó información acerca de la composición de los sistemas de pintura:

**Tabla 4.2:** Composición de los sistemas de pinturas

SISTEMA	%RESINA	%PIGMENTOS Y CARGAS	%PIGMENTOS ANTICORROSIVOS	TIPO DE PIGMENTO ANTICORROSIVO
ANTIOX CONVERTIDOR 901M	38,96	35,60	1,89	FOSFATO DE ZINC
OX1FIN 701M	40,50	35,60	0,32	CROMATO DE ZINC
OX1FIN ENSAYO 1	40,40	35,60	0,64	FOSFATO DICALCICO ANHIDRO
OX1FIN ENSAYO 2	40,50	35,60	0,64	FOSFATO DICALCICO Y FOSFATO DE ZINC
EPOXICO	38,20	50,80	0,00	NO CONTIENE
POLIURETANO	52,50	34,40	0,00	ANTICORROSIVOS

**Tabla 4.3:** Especificaciones de los sistemas de pinturas <sup>12</sup>

PRODUCTO	RESINA	SOLVENTE	VISCOSIDAD	DILUCIÓN	ESPESOR
Antiox 901M	Alquídica	Thinner 100SM	75-80 ku 18-22 copa Zhan	4 (pintura):1 (thinner)	1 a 1,5 pero se puede aceptar hasta 2
Oxifin 701M	Alquídica	Thinner 100SM	90-95 ku	2 (pintura):1 (thinner)	1 a 1,5 pero se puede aceptar hasta 2
BUCANERO	7100	Epoxi	Thinner 111	1 parte 7100A 1 parte 7100B 20% de thinner 111	4,5 a 6 mils (1mils=25,4 μm)
	7200	Poliuretano	Thinner 112	8 parte de 7200A 1 parte de 7200B 20% thinner 112	2 a 2.5 mils
Oxifin 701M-E1	Alquídica	Thinner 100SM	95 ku	2 (pintura):1 (thinner)	1 a 1,5 pero se puede aceptar hasta 2
Oxifin 701M-E1	Alquídica	Thinner 100SM	95 ku	2 (pintura):1 (thinner)	1 a 1,5 pero se puede aceptar hasta 2

#### 4.3.1.3 Antiox Anticorrosivo y Convertidor 900.

Recubrimiento anticorrosivo, elaborado con resinas sintéticas libres de plomo, cromo y/o metales pesados, formulados con pigmentos inhibidores de corrosión no tóxicos. Los pigmentos inhibidores le confieren gran resistencia a la corrosión, proporcionando recubrimiento de características excepcionales para la protección de metales ferrosos y una excelente base para ser recubierta con esmaltes sintéticos.

Presenta *las siguientes ventajas:*

- ◆ Capacidad de convertir la capa de óxido en una barra anticorrosivo
- ◆ Gran resistencia en ambientes salinos
- ◆ No hay necesidad de preparar la superficie de forma exigente, basta eliminar las impurezas.
- ◆ Excelente durabilidad
- ◆ Buen rendimiento

#### 4.3.1.4 Bucanero Epóxico 7100

- ◆ Este sistema se aplica como fondo y acabado (autoimprimante)
- ◆ Posee alto brillo y excelente resistencia a la abrasión.
- ◆ Buena resistencia en superficies sumergidas en agua.
- ◆ Se aplica sobre superficies con óxido adherido, en tuberías, estructuras de acero.
- ◆ El sistema consta de dos resinas
  - 7100 A → Resinas epóxicas
  - 7100 B → Resinas poliuretanos
- ◆ VOC 2,23 lb/galón.
- ◆ Espesor en seco de 100-150  $\mu\text{m}$  (4-6 mils).
- ◆ Shelf Life la pintura puede durar almacenado 1 año a 24°C.
- ◆ Pot Life la vida en que la mezcla es útil 3h a 24°C transcurrido este tiempo reticula.

## ◆ Tiempo de secado a 24°C:

Tacto:	2,5 horas
Manipulación:	6,5 horas
Entre capas:	8 horas
Curado final:	24 horas
Inmersión:	8 días

## ◆ Humedades

Normal	80%
Mín.	0%
Máx.	90%

*4.3.1.5 Bucanero Poliuretano 7200*

- ◆ Excelente resistencia a la intemperie capa de terminado sobre el sistema 7100.
- ◆ Excelente resistencia a la abrasión.
- ◆ Recubrimiento de alto brillo.
- ◆ Fácilmente lavable.
- ◆ Resiste ácidos.
- ◆ Es empleado para exterior tanques y tuberías, equipos y estructuras de acero y concreto, plantas de procesamiento químico y petrolera.
- ◆ VOC 3,6 lb/galón.
- ◆ Espesor en seco de 100-150  $\mu\text{m}$  (4-6 mils)
- ◆ Shelf Life: 12 meses a 24°C.
- ◆ Pot Life: 6 horas a 24°C.
- ◆ Tiempo de secado a 24°C:

Tacto:	4 horas
Manipulación:	8 horas
Curado final:	7 días

## ◆ Humedades

Normal	40-60%
Mín.	10%
Máx.	80%

### 4.3.2 Materiales metálicos

#### 4.3.2.1 Acero al carbono

Para llevar a cabo los ensayos es necesario un tratamiento previo a las placas metálicas el cual consiste en:

- ◆ Eliminación de la grasa con solventes orgánicos: thinner, gasolina, etc.
- ◆ Limpieza química con el baño químico especificado según especificación de la norma ASTM G1 descrita en el ANEXO 1, se utilizó ácido clorhídrico con hexameten tetramina que actúa como inhibidor, se debe sumergir durante 10 min. a temperatura ambiente.
- ◆ Lavado con abundante agua corriente para eliminar la solución del baño químico empleado.
- ◆ Lavado con agua destilada para eliminar cualquier ion presente en la superficie de las placas.
- ◆ Secado rápido con aire caliente, para evitar que el oxígeno del aire forme una capa de óxido sobre la superficie.
- ◆ Cubrir con una servilleta y almacenar en una funda plástica para asegurar que las placas se mantengan libre de humedad.
- ◆ Registrar el peso inicial de la placa preparada antes de ser expuesta.

#### 4.3.2.2 Zinc.

La preparación de las placas metálicas galvanizadas es similar a la realizada por las placas de acero al carbono descrita en el ítem 4.3.1, difieren en la limpieza química.

En este caso se no se utilizó las soluciones registradas en la norma ASTM G1, debido a que según experiencias anteriores, al utilizar la solución de persulfato de amonio.

La cantidad de metal perdida debido al lavado químico fue considerable por lo que se sugirió utilizar una solución de ácido acético 5% V/V ,durante 10 min a una temperatura de 20 a 25 °C.

#### 4.3.2.3 *Cobre*

La preparación de las placas metálicas de cobre es análoga a la realizada por las placas de acero al carbono detallada en el ítem 4.1, únicamente difieren en la limpieza química según la norma ASTM-G1, en este caso se utilizó una solución que consiste de: 120 ml de ácido sulfúrico con 30 g de dicromato, agua destilada hasta 1000ml, durante 5 a 10 segundos a temperatura de 20 a 25 °C.

#### 4.3.2.4 *Aluminio*

La preparación de las placas metálicas de aluminio es semejante a la realizada por las placas de acero al carbono especificada en el ítem 4. , únicamente difieren en la limpieza química según la norma ASTM-G1, se utilizó ácido nítrico de  $\delta= 1,42 \text{ g/cm}^3$ , por un período 1 a 5 minutos a temperatura de 20 a 25 °C.

### 4.4 TIPOS DE PROBETAS

#### 4.4.1 Tamaño y forma

Las probetas empleadas en el presente trabajo de investigación tienen forma rectangular cuyas dimensiones son 150 mm de largo,100 mm de ancho y 1mm de espesor.

#### 4.4.2 Identificación

La identificación de las placas se realiza etiquetando las fundas plásticas herméticas con el código establecido, el cual consta de los siguientes componentes:

#### 4.4.2.1 Primer componente

La primera letra del código indica el nombre de la estación de ensayo:

**Tabla 4.4:** Primer componente del código

ESTACIÓN DE ENSAYO	CÓDIGO
Santo Domingo	S
Esmeraldas	E

#### 4.4.2.2 Segundo Componente

Comprende dos números que representan la ubicación que la probeta ocupa en el mueble, el primer número indica la fila y el segundo número la columna, así por ejemplo la placa con identificación 71 indica que dicha probeta está ubicada en la fila 7 y en la columna 1; el mueble consta de 7 filas y 10 columnas como ya se mencionó anteriormente

#### 4.4.2.3 Tercer Componente

Indica el tipo de material expuesto.

**Tabla 4.5:** Tercer componente del código

MATERIAL	Código	
METÁLICO	Acero al Carbono	C
	Cobre	U
	Zinc	Z
	Aluminio	L
REVESTIMIENTO POLIMÉRICO	Antiox	A
	Oxifin	O
	Bucanero	B
	Oxifin Ensayo 1	E1
	Oxifin Ensayo 2	E2

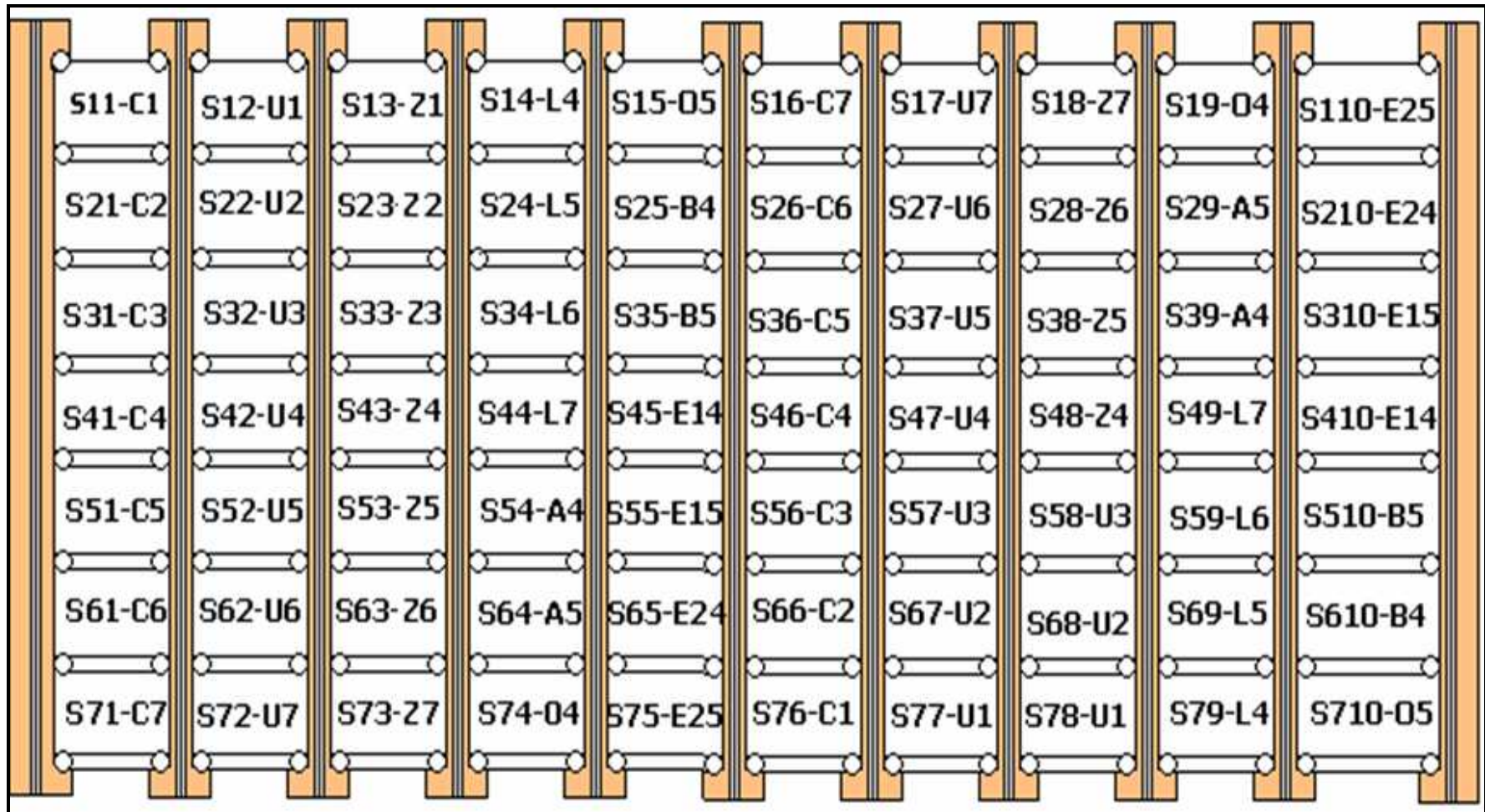
#### 4.4.2.4 Cuarto componente

Comprende un número que indica el tiempo de retiro de cada placa.

**Tabla 4.6:** Cuarto componente del código

<b>Tiempo de Retiro</b>	<b>Código</b>
3 meses	1
6 meses	2
9 meses	3
1 año	4
2 años	5
3 años	6
4 años	7





**Figura 4.6 :** Codificación de la estación de Santo Domingo de los Colorados

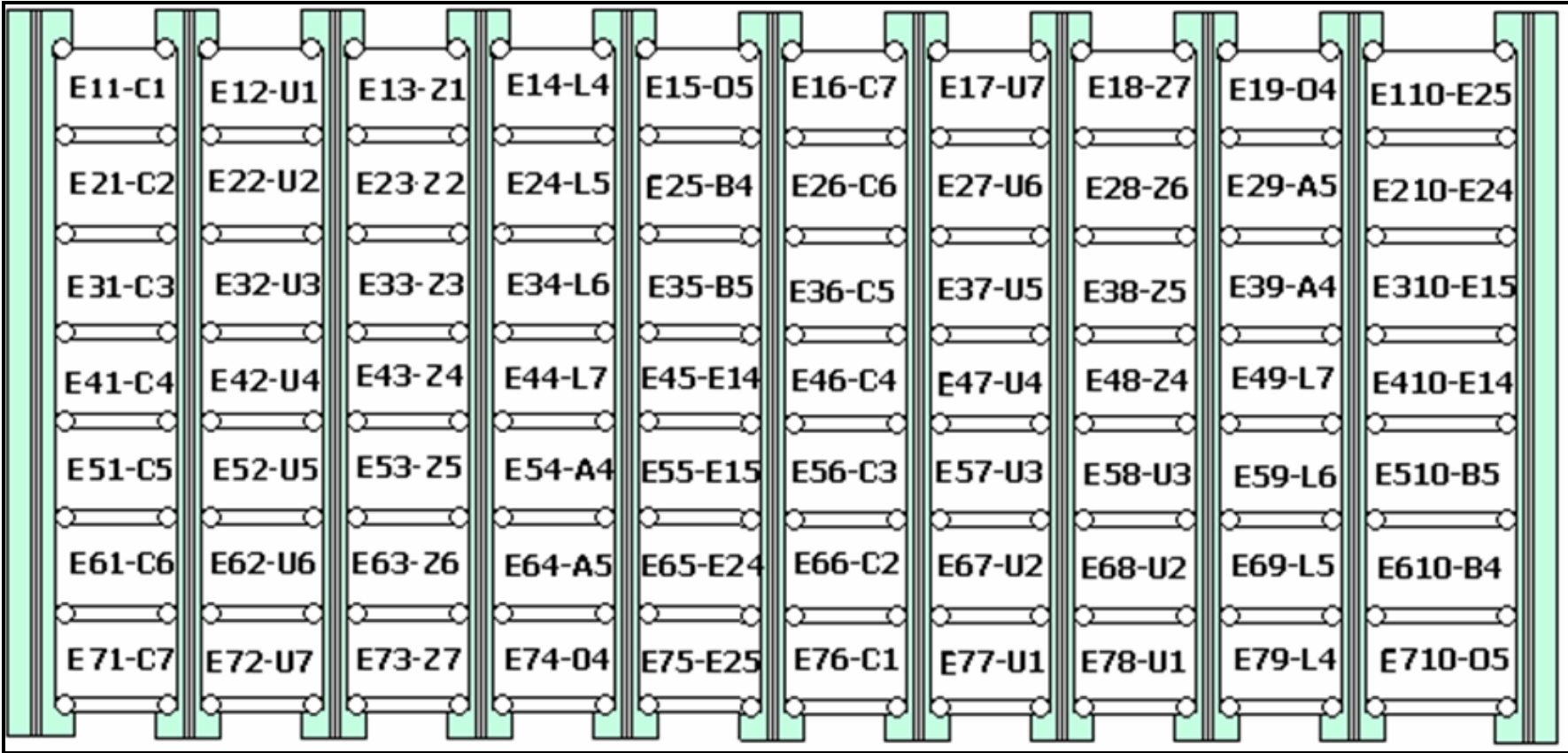


Figura 4.7 : Codificación de la estación de la ciudad de Esmeraldas

## 4.5 INSTALACIÓN DE LOS MUEBLES

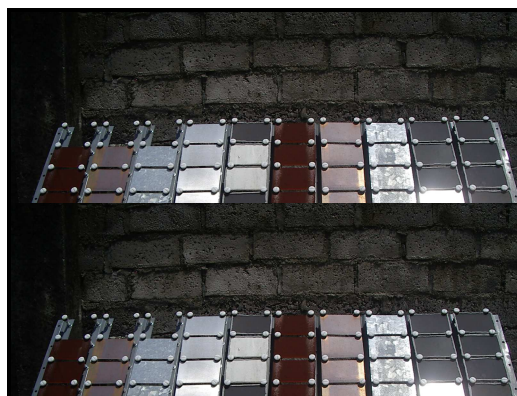
### 4.5.1 Ubicación y descripción de las estaciones

Para el presente proyecto de investigación se ubicó, una estación en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados y otra estación en la ciudad de Esmeraldas, cabe anotar que en dichas estaciones no se encuentran instaladas casetas meteorológicas.

#### 4.5.1.1 Estación Santo Domingo de los Colorados

La estación se ubicó en la Urbanización El Centenario en la calle Jumbo, Mz # 12, casa # 3 de un piso, en la terraza de la Familia Velásquez-Cueva, debido a su cercanía al Terminal Terrestre tiene una influencia directa de los gases de combustión emitidos por los automóviles y buses urbanos e interprovinciales. El mueble portaprobetas junto con las placas en ésta estación fue instalado el 18 de Octubre del 2005.

En la estación de Santo Domingo de los Colorados existió la formación de un microclima debido a que el lugar de ensayo fue semicerrado y a la presencia de partículas de polvo depositadas sobre las superficies de las placas originadas por la gran actividad de construcción existente en la zona, tal como se puede ver en la Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Mueble ubicado en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados

#### 4.5.1.2 Estación Esmeraldas

El mueble portaprobetas se ubicó en la azotea del Municipio de Esmeraldas, localizado entre las calles Simón Bolívar y 9 de Octubre, en dicho lugar existe una gran circulación de vehículos, buses internos e interprovinciales, por lo que se predice una contaminación ambiental considerable de gases de combustión; debido a la cercanía al mar y la Refinería de Esmeraldas en la atmósfera existe presencia de iones  $Cl^-$  y  $SO_2$  respectivamente, éste ultimo contaminante junto con el agua atmosférica y al oxígeno forman la lluvia ácida.

El mueble portaprobetas fue instalado el 28 de Noviembre del 2005, el lugar donde se situó el mueble portaprobetas, es una área semi- abierta debido a que en el lado izquierdo del mueble visto en dirección frontal, existe una estructura que no permite la circulación del viento y partículas contaminantes uniformemente, sin embargo existe una gran influencia de los vientos marinos, tal como se puede observar en la Figura 4.9.



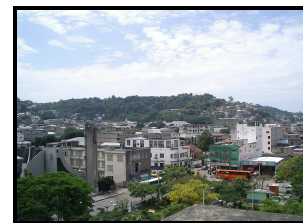
**Figura 4.9:** Mueble portaprobetas ubicado en el Municipio de Esmeraldas



(a)



(b)



(c)

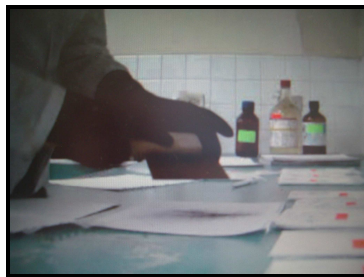
**Figura 4.10:** Diferentes vistas del mueble (a) vista hacia el mar (b) vista posterior (c) vista hacia la montaña

## 4.6 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN LAS PLACAS METÁLICAS SIN REVESTIMIENTO Y CON REVESTIMIENTOS

### 4.6.1 Placas metálicas sin revestimiento

#### 4.6.1.1 Placas metálicas de acero al carbono

La evaluación de la corrosión en las placas metálicas de acero al carbono, se basa fundamentalmente en la pérdida de peso, para dicho efecto se requiere una previa limpieza mecánica utilizando un cepillo de bronce, esta limpieza preliminar permitió retirar la mayor parte de óxido depositado en las superficies de las placas metálicas, el mismo que fue guardado para posteriores análisis, a continuación se procedió con la limpieza descrita anteriormente en el ítem 4.3.2.1, una vez seca la placa, se pesa para determinar la diferencia de peso entre la placa antes de exponer y luego del tiempo de exposición.



(a) Limpieza mecánica del óxido



(b) Limpieza química



(c) determinación del peso final

**Figura 4.11:** Tratamientos de las placas de acero al carbono

Este valor se emplea para el cálculo de la velocidad de corrosión promedio:

$$V_c = \frac{K * W}{A * t * D} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En donde :

$V_c$  = Velocidad de corrosión ( $\text{gr/m}^2 * \text{h}$ )

$K$  = Constante del material  $10000 * D$

$t$  = tiempo de exposición (h)

$A$  = área ( $\text{cm}^2$ )

$W$  = pérdida de masa (g)

$D$  = densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) = 7,86

La velocidad de corrosión también se puede expresar en  $\mu\text{m/año}$  en este caso la constante  $K$  tiene un valor de  $8,76\text{E}7$  ( $\text{g/cm}^3 * \text{m}^2$ ), si se desea conocer el espesor que ha perdido el material en  $\mu\text{m}$ , debido a la corrosión se debe multiplicar el período de exposición en años por la velocidad de corrosión anual.

A partir de los datos experimentales recopilados en los diferentes retiros, se realizó un gráfico log-log de corrosión vs. el tiempo de exposición, para obtener una curva de ajuste con la mejor regresión lineal que represente el fenómeno de corrosión, con esta curva es posible conocer la corrosión en cualquier tiempo dado.

#### 4.6.1.2 Placas metálicas de zinc (acero galvanizado)

Las placas de acero galvanizado presentaron partículas blancas de forma concéntrica, en la superficie de las placas por lo que fue necesario retirarlas para ser analizadas posteriormente, a continuación se realizó la limpieza química con una solución de ácido acético según el ítem 4.3.2.2, mencionado anteriormente.

A partir del valor de la pérdida de peso es posible calcular la velocidad de corrosión usando la Ecuación 4.1, empleada para el acero al carbono, considerando que la densidad del zinc es de  $7,13 \text{ g/cm}^3$ .

#### *Determinación del blanco de zinc*

La determinación de blanco de zinc consistió en cuantificar la cantidad de zinc que se perdió únicamente en el lavado químico y así al final poder establecer la cantidad real de galvanizado que se pierde debido a la corrosión atmosférica.

Para determinar la cantidad de recubrimiento metálico que se perdió únicamente empleando la solución de ácido acético se realizó el siguiente ensayo:

- ◆ Se pesó las placas en una balanza analítica
- ◆ Se sumergió las placas durante cinco minutos en la solución de ácido acético 5% v/v (50 ml de ácido acético en 1000 ml de agua).
- ◆ Se lava con agua corriente y agua destilada.
- ◆ Se seca rápidamente con aire caliente.
- ◆ Se registra el peso final.

La diferencia entre el peso inicial y final de las placas ensayas representan la cantidad de recubrimiento metálico desprendido (blanco).

**Tabla 4.7:** Determinación de la pérdida de recubrimiento perdido durante la limpieza química

PLACA	MASA INICIAL (g)	MASA FINAL (g)	DIFERENCIA DE MASA (g)
1	74,1509	74,1424	0,0085
2	74,1562	74,1454	0,0108
<b>PROMEDIO</b>			0,0097

El valor del blanco 0,0097g deberá ser tomado en cuenta en la pérdida de peso de las placas galvanizadas expuestas a la atmósfera.

#### 4.6.1.3 Placas metálicas de cobre

Para evaluar la corrosión sobre las placas de cobre se realizó la limpieza química que se mencionó en la preparación de las mismas en el ítem 4.3.2.3. y a continuación se determinó la pérdida de peso.

A partir del valor de la pérdida de peso es posible calcular la velocidad de corrosión usando la Ecuación 4.1. empleada para el acero al carbono, considerando que la densidad del cobre es de  $8,94 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.6.1.4 Placas metálicas de aluminio

Para evaluar la corrosión sobre las placas de aluminio se llevó a cabo la limpieza química que se mencionó en la preparación de las mismas en el ítem 4.3.2.4. y a continuación se determinó la pérdida de peso.

A partir del valor de la pérdida de peso se calculó la velocidad de corrosión usando la Ecuación 4.1. empleada para el acero al carbono, considerando que la densidad del aluminio es de  $2,70 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.6.2 Placas metálicas protegidas con revestimientos poliméricos

El análisis de las placas metálicas de acero al carbono protegidas con revestimientos polimérico se estableció según las normas ASTM que permiten evaluar las superficies metálicas revestidas, empleando estándares visuales.

A continuación se detallan las normas empleadas para dicha valoración.

##### 4.6.2.1 Evaluación del grado de corrosión de pinturas (ASTM D610)

La cantidad de corrosión debajo o a través de un film de pintura es un factor muy importante, ya que determina si un sistema debería ser restaurado o reemplazado, éste ensayo provee estándares para cuantificar la cantidad de corrosión presente.



La evaluación consiste en comparar visualmente la superficie con las referencias fotográficas estándares y determinar el porcentaje de área corroída, sin embargo esta norma en determinados casos no representó la corrosión real de la placa pintada razón por la cual, a partir del segundo retiro se procedió a realizar la medición del grado de corrosión empleando la siguiente técnica: se colocó una copia de papel milimetrado en acetato sobre la placa pintada y se observó los puntos de corrosión con la ayuda de lámparas y de ésta manera se cuantifica el área corroída, no obstante este método también está sujeto a la percepción del observador.

**Tabla 4.8:** Escala del grado de corrosión

GRADO DE CORROSIÓN	DESCRIPCIÓN
0	No existe corrosión, o es menor que 0.01% de superficie corroída
1	Corrosión mínima, menos del 0.03% de superficie corroída.
2	Poca corrosión, menos que 0.1% de superficie corroída.
3	Menos que el 0.3% de superficie corroída.
4	Alguna corrosión en sitios, sin embargo menos que el 1% de superficie corroída.
5	Corrosión que se extiende al 3 % de superficie corroída.
6	Corrosión que se extiende al 10% de superficie corroída.
7	Aproximadamente una sexta parte de superficie corroída.
8	Aproximadamente la tercera parte de la superficie corroída.
9	Aproximadamente la mitad de la superficie corroída.
10	Aproximadamente el 100% de la superficie corroída.

#### 4.6.2.2 Evaluación del grado de ampollamiento de pintura (ASTM D714)

El ampollamiento puede desarrollarse cuando los sistemas de pinturas están sometidos a condiciones en las cuales es posible la introducción de agua o iones al interior del film.

Un fenómeno peculiar en las superficies pintadas es la formación de ampollas relacionadas con un debilitamiento del sistema de pintura, este método provee un procedimiento estándar de descripción del tamaño y densidad de las ampollas de acuerdo a la severidad.

En la norma existe 4 figuras que indican el tamaño y frecuencia de las ampollas, los estándares de referencia de tamaño de las ampollas, tienen una escala numérica de: 10 a 0; un valor estándar de 10 representa no ampollamiento, el valor de ampollamiento estándar de 8 representa el tamaño de ampollamiento más pequeño fácilmente detectadas por el ojo, los valores de estándares de ampollamiento 6 ,4 y 2 representa progresivamente el tamaño más grande de ampollas y un valor estándar de ampollamiento de 0 representa el ampollamiento total.

Para cada tamaño de ampolla existen 4 frecuencias estándares, que se han designado de la siguiente manera:

**Tabla 4.9:** Frecuencia del ampollamiento

FRECUENCIA	SÍMBOLO
Denso	D
Medio denso	MD
Medio	M
Poco	F

#### 4.6.2.3 Evaluación del grado de cuarteamiento de pintura (ASTM- D660)

Esta norma evalúa el grado de cuarteamiento (checking) de pinturas expuestas al exterior, el cuarteamiento es un fenómeno manifestado por pequeñas rupturas en la película que no penetra hasta la superficie metálica.

#### 4.6.2.4 Evaluación del grado de agrietamiento de pintura (ASTM D661)

Esta norma evalúa el grado de agrietamiento (cracking) de pinturas exteriores, este fenómeno se manifiesta por medio de rupturas que atraviesan el film de pintura y permiten observar la superficie metálica.

Las dos normas mencionadas anteriormente cuentan con referencias fotográficas estándares que permiten evaluar los grados de cuarteamiento y agrietamiento respectivamente.

#### 4.6.3 Determinación del porcentaje de sólidos y volátiles

Para determinar el porcentaje de sólidos y volátiles de cada uno de los sistemas de pinturas se procedió según la norma ASTM D-259.

- ◆ Se pesó una hoja de papel aluminio con dimensiones aproximadas a 12" x 6" de largo y de ancho respectivamente.
- ◆ Se colocó una cantidad de muestra de pintura líquida sobre el papel aluminio.
- ◆ Se determinó el peso de la muestra de pintura líquida.
- ◆ Se llevó la hoja de papel aluminio con la muestra de pintura a la estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos.
- ◆ Se pesó el papel aluminio con la muestra y se determinó el peso final.
- ◆ Se determinó la cantidad de sólidos no volátiles según la siguiente relación

$$S = \frac{[(A - B) * 100]}{C}$$

En donde:

S= porcentaje de sólidos no volátiles.

A= peso de la hoja de papel aluminio + la muestra final [g]

B= peso de la hoja de papel aluminio [g]

C= peso de la muestra inicial [g]

#### 4.6.4 Determinación del porcentaje de cargas inorgánicas

Para determinar el porcentaje de cargas inorgánicas se procedió:

- ◆ Se tararon los crisoles en la mufla a  $400^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos.
- ◆ Se pesaron los crisoles una vez fríos.
- ◆ Se pesaron los crisoles con la muestra de pintura seca.
- ◆ Se calcinaron en el Mechero Bunsen las muestras de pintura, para evitar un daño en el refractario de la mufla.

- ◆ Se realizaron las carbonizaciones en la mufla a 800°C durante una hora.
- ◆ Se determinaron los porcentajes de las cargas inorgánicas de los diferentes sistemas de pinturas según la fórmula:

$$P = \frac{[(M - N) * 100]}{I}$$

En donde:

P= porcentaje de cargas inorgánicas.

M= peso del crisol + la muestra final [g]

N= peso del crisol [g]

I= peso de la muestra inicial [g]

#### 4.6.5 Evaluación de los revestimientos poliméricos mediante espectroscopía de infrarrojos <sup>10</sup>

La espectroscopía infrarroja permite determinar el deterioro de los sistemas de pinturas mediante el análisis de la variación de los grupos funcionales presentes en el espectro del revestimiento sin exponer, en comparación con el revestimiento expuesto en las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas.

Los principales cambios que se esperan observar son:

- ◆ La ruptura de los enlaces -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- cuyas bandas características están localizadas en 2926 ± 10 cm<sup>-1</sup> y 2853 ± 10 cm<sup>-1</sup>, para dar lugar a la formación de grupos metilo CH<sub>3</sub> cuyas bandas se ubican en 2962 ± 10 cm<sup>-1</sup> y 2872 ± 10 cm<sup>-1</sup>, revelando la ruptura de la cadena de polímero debido a reacciones entre el polímero y los iones presentes en las atmósferas, así como la interacción con la radiación ultravioleta

- ◆ El incremento de la concentración de los grupos carbonilos cuya banda se encuentra alrededor de  $1720\text{ cm}^{-1}$  atribuido a la formación de nuevas especies.
- ◆ La aparición o en su defecto un aumento de la señal ubicada entre  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la generación de grupos OH provenientes del agua.
- ◆ Un aumento en la señal aproximadamente en  $1420\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ . que corresponden a las cargas principalmente carbonato de calcio (dolomita) que se han separado del ligante.

El procedimiento para el análisis del grado de deterioro de los revestimientos poliméricos ensayados fue el siguiente:

- ◆ Se cortaron las muestras de los diferentes sistemas de pinturas sin exponer y las expuestas de dimensiones  $55\text{-}60\text{ mm}$  y  $11\text{-}12\text{ mm}$  de largo y ancho respectivamente
- ◆ Se esmerilaron los bordes de las muestras para impedir un daño en el cristal del equipo de infrarrojos utilizado.
- ◆ Se retiraron las impurezas presentes para evitar cualquier interferencia en el espectro.
- ◆ Se realizaron barridos sin muestra conocidos como backgrounds con el fin de obtener espectros con las mismas condiciones atmosféricas principalmente de humedad presente en el lugar donde se localiza el equipo de infrarrojos.

El equipo de espectroscopía infrarroja se puede observar en la Figura 4.12.



**Figura 4.12:** Espectro del Equipo de Infrarrojos Perkin Elmer

- ◆ Se colocaron cuidadosamente los especímenes sobre el cristal de bromuro de potasio KBr transparente y de acuerdo a la programación señalada con respecto al número de barridos (scans) y el rango de longitud de onda se logró obtener un espectro de la muestra analizada.
- ◆ Se suavizaron los espectros para eliminar el ruido.
- ◆ Se proporcionaron líneas base a los espectros.
- ◆ Se normalizaron y definieron las bandas de los espectros para posteriormente ser analizados.

Los espectros obtenidos pueden observarse en el CD adjunto

El equipo de espectroscopía infrarroja permite también realizar análisis de ATR (Reflectancia Total Atenuada) para dicho efecto se requiere preparar una pastilla con una cantidad mínima de film de pintura seco y bromuro de potasio.

#### 4.6.5 Evaluación del color de los revestimientos poliméricos

Las pruebas de color de los sistemas de pinturas se basan en la variación de color, entre las muestras de pintura sin exponer y las expuestas en las atmósferas de las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas.

El procedimiento para obtener las pruebas de color se describe a continuación:

- ◆ Se ubicaron las placas con la cara a evaluar frente al haz de luz del equipo de medición de color, que se puede apreciar en la Figura 4.13.



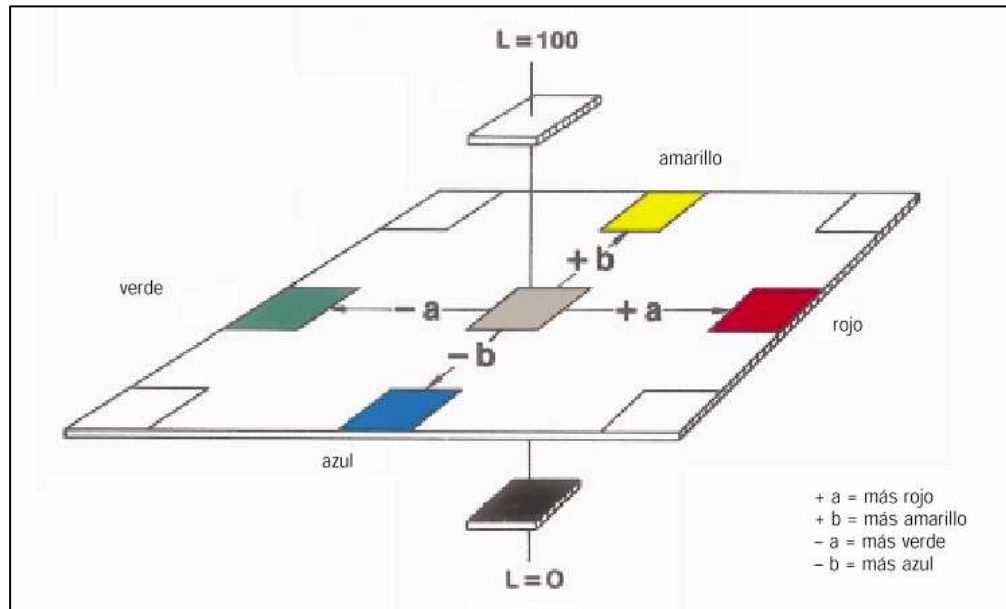
**Figura 4.13:** Equipo de Medición de Color

- ◆ Se programó en el equipo la prueba a realizarse en este caso color y además nivel de blancura para el sistema Bucanero.
- ◆ Se registraron las muestras estándares de los diferentes sistemas de revestimientos poliméricos.

**Tabla 4.10:** Identificación de los Sistemas Estándares

SISTEMA	ESTÁNDAR
Antiox	901M-SE
Oxifin	OXIFIN STD
Bucanero	BUCANERO SE
Oxifin Ensayo 1	701M E1-SE
Oxifin Ensayo 2	702M E2-SE

- ◆ Se determinaron los cambios de color en la cara frontal y la cara posterior de cada una de las placas pintadas.
- ◆ Se evalúa el color obtenido según la Figura 4.14



**Figura 4.14:** Parámetros de control de color

Los valores más bajos indican una leve variación de color siendo ideales los cercanos a 0, un mayor DE indica una mayor definición de color, la variación de L, DL determina si la muestras más oscura o clara que el estándar y un color más saturado revela un color más vivo.

Los gráficos y datos obtenidos de las pruebas de color ensayadas pueden observarse en el CD adjunto.



## 5. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## 5.1 VARIABLES METEREOLÓGICAS

### 5.1.1 RESULTADOS DE VARIABLES METEREOLÓGICAS

Los datos meteorológicos utilizados en el cálculo de los resultados, han sido recopilados del Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMHI) y de la Dirección de Aviación Civil (DAC).

**Tabla 5.1:** Estaciones meteorológicas de las estaciones de ensayo

ESTACIÓN METEREOLÓGICA	ESTACIÓN DE ENSAYO SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS	ESTACIÓN DE ENSAYO ESMERALDAS
INAMHI	Puerto Ila	-
DAC	Aeropuerto de Santo Domingo	Aeropuerto Tachina

Cabe anotar que los datos facilitados de las diferentes fuentes no proporcionan datos de las 24 horas del día; el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMHI) tiene registros de la mayoría de variables a las 7h00, 13h00, y 19h00 y únicamente nos proporcionaron información para la estación de ensayo de Santo Domingo para los meses de Enero a Mayo del 2006. En la Dirección de Aviación Civil (DAC) se nos suministró datos de humedad relativa y nubosidad que son registrados diariamente cada hora desde las 6h00 hasta las 18h00.

Para la estación de ensayo ubicada en la ciudad de Santo Domingo la Dirección de Aviación Civil nos proporcionó datos desde Octubre del 2005 hasta el mes de Junio del 2006, y para la estación de ensayo ubicada en la ciudad de Esmeraldas desde Noviembre del 2005 hasta el mes de Junio del 2006.

Los valores de los datos meteorológicos entregados se pueden ver en el Anexo 3.

### 5.1.1.1 Tiempo de humectación

El tiempo de humectación como ya fue mencionado anteriormente en el Capítulo 2 en el ítem 2.3.4 corresponde a las horas durante las cuales la humedad relativa es igual o mayor al 80% con una temperatura mayor a 0°C.

Los valores acumulados de tiempo de humectación pueden ser observados a continuación.

Estación meteorológica: Puerto Ila

**Tabla 5.2.:** Tiempo de Humectación en la Estación Santo Domingo de los Colorados

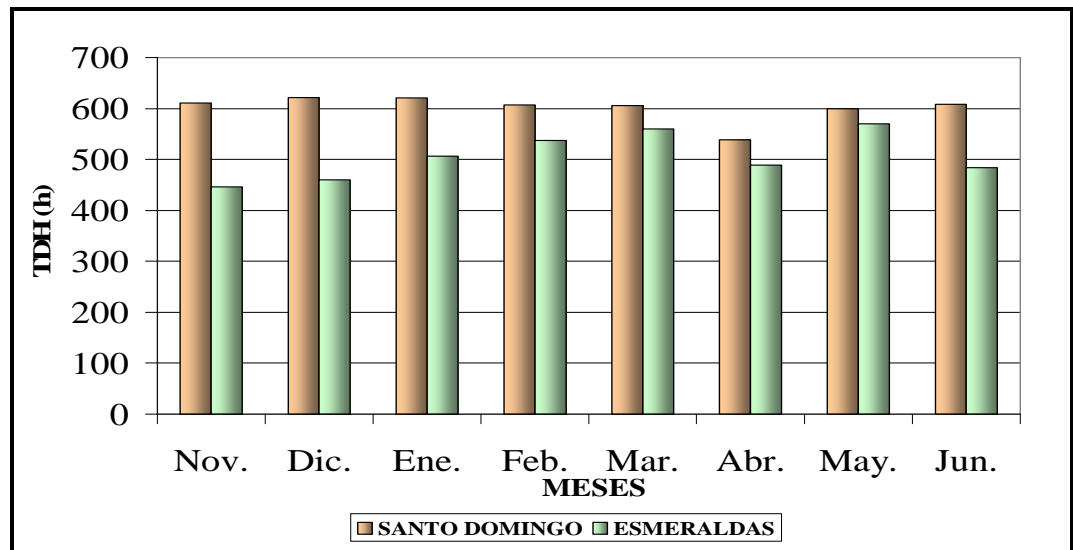
MES	TDH (h)	TDH Acum (h)
Octubre	670	670
Noviembre	611	1281
Diciembre	622	1903
Enero	621	2524
Febrero	607	3131
Marzo	606	3737
Abril	539	4276
Mayo	600	4876
Junio	608	5484
Julio	463	<b>5947</b>

Estación meteorológica: Aeropuerto Tachina

**Tabla 5.3:** Tiempo de Humectación en la Estación Esmeraldas

MES	TDH (h)	TDH Acum (h)
Noviembre	446	446
Diciembre	460	906
Enero	507	1413
Febrero	537	1950
Marzo	560	2510
Abril	489	2999
Mayo	570	3569
Junio	484	<b>4053</b>

La comparación del tiempo de humectación puede observarse en la Figura 5.1



**Figura 5.1 :** Comparación del Tiempo de humectación entre estaciones

#### 5.1.1.2 Nubosidad

Los valores de nubosidad se registran en octavos debido a que se divide a la atmósfera en ocho partes, y de acuerdo a la apreciación del observador determina los octavos cubiertos por nubes, así por ejemplo 1/8 revela un cielo despejado y 8/8 indica un cielo nublado totalmente.

La radiación solar puede ser directa e indirecta, la radiación solar directa ocurre cuando los rayos solares no atraviesan cúmulos de nubes, por el contrario la radiación indirecta se lleva a cabo cuando los rayos solares atraviesan aglomeraciones de nubes.

La nubosidad es una variable meteorológica determinante en el desempeño de los revestimientos poliméricos expuestos a la atmósfera debido a su sensibilidad a la radiación ultravioleta.

Los valores de nubosidad promedios mensuales son resumidos a continuación.

Estación meteorológica: Puerto Ila

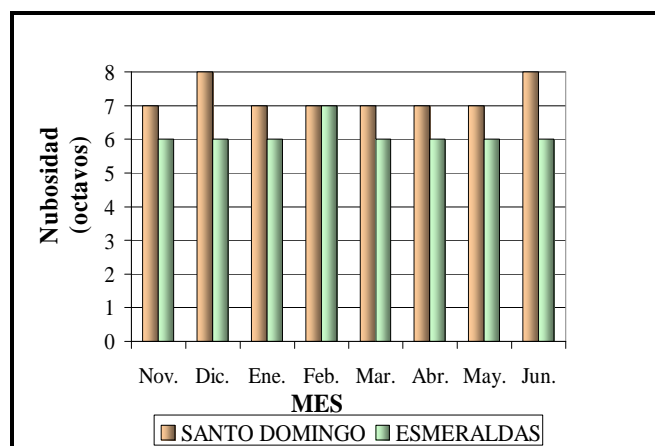
**Tabla 5.4:** Nubosidad en la Estación Santo Domingo de los Colorados

MES	Nubosidad (Octavos)
Octubre	8
Noviembre	7
Diciembre	8
Enero	7
Febrero	7
Marzo	7
Abril	7
Mayo	7
Junio	8

Estación meteorológica: Aeropuerto Tachina

**Tabla 5.5:** Nubosidad en la Estación Esmeraldas

MES	Nubosidad (Octavos)
Noviembre	6
Diciembre	6
Enero	6
Febrero	7
Marzo	6
Abril	6
Mayo	6
Junio	6



**Figura 5.2 :** Comparación de Nubosidad entre las estaciones

### 5.1.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE VARIABLES METEOROLÓGICAS

En la Estación de Santo Domingo de los Colorados se registran los valores más altos de tiempo de humectación durante todos los meses tal como se puede observar en las Tablas 5.2 y 5.3 y visualizar en la Figura 5.1

De igual manera al comparar el parámetro meteorológico de nubosidad entre las dos estaciones de ensayo, se puede observar que la Estación de ensayo ubicada en la ciudad de Santo Domingo presenta un cielo más nublado que la estación de ensayo situada en la ciudad de Esmeraldas durante todos los meses, únicamente durante el mes de Febrero los valores de nubosidad en las dos estaciones son iguales, tal como se puede ver en las Tablas 5.4, 5.5 y en la Figura 5.2.

#### 5.1.2.1 Clasificación de las atmósferas según los parámetros meteorológicos

La norma ISO 9223 emplea como factor representativo de los parámetros meteorológicos el tiempo de humectación TDH, para categorizar las atmósferas.

En la Tabla 5.6 se muestran los datos de TDH correspondientes a cada estación de ensayo, cabe señalar que para la Estación de Santo Domingo de los Colorados el valor de TDH registrado corresponde al período Octubre/2005- Julio/2006, y para la Estación de Esmeraldas corresponden al período Noviembre /2005- Junio/2006.

**Tabla 5.6:** Tiempo de humectación para cada estación de ensayo

ESTACIÓN DE ENSAYO	TDH(h)
Santo Domingo de los Colorados	5947
Esmeraldas	4053

Los datos de valores de TDH que se presentan en la Tabla 5.6 indican que un TDH para la estación de Santo Domingo de los Colorados es de 5947 horas por lo que según la norma ISO 9223 corresponde a la categoría C5 superior a las 5500 horas (agresividad muy alta), como se puede observar en la Tabla 2.2.

La ciudad de Esmeraldas con un TDH de 4053 horas se ubicaría dentro de la categoría C4, que corresponde al rango de 2500-5500 horas (agresividad alta).

Realizando una estimación del tiempo de humectación para los meses en los cuales no se dispone de la información, considerando el valor mínimo mensual de TDH registrado de tiempo de humectación; así para la estación de ensayo en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados se asumió el valor de TDH de 463 horas para los dos meses de Agosto y Septiembre y para la estación de ensayo de Esmeraldas se asumió el valor de TDH de 446 horas para los meses de Julio, Agosto, Septiembre y Octubre; así se obtiene que tanto la Estación de la ciudad de Santo Domingo de los Colorados y la ciudad de Esmeraldas el tiempo de humectación superaría las 5500 horas /año, tal como se puede observar en la Tabla 5.7, por lo que las dos estaciones se encontrarían dentro de la categoría C5 con agresividad muy alta

**Tabla 5.7:** Tiempo de humectación anual estimado para cada estación de ensayo

ESTACIÓN DE ENSAYO	TDH(h)
Santo Domingo de los Colorados	6873
Esmeraldas	5837

Cabe anotar que la categorización realizada anteriormente basada en los valores de TDH, corresponde a una aproximación de la corrosividad atmosférica real, puesto que según la norma ISO 9223 es necesario complementar la información del tiempo de humectación con las concentraciones de cloruros y dióxido de azufre presentes en cada una de las atmósferas ensayadas, como se muestra en la Tabla 2.2.

Para el presente trabajo de investigación no se dispone de los valores de depósito de cloruros y dióxido de azufre, por lo que la categorización de las atmósferas sería incompleta.

## **5.2 CONTAMINANTES**

Los contaminantes presentes en las atmósferas en donde se realizaron los ensayos son de suma importancia para establecer su influencia en la corrosión de los materiales y posteriormente determinar con mayor exactitud la agresividad de las atmósferas.

En la ciudad de Santo Domingo de los Colorados es importante determinar los niveles de SO<sub>2</sub>, principalmente, con lo que concierne a la ciudad de Esmeraldas es necesario determinar los niveles de SO<sub>2</sub> debido a la presencia de industrias tales como: la Refinería de Esmeraldas y la Planta Termoeléctrica Esmeraldas y CI por su cercanía al mar. Durante el desarrollo del presente proyecto de investigación no se determinó el porcentaje de dichos contaminantes.

## **5.3 CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO**

### **5.3.1 RESULTADOS DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO**

#### *5.3.1.1 Aspecto general*

La corrosión inicial del acero al carbono se caracteriza por la presencia de “nidos de óxido” dispersos sobre la superficie metálica que se extienden gradualmente hasta cubrir toda la superficie, formando una capa de óxido uniforme en la cara frontal de las probetas metálicas, en la cara posterior se forma una capa de óxido no uniforme con puntos de corrosión localizados. El detalle en cuanto a las observaciones de cada estación se presentan en el Anexo 2.



### 5.3.1.2 Determinación de la velocidad de corrosión.

Los datos experimentales tales como área, masa inicial, final y pérdida de cada una de las placas de acero al carbono se encuentran registrados en el Anexo 4 sección A y B, los mismos que permitieron calcular la velocidad de corrosión  $V_c$  ( $\mu\text{m}/\text{año}$ ) y la penetración de la corrosión ( $\mu\text{m}$ ) que puede observarse en el Anexo 5 sección A.

A continuación se muestra los resultados de velocidad de corrosión y penetración del acero al carbono:

**Tabla 5.8:** Corrosión del acero al carbono en Santo Domingo de los Colorados

No. Retiro	Código	Tiempo (días)	Tiempo (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	$V_c$ (mm/año)	$V_c$ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
1	S11-C1	91	0,249	5,8793	23,5820	0,0212
	S76-C1			5,8251	23,3644	0,0210
2	S21-C2	191	0,523	9,5992	18,3441	0,0165
	S66-C2			9,5052	18,1644	0,0163
3	S31-C3	272	0,745	14,7110	19,7409	0,0177
	S56-C3			13,9362	18,7011	0,0168
4	S41-C4	357	0,978	16,2938	16,6589	0,0149
	S46-C4			16,5417	16,9123	0,0152

**Tabla 5.9** Corrosión del acero al carbono en Esmeraldas

No. Retiro	Código	Tiempo (días)	Tiempo (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	$V_c$ (mm/año)	$V_c$ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
1	E11-C1	91	0,249	20,5832	82,5589	0,0741
	E76-C1			22,3158	89,5086	0,0803
2	E21-C2	185	0,507	24,2177	47,7809	0,0429
	E66-C2			24,1728	47,6923	0,0428
3	E31-C3	272	0,745	29,7663	39,9437	0,0358
	E56-C3			30,1138	40,4101	0,0363

### 5.3.1.3 Cinética de la corrosión del acero al carbono

La ecuación que representa el mecanismo de corrosión esta dada por:

$$C = a \cdot t^n \quad \text{Ecuación 5.1}$$

En donde el valor de “a” indica la reactividad de un material ante el ambiente que lo rodea, y el valor de “n” representa el nivel de difusión de los óxidos formados sobre la superficie metálica.

A partir de los datos registrados en el Anexo 5 sección B se ha obtenido las siguientes ecuaciones para describir la cinética de corrosión del acero al carbono.

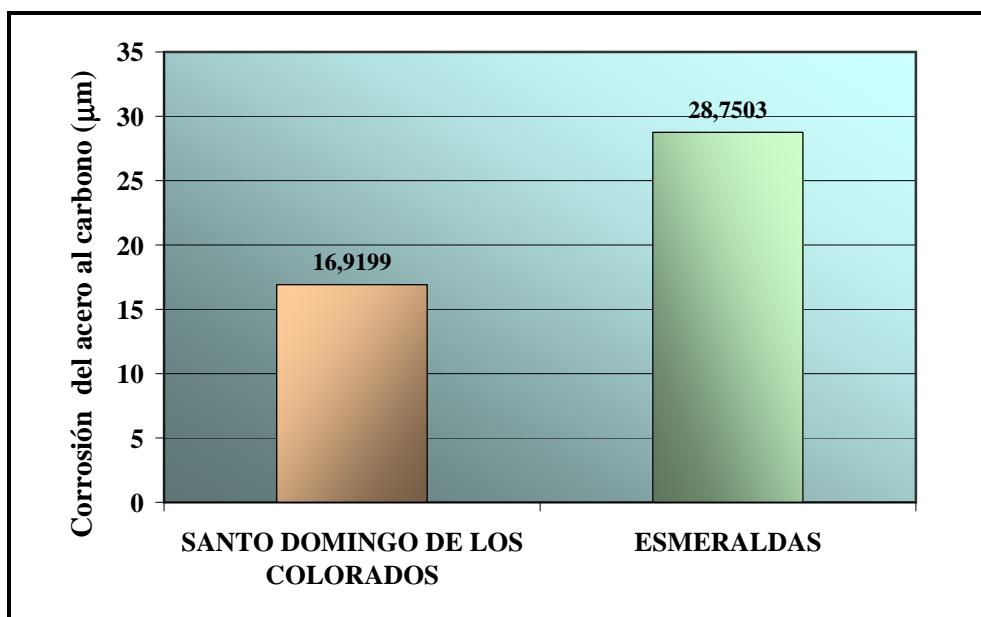
Estación Santo Domingo de los Colorados  $C = 16,9199 * t^{0,7778}$  **Ecuación 5.2**

Estación Esmeraldas  $C = 31,2320 * t^{0,2878}$  **Ecuación 5.3**

Los gráficos log corrosión media vs. log tiempo para obtener la ecuación cinética pueden ser observados en el Anexo 5 sección C y D.

### 5.3.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO

A partir de las Ecuaciones 5.2 y 5.3, se obtiene que la corrosión anual del acero al carbono, se realizó una comparación de las estaciones a los nueve meses de exposición obteniéndose que, la corrosión en la estación de Santo Domingo de los Colorados corresponde a 13,4574  $\mu\text{m}$  y, en la estación de la ciudad de Esmeraldas es de 28,7503  $\mu\text{m}$ , en consecuencia la corrosión de la ciudad de Esmeraldas es más elevada que en la estación Santo Domingo de los Colorados como se puede apreciar en la Figura 5.3.



**Figura 5.3:** Corrosión del acero al carbono

Esto se debe principalmente a la elevada concentración de iones cloruro presente en la estación de Esmeraldas por su cercanía al mar; éstos iones forman cloruros ferrosos y férricos muy solubles en agua que aceleran el proceso de formación de la capa de herrumbre, mientras que en Santo Domingo los contaminantes son principalmente carbonatos y silicatos que no reaccionan con el metal, sin embargo ocasionan corrosión por aireación diferencial.

El mayor deterioro del acero al carbono en comparación con los otros metales expuestos se debe a la elevada porosidad de la película de corrosión formada que no provee una barrera de protección ante los iones, el  $O_2$  y el  $H_2O$ .

#### *5.3.2.1 Ajuste de ecuaciones de la cinética de corrosión del acero al carbono*

En la estación de Santo Domingo de los Colorados, la ecuación de cinética de corrosión obtenida a partir de la regresión lineal posee un  $R^2$  con un valor de 0,986, lo que indica que la ecuación obtenida se aproxima a la realidad del fenómeno, por otra parte, en la estación de Esmeraldas el  $R^2$  corresponde a 0,8961, que revela que la ecuación obtenida requiere de un mayor número de datos para lograr una mayor aproximación al comportamiento real de la corrosión del acero al carbono en dicha ciudad, por lo que sería importante contar con datos de corrosión de posteriores años.

#### *5.3.2.2 Valores de las constantes de las ecuaciones de la cinética de corrosión del acero al carbono*

De las ecuaciones de cinética de corrosión obtenidas 5.2 y 5.3, se puede observar que el valor de “a”, que indica la corrosión en el primer año, el valor de “a” (16,9199) para la estación ubicada en Santo Domingo de los Colorados corresponde aproximadamente a la mitad del valor de “a” (31,2320) de la ciudad de Esmeraldas, en consecuencia como ya se mencionó anteriormente existió una mayor corrosión en la ciudad de Esmeraldas.

Con lo que se refiere al valor de “n” que indica el grado de difusión de los óxidos formados, se observa que en la estación de Santo Domingo se registró un valor mayor a 0,5 (0,7778), mientras que en la estación de ensayo localizada en la ciudad de Esmeraldas se encontró un valor de “n” inferior a 0,5 (0,2878).

Este comportamiento se debe a que la difusión de los óxidos formados depende de la capa de herrumbre formada a través del tiempo; como se puede observar en la ciudad de Santo Domingo la capa de óxido es más delgada con respecto a la ciudad de Esmeraldas en consecuencia, la difusión de los óxidos de corrosión formados es acelerada, lo que no ocurre en la ciudad de Esmeraldas en donde, si bien es cierto se obtuvo una mayor corrosión, la misma que ocasionó la formación una capa de herrumbre más gruesa lo que disminuye la difusión y puede producir pasividad en el futuro.

## **5.4 CORROSIÓN DEL COBRE**

### **5.4.1 RESULTADOS DE CORROSIÓN DEL COBRE**

#### *5.4.1.1 Aspecto general*

Durante la corrosión del cobre se observa la formación de una capa de óxido de color marrón oscuro con puntos negros sobre la cara frontal de la superficie metálica, en los extremos se observa la formación de una capa de óxido de color amarillo debido a la trayectoria que ocasionan los pernos durante el lavado de óxidos por parte del agua de lluvia; en la cara posterior de las superficies metálicas la capa de óxido de color marrón brillante.

El detalle en cuanto a las observaciones de cada estación se presentan en el Anexo 2.

#### 5.4.1.2 Determinación de la velocidad de corrosión.

Los datos experimentales tales como área, masa inicial, final y pérdida de cada una de las placas ensayadas de cobre se encuentran registrados en el Anexo 4 sección A y B.

Estos datos permitieron calcular la velocidad de corrosión  $V_c$  ( $\mu\text{m}/\text{año}$ ) y la penetración de la corrosión ( $\mu\text{m}$ ) que puede observarse en el Anexo 6 sección A.

Los resultados de velocidad de corrosión y penetración del cobre son mostrados a continuación:

**Tabla 5.10:** Corrosión del cobre en Santo Domingo de los Colorados

No. Retiro	Código	Tiempo (días)	Tiempo (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	$V_c$ (mm/año)	$V_c$ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
1	S12-U1	91	0,249	0,7043	2,8251	0,0025
	S77-U1			0,8521	3,4178	0,0031
2	S22-U2	191	0,523	0,9693	1,8523	0,0017
	S67-U2			1,2389	2,3676	0,0021
3	S32-U3	272	0,745	1,3611	1,8265	0,0016
	S57-U3			3,0608	4,1073	0,0037
4	S42-U4	357	0,978	1,2718	1,3003	0,0012
	S47-U4			1,2286	1,2562	0,0011

**Tabla 5.11:** Corrosión del cobre en Esmeraldas

No. Retiro	Código	Tiempo (días)	Tiempo (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	$V_c$ (mm/año)	$V_c$ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
1	E12-U1	91	0,249	2,0879	8,3746	0,0075
	E77-U1			1,2896	5,1726	0,0046
2	E22-U2	185	0,507	2,7608	5,4470	0,0049
	E67-U2			1,8798	3,7087	0,0033
3	E32-U3	272	0,745	4,6300	6,2130	0,0056
	E57-U3			3,7859	5,0803	0,0046

#### 5.4.1.3 Cinética de la corrosión del cobre

A partir de los datos registrados en el Anexo 6 sección B se ha obtenido las siguientes ecuaciones para describir la cinética de corrosión del cobre.

Estación Santo Domingo de los Colorados  $C = 2,4530 * t^{0,8797}$  **Ecuación 5.4**

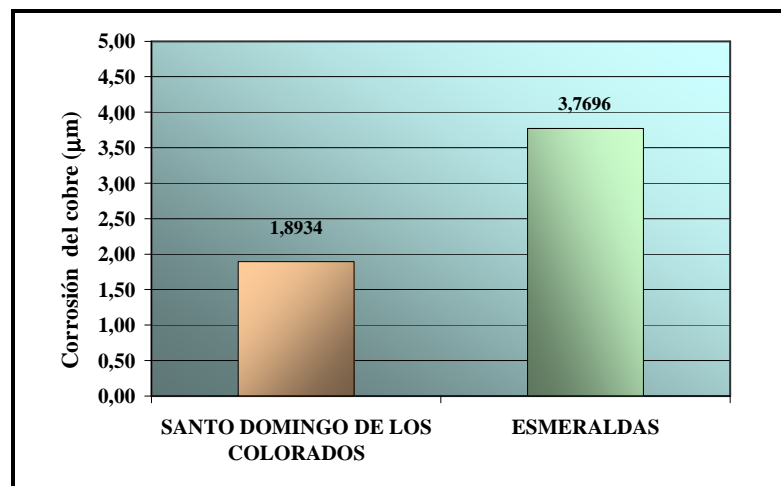
Estación Esmeraldas  $C = 4,7260 * t^{0,7859}$  **Ecuación 5.5**

Los gráficos log corrosión media vs. log tiempo para obtener la ecuación cinética pueden ser observados en el Anexo 6 sección C y D.

Para obtener la ecuación de cinética de corrosión del cobre de la estación de Santo Domingo de los Colorados se eliminó el dato del cuarto retiro con el fin de realizar una comparación de las dos estaciones de ensayo a los nueve meses de exposición y obtener un mejor ajuste de la ecuación.

#### 5.4.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL COBRE

A partir de las Ecuaciones 5.4 y 5.5 se obtiene que la corrosión a los nueve meses del cobre, para la estación de Santo Domingo de los Colorados corresponde a  $1,8934 \mu\text{m}$  y para la estación de Esmeraldas  $3,7696 \mu\text{m}$ , en consecuencia la corrosión del cobre en la ciudad de Esmeraldas es más elevada que en la estación Santo Domingo de los Colorados, como se puede ver la corrosión en la Figura 5.4.



**Figura 5.4 :** Corrosión para el cobre

El mayor deterioro del cobre en Esmeraldas se debe a que, las capas de productos de corrosión de cobre en atmósferas que contienen  $\text{Cl}^-$  presentan imperfecciones lo que reduce su protección.

Además, los iones cloruro forman cloruro cuproso y cúprico que son solubles en agua que aceleran el proceso de corrosión; la presencia de contaminantes en la estación de Santo Domingo de los Colorados tales como silicatos y carbonatos no influyen significativamente en la corrosión del cobre en dicha estación.

#### *5.4.2.1 Ajuste de ecuaciones de la cinética de corrosión del cobre*

En la estación de Santo Domingo de los Colorados, la ecuación de cinética de corrosión proveniente de la regresión lineal posee un  $R^2$  con un valor de 0,8554, para la estación de ensayo situada en la ciudad de Esmeraldas, la recta obtenida de la regresión lineal tiene un  $R^2$  de 0,8859, lo que indica que las ecuaciones no representan satisfactoriamente el fenómeno de corrosión del cobre ocurrido, es decir la corrosión del cobre no tiene un comportamiento potencial con el tiempo en las dos estaciones de ensayo.

#### *5.4.2.2 Valores de las constantes de las ecuaciones de la cinética de corrosión del cobre*

De las ecuaciones de cinética de corrosión obtenidas 5.4 y 5.5, se puede observar que el valor de “a” (2,4530) de la estación localizada en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados corresponde aproximadamente a la mitad del valor de “a” (4,7260) de la ciudad de Esmeraldas, lo que indica que la ciudad de Esmeraldas tiene una mayor de corrosión de cobre. Con lo que se refiere al valor de “n”, se observa que tanto en la estación de Santo Domingo (0,8797) y en la estación de ensayo de Esmeraldas (0,7858) los valores del coeficiente de difusión “n” son superiores a 0,5, mostrando que la difusión de los óxidos de cobre es elevada y por lo que la corrosión se incrementará, obedeciendo principalmente a la delgada capa de óxido menor espesor, sin embargo, si la capa de óxido crece es posible la formación de aglomerados de óxidos que dificulten la difusión de los óxidos.

## 5.5 CORROSIÓN DEL ZINC

### 5.5.1 RESULTADOS DE CORROSIÓN DEL ZINC

#### 5.5.1.1 Aspecto general

La corrosión inicial del zinc en la cara frontal se caracterizó por la presencia de partículas blancas sobre las superficies metálicas, la concentración de dichas partículas fue incrementándose con el transcurrir del tiempo; en la cara posterior los cambios no son susceptibles a simple vista.

El detalle en cuanto a las observaciones de cada estación se presentan en el Anexo 2.

#### 5.5.1.2 Determinación de la velocidad de corrosión.

Los datos experimentales de área, masa inicial, final y pérdida de cada una de las placas ensayadas de zinc se encuentran registrados en el Anexo 4 sección A y B, los mismos que permitieron calcular la velocidad de corrosión  $V_c$  ( $\mu\text{m}/\text{año}$ ) y la penetración de la corrosión ( $\mu\text{m}$ ) que puede observarse en el Anexo 7 sección A y B.

Los resultados de velocidad de corrosión del cobre son mostrados a continuación:

**Tabla 5.12:** Corrosión del zinc en Santo Domingo de los Colorados

No. Retiro	Código	Tiempo (días)	Tiempo (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	$V_c$ (mm/año)	$V_c$ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
1	S13-Z1	91	0,249	0,1948	0,7813	0,00070
	S78-Z1			0,2085	0,8362	0,00075
2	S23-Z2	191	0,523	0,5509	1,0528	0,00094
	S68-Z2			0,9608	1,8360	0,00165
3	S33-Z3	272	0,745	0,7523	1,0095	0,00091
	S58-Z3			0,8721	1,1703	0,00105
4	S43-Z4	357	0,978	5,6783	5,8055	0,00521
	S48-Z4			0,9501	0,9714	0,00087

**Tabla 5.13:** Corrosión del zinc en Esmeraldas

No. Retiro	Código	Tiempo (días)	Tiempo (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	$V_c$ (mm/año)	$V_c$ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
1	E13-Z1	91	0,249	0,3467	1,3907	0,00125
	E78-Z1			0,4115	1,6505	0,00148
2	E23-Z2	185	0,507	0,4841	0,9552	0,00086
	E68-Z2			0,5520	1,0891	0,00098
3	E33-Z3	272	0,745	0,5836	0,7831	0,00070
	E58-Z3			0,6201	0,8322	0,00075



Para obtener un mejor ajuste de la ecuación de cinética de corrosión del zinc para la estación de Santo Domingo de los Colorados se decidió eliminar el dato del cuarto retiro debido a que el valor del dato de masa perdida al parecer no es confiable.

### 5.5.1.3 Cinética de la corrosión del zinc

A partir de los datos registrados en el Anexo 7 sección C se ha obtenido las siguientes ecuaciones para describir la cinética de corrosión del zinc.

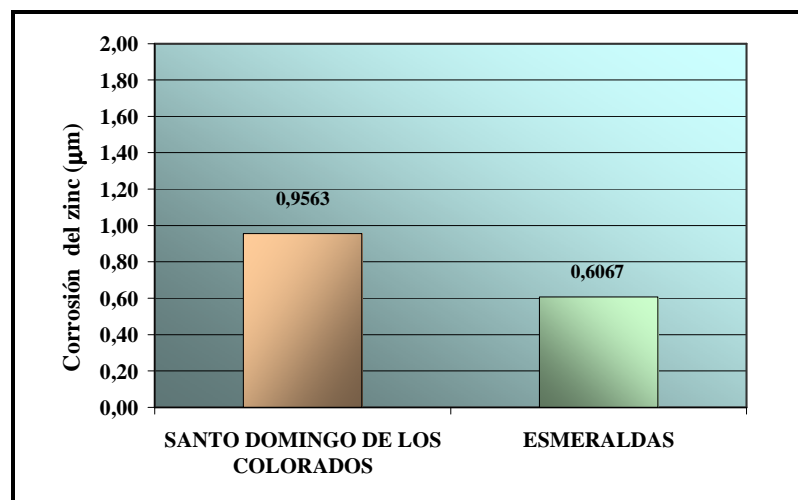
$$\text{Estación Santo Domingo de los Colorados } C = 1,4233 * t^{1,3507} \quad \text{Ecuación 5.6}$$

$$\text{Estación Esmeraldas } C = 0,6855 * t^{0,4244} \quad \text{Ecuación 5.7}$$

Los gráficos log corrosión media vs. log tiempo para obtener la ecuación cinética pueden ser observados en el Anexo 7 sección C y D.

### 5.5.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ZINC

A partir de las Ecuaciones 5.6 y 5.7, se obtiene que la corrosión a los nueve meses para el zinc, para la estación de Santo Domingo de los Colorados corresponde a  $0,9563 \mu\text{m}$  y para la estación de Esmeraldas  $0,6067 \mu\text{m}$ , en consecuencia la corrosión del zinc en la ciudad de Santo Domingo es ligeramente mayor que en la estación de Esmeraldas, como se puede observar en la Figura 5.5.



**Figura 5.5 :** Corrosión del zinc

Esto se debe a que la capa de cloruro básico de zinc formada provee una mayor protección que el óxido de zinc puesto que es insoluble además, se observa que para éste metal el deterioro está determinado por la presencia de contaminantes tales como silicatos y carbonatos

#### *5.5.2.1 Ajuste de ecuaciones de la cinética de corrosión del zinc*

Los valores de  $R^2$  de las ecuaciones de cinética corresponden a 0,9257 y 0,9991 para la estación de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas respectivamente, lo que indica que las ecuaciones obtenidas predicen en forma exacta que el comportamiento de la corrosión del zinc en relación con el tiempo es potencial.

#### *5.5.2.2 Valores de las constantes de las ecuaciones de la cinética de corrosión del zinc*

De las ecuaciones de cinética de corrosión obtenidas de las ecuaciones 5.6 y 5.7, se puede observar que los valores de “a” (1,4233) de Santo Domingo corresponde aproximadamente cuatro veces el valor de “a” (0,6855) de la ciudad de Esmeraldas indicando que la ciudad de Santo Domingo tiene una mayor corrosión que en la ciudad de Esmeraldas. Con lo que se refiere al valor de “n” para la estación de Santo Domingo de los Colorados se registra un valor superior a 0,5 (1,3507), lo que indica que la difusión de los productos de corrosión del zinc se incrementa con el tiempo a través de la capa de óxido, para la ciudad de Esmeraldas el valor de “n” es inferior a 0,5 (0,4244) mostrando que el coeficiente de difusión de los óxidos del zinc decrece con el tiempo frenando el mecanismo de corrosión. Para el caso de nuestro trabajo de investigación la temperatura no es un factor predominante ya que, las dos estaciones de ensayo poseen valores de temperatura parecidos, sin embargo, lo que si influye en la difusión es principalmente la presencia de iones cloruro especialmente en el acero al carbono y cobre que forman cloruros solubles que aceleran el proceso de difusión.

## 5.6 CLASIFICACIÓN DE LAS ATMÓSFERAS SEGÚN LA CORROSIÓN

La norma ISO 9223, establece que es posible determinar la categoría de corrosividad de las atmósferas, empleando el dato de corrosión, en la Tabla 2.3 se puede observar la clasificación mencionada anteriormente.

**Tabla 5.14:** Corrosión en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados

METAL	CORROSIÓN ( $\mu\text{m}$ )
Acero al carbono	13,4574
Cobre	1,8934
Zinc	0,9563

**Tabla 5.15:** Corrosión en la ciudad de Esmeraldas

METAL	CORROSIÓN ( $\mu\text{m}$ )
Acero al carbono	28,7503
Cobre	3,7697
Zinc	0,6067

La Tabla 5.14 muestra los datos de corrosión de Santo Domingo de los Colorados, así la corrosión del acero al carbono (13,4574  $\mu\text{m}$ ), se ubicaría en el rango: 1,3 a 25  $\mu\text{m}$  y según la Tabla 2.3 se cataloga como Categoría C2, con agresividad baja, la corrosión del cobre (1,8934  $\mu\text{m}$ ), al encontrarse en un rango de 1,3-2,8  $\mu\text{m}$  la categoría de la atmósfera sería C4 de agresividad alta, la corrosión del zinc (0,9563  $\mu\text{m}$ ), situada en el rango de 2-5  $\mu\text{m}$  también se clasifica dentro de la Categoría C2 de agresividad baja. Los datos mostrados en la Tabla 5.15 indica que la corrosión ocurrida en Esmeraldas, la corrosión del acero al carbono (28,7503  $\mu\text{m}$ ) encontrándose en el rango de 25-50  $\mu\text{m}$  se clasifica en la Categoría C3 de agresividad media, por otra parte la corrosión del cobre (3,7697  $\mu\text{m}$ ) se ubica dentro del rango 2,8-5,6  $\mu\text{m}$  que corresponde a la Categoría C5 de agresividad muy alta, el dato de corrosión del zinc (0,6067  $\mu\text{m}$ ) al ubicarse dentro del rango 0,1 a 0,7 clasifica a la atmósfera en la Categoría C2 de agresividad baja.

## 5.7 REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS

### 5.7.1 RESULTADOS DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS

#### 5.7.1.1 Resultados del grado de oxidación

A partir de los datos de porcentaje de área corroída obtenidos de las diferentes evaluaciones realizadas según la técnica establecida en el ítem 4.6.2.1, registrados en el Anexo 8 sección B y C; se han obtenido los siguientes resultados de corrosión:

**Tabla 5.16:** Resultados de grado de oxidación del Sistema ANTIOX

ANTIOX [901 M]				
DATOS ESTADÍSTICOS	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
	ANTERIOR	POSTERIOR	ANTERIOR	POSTERIOR
PROMEDIO	8,48%	0,74%	0,80%	1,16%
MÍNIMO	1,67%	0,30%	0,05%	0,31%
MÁXIMO	13,58%	0,99%	1,81%	2,08%
DESVIACIÓN STD	6,13%	0,38%	0,91%	0,89%

**Tabla 5.17:** Resultados de grado de oxidación del Sistema OXIFIN

OXIFIN [701 M]				
DATOS ESTADÍSTICOS	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
	ANTERIOR	POSTERIOR	ANTERIOR	POSTERIOR
PROMEDIO	6,48%	1,32%	3,99%	2,19%
MÍNIMO	0,47%	0,06%	0,87%	0,79%
MÁXIMO	12,50%	3,81%	8,61%	4,50%
DESVIACIÓN STD	6,02%	2,16%	4,08%	2,02%

**Tabla 5.18:** Resultados de grado de oxidación del Sistema OXIFIN ENSAYO 1

OXIFIN ENSAYO 1 [701M- E <sub>1</sub> ]				
DATOS ESTADÍSTICOS	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
	ANTERIOR	POSTERIOR	ANTERIOR	POSTERIOR
PROMEDIO	27,43%	3,92%	2,45%	7,23%
MÍNIMO	1,97%	3,21%	0,47%	3,50%
MÁXIMO	70,00%	5,00%	6,11%	12,60%
DESVIACIÓN STD	37,10%	0,95%	3,18%	4,76%

**Tabla 5.19:** Resultados de grado de oxidación del Sistema OXIFIN ENSAYO 2

OXIFIN ENSAYO 2 [701M- E <sub>2</sub> ]				
DATOS ESTADÍSTICOS	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
	ANTERIOR	POSTERIOR	ANTERIOR	POSTERIOR
PROMEDIO	5,07%	0,40%	0,84%	2,14%
MÍNIMO	3,97%	0,02%	0,59%	1,40%
MÁXIMO	6,63%	0,93%	1,09%	2,88%
DESVIACIÓN STD	1,39%	0,47%	0,35%	1,05%

5.7.1.1.1 Comparación del grado de oxidación respecto al último retiro

Tabla 5.20: Grado de Oxidación de las Placas Metálicas

SISTEMA	PLACA	SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS		ESMERALDAS	
		ANTERIOR	POSTERIOR	ANTERIOR	POSTERIOR
ANTIOX	P 54-A4	10,18%	0,94%	-	-
	P 64-A5	13,58%	0,99%	1,81%	1,10%
	P 39-A4	-	-	0,53%	0,31%
	P 29-A5	1,67%	0,30%	0,05%	2,08%
OXIFIN	P 74 – O4	0,47%	3,81%	8,61%	1,27%
	P 15 – O5	12,50%	0,06%	2,49%	4,50%
	P 710 – O5	6,48%	0,09%	0,87%	0,79%
	P 19 – O4	-	-	-	-
ENSAYO 1	P 55 – E1-4	10,33%	3,55%	0,47%	12,6%
	P 410 – E1-4	70,00%	5,00%	0,76%	3,50%
	P 310 – E1-5	1,97%	3,21%	6,11%	5,60%
	P 45 – E1-4	-	-	-	-
ENSAYO 2	P 65 – E2-4	-	-	0,59%	1,40%
	P75 – E2-5	4,62%	0,93%	53,33%	2,83%
	P110 – E2-5	6,63%	0,26%	1,09%	2,88%
	P 210 – E2-4	3,97%	0,02%	-	-

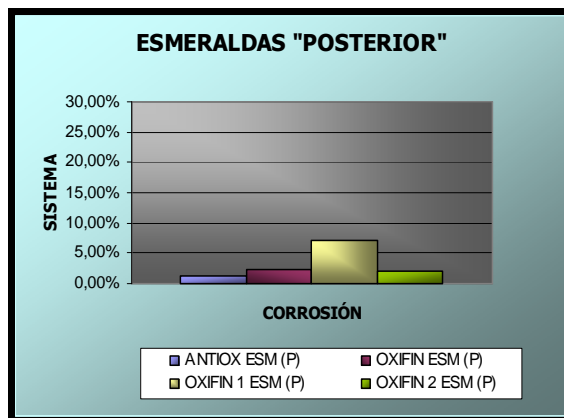
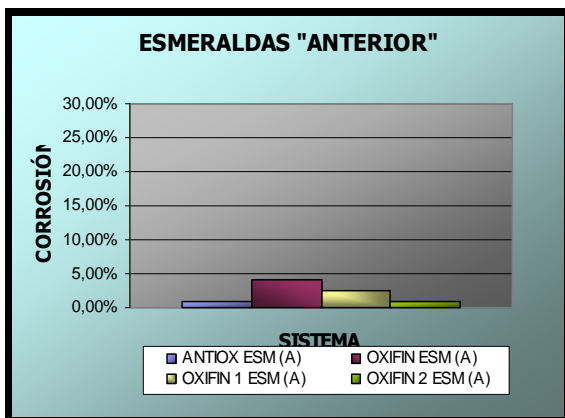
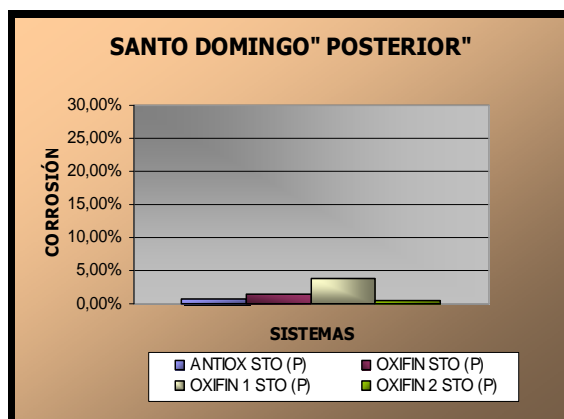
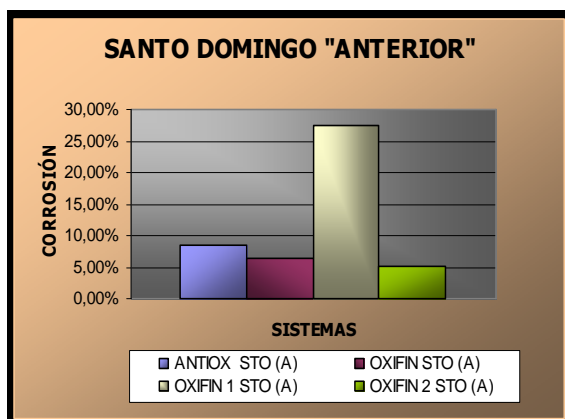


Figura 5.6 : Comparación del grado de oxidación los sistemas de pinturas

5.7.1.1.2 Relación entre grado de oxidación y posición de las probetas

**Tabla 5.21:** Oxidación y posición en Santo Domingo de los Colorados

CARA FRONTAL										
ACERO	COBRE	ZINC	ALUMINIO	S15-O5	ACERO	COBRE	ZINC	S19-O4	S110-E2-5	
				0,99					1,27	
				12,50%					5,33%	6,63%
				S25-B4				S29- A5	S210-E2-4	
								1,33	1,17	
								1,67%	3,97%	
				S35-B5				S39-A4	S310-E1-5	
									1,43	
								4,82%	1,97%	
				S45-E1-4				ALUMINIO	S410-E1-4	
									0,80	
				0,95%					70,00%	
				S54- A4					S55-E1-5	S510-B5
				0,81					1,18	
				10,18%					10,33%	
S64- A5	S65-E2-4	S610-B4								
0,97										
13,58%	1,62%									
S74-O4	S75-E2-5	S710-O5								
1,20	0,97	0,93								
0,47%	4,62%	6,48%								
CARA POSTERIOR										
ACERO	COBRE	ZINC	ALUMINIO	S15-O5	ACERO	COBRE	ZINC		S19-O4	S110-E2-5
				1,64						1,69
				0,06%					0,37%	0,26%
				S25-B4				S29- A5	S210-E2-4	
								0,95	0,97	
								0,30%	0,02%	
				S35-B5				S39-A4	S310-E1-5	
									0,91	
								0,21%	3,21%	
				S45-E1-4				ALUMINIO	S410-E1-4	
									1,05	
				3,62%					5,00%	
				S54- A4					S55-E1-5	S510-B5
				0,95					0,95	
				0,94%					3,55%	
S64- A5	S65-E2-4	S610-B4								
1,1										
0,99%	0,68%									
S74-O4	S75-E2-5	S710-O5								
1,05	1,60	1,53								
3,81%	0,93%	0,09%								

**Tabla 5.22:** Oxidación y Posición en Esmeraldas

CARA FRONTAL										
ACERO	COBRE	ZINC	ALUMINIO	E15-O5	ACERO	COBRE	ZINC	E19-O4	E110-E2-5	
				1,06				1,10		
				2,49%				0,33%	1,09%	
				E25-B4				E29- A5	E210-E2-4	
				1,07				0,05%	0,17%	
				E35-B5				E39-A4	E310-E1-5	
				0,95				0,53%	0,88	
				0,53%				6,11%		
				E45-E1-4				ALUMINIO	E410-E1-4	
				0,14%					1,50	
				E54- A4					E55-E1-5	0,76%
				1,63					E510-B5	
				0,01%					0,47%	E610-B4
				E64- A5					E65-E2-4	E710-O5
				1,08					1,54	1,51
1,81%	0,59%	0,87%								
E74-O4	E75-E2-5									
0,78	0,68									
8,61%	53,33%									

CARA POSTERIOR										
ACERO	COBRE	ZINC	ALUMINIO	E15-O5	ACERO	COBRE	ZINC	E19-O4	E110-E2-5	
				1,48				1,19		
				4,50%				44,33%	2,88%	
				E25-B4				E29- A5	E210-E2-4	
				0,98				2,08%	0,65%	
				E35-B5				E39-A4	E310-E1-5	
				1,16				0,31%	1,08	
				0,31%				5,60%		
				E45-E1-4				ALUMINIO	E410-E1-4	
				1,00%					1,53	
				E54- A4					E55-E1-5	3,50%
				1,10					E510-B5	
				0,09%					12,60%	E610-B4
				E64- A5					E65-E2-4	E710-O5
				1,32					1,66	2,25
1,10%	1,40%	0,79%								
E74-O4	E75-E2-5									
1,33	1,51									
1,27%	2,83%									

5.7.1.2 *Determinación del porcentaje de sólidos y volátiles***Tabla 5.23:** Resultados del porcentaje de sólidos y volátiles

SISTEMA DE PINTURA	% PESO SÓLIDOS	% PESO DE VOLÁTILES
ANTIOX (901M)	63,10	36,90
OXIFIN (701M)	55,19	44,81
OXIFIN E1(701M- E1)	56,46	43,54
OXIFIN E2 (701M- E2)	56,18	43,82

5.7.1.3 *Determinación del porcentaje de cargas inorgánicas***Tabla 5.24:** Resultados del porcentaje de cargas inorgánicas

SISTEMA DE PINTURA	% DE RESINA	% DE CARGAS	% DE RESINA	% DE CARGAS	% DE VOLÁTILES
ANTIOX	49,43	50,57	31,19	31,91	36,90
OXIFIN	-	-	-	-	-
OXIFIN E1	43,20	56,80	24,39	32,07	43,54
OXIFIN E2	56,75	43,25	31,88	24,30	43,82
BUCANERO	54,11	45,89	-	-	-

**Tabla 5.25:** Composición de los Sistemas de Pinturas

SISTEMA DE PINTURA	% DE RESINA	% DE CARGAS	% DE VOLÁTILES
ANTIOX	31,19	31,91	36,90
OXIFIN	-	-	-
OXIFIN E1	24,39	32,07	43,54
OXIFIN E2	31,88	24,30	43,82
BUCANERO	-	-	-



### 5.7.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS

Como ya se mencionó en el Capítulo 4 para la evaluación de los revestimientos poliméricos expuestos se utilizó las normas ASTM para determinar el deterioro por ampollamiento, agrietamiento, cuarteamiento, delaminación y corrosión.

La evaluación de la corrosión de los diferentes sistemas de pinturas inicialmente fue realizada según la norma ASTM D-610, esta norma tiene rangos muy amplios de corrosión y en ocasiones resultó difícil clasificar la corrosión de las placas metálicas.

Por lo que posteriormente se nos sugirió una técnica que, a pesar de también ser dependiente de la apreciación del observador, resulta más exacta al determinar la corrosión; consiste en colocar sobre la placa revestida a evaluarse una copia en acetato del papel milimetrado y determinar el área corroída en la superficie de las probetas pintadas; sin embargo la técnica mencionada resultó compleja debido a que no es fácil apreciar si es punto de óxido o polvo presente sobre la superficie de revestimiento, por lo que probablemente existe un error en la determinación del grado de corrosión; éste error puede ser compensado con la corrosión que no es posible visualizar en la interfase sustrato-revestimiento

A pesar de que, en las placas revestidas no exista uniformidad respecto al espesor de la película en los diferentes sistemas de pinturas, se puede considerar que dichas placas se encontraron bajo las mismas condiciones antes de la exposición en las diferentes estaciones.

Los sistemas de pinturas ensayados muestran un comportamiento diferente respecto a la corrosión en cada una de las estaciones de ensayo, así en forma general, en la estación de Santo Domingo de los Colorados existió un mayor deterioro en las superficies revestidas expuestas directamente a la atmósfera (cara frontal), que en la cara posterior mostrando un comportamiento anómalo.

Según la teoría en la cara frontal el agua de lluvia lava los óxidos y al encontrarse expuestas, el agua presente sobre la superficie metálica es evaporada con mayor rapidez. Sin embargo en la cara frontal existió un probable efecto erosivo mayor que en la cara posterior, ya que ésta última se encontraba protegida por una pared cercana como se puede apreciar en la Figura 5.7.



**Figura 5.7:** Mueble ubicado en Santo Domingo de los Colorados

En la cara posterior no existe lavado de los óxidos y el agua permanece sobre las placas por mayor tiempo y si existen imperfecciones puede aparecer una corrosión localizada.; una de las razones que permiten justificar este comportamiento es la presencia del polvo en el ambiente que como ya se mencionó anteriormente, conjuntamente con el lugar de ubicación del mueble semicerrado crearon un microclima, que posiblemente aceleró el proceso de corrosión de los revestimientos poliméricos.

Otro de los factores que puede justificar éste comportamiento es el parámetro meteorológico de la nubosidad; los datos obtenidos de nubosidad indican que el cielo de Santo Domingo de los Colorados permaneció nublado completamente y parcialmente durante todos los meses de exposición de las placas revestidas, por lo tanto un mayor tiempo de humectación.

En la estación de ensayo ubicada en la ciudad de Esmeraldas el comportamiento de la corrosión de las placas revestidas es similar al acontecido en Quito,<sup>2</sup> en la cara frontal se registró un deterioro menor, que en la cara posterior que como se mencionó anteriormente este fenómeno se debe principalmente a un mayor tiempo de humectación en la cara posterior y además no existe lavado de los óxidos.

En todos los datos de corrosión mostrados en el Anexo 8 sección C y D existen marcadas diferencias de oxidación entre placas metálicas revestidas con el mismo sistema de pintura, debido al espesor del film de pintura aplicado así como la posición de la placa dentro del mueble portaprobetas. En forma general a un menor espesor del film se esperaría un mayor ataque de corrosión que las placas con un espesor mayor.

Así para las placas ubicadas en la parte inferior del mueble portaprobetas, se esperaría una mayor oxidación de las placas metálicas a causa de la acumulación de partículas y contaminantes; lo mencionado anteriormente puede constatarse en la Tabla 5.21 en donde, al comparar la cara frontal de dos placas del sistema Antiox: la placa S64-A5 con un espesor de la película de 0,97 mils (24,64  $\mu\text{m}$ ) tiene una corrosión de 13,58%, y la placa S29-A5 con un espesor de 1,17mils (29,72  $\mu\text{m}$ ) registra una corrosión de 3,97%. La diferencia de corrosión puede evidenciarse por el espesor menor de la placa S64-A5 y la posición de la misma en comparación con la placa S29-A5. La placa S29-A5 se encuentra en la parte superior del mueble portaprobetas, algo similar ocurre con las placas S74-O4 y S710-O5 que a pesar de encontrarse en la parte inferior del mueble de ensayo, registran un valor diferente de oxidación debido a una diferencia en los espesores. Así, la placa S74-O4 con un espesor de 1,20mils (30,48  $\mu\text{m}$ ) tiene un 0,47% y la placa S710-O5 con un espesor de 0,93 mils posee una corrosión del 6,48%; demostrando la importancia del espesor del film en el desempeño de los revestimientos poliméricos.

Con respecto al espesor del film, no fue posible realizar un análisis de la pérdida del espesor en relación con la corrosión en las diferentes placas revestidas a causa de que se utilizaron diferentes instrumentos de medición de espesores.

Al inicio, antes de que las placas fuesen expuestas se empleó un medidor de espesores magnético; para la segunda medición se utilizó un medidor de espesores también magnético pero con características diferentes al anterior en cuanto a unidades y rango de medición y, finalmente, en la tercera medición se usó un medidor de espesores digital que fue el mejor instrumento debido a la facilidad y exactitud de los datos obtenidos. Dichos espesores fueron utilizados en la elaboración de las Tablas Tabla 5.21 y 5.22.

Los revestimientos poliméricos alquídicos evaluados: Antiox, Oxifin, Oxifin Ensayo 1, Oxifin Ensayo 2, no presentan delaminación incluso en las placas cortadas en forma de X, lo que indica que existió una buena adhesión, como consecuencia de una buena preparación de la superficie, que incrementó el número de sitios activos en la placa metálica, y por ende facilitó las interacciones físico químicas entre el sustrato y el revestimiento.

Las resinas alquídicas no presentaron deterioro por ampollamiento, cuarteamiento y agrietamiento, únicamente existió deterioro por corrosión, esto se debe a que el enlace éster es susceptible a la hidrólisis, lo que limita la protección anticorrosiva de éstas resinas. Además la excelente adhesión de las resinas alquídicas permite predecir que la corrosión se debe: a la permeabilidad de las películas de éstos revestimientos y a defectos o imperfecciones de la película en donde se acumula agua, sales, contaminantes, etc., en consecuencia la eventual ruptura de la película de revestimiento, que permite la dispersión del electrolito debajo del film y un ataque de corrosión.

Los espesores de las películas de resinas alquídicas aplicadas según las características dadas deben tener un rango de espesor entre 1 y 1,5 máximo, 2 mils (50,80  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, según la teoría expuesta en el Capítulo 3 en el ítem 3.10.2, para obtener un buen desempeño de los revestimientos poliméricos anticorrosivos es necesario que el espesor de la película sea mínimo de 7 mils (177,8  $\mu\text{m}$ ), a pesar de ello, los revestimientos poliméricos alquídicos ensayados mostraron una resistencia a la corrosión considerable

Por otra parte el revestimiento polimérico BUCANERO constituido por dos sistemas epoxi-poliuretano durante la evaluación, si mostró daños por ampollamiento y agrietamiento, sin embargo, presentó una buena adhesión atribuida principalmente a las interacciones químicas que ocurren entre la resina epóxica, el agente de curado (entrecruzamiento) y los sitios activos del sustrato.

El sistema BUCANERO no presenta daños significativos por corrosión puesto que la capa epóxica base proporciona rigidez, adhesión e impermeabilidad, debido a la presencia de grupos aromáticos que proveen el mecanismo de efecto barrera y, una capa de poliuretano de acabado, que tiene una gran resistencia a la luz ultravioleta, lluvia ácida y abrasión. Además, de poseer un espesor de film elevado aproximadamente 8 mils (203,2  $\mu\text{m}$ ), que contribuye con el efecto barrera.

El revestimiento polimérico de mejor desempeño, tanto en la estación de ensayo en Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas es el sistema EPOXI-POLIURETANO conocido como BUCANERO.

En la ciudad de Santo Domingo de los Colorados, en cuanto se refiere a resinas alquídicas, en orden de mayor a menor resistencia a la corrosión tenemos: Oxifin Ensayo 2, Oxifin (701M), Antiox (901M) y Oxifin Ensayo 1 (701M-E1).

En la ciudad de Esmeraldas, el desempeño de los revestimientos poliméricos fue de mayor a menor resistencia a la corrosión: Antiox (901M), Oxifin Ensayo 2 (701M-E2), Oxifin (701M) y finalmente Oxifin Ensayo 1 (701M-E1).

El mayor deterioro del sistema Oxifin (701M) en la ciudad de Esmeraldas se debe a que los cromatos se deterioran más que los fosfatos en medios salinos.

Los resultados obtenidos en el Laboratorio del Centro de Investigación Aplicado a Polímeros (E.P.N), que se pueden observar en la Tabla 5.25, indican que la composición de las pinturas, si bien no son exactamente iguales a los datos proporcionados por el departamento Técnico de Pinturas Cóndor, se podría aceptar que son similares.

Es importante anotar que no fue posible determinar tal composición en los sistemas Oxifin y Bucanero; la explicación es la siguiente: para el sistema Oxifin se determinó el porcentaje de sólidos y volátiles, pero no fue factible determinar el porcentaje de cargas inorgánicas por no disponer de placas revestidas de Oxifin; por el contrario, en el Sistema Bucanero, no se dispuso de muestra líquida para determinar el porcentaje de sólidos y volátiles pero sí fue factible determinar el porcentaje de cargas inorgánicas presentes.

El mecanismo posible del deterioro de los revestimientos poliméricos se puede visualizar en la Figura 5.8:



**Figura 5.8:** Mecanismo de corrosión en los revestimientos poliméricos

Este mecanismo de corrosión propuesto consta de las siguientes fases

- ◆ Ingreso de agua, contaminantes, etc.
- ◆ Migración del pigmento.
- ◆ Formación de la capa de óxido.

### 5.7.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

#### 5.7.3.1 Resultados del análisis de espectroscopía infrarrojos

Para analizar la variación de intensidad de las bandas de los diferentes revestimientos poliméricos debido a la degradación, se ha establecido una estimación de porcentajes de la intensidad de las bandas características tales como la banda correspondiente a los OH situada alrededor de los 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ , la presencia de banda de  $\text{CH}_2$  localizadas en 2926 y 2853  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas  $\text{CH}_3$  ubicadas en 2962 y 2872  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , así como la banda carbonilo alrededor de 1715  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  y finalmente carbonatos cuyas bandas características se encuentran en las proximidades de 1420 y 870  $\text{cm}^{-1}$ .

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis de la espectroscopía infrarroja.

**Tabla 5.26:** Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Antiox

ANTIOX [901 M]						
GRUPOS FUNCIONALES	NÚMERO DE ONDA $\text{cm}^{-1}$	INTENSIDAD DE TRANSMITANCIA (%)				
		ANTIOX ESTANDART	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
			S39-A4A	S39-A4P	E54-A4A	E54-A4P
OH	3200-3500	1,49	2,61	10,70	2,58	2,50
CH3	2962 $\pm 10$	-	-	-	-	-
CH2	2926 $\pm 10$	39,68	19,58	42,80	38,70	52,50
CH3	2872 $\pm 10$	-	-	-	-	-
CH2	2853 $\pm 10$	32,24	18,27	-	27,09	25,00
COOH	1715 $\pm 20$	40,92	26,10	29,43	13,60	41,25
CaCO <sub>3</sub>	1420 $\pm 10$	16,74	22,62	19,26	5,81	30,62
CaCO <sub>3</sub>	870 $\pm 10$	37,20	23,49	34,24	5,81	75,00

**Tabla 5.27:** Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Oxifin

OXIFIN [701 M]						
GRUPOS FUNCIONALES	NÚMERO DE ONDA $\text{cm}^{-1}$	INTENSIDAD DE TRANSMITANCIA (%)				
		OXIFIN ESTANDART	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
			S19-O4A	S19-O4P	E19-O4A	E19-O4P
OH	3200-3500	4,00 (STO DGO)	2,50	2,50	-	-
OH	3200-3500	0,94 (ESM)	-	-	1,54	1,56
CH3	2962 $\pm$ 10	-	-	-	24,32	11,61
CH2	2926 $\pm$ 10	36,25	10,62	12,50	15,36	10,32
CH3	2872 $\pm$ 10	-	-	-	-	-
CH2	2853 $\pm$ 10	27,50	5,62	6,25	-	5,16
COOH	1715 $\pm$ 20	27,50	6,25	3,13	28,16	1,29
CaCO <sub>3</sub>	1420 $\pm$ 10	13,75	6,25	9,37	23,04	6,45
CaCO <sub>3</sub>	870 $\pm$ 10	43,75	10,00	14,38	51,20	15,48

**Tabla 5.28:** Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Oxifin

## Ensayo 1

OXIFIN ENSAYO 1 [701 M-E1]						
GRUPOS FUNCIONALES	NÚMERO DE ONDA $\text{cm}^{-1}$	INTENSIDAD DE TRANSMITANCIA (%)				
		OXIFIN ENSAYO 1 ESTANDART	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
			S45-E1-4A	S45-E1-4P	E45-E1-4A	E45-E1-4P
OH	3200-3500	6,30 (STO DGO)	4,60	4,76	-	-
OH	3200-3500	0,38 (ESM)	-	-	0,39	3,35
CH3	2962 $\pm$ 10	-	-	-	27,59	26,25
CH2	2926 $\pm$ 10	28,98	14,52	14,28	20,06	23,75
CH3	2872 $\pm$ 10	-	-	-	-	-
CH2	2853 $\pm$ 10	20,16	6,65	7,48	-	-
COOH	1715 $\pm$ 20	22,68	7,26	1,36	5,02	16,25
CaCO <sub>3</sub>	1420 $\pm$ 10	10,71	9,68	2,72	16,30	17,50
CaCO <sub>3</sub>	870 $\pm$ 10	35,91	18,15	16,32	21,32	47,50

**Tabla 5.29:** Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Oxifin

## Ensayo 2

OXIFIN ENSAYO 2 [701 M-E2]						
GRUPOS FUNCIONALES	NÚMERO DE ONDA $\text{cm}^{-1}$	INTENSIDAD DE TRANSMITANCIA (%)				
		OXIFIN ENSAYO 2 ESTANDART	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
			S65-E2-4A	S65-E2-4P	E210-E2-4A	E210-E2-4P
OH	3200-3500	3,60 (STO DGO)	11,69	9,66	-	-
OH	3200-3500	0,58 (ESM)	-	-	2,5	5,00
CH3	2962 $\pm$ 10	-	-	-	-	3,63
CH2	2926 $\pm$ 10	25,16	28,29	9,66	40,00	-
CH3	2872 $\pm$ 10	-	-	-	-	-
CH2	2853 $\pm$ 10	17,76	-	-	-	-
COOH	1715 $\pm$ 20	10,36	11,07	12,42	21,25	15,00
CaCO <sub>3</sub>	1420 $\pm$ 10	-	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	870 $\pm$ 10	54,76	4,92	31,74	58,75	30,00



Tabla 5.30: Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Bucanero

BUCANERO						
GRUPOS FUNCIONALES	NÚMERO DE ONDA $\text{cm}^{-1}$	INTENSIDAD DE TRANSMITANCIA (%)				
		BUCANERO ESTANDART	SANTO DOMINGO		ESMERALDAS	
			S35-B5A	S35-B5P	E25-B4A	E25-B4P
OH	3200-3500	17,42	15,6	13,00	7,73	11,25
CH3	2962 $\pm$ 10	-	36,40	29,25	-	-
CH2	2926 $\pm$ 10	52,89	41,60	36,40	26,78	45,00
CH3	2872 $\pm$ 10	-	-	-	-	-
CH2	2853 $\pm$ 10	39,99	29,90	25,35	17,51	30,00
COOH	1715 $\pm$ 20	8,39	7,28	5,85	5,67	7,75

### 5.7.3.2 Análisis y discusión de los resultados obtenidos de los espectros infrarrojos.

De los resultados obtenidos a partir de la espectroscopía de infrarrojos, se observa que la corrosión es particular para cada tipo de sistema de pintura y para cada atmósfera de ensayo.

Además, se puede notar una gran dispersión de los resultados, esto se debe fundamentalmente a que la muestra analizada no es representativa para toda la placa revestida a pesar de tratarse del mismo sistema de pintura, entonces es conveniente analizar muestras representativas y disponer de varios cortes de las muestras de los sistemas de pintura.

Del análisis de los espectros infrarrojos para el Sistema Antiox expuesto en la Tabla 5.26, se observa que tanto en la ciudad de Santo Domingo como en la ciudad de Esmeraldas existió un incremento en la banda correspondiente al OH, siendo mayor el incremento en la atmósfera de Santo Domingo justificable por la alta humedad presente en el ambiente.

Además se puede notar un decremento de la banda de CH<sub>2</sub> localizada en 2926  $\text{cm}^{-1}$  en la cara frontal de las placas pintadas de las dos ciudades que se atribuye al rompimiento de las cadenas de polímero, el decremento es significativamente mayor en la ciudad de Santo Domingo.

Los resultados obtenidos de la espectroscopía infrarroja de los sistemas de pintura OXIFIN, OXIFIN ENSAYO 1, OXIFIN ENSAYO 2 indican que, al tratarse de resinas alquídicas, poseen la misma estructura química, la principal diferencia en la protección anticorrosiva radica en el desempeño de los diferentes pigmentos utilizados.

De acuerdo con la naturaleza de los pigmentos, se puede observar en los espectros registrados en el CD, un decremento de la concentración de pigmentos en la superficie metálica, debido al desprendimiento de los mismos del ligante como consecuencia de la degradación mediante una disminución de la intensidad de transmitancia.

Los resultados de la espectroscopía infrarroja para el Sistema Oxifin, Oxifin 1 y Oxifin Ensayo 2, que se muestran en las Tablas 2.27, 2.28 y 2.29 respectivamente, indican que en la ciudad de Santo Domingo se perdió una mayor cantidad de pigmentos en comparación con la ciudad de Esmeraldas, al existir un incremento en la intensidad de las bandas localizadas alrededor de  $1420$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ .

En la estación de la ciudad de Esmeraldas para el sistema Oxifin Ensayo 1, se observa que la disminución de la concentración de grupos  $\text{CH}_2$  da lugar a la formación de grupos metilo  $\text{CH}_3$ , mientras que en la estación de Santo Domingo no ocurre dicha formación por la ruptura de enlaces  $\text{CH}_2$ .

El deterioro del sistema Bucanero según los resultados de FTIR mostrados en la Tabla 5.30, se deben principalmente a la ruptura de enlaces  $\text{CH}_2$ , debido a que las bandas ubicadas alrededor de  $2926$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  disminuyen su intensidad, por ende su concentración.

## 5.7.4 PRUEBAS DE COLOR

## 5.7.4.1 Resultados de las Pruebas de Color

**Tabla 5.31:** Resultados de las Pruebas de Color en la Estación de Santo Domingo de los Colorados

ESTACIÓN SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS								
EVALUACIÓN	CÓDIGO	PARÁMETROS DE CONTROL DE COLOR						
		L*			H*		C*	
		L*	DL*	NIVEL DE CLARIDAD	DH*	NIVEL DE COLOR	DC*	NIVEL DE SATURACIÓN
<b>ANTIOX [901M]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>901M SE</b>	<b>26,74</b>						
1	S54-A4A	29,31	2,57	Más claro	1,14	Más rojo	0,25	Más saturado
2	S54-A4A	28,57	1,83	Más claro	2,07	Más rojo	0,80	Más saturado
3	S54-A4A	28,10	1,36	Más claro	2,65	Más rojo	1,77	Más saturado
4	S54-A4A	30,96	4,22	Más claro	3,23	Más rojo	2,95	Más saturado
1	S54-A4P	26,17	0,58	Más oscuro	0,36	Más rojo	0,47	Menos saturado
2	S54-A4P	26,66	0,09	Más oscuro	0,51	Más rojo	0,51	Menos saturado
3	S54-A4P	26,08	0,66	Más oscuro	0,36	Más rojo	0,15	Menos saturado
4	S54-A4P	26,11	0,64	Más oscuro	0,57	Más rojo	0,48	Menos saturado
<b>OXIFIN[701M]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>OXIFIN STD</b>	<b>24,98</b>						
1	S74-O4A	29,81	4,83	Más claro	0,26	Más rojo	0,39	Más saturado
2	S74-O4A	30,37	5,40	Más claro	0,35	Más rojo	0,78	Más saturado
3	S74-O4A	29,54	4,56	Más claro	0,24	Más rojo	0,42	Más saturado
4	S74-O4A	31,80	6,82	Más claro	0,37	Más rojo	0,78	Más saturado
1	S74-O4P	25,14	0,16	Más claro	0,23	Más rojo	0,47	Más saturado
2	S74-O4P	26,61	1,63	Más claro	0,27	Más rojo	0,67	Más saturado
3	S74-O4P	25,20	0,22	Más claro	0,09	Más rojo	0,34	Más saturado
4	S74-O4P	25,52	0,54	Más claro	0,24	Más rojo	0,59	Más saturado

ESTACIÓN SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS								
EVALUACIÓN	CÓDIGO	PARÁMETROS DE CONTROL DE COLOR						
		L*			H*		C*	
		L*	DL*	NIVEL DE CLARIDAD	DH*	NIVEL DE COLOR	DC*	NIVEL DE SATURACIÓN
<b>OXIFIN ENSAYO 1 [701M – E1]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>701M-E1SE</b>	<b>25,44</b>						
1	S410-E1-4A	29,26	3,81	Más claro	0,17	Más amarillo	0,17	Menos saturado
2	S410-E1-4A	30,38	4,94	Más claro	0,49	Más amarillo	1,87	Más saturado
3	S410-E1-4A	28,19	2,75	Más claro	0,42	Más amarillo	6,32	Más saturado
4	S410-E1-4A	31,62	6,18	Más claro	0,49	Más amarillo	7,22	Más saturado
1	S410-E1-4P	24,93	0,52	Más oscuro	0,02	Más rojo	0,15	Menos saturado
2	S410-E1-4P	26,81	1,37	Más oscuro	0,06	Más rojo	0,34	Menos saturado
3	S410-E1-4P	25,15	0,30	Más oscuro	0,37	Más rojo	0,40	Menos saturado
4	S410-E1-4P	26,06	0,62	Más oscuro	0,02	Más amarillo	0,18	Menos saturado
<b>OXIFIN ENSAYO 2 [701M – E2]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>701M-E2 SE</b>	<b>22,91</b>						
1	S75-E2-4A	27,40	4,49	Más claro	0,79	Más rojo	0,27	Más saturado
2	S75-E2-4A	29,05	6,14	Más claro	0,97	Más rojo	0,55	Más saturado
3	S75-E2-4A	27,28	4,37	Más claro	1,20	Más rojo	1,05	Más saturado
4	S75-E2-4A	29,05	6,14	Más claro	0,97	Más rojo	0,55	Más saturado
1	S75-E2-4P	21,96	0,95	Más oscuro	0,05	Más verde	0,07	Más saturado
2	S75-E2-4P	22,77	0,14	Más oscuro	0,08	Más verde	0,08	Más saturado
3	S75-E2-4P	22,62	0,29	Más oscuro	0,01	Más rojo	0,23	Más saturado
4	S75-E2-4P	23,20	0,29	Más oscuro	0,01	Más verde	0,21	Menos saturado

ESTACIÓN SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS								
EVALUACIÓN	CÓDIGO	PARÁMETROS DE CONTROL DE COLOR						
		L*			H*		C*	
		L*	DL*	NIVEL DE CLARIDAD	DH*	NIVEL DE COLOR	DC*	NIVEL DE SATURACIÓN
BUCANERO								
ESTANDART	BUCANERO SE	96,36						
1	S610-E1-4A	95,21	1,15	Más oscuro	0,83	Más amarillo	1,25	Más saturado
2	S610-E1-4A	94,73	1,63	Más oscuro	0,90	Más amarillo	1,40	Más saturado
3	S610-E1-4A	90,00	6,36	Más oscuro	1,15	Más amarillo	1,42	Más saturado
4	S610-E1-4A	92,42	3,94	Más oscuro	1,08	Más amarillo	1,79	Más saturado
1	S610-E1-4P	94,85	1,51	Más oscuro	0,47	Más amarillo	0,95	Más saturado
2	S610-E1-4P	94,31	2,05	Más oscuro	0,97	Más amarillo	1,84	Más saturado
3	S610-E1-4P	89,56	6,80	Más oscuro	1,19	Más amarillo	1,21	Más saturado
4	S610-E1-4P	94,31	2,05	Más oscuro	1,03	Más amarillo	1,98	Más saturado

**Tabla 5.32:** Nivel de blancura del Sistema Bucanero en Santo Domingo de los Colorados

NIVEL DE BLANCURA			
EVALUACIÓN	BUCANERO SE	S610-B4A	S610-B4P
1	86,90	77,87	79,53
2	86,90	75,41	72,42
3	86,90	68,23	71,14

**Tabla 5.33:** Resultados de las Pruebas de Color en la Estación Esmeraldas

ESTACIÓN ESMERALDAS								
EVALUACIÓN	CÓDIGO	PARÁMETROS DE CONTROL DE COLOR						
		L*			H*		C*	
		L*	DL*	NIVEL DE CLARIDAD	DH*	NIVEL DE COLOR	DC*	NIVEL DE SATURACIÓN
<b>ANTIOX [901M]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>901M SE</b>	<b>26,74</b>						
1	E64-A5A	29,03	2,29	Más claro	0,04	Más rojo	0,47	Menos saturado
2	E64-A5A	26,13	0,61	Más oscuro	0,34	Más rojo	0,23	Menos saturado
3	E64-A5A	26,66	0,08	Más oscuro	0,53	Más rojo	0,53	Menos saturado
1	E64-A5P	26,84	0,09	Más claro	0,20	Más rojo	0,47	Menos saturado
2	E64-A5P	28,42	1,68	Más claro	0,09	Más rojo	0,01	Más saturado
3	E64-A5P	27,88	1,14	Más claro	0,05	Más verde	0,32	Menos saturado
<b>OXIFIN[701M]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>OXIFIN STD</b>	<b>24,98</b>						
1	E710-O5A	29,62	4,64	Más claro	0,24	Más azul	0,45	Más saturado
2	E710-O5A	29,85	4,87	Más claro	0,18	Más azul	0,34	Más saturado
3	E710-O5A	29,40	4,42	Más claro	0,27	Más azul	0,60	Más saturado
1	E710-O5P	25,53	0,55	Más claro	0,26	Más azul	0,49	Más saturado
2	E710-O5P	25,62	0,64	Más claro	0,22	Más azul	0,50	Más saturado
3	E710-O5P	26,15	1,17	Más claro	0,22	Más azul	0,30	Más saturado

ESTACIÓN ESMERALDAS								
EVALUACIÓN	CÓDIGO	PARÀMETROS DE CONTROL DE COLOR						
		L*			H*		C*	
		L*	DL*	NIVEL DE CLARIDAD	DH*	NIVEL DE COLOR	DC*	NIVEL DE SATURACIÓN
<b>OXIFIN ENSAYO 1 [701M – E1]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>701M-E1SE</b>	<b>25,44</b>						
1	E310-E1-5A	29,45	4,01	Más claro	0,09	Más amarillo	0,28	Menos saturado
2	E310-E1-5A	29,14	3,70	Más claro	0,49	Más rojo	0,31	Menos saturado
3	E310-E1-5A	28,92	3,48	Más claro	0,42	Más amarillo	0,95	Más saturado
1	E310-E1-5P	24,68	0,76	Más oscuro	0,31	Más rojo	0,64	Menos saturado
2	E310-E1-5P	26,17	0,72	Más claro	0,65	Más rojo	0,49	Menos saturado
3	E310-E1-5P	26,72	1,28	Más claro	0,20	Más amarillo	0,21	Menos saturado
<b>OXIFIN ENSAYO 2 [701M – E2]</b>								
<b>ESTANDART</b>	<b>701M-E2 SE</b>	<b>22,91</b>						
1	E75-E2-4A	29,55	6,64	Más claro	0,78	Más rojo	0,29	Más saturado
2	E75-E2-4A	30,39	7,49	Más claro	1,37	Más rojo	1,43	Más saturado
3	E75-E2-4A	31,51	8,60	Más claro	1,68	Más rojo	2,23	Más saturado
1	E75-E2-4P	23,73	0,83	Más claro	0,13	Más verde	0,14	Menos saturado
2	E75-E2-4P	23,93	1,02	Más claro	0,06	Más rojo	0,19	Más saturado
3	E75-E2-4P	24,48	1,57	Más claro	0,05	Más verde	0,28	Menos saturado

ESTACIÓN ESMERALDAS								
EVALUACIÓN	CÓDIGO	PARÁMETROS DE CONTROL DE COLOR						
		L*			H*		C*	
		L*	DL*	NIVEL DE CLARIDAD	DH*	NIVEL DE COLOR	DC*	NIVEL DE SATURACIÓN
BUCANERO								
ESTANDART	BUCANERO SE	96,36						
1	E510-B5A	96,32	0,04	Más oscuro	0,80	Más amarillo	1,26	Más saturado
2	E510-B5A	94,01	2,35	Más oscuro	0,84	Más amarillo	0,69	Más saturado
3	E510-B5A	93,32	3,04	Más oscuro	1,14	Más amarillo	1,99	Más saturado
1	E510-B5P	94,42	1,94	Más oscuro	0,47	Más amarillo	0,82	Más saturado
2	E510-B5P	93,10	3,26	Más oscuro	0,21	Más amarillo	0,04	Menos saturado
3	E510-B5P	93,97	2,39	Más oscuro	0,49	Más amarillo	0,86	Más saturado

**Tabla 5.34:** Nivel de blancura del Sistema Bucanero en Esmeraldas

BLANCURA			
EVALUACIÓN	BUCANERO SE	E510-B5A	E510-B5P
1	86,90	80,10	77,89
2		76,66	63,40
3		69,10	76,60



#### 5.7.4.2 *Análisis y discusión de los resultados de las Pruebas de Color*

Los resultados de pruebas de color de los diferentes revestimientos poliméricos que se realizaron en Pinturas Cóndor con el equipo de control de color, muestran una variación heterogénea en la coloración respecto al estándar de cada sistema de pintura expuesto. Esto debido a la dificultad de realizar la medición en la ubicación inicial de las placas en cada evaluación efectuada trimestralmente, por lo que no es posible establecer un seguimiento preciso del fenómeno de la corrosión.

Las pruebas de color del sistema ANTIOX en la estación de Santo Domingo de los Colorados indican que existió mayor deterioro de la placa (S54-A4) en la cara frontal debido a que el parámetro  $L^*$  es mayor que el determinado para el estándar, y menor daño en el lado posterior de la placa, ya que se registró un color más oscuro que el estándar como consecuencia de un  $L^*$  menor que el estándar. Tanto en la cara frontal como en la posterior de las placas se tornaron más rojizas que la placa estándar.

Por otro lado, en la estación de Esmeraldas, para la placa E64-A5A se comprobó que el mayor daño ocurrió en el lado posterior, ya que la variación de color medida revela un color más claro que el establecido en el estándar.

Los resultados de pruebas de color de la placa de sistema OXIFIN tanto en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados (S74-O4), como en la ciudad de Esmeraldas (E710-O5) muestran una disminución en la intensidad del color tanto en el lado frontal como en el lado posterior, siendo mayor en el lado frontal en ambas estaciones.

No obstante, en la estación localizada en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados se tornó más rojiza, y en la estación situada en la ciudad de Esmeraldas la placa adquirió una tonalidad más azul.

La placa del sistema OXIFIN ENSAYO 1 ubicada en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados (S410-E1-4) se tornó más amarilla en la cara frontal y rojizo en la cara posterior. Con respecto a la corrosión, se presume que ésta es mayor en la cara frontal que en la cara posterior.

Las pruebas de color de la placa E310- E1-5 del sistema OXIFIN ENSAYO 1 situada en la ciudad de Esmeraldas permitieron determinar un daño en las dos caras expuestas, siendo mayor en la cara anterior. La variación de color en la cara frontal tiende hacia un color amarillo y en el lado posterior hacia un color rojizo.

Los resultados obtenidos para el sistema OXIFIN ENSAYO 2 señalan lo siguiente: la placa S75-E2-4 localizada en Santo Domingo de los Colorados sufrió un mayor ataque de la corrosión en el lado frontal que en el posterior; la misma que se tornó más rojiza, mientras que en la cara posterior se obtuvo una coloración más verde que el estándar, lo que indica que existió una cierta protección por parte de la pared .

La placa situada en Esmeraldas E75-E2-4 indica un deterioro considerable en la cara frontal que en la cara posterior, la cara frontal adopta una coloración más roja que el estándar y la cara posterior se torna más verde que el color determinado para el estándar.

Las pruebas de color de las placas correspondientes al sistema BUCANERO tanto en la estación de Santo Domingo de los Colorados (S610-E1-4), como en la estación de Esmeraldas (E510-B5), muestran un desarrollo de la corrosión mínimo y en las dos atmósferas de ensayo las placas tomaron una coloración más amarilla que la placa estándar. En lo que se refiere al nivel de blancura en Santo Domingo de los Colorados la cara con una coloración más blanca fue la posterior, mientras que en Esmeraldas se registró la mayor intensidad del color blanco en la cara frontal.

## **6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 6.1 CONCLUSIONES

- ◆ En la estación de ensayo ubicada en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados se registró un TDH de 6873 horas ubicándose en la categoría C5, revelando que es una atmósfera de agresividad muy alta teniendo en cuenta el parámetro de tiempo de humectación.
- ◆ La estación de ensayo localizada en la ciudad de Esmeraldas el TDH obtenido fue de 5837 horas, a pesar de ser un valor menor que el registrado en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados también se encuentra dentro de la Categoría C5.
- ◆ Las dos atmósferas ensayadas al registrar valores de TDH superiores a las 5500 horas por año, según la norma ISO 9223, la presencia de contaminantes de Cl<sup>-</sup> y SO<sub>2</sub> tiene una leve influencia en la categorización de la agresividad de las atmósferas.
- ◆ La corrosión del acero al carbono fue significativamente mayor en Esmeraldas (28,7503 μm) que en Santo Domingo de los Colorados (13,4574 μm). De acuerdo con la categorización según el dato de corrosión, la ciudad de Esmeraldas se encuentra dentro de la Categoría C3 de agresividad media, indicando que la influencia de los iones cloruro es mayor que las partículas llevadas por el aire en el proceso corrosivo, ya que, los iones cloruro forman compuestos de hierro muy solubles que aceleran el proceso de corrosión.
- ◆ En la ciudad de Santo Domingo de los Colorados la difusión ( $n = 0,7780$ ) de los óxidos formados del acero al carbono es mayor que la obtenida en la ciudad de Esmeraldas ( $n = 0,2878$ ), debido a la formación de una capa de herrumbre más gruesa que dificulta la difusión lenta de los óxidos, lo que permite predecir que, en la ciudad de Santo Domingo a partir de los 3 años y 6 meses la corrosión de acero al carbono será superior a la corrosión en la ciudad de Esmeraldas.

- ◆ Las ecuaciones obtenidas para describir la corrosión del acero al carbono, manifiestan que siguen una ley potencial en las dos estaciones de ensayo puesto que, los coeficientes de regresión son algo satisfactorios ( $R^2 = 0,986$ ) para Santo Domingo de los Colorados y ( $R^2 = 0,8961$ ) para la ciudad de Esmeraldas
- ◆ Para el cobre se obtuvo una corrosión de  $1,8934 \mu\text{m}$  correspondiente a la estación de Santo Domingo de los Colorados, hallándose dentro de la Categoría 4 de alta agresividad. Para la estación ubicada en la ciudad de Esmeraldas se registró un valor de corrosión de  $3,7697 \mu\text{m}$ , por lo que se ubica a esta ciudad con respecto a la corrosión del cobre en la Categoría 5 de muy alta agresividad, lo que indica que la presencia de los iones cloruros provenientes del mar influyen significativamente en la corrosión del cobre.
- ◆ Respecto a la corrosión del cobre, en la estación de la ciudad de Santo Domingo de los Colorados se presenta una difusión de  $0,8797$ , mientras que para la ciudad de Esmeraldas el valor de la difusión es de  $0,7859$ , lo cual indica que la velocidad de deterioro del cobre será inferior en la ciudad de Esmeraldas respecto a la ciudad de Santo Domingo de los Colorados conforme exista un incremento del tiempo de exposición.
- ◆ Al parecer, la corrosión del cobre en las ciudades de Santo Domingo de los Colorados ( $R^2 = 0,8584$ ) y Esmeraldas ( $R^2 = 0,8869$ ) se aproxima a una ley potencial aunque deberían tomarse más datos para corroborar dichas ecuaciones de cinética de corrosión.
- ◆ La corrosión del zinc para la estación de Santo Domingo de los Colorados es de  $0,9563 \mu\text{m}$ , que la ubica dentro de la Categoría C2 de agresividad baja. Por otro lado, en la ciudad de Esmeraldas se obtuvo un valor de corrosión del zinc de  $0,6067 \mu\text{m}$ , por lo que le da una Categoría de C2 de agresividad baja.

- ◆ En la estación de Santo Domingo de los Colorados el valor del coeficiente de difusión “n” es de 1,3507, lo que indica que el zinc se deteriorará más rápidamente que en la ciudad de Esmeraldas donde alcanzó un valor de 0,4244.
- ◆ Las ecuaciones de cinética de corrosión encontradas para pronosticar el comportamiento de corrosión del zinc describen que existe una ley potencial entre la corrosión del zinc y el tiempo de exposición para las dos estaciones de ensayo, ya que se encontraron valores de  $R^2$  de 0,9257 y 0,9991 para la ciudad de Santo Domingo y la ciudad de Esmeraldas respectivamente.
- ◆ El deterioro de los materiales además de estar influenciado por los parámetros meteorológicos tales como humedad relativa (tiempo de humectación), nubosidad, también depende de la posición de las probetas dentro del mueble, la distancia de la ubicación de los muebles portaprobetas respecto a la fuente de contaminantes tales como cloruros, sulfatos y polvos provenientes de las construcciones.
- ◆ El desempeño de los revestimientos poliméricos está influenciado por la preparación de la superficie, la técnica de la aplicación del revestimiento, las condiciones ambientales durante la aplicación y secado de las placas, espesor del revestimiento polimérico y finalmente del entorno atmosférico donde serán utilizadas las pinturas.
- ◆ La atmósfera de la ciudad de Santo Domingo de los Colorados resultó ser más agresiva que la ciudad de Esmeraldas para los revestimientos poliméricos debido al alto nivel de humedad, una constante presencia de neblina por ende una leve influencia de la radiación directa y una elevada concentración de contaminantes principalmente carbonatos y silicatos.

- ◆ El sistema epóxico-poliuretano conocido como BUCANERO es el revestimiento de mayor eficacia, debido a su gran resistencia a la corrosión, puesto que, es un sistema con dos capas. Una capa epóxica base que provee rigidez, adhesión e impermeabilidad, debido a la presencia de grupos aromáticos que proveen el mecanismo de efecto barrera y, una capa de poliuretano de acabado, que tiene una gran resistencia a la luz ultravioleta, lluvia ácida y abrasión. Además, de poseer un espesor de film elevado aproximadamente 8 mils (203,2  $\mu\text{m}$ ), que contribuye con el efecto barrera.
- ◆ El sistema anticorrosivo BUCANERO no presentó puntos de oxidación, no obstante se observó en la superficie un bajo nivel de checking y ampollamiento que en futuro constituirán puntos de corrosión, lo que indica que existió un buen efecto barrera atribuido a un alto nivel de entrecruzamiento.
- ◆ Los sistemas de revestimientos poliméricos compuestos por resinas alquídicas ANTIOX 901M, OXIFIN 701M, OXIFIN ENSAYO 1 701M-E1, OXIFIN ENSAYO 2 701M-E2 mostraron deterioro únicamente por corrosión, y no así por ampollamiento o agrietamiento.
- ◆ En forma general los sistemas de pinturas ensayados presentaron una excelente adhesión ya que no se observó delaminación en ninguna de las placas pintadas, incluso en aquellas con cortes en X con el fin de acelerar el proceso de corrosión.
- ◆ El sistema de mayor resistencia a la corrosión dentro de los sistemas compuestos por resinas alquídica fue el OXIFIN ENSAYO 2 (701M-E2), tanto en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados y en la ciudad de Esmeraldas.

- ◆ En la estación ubicada en la ciudad de Esmeraldas se encontró una relación entre el espesor de la película de pintura y el grado de oxidación en la cara frontal de las placas expuestas: a mayor espesor, menor grado de oxidación en los sistemas OXIFIN (701M), OXIFIN ENSAYO 1 (701M- E1) y OXIFIN ENSAYO 2 (701M- E2).
- ◆ El sistema con menor protección anticorrosiva en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados y en la ciudad de Esmeraldas fue el revestimiento OXIFIN ENSAYO 1 (701M- E1), posiblemente debido a la presencia del pigmento anticorrosivo fosfato dicálcico anhidro, que al incluir agua en su composición, ésta contribuye a la aceleración del proceso de corrosión
- ◆ Los resultados obtenidos de la espectroscopía infrarroja (FTIR) de los sistemas de pintura OXIFIN, OXIFIN ENSAYO 1, OXIFIN ENSAYO 2, muestran que la principal diferencia en la protección anticorrosiva radica en la naturaleza y desempeño de los diferentes pigmentos utilizados.
- ◆ Las evaluaciones de color efectuadas de los diferentes sistemas de pinturas, determinaron que la radiación ultravioleta es un factor muy importante en el desempeño de las pinturas. Al incidir los rayos solares se produce una degradación fotoquímica que ocasiona la ruptura de las cadenas de ligante y, en consecuencia, las cargas contenidas dentro de la resina se liberan, promoviendo una mayor variación de intensidad del color en la cara expuesta directamente a la radiación ultravioleta.



## 6.2 RECOMENDACIONES

Al término del presente trabajo de investigación nos permitimos sugerir lo siguiente esperando que dichas recomendaciones sean de utilidad para quienes lo requieran.

- ◆ Utilizar pernos de cabeza pequeña y si es posible en forma lateral a las placas, para reducir el canal del curso de agua con el fin de evitar su influencia en el lavado de óxidos sobre las superficies metálicas.
- ◆ La manipulación de las placas debe realizarse con guantes para prevenir la contaminación de las mismas.
- ◆ Es recomendable que el secado se realice lo más rápido posible, para dicho efecto se debe disponer de toallas absorbentes de excelente calidad y de secadoras de cabello, que proporcionen un gran cantidad de aire caliente de esta manera se logrará impedir formación de nuevos óxidos que podrían influir en el peso perdido de las placas..
- ◆ Las placas metálicas después de ser pesadas deben ser protegidas con toallas absorbentes y almacenadas en fundas totalmente herméticas para evitar cualquier tipo de contaminación y/o formación de óxidos.
- ◆ El lavado de las placas metálicas debe ser realizado por la misma persona para lograr condiciones de lavado similares, de esta manera no existirá una influencia significativa de la técnica de lavado en la determinación del peso perdido de la placa metálica debido a la corrosión.
- ◆ Realizar más retiros ya que los cuatro retiros trimestrales durante el año según lo especifica la norma, no resultan ser suficientes para describir el comportamiento de corrosión de los materiales.

- ◆ Realizar mediciones de los flujos de contaminantes principalmente de  $\text{SO}_2^-$  y  $\text{Cl}^-$  en las dos estaciones ensayadas que permitan categorizar las atmósferas respectivas con mayor exactitud.
- ◆ Preparar las superficies de las placas metálicas que serán revestidas adecuadamente y secarlas en un lugar libre de impurezas y partículas en el ambiente
- ◆ La aplicación de los revestimientos poliméricos debe realizarse en forma horizontal con el fin de conseguir un espesor de la película de pintura uniforme en toda la placa, evitando así una elevada dispersión del espesor y obteniendo un valor de espesor de la película más exacta.
- ◆ Para la medición de los espesores de las películas de revestimientos emplear un instrumento digital, que facilita el trabajo y brinda proporcióna mayor exactitud.
- ◆ Disponer de al menos dos placas metálicas pintadas estándares para cada tipo de sistema de pintura, con el fin de realizar una mayor cantidad de técnicas de evaluación del revestimiento y su comparación con las placas expuestas.
- ◆ Pintar cuatro placas metálicas mínimo de cada sistema de revestimiento adicionales a las requeridas, para seleccionar de mejor manera las placas metálicas a exponerse.
- ◆ Al realizar los cortes en forma de X en las placas pintadas para acelerar el proceso de corrosión, se debe utilizar una cuchilla con un corte grueso de tal forma que sólo exista una línea de corte.

- ◆ Al reforzar los bordes de las placas revestidas con masilla epóxica para impedir un ataque de corrosión temprano, el espesor de la masilla debe ser lo más delgado posible para evitar problemas durante su instalación.
- ◆ Efectuar ensayos de exposición de placas revestidas con diferentes espesores de película para determinar su influencia en el deterioro de los revestimientos poliméricos a causa de la corrosión.
- ◆ Para llevar a cabo la evaluación del grado de oxidación de las placas revestidas con la técnica del papel milimetrado, realizar una limpieza previa, para eliminar polvo u otros contaminantes.
- ◆ Las muestras para realizar análisis con la técnica de FTIR deben ser totalmente planas, para lograr un mejor contacto de la muestra con el cristal de bromuro de potasio, además es necesario realizar un buen esmerilado de tal forma de obtener bordes lisos que no dañen el cristal.
- ◆ La técnica de FTIR debe ser llevada a cabo con una muestra del revestimiento polimérico lo más representativa posible con el fin de determinar la realidad del fenómeno de corrosión sobre los sistemas de pinturas.
- ◆ Adquirir, si fuese factible, medidores de parámetros meteorológicos, tales como humedad relativa, temperatura, presión digitales que proporcionen datos durante todas las horas del día y heliofanía (radiación solar), un parámetro determinante en el desempeño adecuado de los revestimientos poliméricos, con el fin de obtener un modelo matemático que permita predecir con una mayor exactitud el fenómeno de corrosión en los años subsiguientes y en consecuencia la vida útil de los materiales expuestos en la atmósferas ensayadas.

- ◆ Sería conveniente realizar las pruebas de control de color con todas las placas pintadas expuestas para obtener una mayor precisión y comparación de la variación del color
- ◆ Llevar a cabo otros ensayos de exposición en otros lugares de la ciudad de Santo Domingo de los Colorados, los muebles portaprobetas deben ser ubicados a cielo abierto, en donde existan vientos en todas las direcciones, y en la ciudad de Esmeraldas sería conveniente ubicar muebles portaprobetas en las cercanías al mar para evidenciar la influencia de los cloruros en la corrosión de los materiales.
- ◆ Continuar con la investigación de la corrosión en las dos ciudades estudiadas, a fin de que proporcionen más datos que permitan perfeccionar las correlaciones obtenidas en el presente trabajo de investigación.

## 7. **BIBLIOGRAFÍA**

1. National Association Of Corrosion Engineers, 1984, "*Corrosion Basics*" Houston Texas, pp 5,11,12,99,221-223.
2. Cazco Patricia, Recalde Patricia 2002, "Determinación de la corrosividad atmosférica en la ciudad de Quito"
3. Talbot David, Talbot James,1998,"*Corrosión Science and Techology*",USA, pp 1-13, 71-102.
4. INTN, "*Corrosión y Protección Anticorrosiva*" Capítulo IV Corrosión Electroquímica 25-49, 125-133.
5. Helmut Thielsch,1982, "Defectos y roturas en *recipientes a presión y tuberías*", , pp 381-420.
6. Corrosión Marina ASM Manual.
7. CYTED., 1998, "*Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica*", FMJ International Publications ltd Redhill, 280 pp.
8. Morcillo M, Feliu S, Simancas J, 1993,"*Desviation from bilogarithmic law for atmospeheric corrosion of steel*", Madrid.
9. Clive H. Hare.,1994"*Revestimientos Protectivos*" Technology Publishing Company, Pittsburgh,pp1-23, 37-60, 137-162, 187-217, 239-264, 289-295, 331-358, 463-478.
10. Hodson J, Landert A,1986, "*The analysis of cured paint media and a study ofthe weathering of alkyd paints by FTi.r./PAS.*"
11. Dickie Ray A., y Floyd Louis F, "*Polymeric Materials for Corrosion Control*" , pp 3-12.

12. [www.condor.com](http://www.condor.com)
13. Almeida Elizabeth, Pereira, Dulcínea, Soares Ana, Gomes Carlos, 1998, “*Pinturas Anticorrosivas Guía Práctica de la Corrosión*”, Instituto Nacional de Ingeniería y Tecnología Industrial, pp. 14-17.
14. Funke, W, “*The role of adhesion in corrosion protection by organic coatings*”, Universidad de Stuttgart, Germany
15. ASTM G1 -90 “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*”
16. ASTM D 610, 1995 ,“ *Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*” American Society for Testing and Materials.
17. ASTM D 660, 1993, “ *Standard Test Method for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints*” American Society for Testing and Materials,
18. ASTM D 661, 1993 “*Standard Test Method for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints*” American Society for Testing and Materials, 1993.
19. ASTM D 714, 1987 ,“ *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*” American Society for Testing and Materials,

## 8. NOMENCLATURA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
A	Área de las placas	
a	Corrosión en el primer año	
ASTM	Sociedad Americana para Ensayos y Materiales	V
C	Corrosión	V
D	Densidad	
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs	
$\Delta G^*$	Energía de activación	J
$\Delta G^\circ$	Energía libre de Gibbs estándar	J
E	Potencial del Electrodo	eq/mol
$E^\circ$	Potencial Estándar del Electrodo	8,314 J/K*gmol
F	Constante de Faraday	
$\eta$	Sobrepotencial	
HR	Humedad Relativa	
ISO	Organización Internacional de Estandarización	
I	Índice de Brooks	96500 C
i	Corriente de intercambio	
K	Constante de equilibrio	cm <sup>2</sup>
n	Exponente que indica el grado de difusión	g
P	Presión de saturación del vapor de agua	g/cm <sup>3</sup>
R	Constante universal de los gases	g/m <sup>2</sup> *h ó $\mu\text{m/año}$
t	Tiempo de exposición	$\mu\text{m}$
$\tau$	Designa la categoría según el TDH	%
TDH	Tiempo de humectación	horas
UV	Radiación Ultravioleta	um
V <sub>c</sub>	Velocidad de corrosión	horas o años
W	Masa perdida	
z	Equivalentes electroquímicos	



**9. ANEXOS**

**ANEXO 1:**

**PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA QUÍMICA PARA  
REMOVER PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

**Normas ASTM-G1**

METAL	SOLUCIÓN	TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	OBSERVACIONES
1. Aluminio	1.1. 50 ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ $d= 1.69 \text{ g/ cm}^3$ ) 20 g trióxido de cromo ( $CrO_3$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	5 a 10	90 a ebullición	Si quedan productos de corrosión entonces enjuagar con el siguiente procedimiento usando ácido nítrico.
	1.2. Ácido nítrico ( $HNO_3$ $d=1.42 \text{ g/ cm}^3$ ).	1 a 5	20 a 25	Remover depósitos extraños de productos de corrosión para evitar reacciones que provoquen un excesivo ataque del metal base.
2. Cobre y sus aleaciones	2.1 500 ml de ácido clorhídrico ( $HCl$ $d= 1.19 \text{ g/ cm}^3$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	1 a 3	20 a 25	Para minimizar el ataque del metal base se elimina el oxígeno de la solución con nitrógeno.
	2.2 4,9 g de cianuro sódico ( $NaCN$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	1 a 3	20 a 25	Eliminar previamente los productos de corrosión de sulfato de cobre que no se han eliminado en el tratamiento anterior.
	2.3. 100 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ $d= 1.84 \text{ g/ cm}^3$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	1 a 3	20 a 25	Remover los productos de corrosión antes del tratamiento para reducir la redeposición del cobre sobre la superficie del metal.
	2.4. 120 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ $d= 1.84 \text{ g/ cm}^3$ ) 30 g de dicromato sódico ( $Na_2Cr_2O_7$ ). $2H_2O$ agua destilada hasta 1000 ml.	5 a 10 seg	20 a 25	Elimina los productos de cobre redepositados que resultan del tratamiento anterior.
	2.5. 54 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ $d= 1.84 \text{ g/ cm}^3$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	30 a 60	40 a 50	Solución desaireada con nitrógeno. Cepillado del espécimen para eliminar los productos de corrosión. Se recomienda seguir con la reinmersión de 3 a 4 seg.
3. Hierro y acero al carbono	3.1. 1000 ml de ácido clorhídrico ( $HCl$ $d= 1.19 \text{ g/ cm}^3$ ) 20 g de trióxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ) 50 g de cloruro de estaño ( $SnCl_2$ )	1 a 25	20 a 25	La solución debe ser agitada vigorosamente o la muestra debe cepillada. En ciertos casos se requiere tiempos más largos.
	3.2. 50 g de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) 200g de zinc granulado o limallas de zinc agua destilada hasta 1000 ml	30 a 40	80 a 90	El polvo de zinc se debe utilizar con precaución, debido a que su exposición al aire puede producir explosión espontánea.

	3.3. 200 g de hidróxido de sodio (NaOH) 20g de zinc granulado o limallas de zinc agua destilada hasta 1000 ml	30 a 40	80 a 90	El polvo de zinc se debe utilizar con precaución, debido a que su exposición al aire puede producir explosión espontánea
	3.4 200g de citrato de diamonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) agua destilada hasta 1000 ml	20	75 a 90	Dependiendo de la composición de los productos de corrosión el metal base puede ser atacado.
	3.5 500 ml de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ $d= 1.19 \text{ g/cm}^3$ ) 3,5 g de hexametilentetramina agua destilada hasta 1000 ml.	10	20 a 25	En algunos casos se requieren tiempos mayores.
4. Zinc y sus aleaciones	4.1 150 ml de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ $d= 0,90 \text{ g/cm}^3$ ) agua destilada hasta 1000 ml seguido de 50 g de trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) 10 g de nitrato de plata agua destilada hasta 1000 ml.	5  15 a 20 seg	20 a 25  Ebullición	El nitrato de plata se debe disolver en agua y añadir el ácido crómico hirviendo para evitar una excesiva cristalización del cromato de plata. El ácido crómico no debe contener sulfatos para evitar el ataque de zinc.
	4.2 100 g de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	2 a 5	70	
	4.3 200g de trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	1	80	Deberá evitarse que el ácido crómico se contamine por los cloruros contenidos en los productos de corrosión formados en atmósferas marianas, para prevenir el ataque de zinc.
	4.4. 85 ml de ácido iodhídrico ( $\text{HI}$ $d = 1.5 \text{ g/cm}^3$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	15 seg	20 a 25	Se ataca algo del metal base
	4.5. 100g de persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	5	20 a 25	Particularmente recomendado para acero galvanizado.
	4.6. 100 g de acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) agua destilada hasta 1000 ml.	2 a 5	70	

**ANEXO 2:**

**OBSERVACIONES DE LAS ESTACIONES DE SANTO  
DOMINGO DE LOS COLORADOS Y ESMERALDAS**

## 2 A. Observaciones en la Estación de ensayo en la ciudad de Santo Domingo

FECHA	EVENTO	MATERIAL	OBSERVACIONES
18 Ene. 2006	Primer retiro	<b>ACERO AL CARBONO</b>	Las superficies de las placas en la cara frontal presentan una corrosión uniforme, se pueden observar rutas de curso de agua, en los extremos de las probetas debido a la presencia de los pernos que dividen el curso de agua lluvia.  Las placas metálicas en la cara posterior presentan una corrosión localizada y de igual manera existen señales del curso del agua proveniente de la lluvia.
		<b>COBRE</b>	En la cara frontal las placas están cubiertas por una capa de óxido de color marrón-negro, existen sombras negras en la parte inferior de las probetas de ensayo, existen huellas de lavado de los óxidos por parte del agua; existe mayor corrosión en la parte central e inferior de las placas metálicas. La cara posterior de las placas presentan un capa de óxido de color rojo y manchas negras.
		<b>ALUMINIO</b>	A simple vista, no existe mayor cambio en las placas metálicas perceptibles
		<b>ZINC</b>	El cambio en las probetas es mínimo en comparación con su estado inicial, se puede observar la presencia de puntos blancos sobre la superficie; de igual manera existe el encause del agua por parte de los pernos. No existe una variación significativa, en la cara posterior de las placas
28 Abr. 2006	Segundo retiro	<b>ACERO AL CARBONO</b>	El comportamiento es similar al observado en el primer retiro, es decir en la cara frontal la corrosión es uniforme pero mayor que en el primer retiro como era de esperarse, y se puede notar como los pernos encausan el agua, lavando los óxidos, y en la cara posterior la corrosión localizada es mayor.
		<b>COBRE</b>	En la cara frontal, en los extremos de las placas presentan rastros del lavado de óxido, razón por la cual existe diferencia de color entre los extremos y la parte central de las placas metálicas.
		<b>ALUMINIO</b>	No presentan corrosión alguna, lo que si es posible observar es la presencia de impurezas sobre la superficie.
		<b>ZINC</b>	En la cara frontal sobre la superficie se encuentran depositadas pequeños anillos blancos, creando una superficie rugosa, en la cara posterior aparentemente no existe corrosión, únicamente polvo.

18 Jul. 2006	Tercer retiro	<b>ACERO AL CARBONO</b>	<p>Sobre todas las superficies metálicas existen depósitos de polvos.</p> <p>En la cara frontal persiste la corrosión uniforme en mayor grado de color café-rojizo, e igualmente se observa como el agua lava los óxidos formados.</p> <p>En lo que se refiere a la cara posterior se observa óxidos de color marrón y huellas de lavado de óxido por la lluvia.</p>
		<b>COBRE</b>	<p>La corrosión en los extremos de las placas se observa el metal y en el centro existe una corrosión café. Las placas en la cara posterior presentan un óxido con un color más intenso, debido a que no existe una concentración de partículas elevada sobre las superficies metálicas.</p>
		<b>ALUMINIO</b>	<p>La corrosión sobre las placas de aluminio se ha incrementado.</p>
		<b>ZINC</b>	<p>El número de las partículas depositadas en la cara anterior es cada vez mayor, teniendo una apariencia rugosa, en la cara posterior no existe la presencia de las partículas blancas.</p>

**2 B. Observaciones en la Estación de ensayo la ciudad de Esmeraldas**

<b>FECHA</b>	<b>EVENTO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
01 Mar. 2006	Primer retiro	<b>ACERO AL CARBONO</b>	Las placas metálicas presentan una capa de corrosión uniforme en la cara anterior, se puede observar que en la cara posterior existen picaduras, también existen huellas del curso del agua en los extremos de las superficies metálicas.
		<b>COBRE</b>	Las probetas metálicas en la cara frontal han perdido su brillo original y presentan una oxidación uniforme. En la cara anterior se observa menos brillo que en la cara posterior.
		<b>ALUMINIO</b>	Las placas de aluminio no presentan mayor variación en relación a su estado inicial
		<b>ZINC</b>	En la cara frontal de la superficie de las placas se encuentran depositadas partículas blancas concéntricas blancas , en la cara posterior no existe la presencia de éstas partículas.
01 Jun. 2006	Segundo retiro	<b>ACERO AL CARBONO</b>	Presentan una corrosión uniforme en la cara frontal, y corrosión heterogénea en la parte posterior.
		<b>COBRE</b>	Las placas están corroídas uniformemente con un café marrón en la parte inferior existe una diferente corrosión, en los extremos la corrosión es de color negruzco, en las placas U77 y U57 existen manchas negras, existen líneas verticales, la corrosión en la parte posterior es similar a la cara anterior.
		<b>ALUMINIO</b>	Las placas presentan signos de corrosión, tanto en la cara frontal como en la cara posterior.



		<b>ZINC</b>	Sobre las placas metálicas existen unos anillos concéntricos, la concentración de éstos anillos es diferente así por ejemplo en la columna no.8 éstos aumentan en orden descendente. En la cara posterior aparentemente no existe cambio.
		<b>ACERO AL CARBONO</b>	En las placas de acero al carbono se observa una corrosión totalmente uniforme, la corrosión en la cara frontal es de color café negruzco, en la parte posterior la corrosión es menos uniforme.
28 Ago. 2006	Tercer retiro	<b>COBRE</b>	Las placas de cobre presentan una corrosión uniforme de color café oscuro, la corrosión también es uniforme en la cara posterior, existiendo diferencias de color en las placas.
		<b>ALUMINIO</b>	Presentan daño debido a la corrosión atmosférica especialmente en la parte inferior de las placas metálicas se observa una especie de picaduras.

**ANEXO 3:**

**DATOS METEOROLÓGICOS**

LOS DATOS METEOROLÓGICOS DE HUMECTACIÓN Y  
NUBOSIDAD DE LAS ESTACIONES DE ENSAYO DE LAS  
CIUDADES DE SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS  
Y ESMERALDAS

(Ver CD)

**ANEXO 4**

**DATOS EXPERIMENTALES  
PARA LAS PLACAS METÁLICAS**

## 4 A. ÁREA DE LAS PLACAS METÁLICAS

Tabla 4 A-1: Estación Santo Domingo de los Colorados

CÓDIGO	DIMENSIONES				ÁREA
	LARGO		ANCHO		
	L1	L2	A1	A2	
S11-C1	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
S76-C1	15,00	15,00	9,90	9,90	297,00
S21-C2	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
S66-C2	15,00	15,00	10,50	10,50	315,00
S31-C3	15,00	15,00	8,95	9,95	283,50
S56-C3	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
S41-C4	15,50	15,00	9,90	9,90	301,95
S46-C4	15,05	15,05	10,00	10,00	301,00
S51-C5	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
S36-C5	15,05	15,00	9,90	10,00	299,00
S61-C6	15,05	15,05	10,00	10,00	301,00
S26-C6	15,10	15,10	9,90	9,90	298,98
S71-C7	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
S16-C7	15,05	15,05	10,00	10,00	301,00
S12-U1	14,98	14,98	10,10	10,12	302,90
S77-U1	14,85	14,85	9,90	9,91	294,18
S22-U2	15,00	15,01	10,06	10,02	301,30
S67-U2	14,85	14,85	10,15	10,05	299,97
S32-U3	15,21	15,21	9,91	9,98	302,53
S57-U3	14,97	14,99	10,06	10,09	301,85
S42-U4	14,87	14,87	9,85	9,89	293,53
S47-U4	14,82	14,83	10,01	9,95	295,91
S52-U5	14,88	14,88	9,88	9,89	294,18
S37-U5	15,00	15,00	9,83	9,84	295,05
S62-U6	15,02	15,02	9,75	9,90	295,14
S27-U6	15,16	15,16	9,98	10,00	302,90
S72-U7	15,14	15,14	10,17	10,15	307,64
S17-U7	15,13	15,12	10,37	10,46	315,05
S13-Z1	14,94	14,94	9,99	10,03	299,10
S78-Z1	14,91	14,94	10,03	10,00	298,95
S23-Z2	14,96	14,95	10,03	9,99	299,40
S68-Z2	14,96	14,97	10,04	10,00	299,90
S33-Z3	14,93	14,93	10,03	10,00	299,05
S58-Z3	14,96	14,96	10,02	9,99	299,35
S43-Z4	14,90	14,91	10,05	10,05	299,59
S48-Z4	14,95	14,95	10,05	10,03	300,20
S53-Z5	14,96	14,97	10,02	10,04	300,20
S38-Z5	14,91	14,91	9,99	10,03	298,50
S63-Z6	14,94	14,93	10,02	10,03	299,45
S28-Z6	14,89	14,89	10,02	10,00	298,10
S73-Z7	14,95	14,97	9,98	10,03	299,35
S18-Z7	14,90	14,92	10,05	10,01	299,09
S14-L4	14,91	14,90	10,23	10,08	302,72
S79-L4	14,93	14,93	10,03	10,18	301,74
S29-L5	15,14	15,13	10,02	10,05	303,76
S69-L5	15,05	15,04	10,15	10,14	305,26
S34-L6	14,94	14,94	10,14	10,03	301,34
S59-L6	15,00	15,00	10,10	10,15	303,75
S44-L7	15,01	15,02	10,12	10,04	302,70
S49-L7	14,95	14,95	10,00	9,98	298,70

Tabla 4 A-2: Estación Esmeraldas se instaló el 28 de Noviembre del 2006

CÓDIGO	DIMENSIONES				ÁREA
	LARGO		ANCHO		
	L1	L2	A1	A2	
E11-C1	15,00	15,00	9,70	9,80	292,50
E76-C1	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
E21-C2	15,00	15,00	9,80	9,70	292,50
E66-C2	15,00	15,00	9,80	9,70	292,50
E31-C3	15,10	15,10	9,90	9,90	298,98
E56-C3	14,90	14,90	10,00	10,00	298,00
E41-C4	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
E46-C4	15,00	15,00	9,90	10,00	298,50
E51-C5	14,90	14,90	10,00	10,00	298,00
E36-C5	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
E61-C6	14,90	15,00	9,90	9,90	296,01
E26-C6	15,10	15,10	10,10	10,10	305,02
E71-C7	14,90	14,90	10,00	10,00	298,00
E16-C7	15,10	14,90	10,00	10,00	300,00
E12-U1	15,02	15,01	9,80	9,85	295,04
E77-U1	14,99	14,98	10,00	10,02	300,00
E22-U2	14,88	14,88	10,20	10,21	303,70
E67-U2	14,89	14,90	10,12	10,16	302,07
E32-U3	14,98	14,98	9,96	9,97	298,55
E57-U3	15,04	14,98	9,96	9,93	298,55
E42-U4	14,88	14,88	10,05	10,06	299,24
E47-U4	15,12	15,16	9,77	9,78	295,99
E52-U5	14,89	14,89	10,05	10,04	299,14
E37-U5	15,00	15,00	10,00	10,00	300,00
E62-U6	14,76	14,83	9,92	9,94	293,83
E27-U6	15,15	15,14	9,65	9,71	293,21
E72-U7	15,18	15,25	9,94	9,94	302,47
E17-U7	14,85	14,85	10,02	10,05	298,04
E13-Z1	14,89	14,90	10,01	9,99	297,90
E78-Z1	14,89	14,90	9,99	10,05	298,50
E23-Z2	15,03	15,00	10,06	10,06	302,10
E68-Z2	14,91	14,89	10,05	10,01	298,89
E33-Z3	15,06	15,04	10,06	10,06	302,81
E58-Z3	14,97	15,00	10,04	10,02	300,60
E43-Z4	14,95	14,95	9,99	10,02	299,15
E48-Z4	14,93	14,93	10,02	9,99	298,75
E53-Z5	14,96	14,96	10,03	9,99	299,50
E38-Z5	14,93	14,92	9,99	10,03	298,80
E63-Z6	14,93	14,93	10,00	10,04	299,20
ZE28-Z6	14,93	14,93	9,99	10,02	298,75
E73-Z7	14,91	14,90	10,08	10,06	300,19
E18-Z7	14,91	14,91	10,02	10,00	298,50
E14-L4	15,09	15,09	10,11	10,10	304,97
E79-L4	14,90	14,90	9,99	10,00	297,85
E29-L5	14,89	14,90	9,98	10,02	297,90
E69-L5	15,08	15,08	9,98	10,00	301,30
E34-L6	15,10	15,10	9,92	9,93	299,74
E59-L6	15,01	15,02	10,03	10,08	301,95
E44-L7	15,08	15,09	9,85	9,93	298,38
E49-L7	14,99	14,99	10,04	10,05	301,15

#### 4 B. MASAS DE LAS PLACAS METÁLICAS

**Tabla 4 B -1:** Estación Santo Domingo de los Colorados se instaló el 19 de Octubre del 2005

CÓDIGO	RETIRO	MASA INICIAL(g)	MASA FINAL (g)	MASA PERDIDA(g)
S11-C1	18 de Enero del 2006	86,4371	85,0508	1,3864
S76-C1	18 de Enero del 2006	87,3409	85,9811	1,3598
S21-C2	28 de Abril del 2006	85,8076	83,5441	2,2635
S66-C2	28 de Abril del 2006	86,6379	84,2845	2,3534
S31-C3	19 de Julio del 2006	86,1405	82,8624	3,2781
S56-C3	19 de Julio del 2006	86,8547	83,5686	3,2861
S41-C4	11 de Octubre del 2006	86,4020	82,5350	3,8671
S46-C4	11 de Octubre del 2006	87,5049	83,5914	3,9135
S51-C5		86,8176		
S36-C5		86,3435		
S61-C6		86,6160		
S26-C6		86,8441		
S71-C7		86,2109		
S16-C7		87,6427		
S12-U1	18 de Enero del 2006	107,2972	107,1069	0,1903
S77-U1	18 de Enero del 2006	104,4661	104,2425	0,2236
S22-U2	28 de Abril del 2006	106,3941	106,1336	0,2605
S67-U2	28 de Abril del 2006	107,0281	106,6966	0,3315
S32-U3	19 de Julio del 2006	106,1723	105,8050	0,3673
S57-U3	19 de Julio del 2006	106,2498	105,4257	0,8241
S42-U4	11 de Octubre del 2006	103,5007	103,1677	0,3330
S47-U4	11 de Octubre del 2006	104,6997	104,3754	0,3243
S52-U5		104,0871		
S37-U5		104,6371		
S62-U6		103,9133		
S27-U6		107,0970		
S72-U7		108,4872		
S17-U7		110,9087		
S13-Z1	18 de Enero del 2006	73,6679	73,6360	0,0416
S78-Z1	18 de Enero del 2006	86,1489	86,1141	0,0445
S23-Z2	28 de Abril del 2006	74,0065	73,8984	0,1178
S68-Z2	28 de Abril del 2006	86,8538	86,6578	0,2057
S33-Z3	19 de Julio del 2006	73,6843	73,5334	0,1606
S58-Z3	19 de Julio del 2006	74,0383	73,8616	0,1864
S43-Z4	11 de Octubre del 2006	86,8319	85,6270	1,2146
S48-Z4	11 de Octubre del 2006	86,5641	86,3702	0,2037
S53-Z5		74,1637		
S38-Z5		86,5229		
S63-Z6		73,5925		
S28-Z6		86,0816		
S73-Z7		76,6378		
S18-Z7		86,7501		
S14-L4	11 de Octubre del 2006	41,7359	41,7333	0,0026
S79-L4	11 de Octubre del 2006	41,6336	41,6309	0,0027
S29-L5		41,7620		
S69-L5		42,2693		
S34-L6		41,5790		
S59-L6		41,7295		
S44-L7		41,5365		
S49-L7		41,4015		

Para el tratamiento de datos de las placas de Zn a la masa perdida respectiva se debe adicionar la masa del blanco=0,0097 g

**Tabla 4 B-2:** Estación Esmeraldas se instaló el 28 de Noviembre del 2006

<b>CÓDIGO</b>	<b>RETIRO</b>	<b>MASA INICIAL(G)</b>	<b>MASA FINAL (G)</b>	<b>MASA PERDIDA</b>
E11-C1	28 de Feb. del 2006	84,4563	79,7241	4,7322
E76-C1	28 de Feb. del 2006	86,2645	81,0024	5,2621
E21-C2	01 de Jun. del 2006	86,1384	80,5706	5,5678
E66-C2	01 de Jun. del 2006	85,4464	79,8890	5,5575
E31-C3	28 de Ago. del 2006	86,2587	79,2637	6,9950
E56-C3	28 de Ago. del 2006	85,5212	78,4678	7,0534
E41-C4		86,9105		
E46-C4		86,9108		
E51-C5		85,6226		
E36-C5		87,0746		
E61-C6		86,5126		
E26-C6		87,9312		
E71-C7		86,4150		
E16-C7		85,5722		
E12-U1	28 de Feb. del 2006	104,3771	103,8276	0,5495
E77-U1	28 de Feb. del 2006	107,1849	106,8399	0,3451
E22-U2	01 de Jun. del 2006	107,1442	106,3963	0,7479
E67-U2	01 de Jun. del 2006	107,4194	106,9129	0,5065
E32-U3	28 de Ago. del 2006	105,9174	104,6844	1,2330
E57-U3	28 de Ago. del 2006	106,4966	105,4884	1,0082
E42-U4		105,9670		
E47-U4		106,4966		
E52-U5		106,1746		
E37-U5		106,5099		
E62-U6		104,4784		
E27-U6		103,7697		
E72-U7		106,4627		
E17-U7		105,6338		
E13-Z1	28 de Feb. del 2006	86,3175	86,2535	0,0738
E78-Z1	28 de Feb. del 2006	86,0962	86,0182	0,0877
E23-Z2	01 de Jun. del 2006	88,2783	88,1836	0,1044
E68-Z2	01 de Jun. del 2006	86,3883	86,2802	0,1178
E33-Z3	28 de Ago. del 2006	88,8275	88,7110	0,1262
E58-Z3	28 de Ago. del 2006	87,3528	87,2294	0,1331
E43-Z4		74,1234		
E48-Z4		73,6303		
E53-Z5		74,0583		
E38-Z5		73,6450		
E63-Z6		73,6549		
E28-Z6		73,7325		
E73-Z7		86,9753		
E18-Z7		73,6625		
E14-L4		42,2281		
E79-L4		41,2160		
E29-L5		41,1120		
E69-L5		41,6252		
E34-L6		41,4938		
E59-L6		41,8476		
E44-L7		41,2144		
E49-L7		41,4924		

**ANEXO 5**

**CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO**



## 5 A. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN PARA ACERO AL CARBONO

$$V_c = \frac{K * W}{A * t * D}$$

$$C = \frac{W * 10000}{A * D}$$

En donde :

$V_c$  = Velocidad de corrosión ( $\text{g/m}^2 * \text{h}$ )

$K$  = Constante del material  $1E4 * D = 78600$

$t$  = tiempo de exposición (h)

$A$  = área ( $\text{cm}^2$ )

$W$  = pérdida de masa (g)

$D$  = densidad del hierro ( $\text{g/cm}^3$ ) = 7,86

En donde :

$C$  = Corrosión ( $\mu\text{m}$ )

$W$  = pérdida de masa (g)

$A$  = área ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = densidad del hierro ( $\text{g/cm}^3$ ) = 7,86

**Tabla 5 A-1: Primer Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	Vc ( $\mu\text{m/año}$ )	Vc ( $\text{g/m}^2 * \text{h}$ )
Santo Domingo de los Colorados	S11-C1	300,00	1,3864	91	2184	0,2493	5,8793	23,5820	0,0212
	S76-C1	297,00	1,3598	91	2184	0,2493	5,8251	23,3644	0,0210
Esmeraldas	E11-C1	292,50	4,7322	91	2184	0,2493	20,5832	82,5589	0,0741
	E76-C1	300,00	5,2621	91	2184	0,2493	22,3158	89,5086	0,0803

**Tabla 5 A-2: Segundo Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	Vc ( $\mu\text{m/año}$ )	Vc ( $\text{g/m}^2 * \text{h}$ )
Santo Domingo de los Colorados	S21-C2	300,00	2,2635	191	4584	0,523	9,5992	18,3441	0,0165
	S66-C2	315,00	2,3534	191	4584	0,523	9,5052	18,1644	0,0163
Esmeraldas	E21-C2	292,50	5,5678	185	4440	0,507	24,2177	47,7809	0,0429
	E66-C2	292,50	5,5575	185	4440	0,507	24,1728	47,6923	0,0428

**Tabla 5 A-3: Tercer Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	Vc ( $\mu\text{m/año}$ )	Vc ( $\text{g/m}^2 * \text{h}$ )
Santo Domingo de los Colorados	S31-C3	283,50	3,2781	272	6528	0,745	14,7110	19,7409	0,0177
	S56-C3	300,00	3,2861	272	6528	0,745	13,9362	18,7011	0,0168
Esmeraldas	E31-C3	298,98	6,9950	272	6528	0,745	29,7663	39,9437	0,0358
	E56-C3	298,00	7,0535	272	6528	0,745	30,1138	40,4101	0,0363

**Tabla 5 A-4: Cuarto Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión ( $\mu\text{m}$ )	Vc ( $\mu\text{m/año}$ )	Vc ( $\text{g/m}^2 * \text{h}$ )
Santo Domingo de los Colorados	S41-C4	301,95	3,8671	357	8568	0,978	16,2938	16,6589	0,0149
	S46-C4	301,00	3,9135	357	8568	0,978	16,5417	16,9123	0,0152
Esmeraldas	E41-C4	300,00							
	E46-C4	298,50							

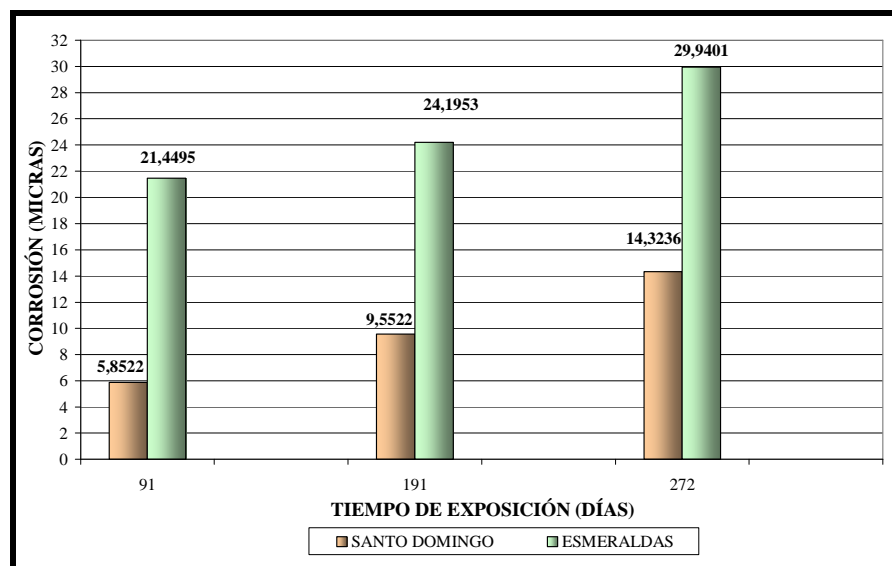
### 5 B. CÁLCULOS PARA OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO

**Tabla 5 B-1:** Santo Domingo de los Colorados

Estación	Código	t (años)	Corrosión (µm)	Log tiempo	Corrosión media (µm)	Log Corrosión media
Santo Domingo de los Colorados	S11-C1	0,249	5,8793	-0,6033	5,8522	0,7673
	S76-C1		5,8251			
	S21-C2	0,523	9,5992	-0,2813	9,5522	0,9801
	S66-C2		9,5052			
	S31-C3	0,745	14,7110	-0,1277	14,3236	1,1561
	S56-C3		13,9362			
	S41-C4	0,978	16,2938	-0,0096	16,4177	1,2153
	S46-C4		16,5417			

**Tabla 5 B-2:** Esmeraldas

Estación	Código	t (años)	Corrosión (µm)	Log tiempo	Corrosión media (µm)	Log Corrosión media
Esmeraldas	E11-C1	0,249	20,5832	-0,6033	21,4495	1,3314
	E76-C1		22,3158			
	E21-C2	0,507	24,2177	-0,2951	24,1953	1,3837
	E66-C2		24,1728			
	E31-C3	0,745	29,7663	-0,1277	29,9401	1,4763
	E56-C3		30,1138			



**Figura 5 B-1:** Comparación de Corrosión del Acero al Carbono entre las estaciones de las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas

## 5 C. GRÁFICOS DE REGRESIÓN PARA OBTENER LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO

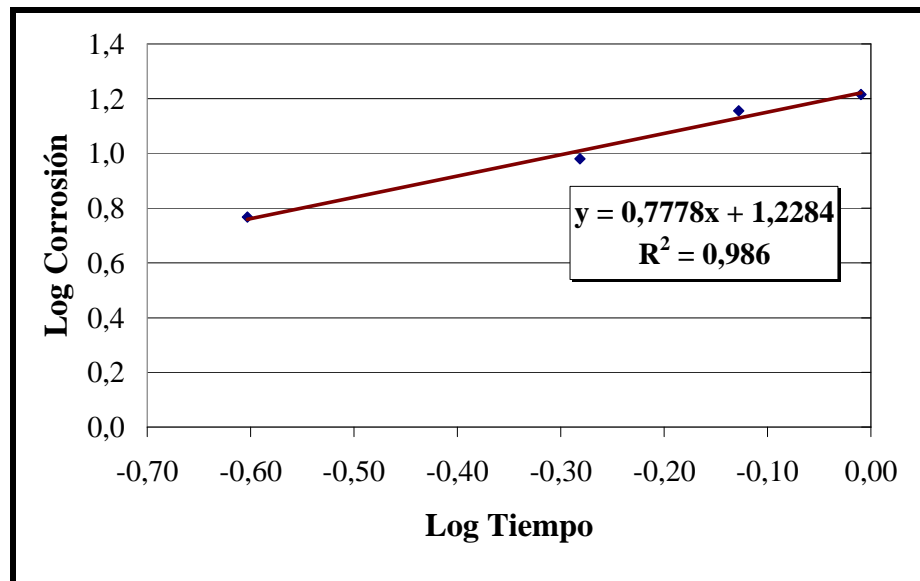


Figura 5 C-1: Estación Santo Domingo de los Colorados

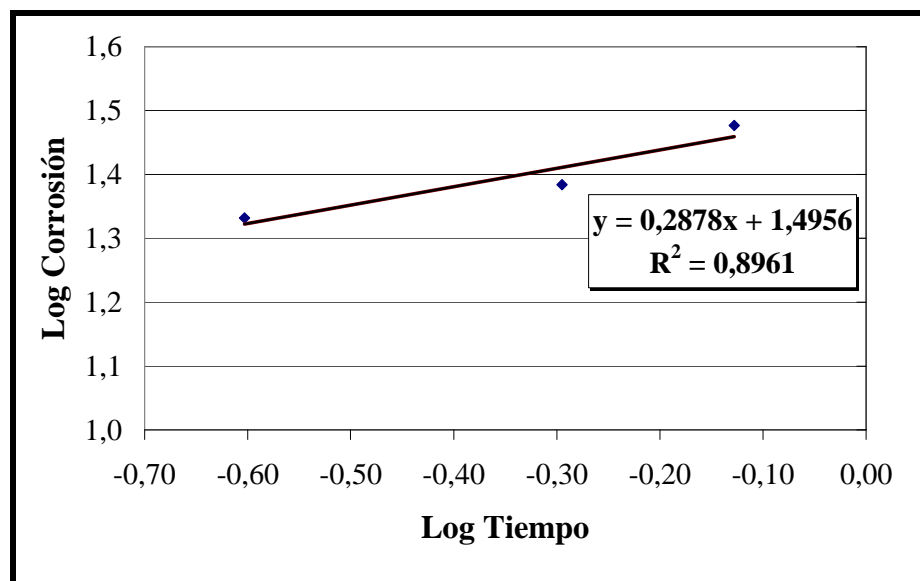


Figura 5 C-2: Estación Esmeraldas

## 5 D. Ecuaciones de la Cinética de Corrosión del Acero al Carbono

### 5 D 1. Estación Santo Domingo de los Colorados

Cinética de corrosión :	$C = a * t^n$ $\text{Log } C = \text{Log } a + n * \text{Log } t$ $\text{Log } C = n * \text{Log } t + \text{Log } a$
Regresión Lineal	$y = 0,7778 x + 1,2284$ $R^2 = 0,986$ $\text{Log } a = 1,2284$ $a = 16,9199$ $n = 0,7778$  $C = 16,9199 * t^{0,7778}$

### 5 D 2. Estación Esmeraldas

Cinética de corrosión:	$C = a * t^n$ $\text{Log } C = \text{Log } a + n * \text{Log } t$ $\text{Log } C = n * \text{Log } t + \text{Log } a$
Regresión Lineal	$y = 0,2878 x + 1,4956$ $R^2 = 0,8961$ $\text{Log } a = 1,4946$ $a = 31,2320$ $n = 0,2878$  $C = 31,2320 * t^{0,2878}$

**ANEXO 6**

**CORROSIÓN DEL COBRE**

## 6 A. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN PARA EL COBRE

$$V_c = \frac{K * W}{A * t * D}$$

$$C = \frac{W * 10000}{A * D}$$

En donde :

$V_c$  = Velocidad de corrosión ( $\text{g/m}^2 * \text{h}$ )

$K$  = Constante del material  $1E4 * D = 78600$

$t$  = tiempo de exposición (h)

$A$  = área ( $\text{cm}^2$ )

$W$  = pérdida de masa (g)

$D$  = densidad del cobre ( $\text{g/cm}^3$ ) = 8,92

En donde :

$C$  = Corrosión ( $\mu\text{m}$ )

$W$  = pérdida de masa (g)

$A$  = área ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = densidad del cobre ( $\text{g/cm}^3$ ) = 8,92

**Tabla 6 A-1: Primer Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión (μm)	Vc (μm/año)	Vc (g/m <sup>2</sup> * h)
Santo Domingo de los Colorados	S12-U1	302,90	0,1903	91	2184	0,249	0,7043	2,8251	0,0025
	S77-U1	294,18	0,2236	91	2184	0,249	0,8521	3,4178	0,0031
Esmeraldas	E12-U1	295,04	0,5495	91	2184	0,249	2,0879	8,3746	0,0075
	E77-U1	300,00	0,3451	91	2184	0,249	1,2896	5,1726	0,0046

**Tabla 6 A-2: Segundo Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión (μm)	Vc (μm/año)	Vc (g/m <sup>2</sup> * h)
Santo Domingo de los Colorados	S22-U2	301,30	0,2605	191	4584	0,523	0,9693	1,8523	0,0017
	S67-U2	299,97	0,3315	191	4584	0,523	1,2389	2,3676	0,0021
Esmeraldas	E22-U2	303,70	0,7479	185	4440	0,507	2,7608	5,4470	0,0049
	E67-U2	302,07	0,5065	185	4440	0,507	1,8798	3,7087	0,0033

**Tabla 6 A-3: Tercer Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión (μm)	Vc (μm/año)	Vc (g/m <sup>2</sup> * h)
Santo Domingo de los Colorados	S32-U3	302,53	0,3673	272	6528	0,745	1,3611	1,8265	0,0016
	S57-U3	301,85	0,8241	272	6528	0,745	3,0608	4,1073	0,0037
Esmeraldas	E32-U3	298,55	1,2330	272	6528	0,745	4,6300	6,2130	0,0056
	E57-U3	298,55	1,0082	272	6528	0,745	3,7859	5,0803	0,0046

**Tabla 6 A-4: Cuarto Retiro**

Estación	Código	Área (cm <sup>2</sup> )	W (g)	t (días)	t (h)	t (años)	Corrosión (μm)	Vc (μm/año)	Vc (g/m <sup>2</sup> * h)
Santo Domingo de los Colorados	S42-U4	293,53	0,3330	357	8568	0,978	1,2718	1,3003	0,0012
	S47-U4	295,91	0,3243	357	8568	0,978	1,2286	1,2562	0,0011
Esmeraldas	E42-U4	299,24							
	E47-U4	295,99							

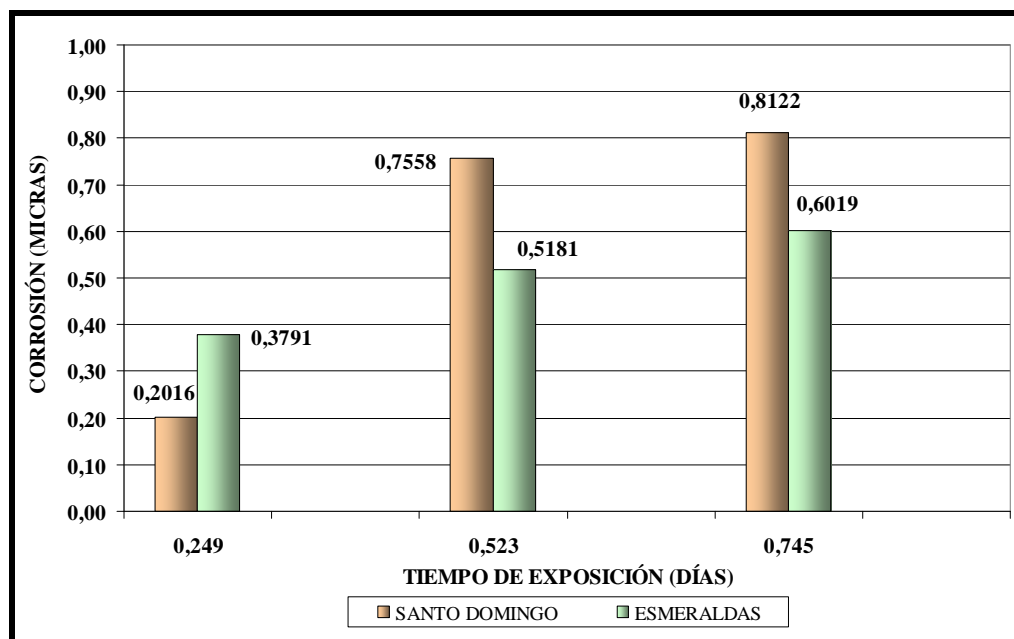
## 6 B. CÁLCULOS PARA OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL COBRE.

**Tabla 6 B-1:** Santo Domingo de los Colorados

Estación	Código	t (años)	Corrosión (µm)	Log tiempo	Corrosión media (µm)	Log Corrosión media
Santo Domingo de los Colorados	S12-U1	0,249	0,7043	-0,6033	0,7782	-0,1089
	S77-U1		0,8521			
	S22-U2	0,523	0,9693	-0,2813	1,1041	0,0430
	S67-U2		1,2389			
	S32-U3	0,745	1,3611	-0,1277	2,2109	0,3446
	S57-U3		3,0608			
	S42-U4	0,978	1,2718	-0,0096	1,2502	0,0970
	S47-U4		1,2286			

**Tabla 6 B-2:** Esmeraldas

Estación	Código	t (años)	Corrosión (µm)	Log tiempo	Corrosión media (µm)	Log Corrosión media
Esmeraldas	E12-U1	0,249	2,0879	-0,6033	1,6888	0,2276
	E77-U1		1,2896			
	E22-U2	0,507	2,7608	-0,2951	2,3203	0,3655
	E67-U2		1,8798			
	E32-U3	0,745	4,6300	-0,1277	4,2079	0,6241
	E57-U3		3,7859			



**Figura 6 B-1:** Comparación de Corrosión del Cobre entre las estaciones de las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas

## 6 C. GRÁFICOS DE REGRESIÓN PARA OBTENER LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL COBRE

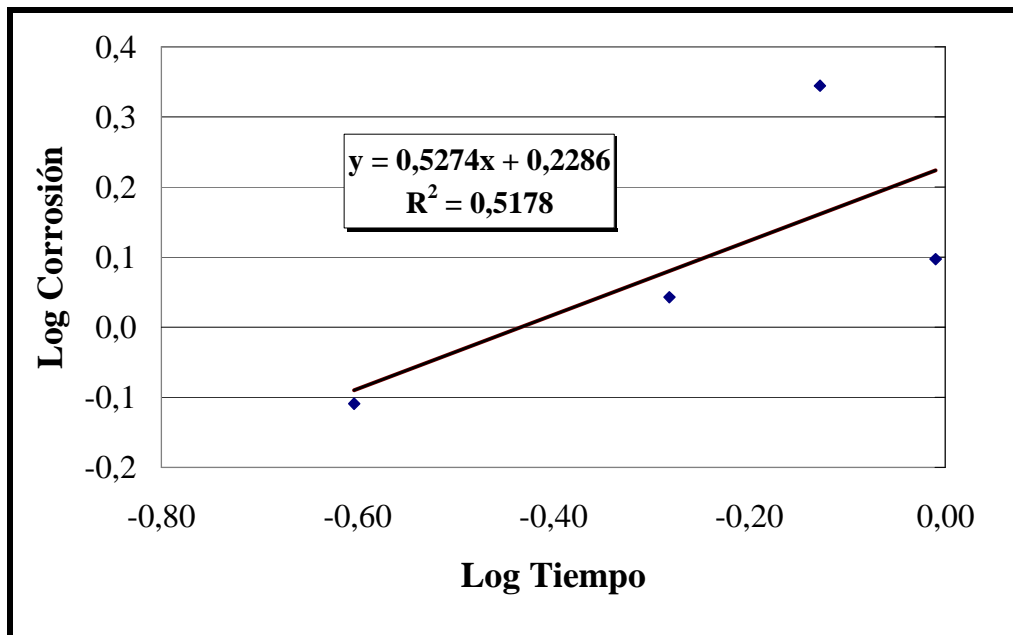


Figura 6 C-1: Estación Santo Domingo de los Colorados (4 datos)

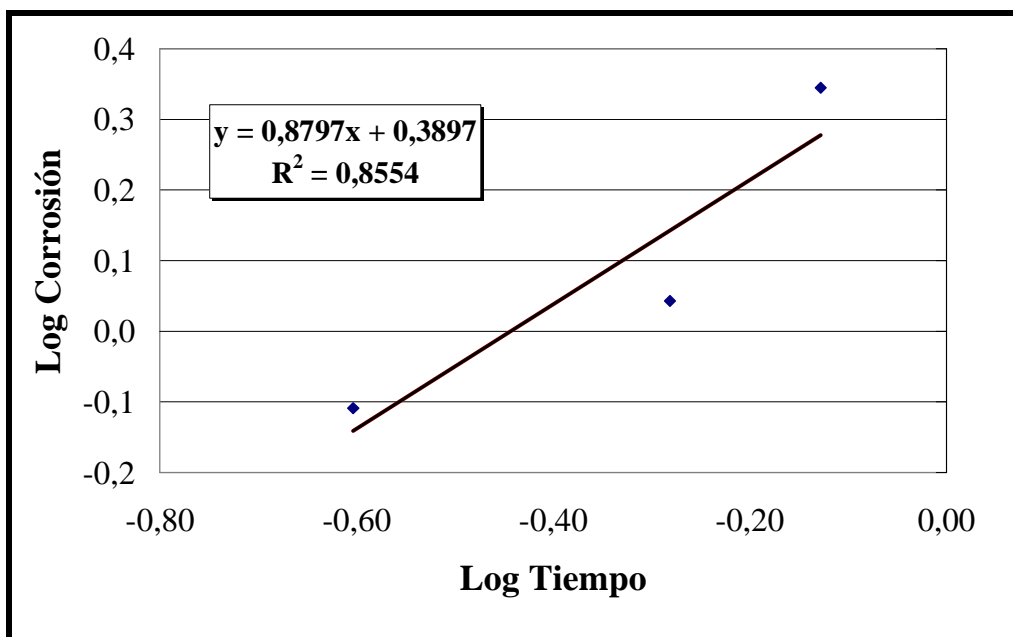


Figura 6 C-2: Estación Santo Domingo de los Colorados (3 datos)



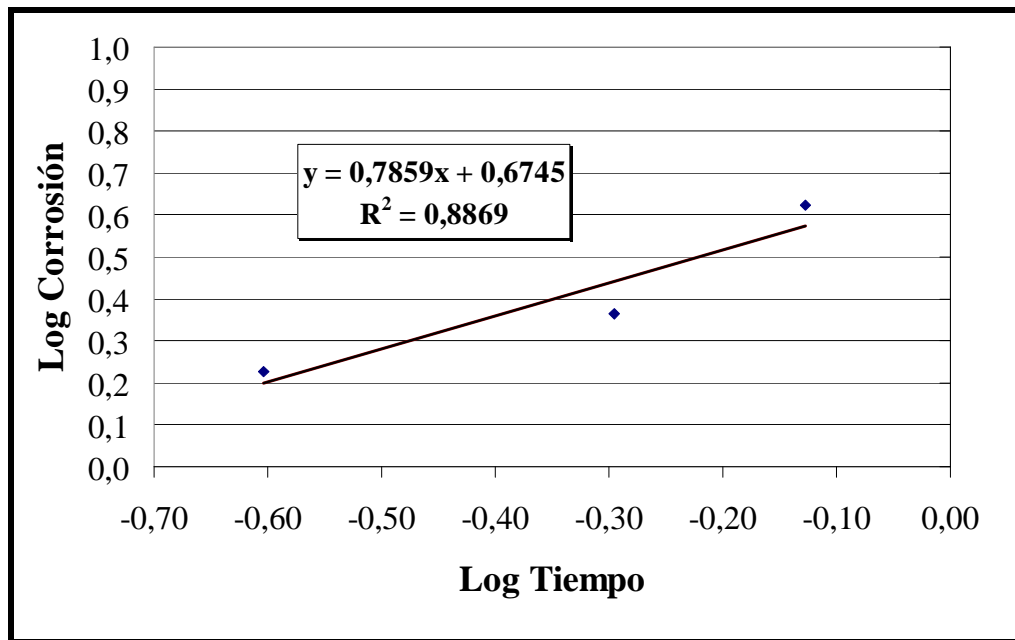


Figura 6 C-2: Estación Esmeraldas

## 6 D. ECUACIONES DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL COBRE

### 6 D 1. Estación Santo Domingo de los Colorados

Cinética de corrosión:	$C = a * t^n$ $\text{Log } C = \text{Log } a + n * \text{Log } t$ $\text{Log } C = n * \text{Log } t + \text{Log } a$
Regresión Lineal	$y = 0,8797x + 0,3897$ $R^2 = 0,8554$ $\text{Log } a = 0,3897$ $a = 2,4530$ $n = 0,8797$ $C = 2,4530 * t^{0,8797}$

### 6 D 2. Estación Esmeraldas

Cinética de corrosión:	$C = a * t^n$ $\text{Log } C = \text{Log } a + n * \text{Log } t$ $\text{Log } C = n * \text{Log } t + \text{Log } a$
Regresión Lineal	$y = 0,7859x + 0,6745$ $R^2 = 0,8869$ $\text{Log } a = 0,6745$ $a = 4,7260$ $n = 0,7859$ $C = 4,7260 * t^{0,78}$

**ANEXO 7**

**CORROSIÓN DEL ZINC**



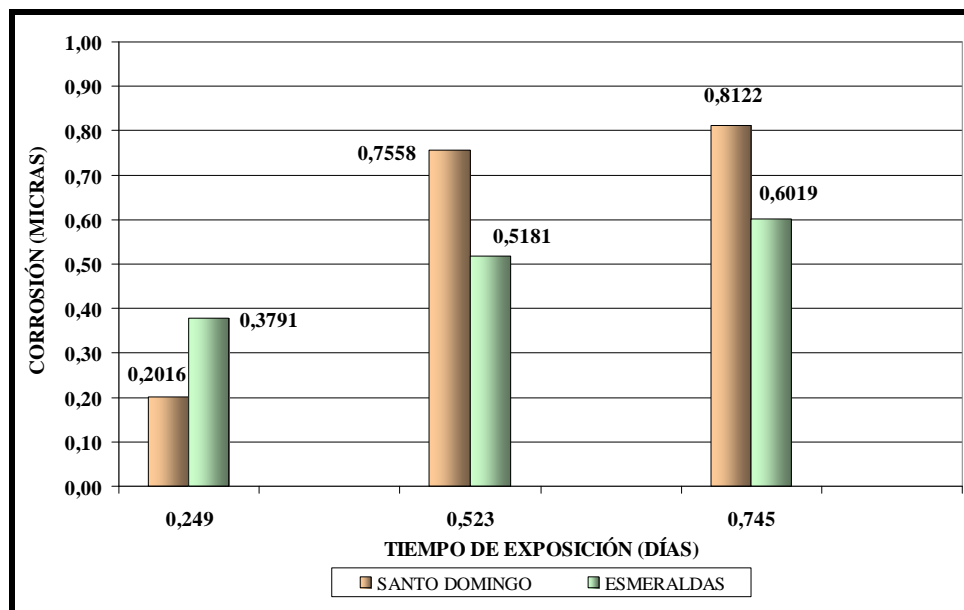
## 7 B. CÁLCULOS PARA OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ZINC.

**Tabla 7 B-1:** Santo Domingo de los Colorados

Estación	Código	t (años)	Corrosión (µm)	Log tiempo	Corrosión media (µm)	Log Corrosión media
Santo Domingo de los Colorados	S13-Z1	0,249	0,1948	-0,6033	0,2016	-0,6954
	S78- Z1		0,2085			
	S23- Z2	0,523	0,5509	-0,2813	0,7558	-0,1216
	S68- Z2		0,9608			
	S33- Z3	0,745	0,7523	-0,1277	0,8122	-0,0903
	S58- Z3		0,8721			
	S43- Z4	0,978	5,6783	-0,0096	3,3142	0,5204
	S48- Z4		0,9501			

**Tabla 7 B-2:** Esmeraldas

Estación	Código	t (años)	Corrosión (µm)	Log tiempo	Corrosión media (µm)	Log Corrosión media
Esmeraldas	E13-Z1	0,249	0,3467	-0,6033	0,3791	-0,4212
	E78-Z1		0,4115			
	E23-Z2	0,507	0,4841	-0,2951	0,5181	-0,2856
	E68-Z2		0,5520			
	E33-Z3	0,745	0,5836	-0,1277	0,6019	-0,2205
	E58-Z3		0,6201			



**Figura 7 B-1:** Comparación de Corrosión del Zinc entre las estaciones de las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas

## 7 C. GRÁFICOS DE REGRESIÓN PARA OBTENER LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ZINC

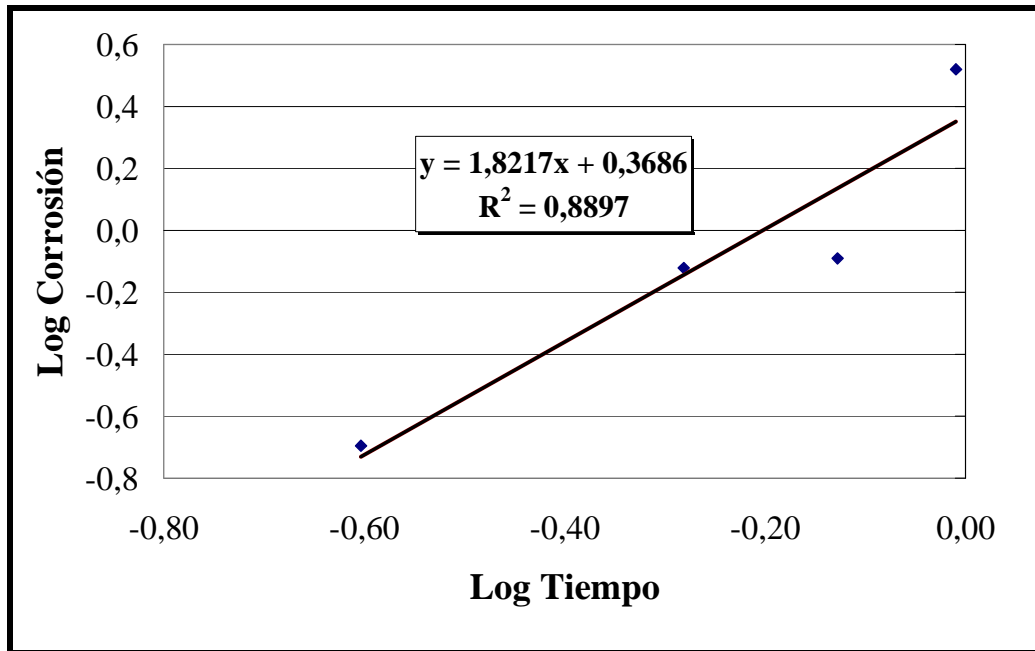


Figura 8 C-1: Estación Santo Domingo de los Colorados (4 Datos)

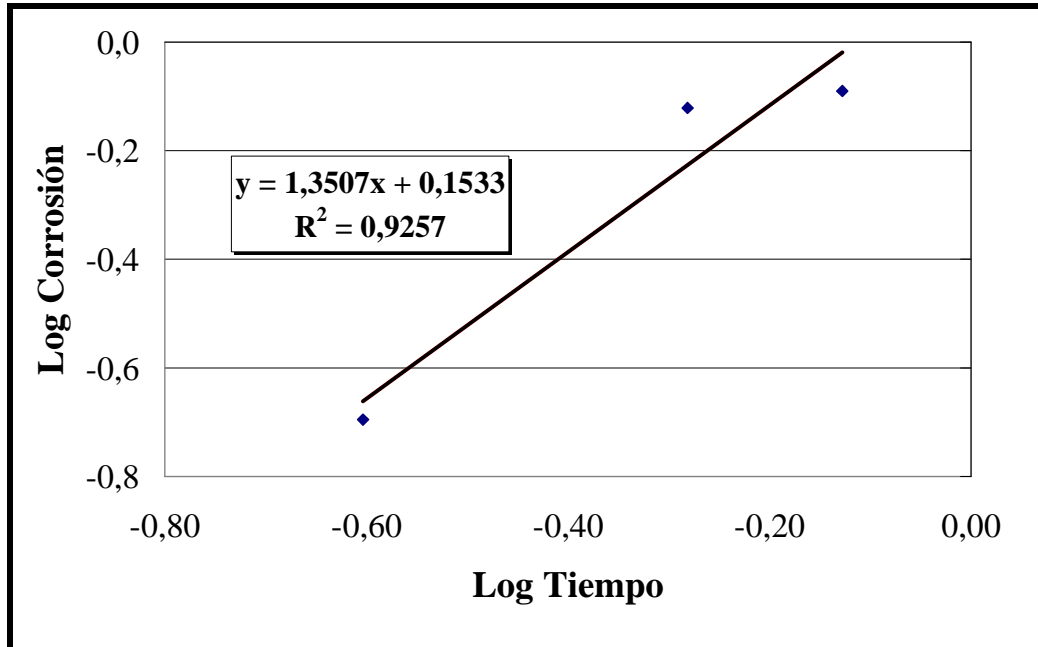


Figura 8 C-2: Estación Santo Domingo de los Colorados (3 Datos)

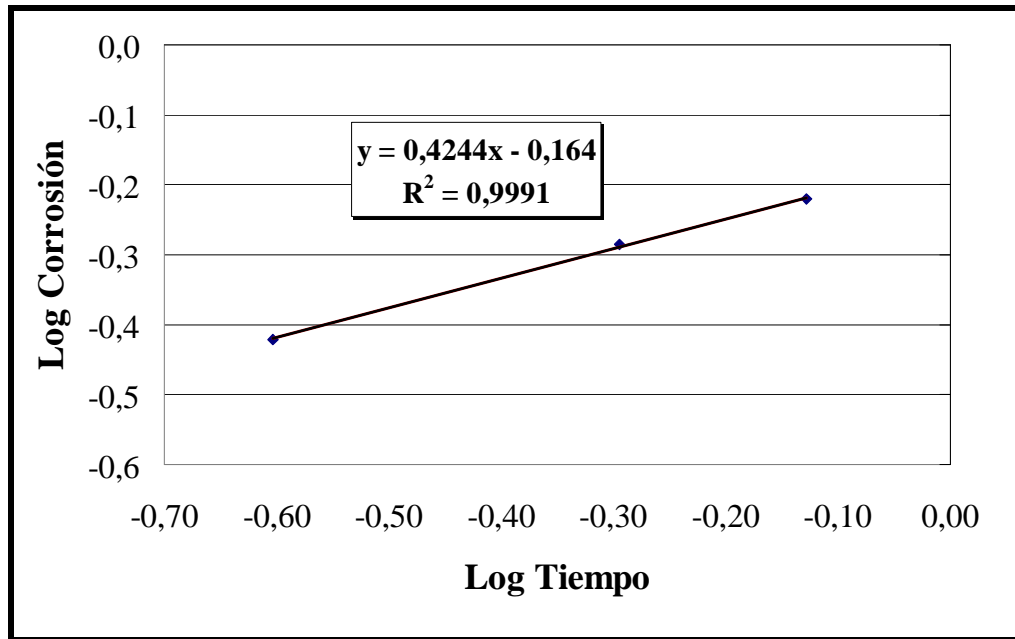


Figura 8 C-3: Estación Esmeraldas

## 7 D. ECUACIONES DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ZINC

### 7 D 1. Estación Santo Domingo de los Colorados

Cinética de corrosión:	$C = a * t^n$ $\text{Log } C = \text{Log } a + n * \text{Log } t$ $\text{Log } C = n * \text{Log } t + \text{Log } a$
Regresión Lineal	$y = 1,3507x + 0,1533$ $R^2 = 0,9257$ $\text{Log } a = 0,1533$ $a = 1,4233$ $n = 1,3507$ $C = 1,4233 * t^{1,3507}$

### 7 D 2. Estación Esmeraldas

Cinética de corrosión:	$C = a * t^n$ $\text{Log } C = \text{Log } a + n * \text{Log } t$ $\text{Log } C = n * \text{Log } t + \text{Log } a$
Regresión Lineal	$y = 0,4244x - 0,164$ $R^2 = 0,5178$ $\text{Log } a = -0,164$ $a = 0,6855$ $n = 0,4244$ $C = 0,6855 * t^{0,4244}$

**ANEXO 8**

**REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS**

**8 A. ESPESORES DE LAS PLACAS PROTEGIDAS CON REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS****Tabla 8 A-1:** Espesores de los revestimientos poliméricos en la Estación de la ciudad de Santo Domingo de los Colorados

REVESTIMIENTO POLIMÉRICO	Estación de Santo Domingo de los Colorados							Estación de Esmeraldas						
	CÓDIGO	INICIAL		6 MESES DE EXPOSICIÓN		9 MESES DE EXPOSICIÓN		CÓDIGO	INICIAL		6 MESES DE EXPOSICIÓN		9 MESES DE EXPOSICIÓN	
		L1	L2	A	P	L1	L2		L1	L2	A	P	A	P
ANTIOX 901M	S29-A5	1,00	1,50	1,30	1,03	1,33	0,95	E54-A4	1,15	1,40	1,30	1,30	-	-
	S54-A4	1,20	1,15	1,00	1,07	0,81	0,95	E64-A5	1,30	1,25	1,26	1,26	1,08	1,32
	S64-A5	1,10	1,30	1,13	1,43	0,97	1,10	E39-A4	1,10	1,20	1,27	1,34	0,95	1,16
	S39-A4	1,30	1,30	1,15	1,11	-	-	E29-A5	1,15	1,20	1,48	1,41	1,07	0,98
OXIFIN 701M	S74-O4	1,40	1,40	1,50	1,25	1,20	1,05	E74-O4	1,35	1,50	1,14	1,81	0,78	1,33
	S15-O5	1,15	1,60	1,09	1,97	0,99	1,64	E15-O5	1,30	1,50	1,24	1,14	1,06	1,48
	S19-O4	1,30	1,40	1,25	1,38	-	-	E19-O4	1,40	1,40	1,91	1,31	-	-
	S710-O5	1,20	1,50	1,16	1,92	0,93	1,53	E710-O5	1,50	1,60	1,50	2,35	1,51	2,25
701M-E1	S45-E1-4	1,30	1,60	1,68	1,31	-	-	E45-E1-4	1,20	1,40	1,56	1,44	-	-
	S410-E1-4	1,00	1,25	0,95	1,20	0,80	1,05	E55-E1-5	1,50	1,20	1,57	1,21	1,63	1,10
	S310-E1-5	1,10	1,50	1,49	1,07	1,43	0,91	E410-E1-4	1,50	1,60	1,68	1,73	1,50	1,53
	S55-E1-5	1,50	1,30	1,36	1,11	1,18	0,95	E310-E1-5	1,10	1,30	1,08	1,17	0,88	1,08
701M-E2	S65-E2-4	1,30	1,20	1,40	1,25	-	-	E65-E2-4	1,40	1,60	1,48	1,70	1,54	1,66
	S75-E2-5	1,20	1,60	1,18	1,96	0,97	1,60	E75-E2-5	1,40	1,10	1,03	1,80	0,68	1,51
	S210-E2-4	1,40	1,20	1,19	1,03	1,17	0,97	E210-E2-4	1,50	1,40	1,19	1,82	-	-
	S110-E2-5	1,30	1,60	1,22	2,00	1,27	1,69	E110-E2-5	1,30	1,30	1,26	1,20	1,10	1,19
BUCANERO	S25-B4	5,50	5,00			8,70	7,08	E25-B4	8,00	7,50	7,10	7,90	-	-
	S35-B5	6,00	5,50			-	-	E35-B5	8,00	7,00	6,39	5,91	7,48	6,08
	S610-B4	6,00	6,00	7,87	6,84	11,80	8,38	E610-B4	8,00	8,50	7,73	7,28	11,28	8,14
	S510-B5	5,50	4,00	6,84	5,86	7,25	6,29	E510-B5	8,00	6,00	7,87	5,31	11,40	5,74

La medición inicial de la medición de espesores de los revestimientos fue realizada con un instrumento electromagnético (mils). La medición a los 6 meses de exposición fue realizada con un instrumento electromagnético ( $\mu\text{m}$ ) y el rango del instrumento fue reducido por tal razón en 2 de las placas de acero al carbono revestidas con el sistema bucanero no fue posible determinar el espesor y sus unidades estaban dadas en micras. La medición de espesores a los 9 meses se llevó a cabo con un instrumento digital (mils).









## 8 C. EVALUACIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS EN LA ESTACIÓN DE LA CIUDAD ESMERALDAS

Tabla 8 C-1: Evaluación del Sistema Antiox 901M

DETERIORO	CÓDIGO	PRIMER RETIRO 01 DE MARZO/2006		SEGUNDO RETIRO 01 DE JUNIO/2006		TERCER RETIRO 29 DE AGOSTO/2006	
		A	P	A	P	A	P
OXIDACIÓN	E54-A4	0,03%	0,03%	0,01%	0,09%	-	-
	E64-A5	0,03%	No	0,05%	0,45%	1,81%	1,10%
	E39-A4	0,10%	1,00%	0,17%	0,13%	0,53%	0,31%
	E29-A5	0,03%	3,00%	0,01%	0,45%	0,05%	2,08%
AMPOLLA MIENTO	E54-A4	-	-	-	-	-	-
	E64-A5	-	-	-	-	-	-
	E39-A4	-	-	-	-	-	-
	E29-A5	-	-	-	-	-	-
CRACKING	E54-A4	-	-	-	-	-	-
	E64-A5	-	-	-	-	-	-
	E39-A4	-	-	-	-	-	-
	E29-A5	-	-	-	-	-	-
CHECKING	E54-A4	-	-	-	-	-	-
	E64-A5	-	-	-	-	-	-
	E39-A4	-	-	-	-	-	-
	E29-A5	-	-	-	-	-	-
DELAMINACIÓN	E54-A4	-	-	-	-	-	-
	E64-A5	-	-	-	-	-	-
	E39-A4	-	-	-	-	-	-
	E29-A5	-	-	-	-	-	-

En la primera evaluación de la oxidación (rusting) se llevó a cabo con la norma ASTM D-610, a partir de la segunda observación se utilizó una nueva técnica más exacta, que consiste en colocar sobre la placa pintada una copia en acetato del papel milimetrado y evaluar el área corroída; sin embargo dichas evaluaciones dependen de la percepción del observador.

Tabla 8 C-2: Evaluación del Sistema OXIFIN 701M

DETERIORO	CÓDIGO	PRIMER RETIRO 01 DE MARZO/2006		SEGUNDO RETIRO 01 DE JUNIO/2006		TERCER RETIRO 29 DE AGOSTO/2006	
		A	P	A	P	A	P
OXIDACIÓN	E74-O4	16,00%	-	2,50%	0,53%	8,61%	1,27%
	E15-O5	0,10%	33,00%	0,27%	0,91%	2,49%	4,50%
	E19-O4	1,00%	3,00%	0,33%	44,33%	-	-
	E710-O5	3,00%	3,00%	0,27%	0,09%	0,87%	0,79%
AMPOLLA MIENTO	E74-O4	-	-	-	-	-	-
	E15-O5	-	-	-	-	-	-
	E19-O4	-	-	-	-	-	-
	E710-O5	-	-	-	-	-	-
CRACKING	E74-O4	-	-	-	-	-	-
	E15-O5	-	-	-	-	-	-
	E19-O4	-	-	-	-	-	-
	E710-O5	-	-	-	-	-	-
CHECKING	E74-O4	-	-	-	-	-	-
	E15-O5	-	-	-	-	-	-
	E19-O4	-	-	-	-	-	-
	E710-O5	-	-	-	-	-	-
DELAMINACIÓN	E74-O4	-	-	-	-	-	-
	E15-O5	-	-	-	-	-	-
	E19-O4	-	-	-	-	-	-
	E710-O5	-	-	-	-	-	-

**Tabla 8 C-3:** Evaluación del Sistema OXIFIN ENSAYO 1 [701-E<sub>1</sub>]

DETERIORO	CÓDIGO	PRIMER RETIRO 01 DE MARZO/2006		SEGUNDO RETIRO 01 DE JUNIO/2006		TERCER RETIRO 29 DE AGOSTO/2006	
		A	P	A	P	A	P
OXIDACIÓN	E45-E1-4	3,00%	3,00%	0,14%	1,00%	-	-
	E55-E1-5	3,00%	10,00%	0,20%	12,00%	0,47%	12,60%
	E410-E1-4	5,00%	16,00%	0,20%	0,91%	0,76%	3,50%
	E310-E1-5	3-10%/5%	16,00%	0,60%	4,67%	6,11%	5,60%
AMPOLLA MIENTO	E45-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E55-E1-5	-	-	-	-	-	-
	E410-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E310-E1-5	-	-	-	-	-	-
CRACKING	E45-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E55-E1-5	-	-	-	-	-	-
	E410-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E310-E1-5	-	-	-	-	-	-
CHECKING	E45-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E55-E1-5	-	-	-	-	-	-
	E410-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E310-E1-5	-	-	-	-	-	-
DELAMINACIÓN	E45-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E55-E1-5	-	-	-	-	-	-
	E410-E1-4	-	-	-	-	-	-
	E310-E1-5	-	-	-	-	-	-

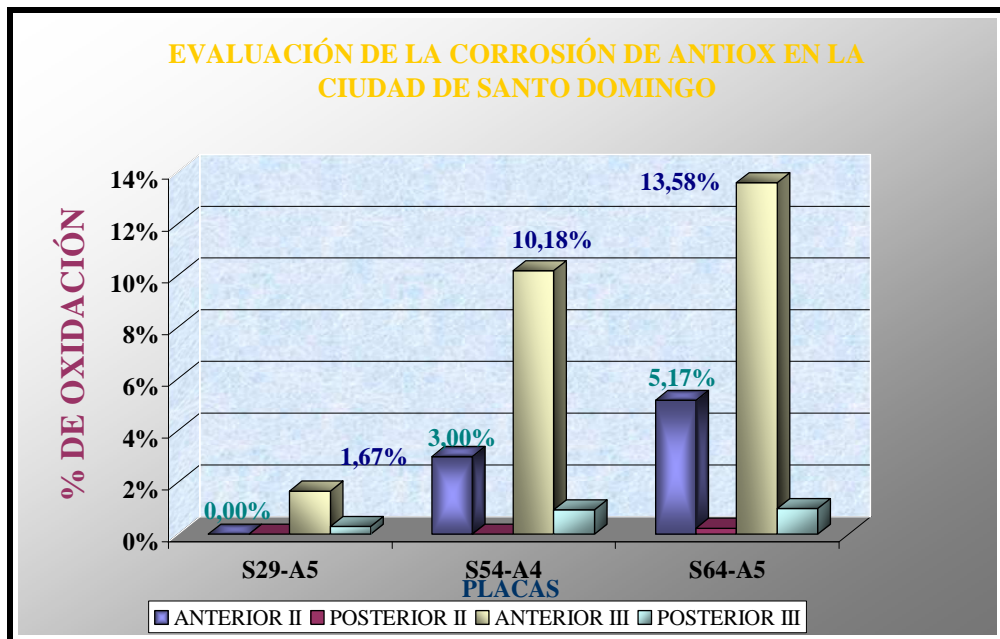
**Tabla 8 C-4:** Evaluación del Sistema OXIFIN ENSAYO 2 [701-E<sub>2</sub>]

DETERIORO	CÓDIGO	PRIMER RETIRO 01 DE MARZO/2006		SEGUNDO RETIRO 01 DE JUNIO/2006		TERCER RETIRO 29 DE AGOSTO/2006	
		A	P	A	P	A	P
OXIDACIÓN	E65-E2-4		3,00%	0,10%	0,40%	0,59%	1,40%
	E75-E2-5	1,00%	3,00%	8,00%	0,53%	53,33%	2,83%
	E210-E2-4	10,00%	10%	0,17%	0,65%	-	-
	E110-E2-5	3,00%	3,00%	0,20%	0,60%	1,09%	2,88%
AMPOLLA MIENTO	E65-E2-4	-	-	-	-	-	-
	E75-E2-5	-	-	-	-	-	-
	E210-E2-4	-	-	-	-	-	-
	E110-E2-5	-	-	-	-	-	-
CRACKING	E65-E2-4	-	-	-	-	-	-
	E75-E2-5	-	-	-	-	-	-
	E210-E2-4	-	-	-	-	-	-
CHECKING	E65-E2-4	-	-	-	-	-	-
	E75-E2-5	-	-	-	-	-	-
	E210-E2-4	-	-	-	-	-	-
DELAMINACIÓN	E65-E2-4	-	-	-	-	-	-
	E75-E2-5	-	-	-	-	-	-
	E210-E2-4	-	-	-	-	-	-
	E110-E2-5	-	-	-	-	-	-

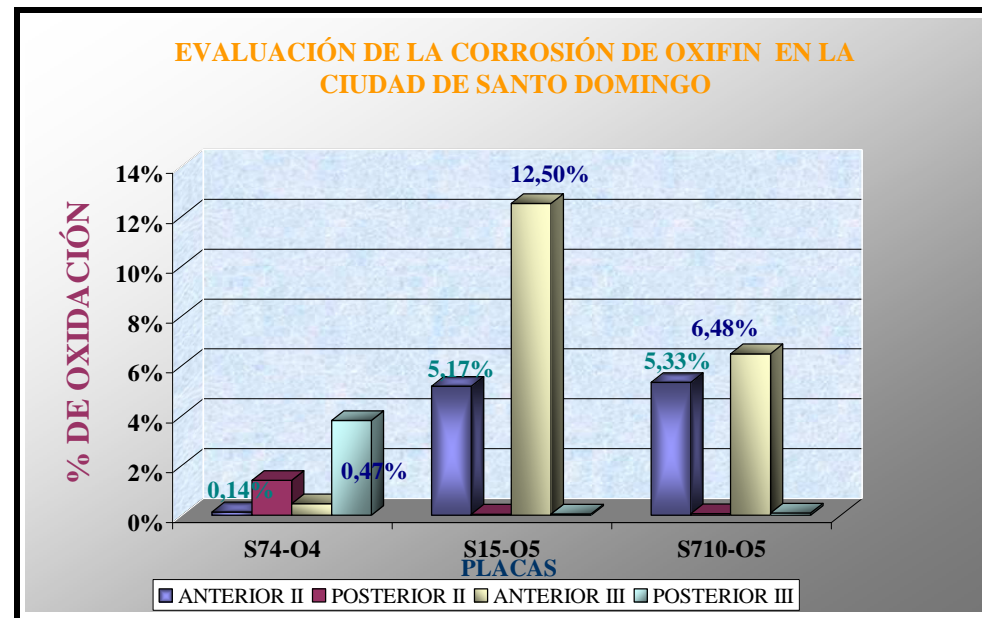
**Tabla 8 C-5:** Evaluación del Sistema BUCANERO [Epoxi-Poliuretano]

DETERIORO	CÓDIGO	PRIMER RETIRO 01 DE MARZO/2006		SEGUNDO RETIRO 01 DE JUNIO/2006		TERCER RETIRO 29 DE AGOSTO/2006	
DETERIORO	CÓDIGO	A	P	A	P	A	P
	E25-B4	-	-	-	-	-	-
	E35-B5	-	-	-	-	-	-
	E610-B4	-	-	-	-	-	-
	E510-B5	-	-	-	-	-	-
AMPOLLA MIENTO	E25-B4	-	-	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few
	E35-B5	-	-	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few
	E610-B4	-	-	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few
	E510-B5	-	-	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few	Size No.8 few
CRACKING	E25-B4	-	-	-	-	-	-
	E35-B5	-	-	-	-	-	-
	E610-B4	-	-	-	-	-	-
	E510-B5	-	-	-	-	-	-
CHECKING	E25-B4	-	-	SHORT RANDOM ASTM 6 TNO 4	SHORT RANDOM ASTM 8 TNO 2	SHORT RANDOM ASTM 4 TNO 6	SHORT RANDOM ASTM 4 TNO 6
	E35-B5	-	-	SHORT RANDOM ASTM 6 TNO 4	SHORT RANDOM ASTM 8 TNO 2	SHORT RANDOM ASTM 4TNO 6	SHORT RANDOM ASTM 4 TNO 6
	E610-B4	-	-	SHORT RANDOM ASTM 6 TNO 4	SHORT RANDOM ASTM 8 TNO 2	SHORT RANDOM ASTM 4TNO 6	SHORT RANDOM ASTM 4 TNO 6
	E510-B5	-	-	SHORT RANDOM ASTM 6 TNO 4	SHORT RANDOM ASTM 8 TNO 2	SHORT RANDOM ASTM 4 TNO 6	SHORT RANDOM ASTM 4 TNO 6
DELAMINACIÓN	E25-B4	-	-	-	-	-	-
	E35-B5	-	-	-	-	-	-
	E610-B4	-	-	-	-	-	-
	E510-B5	-	-	-	-	-	-

**8 D. GRÁFICOS DE COMPARACIÓN DE OXIDACIÓN DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE PINTURA EN LA ESTACIÓN DE LA CIUDAD DE SANTO DOMINGO DE LOS COLORADOS**



**Figura 8 D-1:** Evaluación de la corrosión del Sistema ANTIOX 901M



**Figura 8 D-2:** Evaluación de la corrosión del Sistema OXIFIN 701M

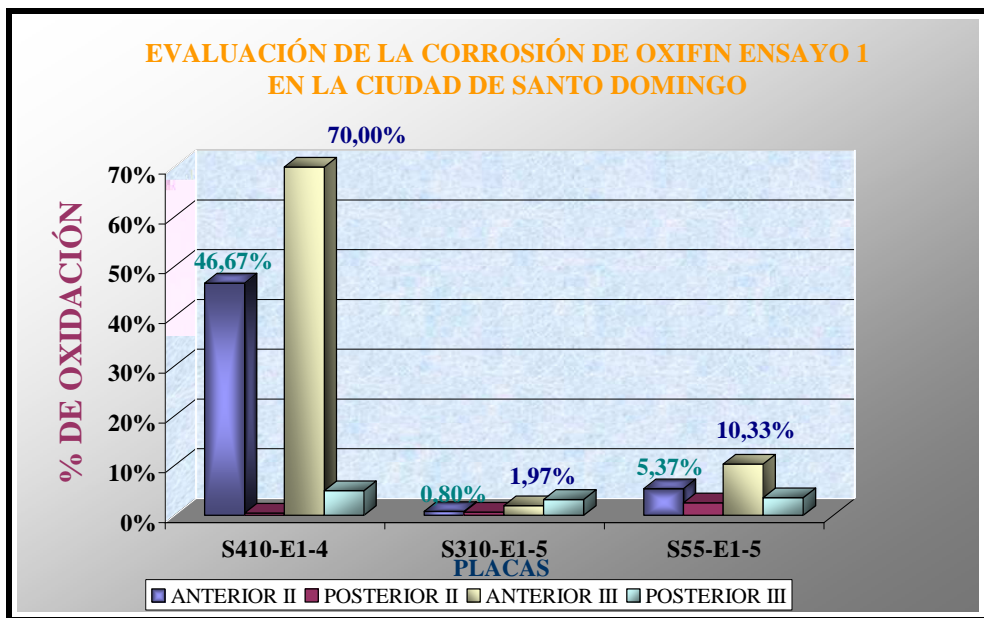


Figura 8 D-3: Evaluación de la corrosión del Sistema OXIFIN ENSAYO 1

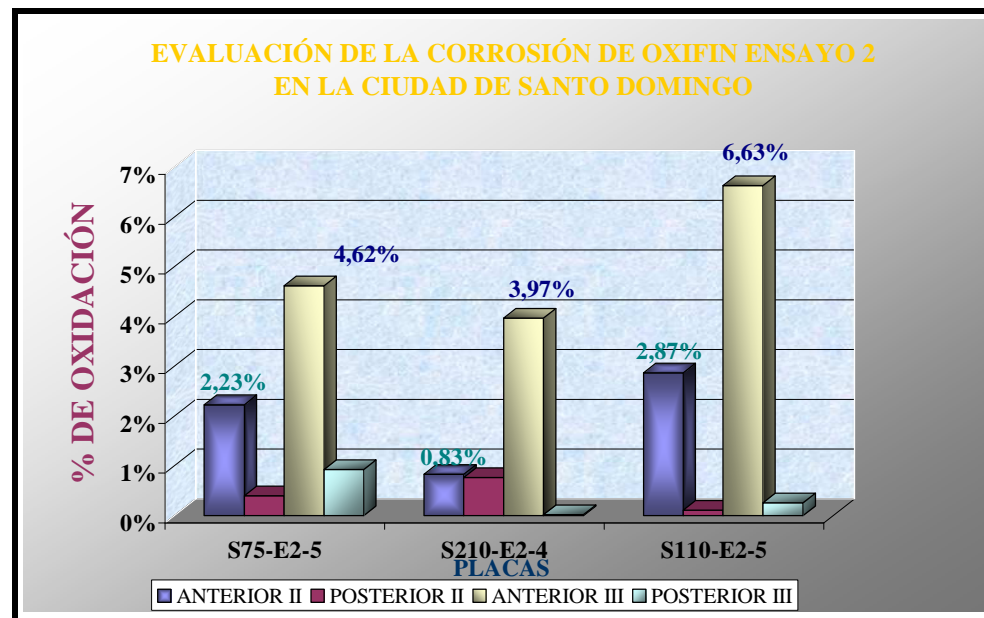
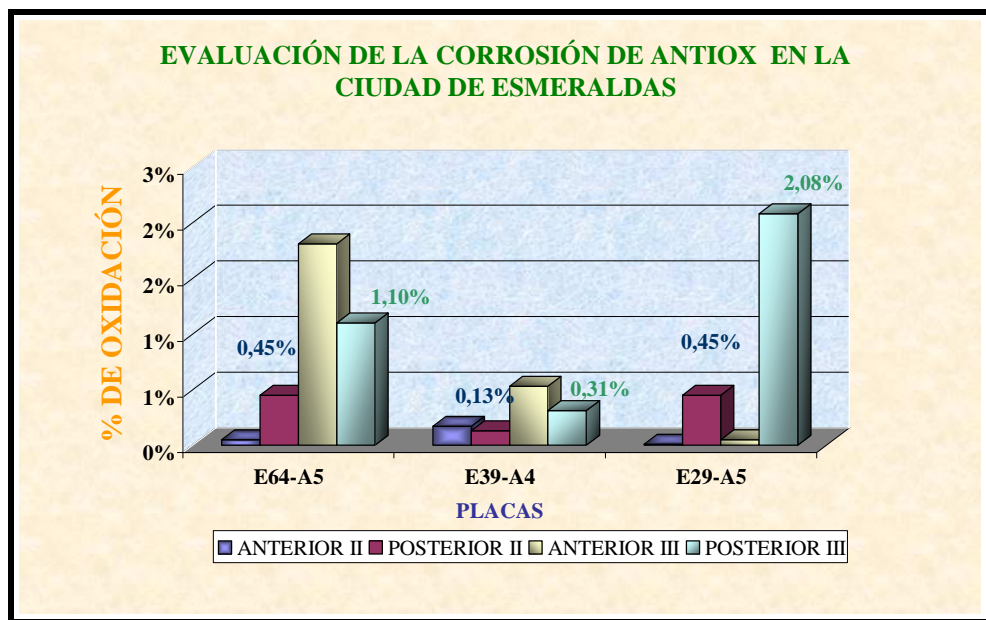


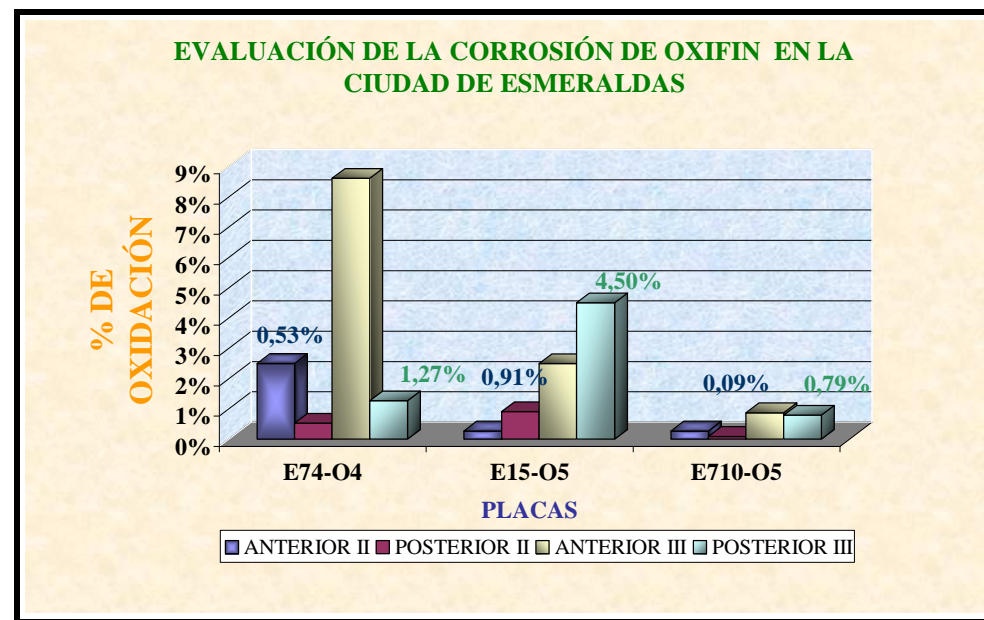
Figura 8 D-4: Evaluación de la corrosión del Sistema OXIFIN ENSAYO 2



### 8 E. GRÁFICOS DE COMPARACIÓN DE OXIDACIÓN DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE PINTURA EN LA ESTACIÓN DE LA CIUDAD DE ESMERALDAS



**Figura 8 E-1:** Evaluación de la corrosión del Sistema ANTIOX 901M OXIFIN ENSAYO 2



**Figura 8 E-2:** Evaluación de la corrosión del Sistema OXIFIN 701M

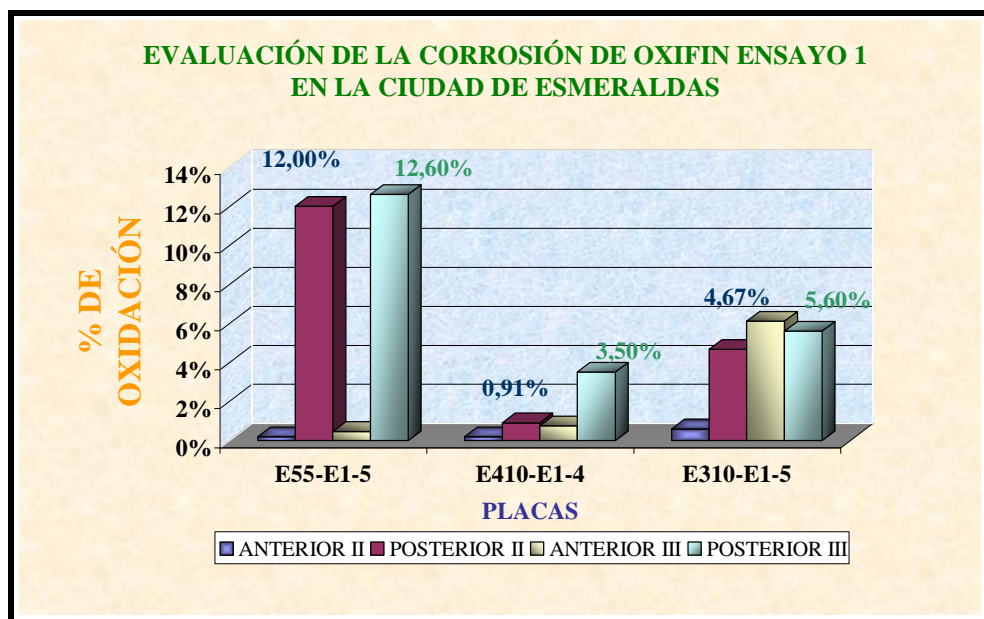


Figura 8 E-3: Evaluación de la corrosión del Sistema OXIFIN ENSAYO 1

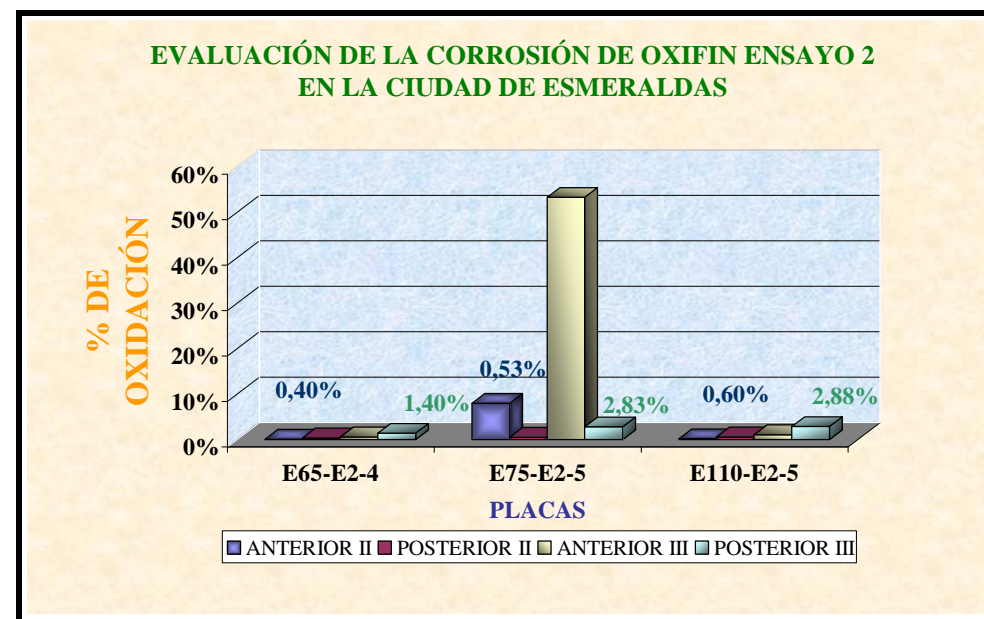


Figura 8 E-4: Evaluación de la corrosión del Sistema OXIFIN ENSAYO 2

**Tabla 8 I-1:** Datos para determinar el porcentaje de sólidos y volátiles de los sistemas de pinturas

SISTEMA	#MUESTRA	PESO DEL PAPEL ALUMINIO (g)	PESO DE LA MUESTRA	PESO DEL PAPEL + MUESTRA (g)	MASA FINAL PAPEL + MUESTRA LUEGO DE 30 MIN ESTUFA T=105°C	SÓLIDOS (g)	VOLÁTILES (g)	% PESO SÓLIDOS	% PESO DE VÓLATILES
ANTIOX (901M)	1	0,4327	0,3313	0,7640	0,6399	0,2072	0,1241	62,54	37,46
	2	0,4270	0,3097	0,7367	0,6199	0,1929	0,1168	62,29	37,71
	3	0,4190	0,3556	0,7746	0,6483	0,2293	0,1263	64,48	35,52
	<b>PROMEDIO</b>						<b>0,2098</b>	<b>0,1224</b>	<b>63,10</b>
OXIFIN (701M)	1	0,4576	0,3383	0,7959	0,6379	0,1803	0,1580	53,30	46,70
	2	0,4367	0,3288	0,7655	0,6193	0,1826	0,1462	55,54	44,46
	3	0,4826	0,3386	0,8212	0,6747	0,1921	0,1465	56,73	43,27
	<b>PROMEDIO</b>						<b>0,1850</b>	<b>0,1502</b>	<b>55,19</b>
OXIFIN E1(701M- E1)	1	0,3657	0,3083	0,6740	0,5395	0,1738	0,1345	56,37	43,63
	2	0,3498	0,3029	0,6527	0,5206	0,1708	0,1321	56,39	43,61
	3	0,3745	0,3023	0,6768	0,5457	0,1712	0,1311	56,63	43,37
	<b>PROMEDIO</b>						<b>0,1719</b>	<b>0,1326</b>	<b>56,46</b>
OXIFIN E2(701M- E2)	1	0,3824	0,3067	0,6891	0,555	0,1726	0,1341	56,28	43,72
	2	0,3659	0,3377	0,7036	0,5563	0,1904	0,1473	56,38	43,62
	3	0,3984	0,3216	0,7200	0,5781	0,1797	0,1419	55,88	44,12
	<b>PROMEDIO</b>						<b>0,1809</b>	<b>0,1411</b>	<b>56,18</b>

**Tabla 8 I-2:** Resultados del porcentaje de sólidos y volátiles de los sistemas de pinturas

SISTEMA DE PINTURA	% PESO SÓLIDOS	% PESO DE VÓLATILES
ANTIOX (901M)	63,10	36,90
OXIFIN (701M)	55,19	44,81
OXIFIN E1(701M- E1)	56,46	43,54
OXIFIN E2 (701M- E2)	56,18	43,82

## 8 J. COMPOSICIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS

**Tabla 8 J-1:** Datos para determinar el porcentaje de cargas inorgánicas de los sistemas de pinturas

SISTEMA DE PINTURA	# CRISOL	MASA DEL CRISOL (g)	MASA DE LA MUESTRA (g)	MASA DEL CRISOL + MUESTRA (g)	MASA FINAL T=800°C (g)	MASA DE RESINA (g)	MASA DE CARGAS INORGÁNICAS (g)	% DE RESINA	% DE CARGAS INORGÁNICAS
ANTIOX	1	35,5610	0,1474	35,7084	35,6352	0,0732	0,0742	49,66	50,34
	2	47,1031	0,1561	47,2592	47,1824	0,0768	0,0793	49,20	50,80
OXIFIN E1	1	21,1045	0,2015	21,3060	21,2175	0,0885	0,1130	43,92	56,08
	2	30,3605	0,1999	30,5604	30,4755	0,0849	0,1150	42,47	57,53
OXIFIN E2	1	35,8498	0,1507	36,0005	35,9159	0,0846	0,0661	56,14	43,86
	2	42,1373	0,1499	42,2872	42,2012	0,0860	0,0639	57,37	42,63
BUCANERO	1	46,0835	0,8642	46,9477	46,4796	0,4681	0,3961	54,17	45,83
	2	42,1086	0,8847	42,9933	42,515	0,4783	0,4064	54,06	45,94

**Tabla 8 J-2:** Composición de los Sistemas de Pinturas

SISTEMA DE PINTURA	% DE RESINA	% DE CARGAS	% DE SÓLIDOS	% DE VOLÁTILES	% DE RESINA	% DE CARGAS	% DE VOLÁTILES
ANTIOX	49,43	50,57	63,10	36,90	<b>31,19</b>	<b>31,91</b>	<b>36,90</b>
OXIFIN	-	-	55,19	44,81	-	-	-
OXIFIN E1	43,20	56,80	56,46	43,54	<b>24,39</b>	<b>32,07</b>	<b>43,54</b>
OXIFIN E2	56,75	43,25	56,18	43,82	<b>31,88</b>	<b>24,30</b>	<b>43,82</b>
BUCANERO	54,11	45,89	-	-	-	-	-



## TABLA DE CONTENIDO

1.	CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE LOS METALES .....	1
1.1	FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN <sup>1</sup> .....	2
1.1.1	Concepto .....	2
1.1.2	Factores que influyen en la corrosión .....	2
1.1.2.1	<i>Condición de la superficie</i> .....	2
1.1.2.2	<i>Efecto de la Temperatura</i> .....	2
1.1.2.3	<i>Diferencia de Potencial (Emf)</i> .....	3
1.1.2.4	<i>Efecto de la Erosión</i> .....	3
1.1.2.5	<i>Efecto de Ambientes Contaminados</i> .....	4
1.1.2.6	<i>Efecto del Tiempo</i> .....	4
1.1.2.7	<i>Efectos Biológicos</i> .....	4
1.2	TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN <sup>3</sup> .....	5
1.2.1	Proceso de oxidación y reducción en soluciones acuosas .....	5
1.2.2	Estados de Oxidación.....	5
1.2.3	Electrodos .....	6
1.2.4	Ecuación de Nernst .....	7
1.2.5	Potenciales de electrodos .....	8
1.2.6	Diagramas de Pourbaix .....	9
1.3	CINÉTICA DE LA CORROSIÓN <sup>3</sup> .....	11
1.3.1	Cinética del Deterioro Acuoso.....	11
1.3.2	Cinética de Equilibrio de un Electrodo.....	12
1.3.3	Polarización.....	13
1.3.3.1	<i>Activación de la Polarización</i> .....	13
1.4	CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN <sup>1,2,4,5</sup> .....	14
1.4.1	Clasificación según el medio .....	14
1.4.1.1	<i>Corrosión química</i> .....	14
1.4.1.2	<i>Corrosión electroquímica</i> .....	15
1.4.2	Clasificación según la forma de ataque .....	15
1.4.2.1	<i>Corrosión uniforme</i> .....	15
1.4.2.2	<i>Corrosión localizada</i> .....	15
1.4.2.3	<i>Corrosión intergranular</i> .....	16
1.4.2.4	<i>Corrosión por picado</i> .....	16
1.4.3	Clasificación según el mecanismo .....	16
1.4.3.1	<i>Corrosión galvánica o bimetálica</i> .....	16
1.4.3.2	<i>Corrosión Bacteriana</i> .....	17
1.4.3.3	<i>Corrosión por aireación diferencial</i> .....	18
1.4.3.4	<i>Corrosión selectiva</i> .....	18
1.4.4	Clasificación por efectos combinados .....	19
1.4.4.1	<i>Corrosión Fisurante</i> .....	19
1.4.4.2	<i>Corrosión por fatiga</i> .....	19
1.4.4.3	<i>Corrosión por Cavitación</i> .....	20
1.4.4.4	<i>Corrosión por Desgaste</i> .....	21
1.4.4.5	<i>Corrosión atmosférica</i> .....	21
1.5	MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE METALES <sup>2</sup> .....	22
1.5.1	Protección por revestimientos metálicos .....	22
1.5.2	Protección por revestimientos orgánicos .....	23

2.	CORROSIÓN ATMOSFÉRICA .....	24
2.1	INTRODUCCIÓN <sup>1</sup> .....	25
2.2	TIPOS DE ATMÓSFERAS CORROSIVAS <sup>1</sup> .....	25
2.2.1	Atmósfera industrial.....	25
2.2.2	Atmósferas marinas .....	26
2.2.3	Atmósferas rurales .....	27
2.2.4	Atmósfera interior.....	27
2.3	FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.....	28
2.3.1	Lluvia <sup>1</sup> .....	28
2.3.2	Rocío y condensación <sup>1</sup> .....	29
2.3.3	Humedad relativa <sup>1,6,7</sup> .....	29
2.3.4	Tiempo de humectación <sup>2,7</sup> .....	30
2.3.5	Temperatura <sup>1,6,7</sup> .....	30
2.3.6	Radiación solar <sup>7,8</sup> .....	32
2.3.7	Viento <sup>6</sup> .....	32
2.3.8	Localización <sup>6</sup> .....	32
2.3.9	Orientación <sup>6</sup> .....	33
2.3.10	Contaminantes transportados por el aire <sup>1,6,7</sup> .....	33
2.3.10.1	<i>Cloruros</i> .....	33
2.3.10.2	<i>Dióxido de azufre</i> .....	34
2.3.10.3	<i>Dióxido de carbono</i> .....	36
2.3.10.4	<i>Óxidos de nitrógeno (NOx)</i> .....	37
2.3.10.5	<i>Partículas atmosféricas</i> <sup>7</sup> .....	38
2.3.11	Contenido de aleación <sup>6</sup> .....	38
2.3.12	Tiempo de exposición <sup>6</sup> .....	39
2.4	MECANISMO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA <sup>7</sup> .....	41
2.4.1	Ley bilogarítmica <sup>2,8</sup> .....	41
2.5	CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA <sup>2</sup> .....	43
2.5.1	Por el tiempo de humectación.....	45
2.5.2	Índice de deterioro de Brooks <sup>7</sup> .....	46
2.6	CORROSIÓN ATMOSFERICA DE LOS METALES.....	46
2.6.1	Corrosión de hierro y del acero <sup>7</sup> .....	46
2.6.1.1	<i>Cinética de corrosión atmosférica del acero</i> .....	49
2.6.2	Corrosión atmosférica del aluminio <sup>7</sup> .....	52
2.6.3	Corrosión atmosférica del cobre <sup>7</sup> .....	54
2.6.3.1	<i>Cinética de la corrosión atmosférica del cobre</i> .....	55
2.6.4	Corrosión atmosférica del zinc .....	57
3.	PROTECCIÓN DE LOS METALES .....	60
3.1	INTRODUCCIÓN <sup>9</sup> .....	61
3.2	REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS O PINTURAS <sup>2</sup> .....	61
3.2.1	Conceptos generales.....	61
3.3	COMPONENTES DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS <sup>9</sup> .....	62
3.3.1	Vehículo.....	62
3.3.1.1	<i>Resina</i> .....	63
3.3.1.2	<i>Solventes</i> .....	63
3.3.2	Pigmentos.....	63
3.3.2.1	<i>Concentración de volumen de pigmentos</i> .....	64
3.3.2.2	<i>Clasificación de los pigmentos</i> .....	68
3.3.2.3	<i>Tamaño y forma de los pigmentos</i> <sup>9</sup> .....	73
3.3.3	Aditivos.....	75

3.4	FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA PINTURA <sup>9</sup> .....	75
3.4.1	Preparación de la superficie <sup>9,13</sup> .....	79
3.4.2	Recubrimiento.....	80
3.4.3	La naturaleza de adhesión.....	81
3.4.4	Fuerzas de cohesión y adhesión en los sistemas de pinturas .....	82
3.5	RESINAS ALQUÍDICAS <sup>9</sup> .....	84
3.5.1	Influencia de la modificaciones en las propiedades de la resina alquídica	86
3.5.2	Análisis de curado de una pintura alquídica por FTIR <sup>10</sup> .....	88
3.6	RESINAS EPÓXICAS <sup>9</sup> .....	90
3.6.1	Resinas epoxi basadas en bisfenol “A”.....	90
3.6.2	Resinas epóxicas de bajo peso molecular .....	91
3.6.3	Resinas epóxicas de mediano peso molecular .....	92
3.6.4	Resinas epóxicas de alto peso molecular .....	93
3.6.5	Agentes de curado de las resinas epóxicas .....	94
3.6.5.1	AMINAS .....	94
3.6.5.2	Poliaminas alifáticas no modificadas.....	97
3.6.5.3	Cetimas .....	98
3.6.5.4	Poliamidas .....	99
3.7	POLIURETANOS <sup>9</sup> .....	101
3.7.1	Sistemas polioli- isocianato .....	104
3.7.2	Aplicaciones de los sistemas de dos componentes .....	106
3.8	MECANISMO DE LA CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE METÁLICA CON REVESTIMIENTO <sup>9</sup> .....	108
3.8.1	Corrosión debido a la pérdida de adhesión húmeda .....	108
3.8.2	Corrosión en film adherentes .....	110
3.9	CONTROL DE LA CORROSIÓN <sup>9,11</sup> .....	112
3.9.1	Mecanismos de protección de los sistemas de revestimientos orgánicos contra la corrosión.....	112
3.9.1.1	Mecanismo electroquímico .....	113
3.9.1.2	Mecanismo físico-químico .....	114
3.9.1.3	Mecanismo de adhesión <sup>9,13</sup> .....	114
3.9.2	Combinación de diferentes mecanismos de protección.....	115
3.9.3	Protección con primos inhibidores.....	116
3.9.4	Protección catódica (rica en zinc).....	117
3.9.4.1	Mecanismo de la protección catódica .....	117
3.9.5	Primos pasivantes del acero .....	119
3.9.5.1	Pasivación.....	119
3.9.5.2	Pigmentos inhibidores de cromato .....	120
3.9.5.3	Nuevos pigmentos inhibidores .....	122
3.10	FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA PROTECCIÓN DE LOS ....	125
3.10.1	Influencia de la densidad de entrecruzamiento y la polaridad en la conductividad.....	126
3.10.2	Influencia del espesor del film.....	127
3.10.3	Influencia de pigmentos en la protección de la corrosión los films de barrera	128
3.10.4	Influencia de las sales en la interfase.....	129



3.11	TRANSPORTE DE AGUA, AMPOLLAMIENTO Y ADHESIÓN HÚMEDA.....	129
3.11.1	Adhesión seca y húmeda.....	129
3.11.2	Absorción de agua.....	130
3.11.2.1	<i>Ampollamiento por presión osmótica</i> .....	130
3.11.2.2	<i>Electro-endósmosis</i> .....	131
3.11.2.3	<i>Otras fuerza de absorción de agua</i> .....	132
3.11.3	Formas de absorción del agua.....	132
3.12	EFFECTO DE LA LUZ Y RADIACIÓN EN LOS REVESTIMIENTOS <sup>9</sup>	133
3.12.1	Efecto de la radiación electromagnética en materiales expuestos .....	133
3.12.2	Mecanismo de degradación de los revestimientos por radiación ultravioleta .....	134
3.12.3	Técnicas para reducir el efecto de la radiación ultravioleta.....	136
3.12.3.1	<i>Uso de resinas que no absorben luz ultravioleta</i> .....	137
3.12.3.2	<i>Uso de pigmentos capaces de reflejar la radiación ultravioleta</i>	138
3.12.3.3	<i>Absorción selectiva mediante los pigmentos</i> .....	139
3.12.4	Técnicas sin empleo de pigmentos .....	140
3.12.4.1	<i>Absorbedores de la luz ultravioleta</i> .....	140
3.12.4.2	<i>Estabilizadores de la luz</i> .....	140
3.12.4.3	<i>ANTIOXIDANTES</i> .....	142
4.	DISEÑO EXPERIMENTAL .....	143
4.1	CONSIDERACIONES PREVIAS.....	144
4.1.1	Introducción. ....	144
4.1.2	Objetivo General.....	146
4.1.3	Objetivos Específicos.....	146
4.1.4	Estrategia Metodológica .....	147
4.2	DISEÑO DE MUEBLES PORTAPROBETAS .....	147
4.3	PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES A EXPONER .....	153
4.3.1	Revestimientos Poliméricos.....	153
4.3.1.1	<i>Preparación de las láminas metálicas y aplicación de los sistemas de pinturas.</i> .....	153
4.3.1.2	<i>Composición de los Revestimientos Poliméricos</i> <sup>12</sup> .....	154
4.3.1.3	<i>Antiox Anticorrosivo y Convertidor 900</i> .....	155
4.3.1.4	<i>Bucanero Epóxico 7100</i> .....	155
4.3.1.5	<i>Bucanero Poliuretano 7200</i> .....	156
4.3.2	Materiales metálicos .....	157
4.3.2.1	<i>Acero al carbono</i> .....	157
4.3.2.2	<i>Zinc</i> .....	157
4.3.2.3	<i>Cobre</i> .....	158
4.3.2.4	<i>Aluminio</i> .....	158
4.4	TIPOS DE PROBETAS.....	158
4.4.1	Tamaño y forma.....	158
4.4.2	Identificación .....	158
4.4.2.1	<i>Primer componente</i> .....	159
4.4.2.2	<i>Segundo Componente</i> .....	159
4.4.2.3	<i>Tercer Componente</i> .....	159
4.4.2.4	<i>Cuarto componente</i> .....	160

4.5	INSTALACIÓN DE LOS MUEBLES .....	163
4.5.1	Ubicación y descripción de las estaciones .....	163
4.5.1.1	<i>Estación Santo Domingo de los Colorados</i> .....	163
4.5.1.2	<i>Estación Esmeraldas</i> .....	164
4.6	EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN LAS PLACAS METÁLICAS SIN REVESTIMIENTO Y CON REVESTIMIENTOS.....	165
4.6.1	Placas metálicas sin revestimiento.....	165
4.6.1.1	<i>Placas metálicas de acero al carbono</i> .....	165
4.6.1.2	<i>Placas metálicas de zinc (acero galvanizado)</i> .....	166
4.6.1.3	<i>Placas metálicas de cobre</i> .....	168
4.6.1.4	<i>Placas metálicas de aluminio</i> .....	168
4.6.2	Placas metálicas protegidas con revestimientos poliméricos.....	168
4.6.2.1	<i>Evaluación del grado de corrosión de pinturas (ASTM D610)</i> .....	168
4.6.2.2	<i>Evaluación del grado de ampollamiento de pintura (ASTM D714)</i> 169	
4.6.2.3	<i>Evaluación del grado de cuarteamiento de pintura (ASTM- D660)</i> 170	
4.6.2.4	<i>Evaluación del grado de agrietamiento de pintura (ASTM D661)</i> 170	
4.6.3	Determinación del porcentaje de sólidos y volátiles.....	171
4.6.4	Determinación del porcentaje de cargas inorgánicas.....	171
4.6.5	Evaluación de los revestimientos poliméricos mediante espectroscopía de infrarrojos <sup>10</sup> .....	172
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	177
5.1	VARIABLES METEREOLÓGICAS .....	178
5.1.1	RESULTADOS DE VARIABLES METEREOLÓGICAS.....	178
5.1.1.1	<i>Tiempo de humectación</i> .....	179
5.1.1.2	<i>Nubosidad</i> .....	180
5.1.2	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE VARIABLES METEOROLÓGICAS .....	182
5.1.2.1	<i>Clasificación de las atmósferas según los parámetros meteorológicos</i> .....	182
5.2	CONTAMINANTES .....	184
5.3	CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO .....	184
5.3.1	RESULTADOS DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO.184	
5.3.1.1	<i>Aspecto general</i> .....	184
5.3.1.2	<i>Determinación de la velocidad de corrosión</i> .....	185
5.3.1.3	<i>Cinética de la corrosión del acero al carbono</i> .....	185
5.3.2	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO .....	186
5.3.2.1	<i>Ajuste de ecuaciones de la cinética de corrosión del acero al carbono</i> 187	
5.3.2.2	<i>Valores de las constantes de las ecuaciones de la cinética de corrosión del acero al carbono</i> .....	187
5.4	CORROSIÓN DEL COBRE .....	188
5.4.1	RESULTADOS DE CORROSIÓN DEL COBRE .....	188
5.4.1.1	<i>Aspecto general</i> .....	188
5.4.1.2	<i>Determinación de la velocidad de corrosión</i> .....	189
5.4.1.3	<i>Cinética de la corrosión del cobre</i> .....	189

5.4.2	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL COBRE .....	190
5.4.2.1	<i>Ajuste de ecuaciones de la cinética de corrosión del cobre .....</i>	<i>191</i>
5.4.2.2	<i>Valores de las constantes de las ecuaciones de la cinética de corrosión del cobre .....</i>	<i>191</i>
5.5	CORROSIÓN DEL ZINC .....	192
5.5.1	RESULTADOS DE CORROSIÓN DEL ZINC .....	192
5.5.1.1	<i>Aspecto general.....</i>	<i>192</i>
5.5.1.2	<i>Determinación de la velocidad de corrosión.....</i>	<i>192</i>
5.5.1.3	<i>Cinética de la corrosión del zinc .....</i>	<i>193</i>
5.5.2	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DEL ZINC .....	193
5.5.2.1	<i>Ajuste de ecuaciones de la cinética de corrosión del zinc.....</i>	<i>194</i>
5.5.2.2	<i>Valores de las constantes de las ecuaciones de la cinética de corrosión del zinc.....</i>	<i>194</i>
5.6	CLASIFICACIÓN DE LAS ATMÓSFERAS SEGÚN LA CORROSIÓN	195
5.7	REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS.....	196
5.7.1	RESULTADOS DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS....	196
5.7.1.1	<i>Resultados del grado de oxidación.....</i>	<i>196</i>
5.7.1.2	<i>Determinación del porcentaje de sólidos y volátiles.....</i>	<i>200</i>
5.7.1.3	<i>Determinación del porcentaje de cargas inorgánicas.....</i>	<i>200</i>
5.7.2	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS.....	201
5.7.3	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	207
5.7.3.1	<i>Resultados del análisis de espectroscopía infrarrojos .....</i>	<i>207</i>
5.7.3.2	<i>Análisis y discusión de los resultados obtenidos de los espectros infrarrojos.....</i>	<i>209</i>
5.7.4	PRUEBAS DE COLOR.....	211
5.7.4.1	<i>Resultados de las Pruebas de Color .....</i>	<i>211</i>
5.7.4.2	<i>Análisis y discusión de los resultados de las Pruebas de Color....</i>	<i>217</i>
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	219
6.1	CONCLUSIONES .....	220
6.2	RECOMENDACIONES.....	225
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	229
8.	NOMENCLATURA.....	232
9.	ANEXOS .....	233

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 : Transporte de electrones en una solución acuosa <sup>4</sup> .....	6
Figura 1.2 : Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua a 25°C <sup>1</sup> .....	10
Figura 1.3 : Perfil de energía para el equilibrio en un electrodo <sup>3</sup> .....	12
Figura 1.4 : Corrosión uniforme <sup>4</sup> .....	15
Figura 1.5 : Corrosión localizada <sup>4</sup> .....	15
Figura 1.6 : Corrosión intergranular <sup>4</sup> .....	16
Figura 1.7 : Corrosión por picado <sup>4</sup> .....	16
Figura 1.8 : Deterioro de un tubo contaminado con partículas de mercurio <sup>1</sup> .....	18
Figura 1.9 : Corrosión fisurante <sup>4</sup> .....	19
Figura 1.10 : Corrosión por cavitación <sup>1</sup> .....	20
Figura 2.1 : Atmósfera Industrial .....	26
Figura 2.2 : Atmósfera marina .....	26
Figura 2.3 : Atmósfera rural .....	27
Figura 2.4 : Variación de la salinidad atmosférica con la distancia a la costa <sup>7</sup> .....	34
Figura 2.5 : Emisiones Gaseosas de la Planta Termoeléctrica de Esmeraldas .....	35
Figura 2.6: Proceso cíclico de formación de herrumbre <sup>7</sup> .....	36
Figura 2.7 : Variación del contenido de aleación <sup>6</sup> .....	39
Figura 2.8 : Comportamiento de la corrosión en relación con el tiempo <sup>7</sup> .....	39
Figura 2.9: Factores atmosféricos que influyen en la durabilidad de los materiales <sup>7</sup> .....	40
Figura 2.10: Diagrama de Pourbaix, sistema Fe- H <sub>2</sub> O <sup>7</sup> .....	47
Figura 2.11: Formaciones típicas del hierro <sup>7</sup> .....	48
Figura 2.12: Representación de un nido de sulfato <sup>7</sup> .....	51
Figura 2.13: Representación de un aglomeradote cloruro <sup>7</sup> .....	51
Figura 2.14: Capa de alúmina formada sobre el aluminio expuesto durante 14 años <sup>7</sup> .....	52
Figura 2.15: Diagrama de Pourbaix del Aluminio <sup>7</sup> .....	53
Figura 2.16: Ataque por picadura de una superficie de aluminio <sup>7</sup> .....	53
Figura 2.17: Diagrama de Pourbaix de cobre <sup>7</sup> .....	54
Figura 2.18: Capa de productos de corrosión formados sobre el cobre <sup>7</sup> .....	56
Figura 2.19: Picadura sobre la superficie de cobre en una atmósfera marina <sup>7</sup> .....	56
Figura 2.20: Diagrama de Pourbaix para el sistema Zn-CO <sub>2</sub> <sup>7</sup> .....	57
Figura 2.21: Capas de productos de corrosión del zinc <sup>7</sup> .....	59
Figura 3.1 : Componentes de los Revestimientos Poliméricos .....	62
Figura 3.2 : Concentración de Volumen de Pigmento Crítica CPVC <sup>9</sup> .....	65
Figura 3.3: PVC es menor que el CPVC <sup>9</sup> .....	66
Figura 3.4: PVC es igual al CPVC <sup>9</sup> .....	67
Figura 3.5: PVC es mayor al CPVC <sup>9</sup> .....	67
Figura 3.6 : Propiedades de los revestimientos según la relación PVC/CPVC <sup>9</sup> .....	68
Figura 3.7 : Diversas formas de los pigmentos <sup>9</sup> .....	74
Figura 3.8: Ejemplo de enlace secundario entre vehículo y sustrato <sup>9</sup> .....	76
Figura 3.9: Ejemplo de enlace primario entre vehículo y sustrato <sup>9</sup> .....	76
Figura 3.10: Ejemplo de enlace primario entre vehículo y pigmento <sup>9</sup> .....	77
Figura 3.11: Ejemplo de enlace secundario entre vehículo y pigmento <sup>9</sup> .....	77
Figura 3.12: Enlaces primarios y secundarios en la resina termoplástico <sup>9</sup> .....	78
Figura 3.13: Enlaces primarios presentes en las resinas epóxicas <sup>9</sup> .....	78
Figura 3.14: Normalización de la superficie <sup>9</sup> .....	79
Figura 3.15: Sitios reactivos sobre la superficie metálica <sup>9</sup> .....	79
Figura 3.16: Efecto del incremento del área superficial del sustrato <sup>9</sup> .....	80
Figura 3.17: Recubrimiento y Tensión Superficial <sup>9</sup> .....	81

Figura 3.18: Fuerzas de adhesión y cohesión en un sistema de pintura <sup>9</sup> .....	82
Figura 3.19: Falla por cohesión en el primer <sup>9</sup> .....	83
Figura 3.20: Falla de adhesión en la interfase sustrato-primer <sup>9</sup> .....	83
Figura 3.21: Preparación de una resina alquídica <sup>9</sup> .....	84
Figura 3.22: Síntesis de la resina epóxica de bajo peso molecular <sup>9</sup> .....	90
Figura 3.23: Reacción de curado de las resinas epóxicas con amina <sup>9</sup> .....	95
Figura 3.24: Formación de carbamato en aire húmedo <sup>9</sup> .....	97
Figura 3.25: Formación de cetiminas <sup>9</sup> .....	98
Figura 3.26: Poliamida como agente de curado <sup>9</sup> .....	99
Figura 3.27: Formación de poliuretano <sup>9</sup> .....	101
Figura 3.28: Reacciones de oxazolidina en un sistema uretano <sup>9</sup> .....	104
Figura 3.29: Mecanismo de corrosión por falla de adhesión húmeda <sup>9</sup> .....	109
Figura 3.30: Mecanismo de Corrosión en films adherentes <sup>9</sup> .....	111
Figura 3.31: Mecanismo de protección del acero con primes inhibidores <sup>9</sup> .....	121
Figura 3.32: Efecto prohibitivo de los cloruros sobre la protección del primer .....	122
Figura 3.33: Mecanismos de protección mediante revestimientos de barrera <sup>9</sup> .....	126
Figura 3.34: Efecto de las impurezas de los pigmentos <sup>9</sup> .....	128
Figura 3.35: Efecto de los iones cloruros en la protección de barrera <sup>9</sup> .....	129
Figura 3.36: Ampollamiento por presión osmótica <sup>9</sup> .....	130
Figura 3.37: Ampollamiento por electroendósmosis .....	131
Figura 3.38: Espectro de radiación electromagnética .....	133
Figura 3.39: Degradación fotoquímica <sup>9</sup> .....	136
Figura 3.40: Escenarios de incidencia de la radiación ultravioleta en el film <sup>9</sup> .....	137
Figura 3.41: Protección del pigmento de aluminio <sup>9</sup> .....	138
Figura 3.42: Mecanismo de protección de los estabilizadores a la luz <sup>9</sup> .....	141
Figura 4.1 : Situación geográfica de la ciudad de Esmeraldas .....	145
Figura 4.2 : Mueble Portaprobetas .....	149
Figura 4.3 : Dimensiones del Mueble Portaprobetas <sup>2</sup> .....	150
Figura 4.4 : Detalle del Diseño del Mueble Portaprobetas <sup>2</sup> .....	151
Figura 4.5 : Detalle del Sistema de Fijación <sup>2</sup> .....	152
Figura 4.6 : Codificación de la estación de Santo Domingo de los Colorados .....	161
Figura 4.7 : Codificación de la estación de la ciudad de Esmeraldas .....	162
Figura 4.8: Mueble ubicado en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados .....	163
Figura 4.9: Mueble portaprobetas ubicado en el Municipio de Esmeraldas .....	164
Figura 4.10: Diferentes vistas del mueble (a) vista hacia el mar (b) vista posterior..	164
Figura 4.11: Tratamientos de las placas de acero al carbono .....	165
Figura 4.12: Espectro del Equipo de Infrarrojos Perkin Elmer .....	174
Figura 4.13: Equipo de Medición de Color .....	175
Figura 4.14: Parámetros de control de color .....	176
Figura 5.1 : Comparación del Tiempo de humectación entre estaciones .....	180
Figura 5.2 : Comparación de Nubosidad entre las estaciones .....	181
Figura 5.3: Corrosión del acero al carbono .....	186
Figura 5.4 : Corrosión para el cobre .....	190
Figura 5.5 : Corrosión del zinc .....	193
Figura 5.6 : Comparación del grado de oxidación los sistemas de pinturas .....	197
Figura 5.7: Mueble ubicado en Santo Domingo de los Colorados .....	202
Figura 5.8: Mecanismo de corrosión en los revestimientos poliméricos .....	206

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Potenciales estándares de oxidación y reducción a 25° C* <sup>2</sup> .....	3
Tabla 2.1: Categoría de corrosividad atmosférica según ISO 9223 <sup>2</sup> .....	44
Tabla 2.2: Categoría de la atmósferas según TDH , SO <sub>2</sub> y Cl <sup>-</sup> , según ISO 9223 <sup>2</sup> ...	44
Tabla 2.3: Categorización según el dato de corrosión del primer año de exposición <sup>2</sup>	44
Tabla 2.4: Estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir de sus .....	45
Tabla 2.5: Índice de deterioro <sup>7</sup> .....	46
Tabla 2.6: Características principales de algunos <sup>7</sup> .....	47
Tabla 2.7: Solubilidades de distintos compuestos de hierro debido a la corrosión atmosférica <sup>7</sup> .....	49
Tabla 2.8: Solubilidades de distintos compuestos de Aluminio debido a la corrosión	52
Tabla 2.9: Solubilidades en agua fría de distintos compuestos de cobre presentes como producto de la de la corrosión atmosférica <sup>7</sup> .....	55
Tabla 2.10: Solubilidades en agua fría de algunos compuestos de Zn presentes en la	58
Tabla 3.1: Solubilidad de los cromatos en agua a 25°C .....	71
Tabla 3.2: Propiedades de los alcoholes polihídricos <sup>9</sup> .....	85
Tabla 3.3: Propiedades de los poliácidos <sup>9</sup> .....	85
Tabla 3.4: Longitud de aceite de resinas alquídicas y propiedades <sup>9</sup> .....	87
Tabla 3.5: Bandas características de un curado de un resina alquídica <sup>10</sup> .....	88
Tabla 3.6: Tipos de aminas y su efecto sobre las propiedades del film <sup>9</sup> .....	96
Tabla 3.7: Isocianatos para Poliuretanos <sup>9</sup> .....	102
Tabla 3.8: Solubilidad de cromatos en agua a 25°C <sup>9</sup> .....	120
Tabla 3.9: Nuevos pigmentos inhibidores <sup>9</sup> .....	123
Tabla 3.10: Permeabilidad a la humedad de revestimientos con un espesor de .....	125
Tabla 3.11: Permeabilidad al oxígeno de revestimientos con un espesor de 100mm a una temperatura de 20°C <sup>9</sup> .....	125
Tabla 3.12: Tasa de difusión de NaCl a través de los films en mg/cm <sup>2</sup> /día <sup>9</sup> .....	126
Tabla 4.1: Sistemas de pinturas entregados por Pinturas Cóndor.....	153
Tabla 4.2: Composición de los sistemas de pinturas .....	154
Tabla 4.3: Especificaciones de los sistemas de pinturas <sup>12</sup> .....	154
Tabla 4.4: Primer componente del código .....	159
Tabla 4.5: Tercer componente del código.....	159
Tabla 4.6: Cuarto componente del código .....	160
Tabla 4.7: Determinación de la pérdida de recubrimiento perdido durante la limpieza química.....	167
Tabla 4.8: Escala del grado de corrosión .....	169
Tabla 4.9: Frecuencia del ampollamiento.....	170
Tabla 4.10: Identificación de los Sistemas Estándares .....	175
Tabla 5.1: Estaciones meteorológicas de las estaciones de ensayo .....	178
Tabla 5.2:: Tiempo de Humectación en la Estación Santo Domingo de los Colorados .....	179
Tabla 5.3: Tiempo de Humectación en la Estación Esmeraldas.....	179
Tabla 5.4: Nubosidad en la Estación Santo Domingo de los Colorados .....	181
Tabla 5.5: Nubosidad en la Estación Esmeraldas .....	181
Tabla 5.6: Tiempo de humectación para cada estación de ensayo .....	182
Tabla 5.7: Tiempo de humectación anual estimado para cada estación de ensayo ...	183
Tabla 5.8: Corrosión del acero al carbono en Santo Domingo de los Colorados .....	185
Tabla 5.9 Corrosión del acero al carbono en Esmeraldas .....	185

Tabla 5.10: Corrosión del cobre en Santo Domingo de los Colorados.....	189
Tabla 5.11: Corrosión del cobre en Esmeraldas .....	189
Tabla 5.12: Corrosión del zinc en Santo Domingo de los Colorados.....	192
Tabla 5.13: Corrosión del zinc en Esmeraldas.....	192
Tabla 5.14: Corrosión en la ciudad de Santo Domingo de los Colorados .....	195
Tabla 5.15: Corrosión en la ciudad de Esmeraldas.....	195
Tabla 5.16: Resultados de grado de oxidación del Sistema ANTIOX .....	196
Tabla 5.17: Resultados de grado de oxidación del Sistema OXIFIN .....	196
Tabla 5.18: Resultados de grado de oxidación del Sistema OXIFIN ENSAYO 1 ...	196
Tabla 5.19: Resultados de grado de oxidación del Sistema OXIFIN ENSAYO 2 ...	196
Tabla 5.20: Grado de Oxidación de las Placas Metálicas .....	197
Tabla 5.21: Oxidación y posición en Santo Domingo de los Colorados .....	198
Tabla 5.22: Oxidación y Posición en Esmeraldas.....	199
Tabla 5.23: Resultados del porcentaje de sólidos y volátiles.....	200
Tabla 5.24: Resultados del porcentaje de cargas inorgánicas.....	200
Tabla 5.25: Composición de los Sistemas de Pinturas .....	200
Tabla 5.26: Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Antiox .	207
Tabla 5.27: Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Oxifin..	208
Tabla 5.28: Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Oxifin Ensayo 1 .....	208
Tabla 5.29: Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Oxifin Ensayo 2.....	208
Tabla 5.30: Resultados del análisis del espectro de infrarrojos del Sistema Bucanero .....	209
Tabla 5.31: Resultados de las Pruebas de Color en la Estación de Santo Domingo de los Colorados .....	211
Tabla 5.32: Nivel de blancura del Sistema Bucanero en Santo Domingo de los Colorados .....	213
Tabla 5.33: Resultados de las Pruebas de Color en la Estación Esmeraldas .....	214
Tabla 5.34: Nivel de blancura del Sistema Bucanero en Esmeraldas.....	216

## RESUMEN

El presente proyecto de investigación consiste en determinar la corrosividad atmosférica de las ciudades de Santo Domingo de los Colorados y Esmeraldas; mediante la exposición de placas metálicas sin revestimiento polimérico: acero al carbono, aluminio, cobre, y zinc; y placas metálicas de acero al carbono revestidas con cinco sistemas de pinturas de interés comercial: ANTIOX, OXIFIN, OXIFIN ENSAYO 1, OXIFIN ENSAYO 2 y BUCANERO, cuyo objetivo primordial es la eliminación de los cromatos de la composición de las pinturas anticorrosivas.

La ciudad de Santo Domingo de los Colorados es considerada una ciudad de alto nivel de corrosividad, a causa de su alto porcentaje de humedad relativa que oscila entre el 80 -100% y su elevado desarrollo urbano- industrial que generan contaminantes tales como el SO<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> proveniente de la combustión de los automotores.

La ciudad de Esmeraldas es considerada una de las ciudades con mayor corrosión en el país debido a las emisiones gaseosas generadas por la Refinería, y la Central Termoeléctrica que originan contaminantes tales como el SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO entre otros, conjuntamente con la presencia de iones cloruros por su cercanía al mar.

La preparación y evaluación de las placas metálicas expuestas se realizaron según la norma ASTM G1, el diseño de los muebles portaprobetas ASTM G-50 y ASTM G-07, de igual forma la evaluación de los revestimientos poliméricos fueron llevadas a cabo según las normas ASTM D-610, ASTM D-660, ASTM D-661, ASTM D-714 y ASTM D-772.

Al final de la investigación se concluyó que la estación de Santo Domingo de los Colorados y la estación de Esmeraldas registraron valores de TDH superiores a las 5500, clasificándolas como atmósferas de agresividad muy alta.



La corrosión del acero al carbono en Esmeraldas fue de 28,7503  $\mu\text{m}$ , ubicándose en la Categoría C3 de agresividad media, mientras que en Santo Domingo de los Colorados fue de 13,4574  $\mu\text{m}$ , que la ubica en la Categoría C2 con una baja agresividad.

La corrosión del cobre en Esmeraldas registró un valor de corrosión 3,7697  $\mu\text{m}$ , situándose en la Categoría C5 de muy alta agresividad, y en Santo Domingo de los Colorados fue de 1,8924  $\mu\text{m}$ , hallándose dentro de la Categoría 4 de alta agresividad.

La corrosión del zinc en la ciudad de Esmeraldas fue de 0,6067  $\mu\text{m}$ , clasificándose dentro de la Categoría de C2 de agresividad baja, y en Santo Domingo de los Colorados es de 0,9257  $\mu\text{m}$ , que la ubica dentro de la Categoría C4 de agresividad alta.

El deterioro de los materiales además de estar influenciado por el macroclima, depende del microclima que pueda crearse por diversos factores.

El desempeño de los revestimientos poliméricos depende de varias variables tales como: preparación de la superficie, técnica de la aplicación del revestimiento, condiciones ambientales durante la aplicación y secado de las placas, espesor del revestimiento polimérico y finalmente del entorno atmosférico donde serán utilizadas las pinturas.

Para los revestimientos poliméricos estudiados debido al alto nivel de humedad y la formación de microclima durante el período de ensayo, la atmósfera de la ciudad de Santo Domingo de los Colorados resultó ser más agresiva que la ciudad de Esmeraldas,

El sistema epóxico-poliuretano conocido como BUCANERO fue el revestimiento de mayor eficacia, debido a su gran resistencia a la corrosión.

El sistema de mayor resistencia a la corrosión dentro de los sistemas compuestos por resinas alquídicas fue OXIFIN ENSAYO 2 (701M-E2).

El sistema de pintura de menor resistencia a la corrosión fue OXIFIN ENSAYO 1 (701M-E1).

Los resultados obtenidos de la espectroscopia infrarroja FTIR de los sistemas de pintura OXIFIN, OXIFIN ENSAYO 1, OXIFIN ENSAYO 2, muestran que la principal diferencia en la protección anticorrosiva radica en la naturaleza y desempeño de los diferentes pigmentos utilizados.

Las evaluaciones de color efectuadas de los diferentes sistemas de pinturas, permitieron determinar que la radiación ultravioleta es un factor muy importante en el desempeño de las pinturas, debido que promovió una variación de intensidad del color en la cara frontal de las placas.

## ABSTRACT

The present investigation project consists on determining the atmospheric corrosiveness of the cities of Santo Domingo de los Colorados and Esmeraldas; by means of the exposure of without polymeric coating : steel to the carbon, aluminum, copper, and zinc; besides metallic specimens of steel to the carbon coated with five paint systems of commercial interest: ANTIOX, OXIFIN, OXIFIN ENSAYO 1, OXIFIN ENSAYO 2 and BUCANERO, whose primordial objective is the elimination of the cromates of the composition of the anticorrosive paints.

The city of Santo Domingo de los Colorados is considered a city of high corrosiveness level, because of its high percentage of relative humidity that oscillates between 80 -100% and its high urban - industrial development that generate such pollutants as the SO<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> coming from the combustion of the cars.

The city of Esmeraldas is considered one of the cities with more corrosion in the country due to the gaseous emissions generated by the Refinery, and the Thermoelectric Power station that originate such pollutants as the SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO among other, simultaneously with the presence of ions chlorides for its proximity to the sea.

The preparation and evaluation of the exposure metallic specimens were realized according to the norm ASTM G1, the design of the furniture ASTM G50 and ASTM G-07, of same way the evaluation of the polymeric coatings were carried out according to the norms ASTM D-610, ASTM D-660, ASTM D-661, ASTM D-714 and ASTM D-772.

At the end of the investigation, concluded that the station of Santo Domingo de los Colorados and the station of Esmeraldas registered values from superior TDH to 5500 hours per year, classifying them as atmospheres of very high aggressiveness.

The corrosion of the steel to the carbon in Esmeraldas was of 28,7503  $\mu\text{m}$ , being located in the Category C3 of half aggressiveness, while in Santo Domingo de los Colorados it was of 13,4574  $\mu\text{m}$  that locates it in the Category C2 with a low aggressiveness.

The corrosion of the copper in Esmeraldas registered a value of corrosion 3,7697  $\mu\text{m}$ , being located in the Category C5 of very high aggressiveness, and in Santo Domingo de los Colorados it was of 1,8934  $\mu\text{m}$ , being inside the Category 4 of high aggressiveness.

The corrosion of the zinc in the city of Esmeraldas was of 0,6067  $\mu\text{m}$ , being classified inside the Category of C2 of low aggressiveness, and in Santo Domingo de los Colorados it is of 0,9257  $\mu\text{m}$  that locates it inside the Category C4 of high aggressiveness.

The deterioration of the materials in addition being influenced by the macroclimate depends on the microclimate that can be created by diverse factors too.

The performance of polymeric coatings depends on several such variables as: preparation of the surface, technique of the application of coating, environmental conditions during the application and drying of the specimens, thickness of polymeric coating and finally of the atmospheric environment where the paints will be used.

For the polymeric coatings studied due to the high level of humidity and the microclimate formation during the period of exposure, the atmosphere of the city of Santo Domingo de los Colorados becomes to be more aggressive than the city of Esmeraldas,

The system epoxy-polyurethane known as BUCANERO was the coating with more effectiveness, due to its great resistance to the corrosion.

The system of more resistance to the corrosion inside the alkyd systems was OXIFIN ENSAYO 2 (701M-E2).

The paint system smaller resistance to the corrosion was OXIFIN 1 (701M- ENSAYO E1).

The results obtained of the infrared spectroscopy FTIR of the paint systems OXIFIN, OXIFIN ENSAYO 1, OXIFIN ENSAYO 2, they showed that the main difference in the anticorrosive protection resides in the nature and performance of the different used pigments.

The color evaluations made of the different systems of paints; they allowed to determine that the ultraviolet radiation is a very important factor in the acting of the paints, due that promoted the photochemical degradation.

