



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

**RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS ECOAMIGABLES PARA LA
PROTECCIÓN DEL ALUMINIO AA1050**

Tesista: Christian Eduardo Byrne

Directora: Marta Cecilia Deyá

Codirectora: Oriana D'Alessandro

Año: 2024



CIDEPINT

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN
TECNOLOGÍA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS



COMISIÓN DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

El presente trabajo de Tesis, para optar por el título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, ha sido realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas y Recubrimientos (CIDEPINT), bajo la dirección de la Dra. M. Cecilia DEYÁ y la codirección de la Dra. Oriana D'ALESSANDRO

Esto ha sido posible gracias al financiamiento económico de las siguientes instituciones:

- Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA)
 - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
- Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT)
 - Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química (UNLP)

AGRADECIMIENTOS

A mi querida compañera de vida, Cecilia Aguiar.

A mis hijos, Uriel y Gael.

A mis padres y mis hermanos.

A mi Directora de tesis, Cecilia Deyá, por su permanente apoyo y confianza.

A mi Codirectora de tesis, Oriana D'Alessandro, por su compañía a lo largo de estos años en el CIDEPINT y su generosidad a la hora de introducirme a la tarea de la investigación científica.

Al profesor Roberto Romagnoli, quien me abrió las puertas del CIDEPINT y me introdujo al mundo de las pinturas y pigmentos anticorrosivos.

Al Director del CIDEPINT, Walter Egli, por posibilitar tiempos y recursos para el desarrollo de este trabajo, y por su contagioso espíritu de mejora continua.

A mi compañero del Área Espectrofotometría del CIDEPINT, Claudio Cerruti.

A mi compañero del Área Absorción Atómica del CIDEPINT, Iván Weimer.

Al personal del área Servicios del CIDEPINT, Mateo Páez, Diego Tunessi, Majo Ayala y Matías Celis, que amablemente colaboraron durante las inspecciones en las cámaras de intemperismo acelerado.

A Mauro Banera, Luisina Antonucci, Gabriel Mendivil y Néstor Álvarez por su inmensa colaboración para realizar las medidas de impedancia electroquímica.

A Aldo Rubert, por llevar a cabo las medidas de XPS y ayudar en el procesamiento y la interpretación de los datos.

A todos los investigadores, personal de apoyo, técnicos, becarios y personal administrativo del CIDEPINT.

A mis compañeros y compañeras de la cátedra Química Analítica Instrumental de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP.

A mis compañeros y compañeras del Laboratorio CyD: Jorge Gutiérrez, Fede Gómez Oroná, Martín Truppa, Sofía Magallán, Betina Martin, Abner Pérez Córdoba y Maxi Benítez.

A mis compañeros y compañeras del CINDEFI.

A mis compañeros, compañeras, profesores y profesoras de la carrera de Bioquímica de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP.

A mi abuelo, Carmelo Aprea, y a mi abuela María Juana Luján, por ser un ejemplo a seguir.

*How many roads must a man walk down
Before you call him a man?
How many seas must a white dove sail
Before she sleeps in the sand?
Yes, and how many times must the cannonballs fly
Before they're forever banned?
The answer, my friend, is blowing in the wind
The answer is blowing in the wind*

*Yes, and how many years must a mountain exist
Before it is washed to the sea?
And how many years can some people exist
Before they're allowed to be free?
Yes, and how many times can a man turn his head
And pretend that he just doesn't see?
The answer, my friend, is blowing in the wind
The answer is blowing in the wind*

*Yes, and how many times must a man look up
Before he can see the sky?
And how many ears must one man have
Before he can hear people cry?
Yes, and how many deaths will it take 'til he knows
That too many people have died?
The answer, my friend, is blowing in the wind
The answer is blowing in the wind*

Bob Dylan, 1962

A mi familia

ÍNDICE

Introducción	11
Objetivos de la tesis	12
Desarrollo del proyecto de tesis	13
Sección A Revisión bibliográfica	
Capítulo 1 El proceso de corrosión metálica	
1.1 Generalidades	17
1.2 Clasificación de los procesos de corrosión metálica	17
1.2.1 Clasificación según el medio	17
1.2.2 Clasificación según la forma	18
1.2.3 Clasificación según la facilidad para ser identificada	20
1.3 Factores que afectan al proceso de corrosión metálica	21
1.4 Métodos generales de protección contra la corrosión	22
1.4.1 Protección catódica	22
1.4.2 Recubrimientos protectores	23
1.4.2.1 Recubrimientos metálicos	23
1.4.2.2 Recubrimientos inorgánicos	24
1.4.2.3 Recubrimientos orgánicos	24
1.4.3 Uso de inhibidores	26
1.4.3.1 Clasificación según el tipo de reacciones electroquímicas que inhiben	27
1.4.3.2 Clasificación según el mecanismo de inhibición	27
1.5 Métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión	28
1.5.1 Medidas de potencial a circuito abierto	29
1.5.2 Medidas de resistencia a la polarización lineal	29
1.5.3 Ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)	31
1.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	34
1.6 Estudio de la corrosión por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)	37
1.7 Estudio de la corrosión por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	40
Capítulo 2 Pinturas anticorrosivas	
2.1 Componentes de una pintura anticorrosiva	44
2.1.1 Ligantes	44
2.1.2 Solventes	46
2.1.3 Pigmentos	46

2.1.3.1 Pigmentos opacantes o cubrientes	47
2.1.3.2 Pigmentos extendedores	47
2.1.3.3 Pigmentos anticorrosivos	48
2.1.4 Aditivos	51
2.2 Formulación de pinturas anticorrosivas	52
2.3 Elaboración de pinturas	54
2.4 Preparación de superficies	56
2.5 Aplicación de las pinturas	57
2.5.1 Aplicación con pincel	57
2.5.2 Aplicación con rodillo	58
2.5.3 Pintado a pistola (pulverización o <i>spraying</i>)	59
2.6 Corrosión de superficies metálicas pintadas	59
2.6.1 Permeabilidad de los recubrimientos orgánicos al agua, oxígeno e iones	60
2.6.2 Procesos de corrosión debajo de un recubrimiento defectuoso	60
2.6.3 Ampollamiento	61
2.6.4 Socavamiento anódico y corrosión filiforme	62
2.7 Evaluación de superficies metálicas pintadas	63
2.7.1 Ensayos de intemperismo	63
2.7.1.1 Intemperismo natural o servicio simulado	63
2.7.1.2 Intemperismo artificial acelerado	64
2.7.2 Evaluación de la adhesión, del grado de ampollamiento y del grado de oxidación	65
2.7.2.1 Ensayos de adhesión	65
2.7.2.2 Grado de ampollamiento	66
2.7.2.3 Grado de oxidación	66
2.7.3 Ensayos electroquímicos	66
2.7.3.1 Medidas de resistencia iónica	67
2.7.3.2 Medidas de potencial a circuito abierto	68
2.7.3.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal	68
2.7.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	69
Capítulo 3 Protección contra la corrosión del aluminio	
3.1 Propiedades y aplicaciones del aluminio	77
3.2 Series de aleaciones del aluminio	78
3.3 Film de óxido nativo y pasividad del aluminio	79
3.4 Corrosión del aluminio en soluciones acuosas de NaCl en la región pasiva de pH	80
3.5 Métodos de prevención de la corrosión del aluminio	82
3.5.1 Recubrimientos protectores inorgánicos	83

3.5.1.1 Recubrimientos de conversión	83
3.5.1.2 Recubrimientos de contacto	86
3.5.2 Recubrimientos protectores orgánicos	86
3.5.2.1 Preparación superficial del aluminio para el pintado	87
3.5.2.2 Imprimaciones de lavado para el aluminio	89
3.5.2.3 Corrosión en superficies de aluminio pintadas	91
3.5.3 Recubrimientos mixtos	93
3.5.4 Inhibidores de la corrosión del aluminio	93

Capítulo 4 Taninos como inhibidores de la corrosión metálica

4.1 Aspectos generales de los taninos	99
4.1.1 Definición y clasificación	99
4.1.2 Extracción de los taninos	103
4.1.3 Aplicaciones de los taninos	104
4.2 Producción y características de los taninos comerciales más ampliamente utilizados	104
4.2.1 Taninos de quebracho colorado	104
4.2.2 Taninos de acacia negra o mimosa	106
4.2.3 Taninos de tara	109
4.2.4 Taninos de castaño	111
4.3 Empleo de taninos como inhibidores de la corrosión en solución acuosa	113
4.3.1 Taninos como inhibidores de la corrosión del acero	113
4.3.2 Taninos como inhibidores de la corrosión del aluminio	115
4.3.3 Mecanismo de inhibición de la corrosión del aluminio por parte de los taninos	116
4.3.4 Taninos como inhibidores de la corrosión de otros metales	118
4.4 Empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos	118
4.4.1 Empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos para el acero	118
4.4.2 Empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos para el aluminio	121

Sección B Procedimiento experimental

Capítulo 5 Estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión del aluminio por parte de taninos de diversas fuentes vegetales

5.1 Caracterización de los taninos comerciales	133
5.1.1 Fuentes comerciales de los taninos utilizados	133
5.1.2 Determinación del pH y la conductividad de soluciones acuosas de los taninos comerciales	134
5.1.3 Determinación del contenido de polifenoles totales por el método de Folin-Denis	134

5.1.4 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	135
5.2 Estudios electroquímicos	135
5.2.1 Preparación superficial del sustrato de aluminio	135
5.2.2 Medio corrosivo y concentraciones de taninos ensayadas	136
5.2.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal	136
5.2.4 Medidas de potencial a circuito abierto	137
5.2.5 Ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)	137
5.3 Estudio de las superficies expuestas por MEB-EDS	138
5.4 Estudio de las superficies expuestas por XPS	138

Capítulo 6 Formulación, elaboración, aplicación y evaluación de recubrimientos anticorrosivos a base de taninos para la protección del aluminio

6.1 Imprimaciones de lavado a base de taninos comerciales	140
6.1.1 Formulación y preparación de las imprimaciones	140
6.1.2 Preparación superficial del sustrato y aplicación de las imprimaciones	141
6.1.3 Evaluación de los paneles imprimados mediante ensayos electroquímicos	143
6.1.3.1 Medidas de resistencia iónica	144
6.1.3.2 Medidas de potencial a circuito abierto	144
6.1.3.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal	144
6.1.4 Evaluación de los paneles imprimados mediante exposición en cámara de humedad	144
6.2 Pinturas epoxídicas de base acuosa empleando taninos comerciales	145
6.2.1 Formulación y preparación de las pinturas epoxídicas	146
6.2.2 Preparación superficial, pretratamiento del sustrato y aplicación de las pinturas	148
6.2.3 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos electroquímicos	150
6.2.3.1 Medidas de resistencia iónica	150
6.2.3.2 Medidas de potencial a circuito abierto	150
6.2.3.3 Evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica	150
6.2.4 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos de intemperismo acelerado	151
6.2.4.1 Evaluación mediante exposición en cámara de humedad	151
6.2.4.2 Evaluación mediante exposición en cámara de niebla salina neutra	152

Sección C Resultados y discusión

Capítulo 7 Estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión del aluminio por parte de taninos de diversas fuentes vegetales

7.1 Caracterización de los taninos comerciales	156
7.1.1 Fuentes comerciales de los taninos utilizados	156
7.1.2 Determinación del pH y la conductividad de soluciones acuosas de los taninos comerciales	156
7.1.3 Determinación del contenido de polifenoles totales por el método de Folin-Denis	156
7.1.4 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	157
7.2 Estudios electroquímicos	160
7.2.1 Ensayos de resistencia a la polarización lineal	160
7.2.2 Medidas de potencial a circuito abierto	161
7.2.3 Ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)	164
7.3 Estudio de las superficies expuestas por MEB-EDS	168
7.4 Estudio de las superficies expuestas por XPS	173

Capítulo 8 Formulación, elaboración, aplicación y evaluación de recubrimientos anticorrosivos a base de taninos para la protección del aluminio

8.1 Imprimaciones de lavado a base de taninos comerciales	184
8.1.1 Evaluación de los paneles imprimados mediante ensayos electroquímicos	184
8.1.1.1 Medidas de resistencia iónica	184
8.1.1.2 Medidas de potencial a circuito abierto	185
8.1.1.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal	186
8.1.2 Evaluación de los paneles imprimados mediante exposición en cámara de humedad	187
8.1.3 Consideraciones finales sobre las imprimaciones de lavado ensayadas	195
8.2 Pinturas epoxídicas de base acuosa empleando taninos comerciales	195
8.2.1 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos electroquímicos	195
8.2.1.1 Medidas de resistencia iónica	195
8.2.1.2 Medidas de potencial a circuito abierto	196
8.2.1.3 Evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica	197
8.2.2 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos de intemperismo acelerado	213
8.2.2.1 Evaluación mediante exposición en cámara de humedad	213
8.2.2.2 Evaluación mediante exposición en cámara de niebla salina neutra	226
8.2.3 Consideraciones finales sobre los esquemas de pintado ensayados	239

SECCIÓN D Conclusiones

Capítulo 9 Conclusiones generales	247
--	------------

Introducción

El aluminio es el segundo metal más utilizado en el mundo, destacándose por su baja densidad y excelente conductividad térmica y eléctrica, así como por su resistencia a la corrosión. Debido a estas propiedades, las aleaciones de aluminio se emplean extensamente en diversas industrias como la construcción, automotriz, aeronáutica, aeroespacial y construcción naval, y también en el envasado de alimentos, bebidas y productos farmacéuticos. La alta resistencia a la corrosión del aluminio se debe a la formación de una película delgada, compacta y adherente de óxido pasivo en su superficie. Esta película es estable en soluciones acuosas en un intervalo de pH entre 4,0 y 8,5. No obstante, dada su naturaleza anfótera, cuando el metal se expone a condiciones extremas de acidez o alcalinidad la película de óxido se destruye y el metal se corroe. Asimismo, el aluminio también puede experimentar corrosión en la región pasiva de pH cuando el medio acuoso contiene aniones agresivos como el cloruro. En este caso la película de óxido experimenta ataques y roturas localizadas, y el aluminio se corroe de manera no uniforme por picaduras.

Se han desarrollado varias estrategias para reducir la corrosión del aluminio y sus aleaciones en diferentes ambientes agresivos, y las más eficaces abarcan el uso de esquemas de pintado, esto es, una secuencia de capas de diferentes tipos de recubrimientos. Una imprimación es un recubrimiento de conversión funcional depositado sobre una superficie metálica. Su función principal es pasivar las superficies metálicas para proteger temporalmente los metales durante el almacenamiento y el transporte, y a su vez favorecer la adhesión de las pinturas a aplicar sobre el metal. Una pintura es un sistema heterogéneo formado por sólidos finamente divididos dispersos en una disolución de una resina en un determinado solvente, que por secado o curado forma una película sólida, adherente, continua y protectora. Una pintura anticorrosiva es aquella cuyo pigmento funcional principal es anticorrosivo, y se aplica luego del pretratamiento superficial, es decir, posteriormente a la aplicación de la imprimación. Su mecanismo de protección contra la corrosión normalmente combina las buenas propiedades de barrera de las matrices orgánicas, que enlentecen la absorción de agua y especies corrosivas, con la presencia de pigmentos anticorrosivos que inhiben la corrosión. Los pigmentos anticorrosivos tradicionales como minio, cromatos y fosfatos han demostrado ser muy efectivos para la protección contra la corrosión en medios agresivos, pero la actual tendencia es dejar de utilizarlos debido a su elevada toxicidad y/o impacto medioambiental. Por tanto, el desarrollo de inhibidores no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente es de gran importancia, teniendo en cuenta principalmente las restricciones impuestas por las recientes regulaciones medioambientales. Actualmente se están estudiando diferentes extractos naturales como inhibidores de la corrosión, conocidos como inhibidores de corrosión verdes, y su uso es muy prometedor porque provienen de

recursos renovables y son de fácil disponibilidad, económicos y no tóxicos. Entre estos extractos naturales se hallan los taninos, compuestos polifenólicos de relativamente alto peso molecular que se clasifican en dos grupos principales, taninos condensados y taninos hidrolizables. Los primeros están constituidos por unidades de la leucofisetinidina flavan-3,4-diol, mientras que los segundos se basan en unidades de ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico) que esterifican los grupos hidroxilo de un residuo poliol. Estas estructuras contienen heteroátomos y sistemas π conjugados, lo que les proporciona una elevada afinidad por las superficies metálicas. Al adsorberse sobre el sustrato metálico dan lugar a la formación de películas bi o tridimensionales que dificultan la difusión de iones agresivos como el cloruro hacia la superficie, enlenteciendo significativamente el proceso de corrosión. Por otra parte, los solventes orgánicos tienen efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente, por lo que la tendencia actual en el campo de las pinturas es su reemplazo por agua o soluciones acuosas.

En base a estos conceptos, el presente trabajo de tesis se centra, por un lado, en el estudio de los taninos como inhibidores de la corrosión del aluminio en soluciones acuosas de NaCl, y, por otro, en el desarrollo y evaluación de la eficiencia anticorrosiva de imprimaciones y pinturas epoxídicas a base de agua, incorporando taninos de diversas especies vegetales como pigmentos anticorrosivos.

Objetivos de la tesis

El objetivo general de este trabajo de tesis es desarrollar esquemas de pintado de bajo impacto ambiental para la protección del aluminio AA1050, una aleación de pureza comercial que contiene más del 99,5% de aluminio. Estos esquemas involucran tanto un método de pretratamiento de la superficie metálica a fin de mejorar la adhesión de la pintura protectora como la aplicación de una pintura anticorrosiva sobre dicha superficie pretratada.

Enmarcados en este objetivo general, los objetivos específicos incluyen:

- 1- Determinar mediante una serie de ensayos electroquímicos y estudios de superficie si los taninos de diferentes especies vegetales presentan actividad anticorrosiva para la protección del aluminio AA1050 en medios acuosos clorurados. Los taninos estudiados son los provenientes del duramen del quebracho colorado (*Schinopsis balansae/lorentzii*), del fruto de la tara (*Caesalpinia spinosa*), de la madera del castaño (*Castanea sativa*) y de la corteza de la acacia negra o mimosa (*Acacia mearnsii*). Los taninos a utilizar son de origen comercial, y se emplean comúnmente en la industria de curtiembre para el tratamiento de cueros.
- 2- Caracterizar fisicoquímicamente los taninos utilizados a través de técnicas analíticas cuantitativas y espectrofotométricas.

- 3- Evaluar la viabilidad de incorporar los taninos en imprimaciones de lavado para el aluminio, por medio de ensayos de laboratorio y posterior escalado en la Planta Piloto.
- 4- Evaluar la viabilidad de incorporar eficientemente los taninos en pinturas anticorrosivas de base acuosa, a través de ensayos de laboratorio y posterior escalado en la Planta Piloto.
- 5- Precisar, mediante el análisis según normas internacionales, si las imprimaciones y pinturas anticorrosivas aplicadas sobre el aluminio AA1050 presentan la adhesión adecuada para integrar un esquema de pintado.
- 7- Evaluar el desempeño de los sustratos metálicos pintados por medio de diversas técnicas electroquímicas.
- 8- Estudiar el desempeño de los sustratos metálicos pintados mediante ensayos acelerados normalizados en las cámaras de humedad y de niebla salina neutra.

Desarrollo del proyecto de tesis

La metodología de trabajo se organizó en cuatro etapas con metas parciales:

Etapa 1: Caracterización y estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión de los taninos

Se utilizó la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para detectar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada tipo de tanino, y la cantidad de material reducible soluble presente se determinó utilizando el reactivo de Folin-Denis. Se prepararon soluciones de diferente concentración para cada tanino, y se realizaron medidas del potencial de corrosión en función del tiempo, ensayos de polarización lineal y curvas de Tafel utilizando celdas de tres electrodos y NaCl 0,1 M como electrolito y medio corrosivo. Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) se determinaron las características morfológicas de la película obtenida y su composición elemental aproximada. El análisis mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permitió además obtener información acerca del entorno molecular. Para comparar los resultados, se llevaron a cabo ensayos de tipo blanco o control en una solución de NaCl 0,1 M sin la presencia de taninos.

Etapa 2: Formulación y preparación de los recubrimientos

Se formularon imprimaciones temporarias a base de resina polivinil butiral y pinturas anticorrosivas de base acuosa con una resina epoxi-poli-amidoamina. Tanto en las imprimaciones como en las pinturas se incorporaron los diferentes taninos como pigmentos anticorrosivos. Una vez definida la formulación, se realizó una prueba de compatibilidad química en el laboratorio, con el fin de verificar que los pigmentos anticorrosivos, los pigmentos complementarios y la resina formen una mezcla estable. Posteriormente se llevó

a cabo la producción de los recubrimientos en la Planta Piloto del CIDEPINT. Las imprimaciones se elaboraron en un molino de bolas, mientras que las pinturas epoxídicas se prepararon en una dispersora de alta velocidad. Las distintas preparaciones están relacionadas con el grado de dispersión requerido de los pigmentos y la compatibilidad entre los componentes de las pinturas.

Etapas 3: Estudio de las imprimaciones

Paneles de aluminio AA1050 comercial fueron sometidos inicialmente a un proceso de lijado, limpieza y desengrasado con alcohol isopropílico. Sobre la superficie limpia y seca se realizó la aplicación de la imprimación mediante pincel. Los paneles imprimados se caracterizaron electroquímicamente a través de medidas de resistencia iónica, medidas de potencial a circuito abierto y ensayos de polarización lineal, utilizando NaCl 0,1 M como electrolito y medio corrosivo. También se llevaron a cabo ensayos de exposición en la cámara de humedad, evaluando el grado de ampollamiento, la adhesión y la apariencia de los recubrimientos en función del tiempo de exposición. Para evaluar el nivel de corrosión experimentado por el sustrato de aluminio subyacente, se seleccionó un panel imprimado de cada tipo luego de su exposición en la cámara de humedad, se retiró el recubrimiento y se analizó posteriormente la superficie metálica mediante MEB-EDS. Con el fin de realizar estudios comparativos, las imprimaciones a base de taninos se estudiaron junto con una imprimación de referencia a base del pigmento anticorrosivo tradicional tetroxicromato de zinc (TCZ) y junto con otra imprimación en cuya formulación el pigmento anticorrosivo fue reemplazado por talco. Asimismo, los paneles imprimados se ensayaron junto con una serie de paneles de aluminio cuya superficie fue preparada de la manera mencionada previamente, pero que no fueron sometidas a aplicación de pintura. Finalmente, tras el análisis de los resultados, se seleccionó la imprimación a base de taninos con el mejor desempeño anticorrosivo con el fin de integrarla en un esquema de pintado.

Etapas 4: Estudio de las pinturas epoxídicas acuosas como parte de esquemas de pintado

Paneles de aluminio AA1050 comercial fueron sometidos inicialmente a un proceso de lijado, limpieza y desengrasado con alcohol isopropílico. Luego, un conjunto de paneles fue recubierto con una imprimación a base de taninos, mientras que otro conjunto de paneles recibió un pretratamiento de fosfatado mediante inmersión en una solución alcohólica de ácido fosfórico. A continuación, los dos conjuntos de paneles pretratados se pintaron con cuatro tipos de pinturas epoxídicas a base de agua: dos de ellas contenían taninos, una incluía el fosfato comercial Nubirox 106 y otra no contenía pigmento anticorrosivo. Los paneles recubiertos se ensayaron junto con una serie de paneles de aluminio cuya superficie fue preparada mediante tratamiento con solución hidroalcohólica de ácido fosfórico, pero que

no recibieron aplicación de pintura. Los paneles de aluminio sometidos a los distintos esquemas de pintado se caracterizaron electroquímicamente mediante medidas de resistencia iónica, medidas de potencial de circuito abierto y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando en todos los casos NaCl 0,1 M como electrolito y medio corrosivo. También se llevaron a cabo ensayos de exposición en la cámara de humedad y en la cámara de niebla salina neutra, evaluando el grado de ampollamiento, la adhesión y la apariencia de los recubrimientos en función del tiempo de exposición. Para estudiar el nivel de corrosión experimentado por el sustrato de aluminio subyacente, se seleccionó un panel representativo de cada tipo de esquema tras la exposición en las cámaras, se retiró el recubrimiento y se analizó posteriormente la superficie metálica mediante MEB-EDS.

SECCIÓN A

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 1

El proceso de corrosión metálica

1.1 Generalidades

La corrosión es el proceso de deterioro o degradación de un determinado material por el medio ambiente. En cuanto a los materiales metálicos, la corrosión es un fenómeno espontáneo por el cual un metal vuelve a su estado termodinámico más estable, esto es, el estado oxidado en el cual existe en sus fuentes minerales. De esta manera, puede ser considerada como el proceso inverso de la metalurgia extractiva [1]. Este proceso destructivo representa una enorme pérdida económica. Numerosas investigaciones hechas en diferentes países indican que los costos atribuidos a los daños por corrosión pueden llegar a ser hasta del 3,5% del Producto Bruto Interno mundial, lo que corresponde a una suma de 2,5 trillones de dólares [2]. Esto incluye no solo las pérdidas directas (recambio o mantenimiento de estructuras dañadas) e indirectas (lucro cesante, pérdida de eficiencia, etc.) sino también las relacionadas con el empleo de medios adecuados para su control. En el caso particular del acero, la pérdida por corrosión es muy importante y se considera que casi la quinta parte de su producción a nivel mundial se pierde anualmente debido a dicho proceso [3].

Si bien la termodinámica indica la posibilidad de ocurrencia de un determinado proceso, nada dice acerca de la velocidad con que éste va a ocurrir. Por tal motivo la corrosión metálica es un proceso que, aunque inevitable e irreparable, es factible de ser controlado. Es así que el estudio cinético es muy significativo y, desde este punto de vista, se puede decir que todos los metales pueden ser usados en aplicaciones tecnológicas siempre que su velocidad de deterioro sea suficientemente baja [4, 5].

1.2 Clasificación de los procesos de corrosión metálica

La corrosión metálica es un proceso que ocurre en la interfase entre un metal y un medio agresivo, e involucra reacciones de oxidación-reducción en las que el propio metal actúa como uno de los reactivos [4]. Estos procesos de corrosión metálica pueden ser clasificados según el medio en el que se desarrollan, la morfología que presentan y su facilidad para ser identificados.

1.2.1 Clasificación según el medio

Según las características del medio corrosivo, podemos clasificar a la corrosión en dos amplias categorías [6]:

Corrosión seca o química

Este tipo de corrosión es altamente sensible a la temperatura y se produce por el ataque directo de los gases presentes en la atmósfera a las superficies metálicas de las inmediaciones. La característica distintiva de este proceso de corrosión es que la oxidación del metal, la hemirreacción de reducción y la formación de un nuevo compuesto ocurren en el mismo lugar de la interfase metal/medio agresivo. Dependiendo de la naturaleza del compuesto formado, la interacción puede continuar en la interfase o a través de una delgada película de espesor uniforme. Si la película que se forma es continua y adherente va a tener propiedades protectoras, ya que actuará como una barrera física al pasaje de los reactivos y una interacción posterior necesitará que estos atraviesen la película por difusión y/o migración a través de la misma.

Corrosión húmeda o electroquímica

Es usual designar como corrosión electroquímica a la que implica un transporte de especies cargadas (iones) a través de un medio líquido. Este tipo de corrosión incluye, por ejemplo, la corrosión en atmósferas húmedas, en suelos y en medios electrolíticos (agua de mar, soluciones ácidas o alcalinas, soluciones salinas, sales fundidas), así como la corrosión de metales recubiertos con pintura. La oxidación del metal y la reducción de las especies que están en la solución en contacto con el metal ocurren en diferentes áreas de la superficie metálica, provocando la conducción de electrones a través del metal desde el ánodo (donde ocurre la oxidación) hasta el cátodo (donde ocurre la reducción) y un movimiento de iones dentro de la solución conductora. La fase termodinámicamente estable que se genera en la interfase metal/medio agresivo puede consistir en sólidos o bien en iones hidratados que luego son transportados fuera de la interfase mediante migración, difusión o convección, ya sea natural o forzada. Una reacción subsiguiente de estos iones con la solución puede dar lugar a la formación de una fase sólida estable de óxidos y/o sales, la cual, dependiendo de sus características, puede ser protectora o no.

1.2.2 Clasificación según la forma

La clasificación según el medio es útil para estudiar los mecanismos de ataque. Sin embargo, si se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión resulta muy conveniente la clasificación según la morfología de la misma. Los distintos autores presentan diferentes enfoques en esta clasificación, pero generalmente se emplean algunas variaciones de las ocho categorías de corrosión propuestas por Fontana [4, 7-10]:

Corrosión general o uniforme

Es la forma más benigna de corrosión. El ataque se extiende homogéneamente sobre toda la superficie metálica, y el metal no produce una capa pasiva estable o aislante. Por lo tanto, se produce una reducción homogénea del espesor, y la pérdida de material puede calcularse fácilmente mediante ensayos de pérdida de peso o a partir de mediciones de la velocidad de corrosión.

Corrosión galvánica o por contacto

Se origina cuando dos metales diferentes están en contacto y sumergidos en un medio conductor. El metal menos noble (esto es, el que tiene una mayor tendencia a oxidarse) actúa como ánodo. La corrosión es más intensa en la zona cercana a la unión entre los dos metales, y se intensifica a medida que aumenta la relación entre las áreas catódica y anódica.

Corrosión por grietas o rendijas (*crevice corrosion*)

Este tipo de corrosión localizada ocurre en grietas, aberturas estrechas o espacios entre dos componentes, uno de los cuales debe ser metálico. Se asocia comúnmente con pequeños volúmenes de solución estancada en agujeros, juntas, depósitos de residuos superficiales y cavidades debajo de cabezas de remaches. Durante la fase inicial, la reacción de reducción del O₂ tiene lugar sobre toda la superficie metálica pero luego, debido a la dificultad de acceso a las grietas y rendijas, la carga positiva generada por la disolución del metal es compensada por la difusión de aniones. La hidrólisis de los cationes metálicos acidifica el medio y acelera la disolución del metal, en un proceso que es autocatalítico. Asimismo, la formación de una capa pasiva no es posible debido al bajo pH y a la baja concentración de oxígeno.

La denominada **corrosión filiforme** es un tipo específico de corrosión por rendijas que generalmente se produce debajo de recubrimientos protectores. Se presenta como una red de filamentos de corrosión que se extienden bajo la película protectora.

Corrosión por picaduras (*pitting corrosion*)

Ocurre en metales protegidos por una película pasiva cuando se presentan daños en pequeñas áreas de esta. Se trata de un ataque altamente localizado que puede provocar la perforación del metal, ya que se propaga hacia el interior del mismo formando, en ocasiones, túneles microscópicos. En la mayoría de los casos, la abertura de la picadura permanece cubierta por productos de corrosión, lo que dificulta su detección durante la inspección. Asimismo, la pérdida insignificante de peso y la ausencia de una reducción aparente en el grosor total de la pared proporcionan poca evidencia sobre la extensión del daño. Todos los haluros, especialmente el cloruro y el fluoruro, así como los pseudohaluros, el sulfato y el perclorato pueden causar picaduras bajo determinadas condiciones.

Corrosión intergranular

Los límites de los granos que constituyen la estructura cristalina del metal presentan una mayor reactividad que el resto de la partícula. La presencia de impurezas y la variación en la concentración de aleantes en estos límites pueden dar lugar a este tipo de corrosión. Así, la corrosión intergranular se considera una forma de corrosión galvánica a escala microestructural.

Corrosión por lixiviación selectiva (*dealloying*)

Ocurre en aleaciones en las cuales un componente de la misma, usualmente el más reactivo, es removido selectivamente durante el ataque corrosivo, el cual se extiende hasta inutilizar el material afectado.

Corrosión por erosión

Consiste en el aumento de la velocidad de deterioro o ataque de un metal debido al movimiento relativo entre un material capaz de producir desgaste y la superficie metálica.

Corrosión fisurante o bajo tensión (*stress corrosion cracking*)

Es una forma de ataque localizado o fractura resultante de la acción sinérgica entre la corrosión y algún factor mecánico, como por ejemplo la tensión a la que puede estar sometido el metal. Se generan fisuras transgranulares o intergranulares que se propagan hacia el interior del metal hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura.

1.2.3 Clasificación según la facilidad para ser identificada

En un documento de la *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), Dillon [11] ha agrupado las ocho formas de corrosión mencionadas anteriormente en las siguientes tres categorías [12]:

Grupo I: Problemas de corrosión identificables por examen visual. Incluye la corrosión general, la corrosión galvánica, la corrosión por rendijas y la corrosión por picaduras.

Grupo II: Daños por corrosión que pueden requerir medios adicionales de examen para su identificación. Esto incluye la corrosión por erosión, la corrosión intergranular y la corrosión por lixiviación selectiva.

Grupo III: Corrosión identificable por análisis microscópico. En esta categoría se ubica la corrosión bajo tensión.

1.3 Factores que afectan al proceso de corrosión metálica

El proceso de corrosión de los metales y sus aleaciones en contacto con soluciones acuosas está significativamente influenciado por varios factores, tal como se ilustra en la Fig.1.1.

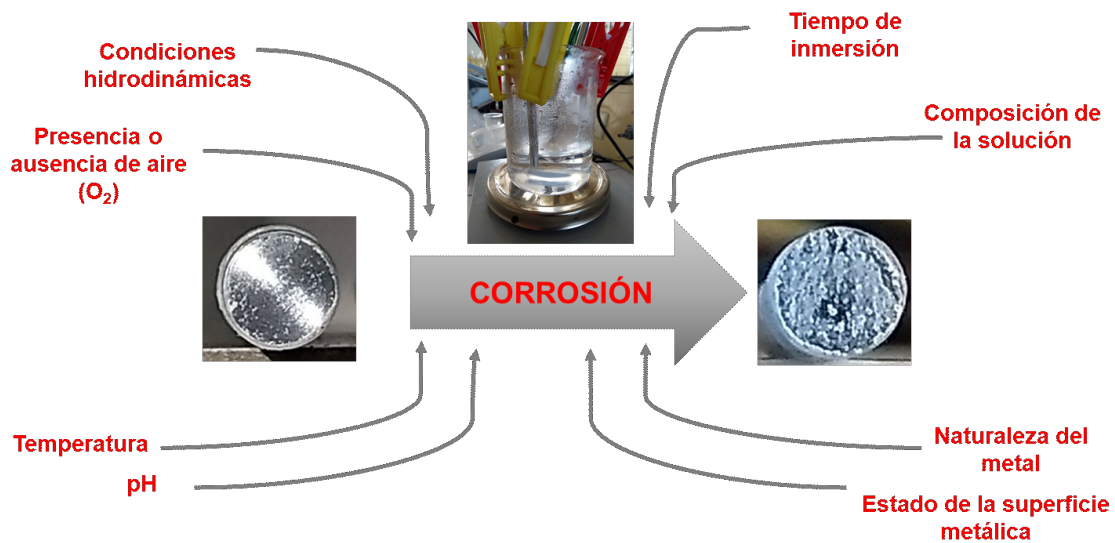


Fig. 1.1. Algunos factores que influyen en la velocidad de corrosión de los materiales metálicos en soluciones acuosas.

Desde el punto de vista del metal, los factores más importantes son la composición química (aleantes, impurezas) y la microestructura de la superficie expuesta (estructura cristalina, defectos de red, fases intermetálicas, presencia de precipitados en los límites de grano) [13]. Asimismo, el estado de la superficie del metal tiene un impacto significativo en la severidad de la corrosión y la forma que toma, lo que hace que el acabado superficial sea de suma importancia [4].

Por otro lado, la velocidad de corrosión de diversos metales está fuertemente influenciada por el pH [13]. Los metales anfóteros, como Al, Zn, Pb y Sn, experimentan corrosión en soluciones muy ácidas o muy alcalinas. En cambio, metales como Fe, Ni, Co, Cr y Mn se pasivan en soluciones de pH neutro o alcalino. Por otro lado, los metales nobles, como Au y Pt, muestran una notable resistencia a la corrosión tanto en soluciones ácidas como alcalinas.

De igual forma, la conductividad del medio al que está expuesto el metal tiene una influencia directa en la velocidad de corrosión, especialmente en el caso de la corrosión localizada: a mayor contenido iónico, mayor será la velocidad de corrosión [13].

El tiempo de inmersión (o contacto) es otro factor determinante a tener en cuenta. En este sentido, algunos procesos de corrosión son rápidos y severos, mientras que otros tienden a ser lentos y casi imperceptibles en el día a día [4].

La concentración de oxígeno disuelto en la solución resulta crucial para sostener el proceso catódico, y está directamente relacionada con la velocidad de agitación mecánica [14]. La velocidad de corrosión de un metal activo aumenta a medida que aumenta la velocidad de agitación, hasta alcanzar un valor límite. En el caso de metales que experimentan pasivación, un aumento en la velocidad de agitación puede facilitar la formación de la película pasiva [13]. Finalmente, el incremento de la temperatura da como resultado una aceleración de la corrosión metálica, ya que aumenta las velocidades de las reacciones electroquímicas involucradas [4].

1.4 Métodos generales de protección contra la corrosión

Como se mencionó previamente, para que exista el fenómeno de corrosión electroquímica deben existir simultáneamente una reacción anódica (la disolución del metal), una reacción catódica (que consume los electrones generados en la reacción anódica), un conductor metálico y una solución conductora. Todos los métodos que existen para controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo que la genera, de manera tal que se haga lo más lenta posible. En la práctica, existen tres enfoques para lograr esto [1]:

- Protección catódica. Esta se basa en mantener el metal a proteger a un potencial lo suficientemente negativo como para evitar su disolución.
- Recubrimientos protectores. Este método aísla el metal del contacto directo con el medio agresivo, ya sea una solución acuosa, el suelo o la atmósfera.
- Inhibidores de corrosión. La incorporación en el medio agresivo de ciertas sustancias, conocidas como inhibidores, puede reducir o detener el proceso de corrosión.

1.4.1 Protección catódica

Una superficie metálica protegida catódicamente puede mantenerse en un ambiente corrosivo sin sufrir deterioro durante un tiempo indefinido. Existen dos tipos de protección catódica: protección catódica por ánodo de sacrificio (también conocida como protección catódica galvánica) y protección catódica por corriente impresa (*impressed current cathodic protection systems*) [10, 12, 15].

El método más simple es la protección catódica por ánodo de sacrificio, que consiste en conectar el metal a proteger con un "metal de sacrificio" menos noble, de manera tal que actúe como ánodo y se corroa en lugar del metal de interés. Por ejemplo, al conectar eléctricamente el acero a un metal con un potencial de reducción más negativo, como Zn o

Mg, se puede llegar a suprimir la corrosión del acero. Esto sucede porque el acero deja de actuar como ánodo y se comporta como cátodo, mientras que el metal más activo asume el rol de ánodo. De este modo, el ánodo de Zn o Mg se sacrifica para evitar la corrosión del acero, y debe ser reemplazado periódicamente a medida que se consume [16].

En los sistemas de protección catódica por corriente impresa, las reacciones de corrosión anódica se suprimen mediante la aplicación de una corriente opuesta. Para ello, se conecta el metal a proteger al terminal negativo de una fuente de corriente continua, mientras que un ánodo auxiliar se conecta al terminal positivo. Es importante destacar que, para utilizar este tipo de protección catódica, la estructura a proteger y el ánodo auxiliar deben estar continuamente en contacto eléctrico y electrolítico. Para el contacto eléctrico se emplea un conductor metálico, y para el contacto electrolítico se utiliza un medio en el que tanto la estructura como el ánodo estén sumergidos [15, 16].

A fin de lograr una protección más efectiva del sustrato metálico, la protección catódica puede combinarse con la aplicación de un sistema de pintado.

1.4.2 Recubrimientos protectores

Los recubrimientos protectores se pueden clasificar en metálicos, inorgánicos y orgánicos [9, 12, 15].

1.4.2.1 Recubrimientos metálicos

Desde el punto de vista de la corrosión, los recubrimientos metálicos se pueden dividir en dos tipos: recubrimientos nobles, que ofrecen protección exclusivamente a través de un efecto barrera, y recubrimientos de sacrificio, que, además de proporcionar protección por barrera, brindan también una protección catódica [10, 15].

Los recubrimientos nobles son aquellos que se realizan con metales menos activos que el que se va a proteger. En el caso del acero, por ejemplo, se utilizan recubrimientos de níquel, plata, cobre, plomo o cromo. En caso de que estos recubrimientos presenten poros o fisuras, el metal de base sería atacado violentamente al ponerse en contacto directo con el medio agresivo, debido a una relación desfavorable entre las áreas catódicas y anódicas. Para retrasar el acceso del agua al metal subyacente se puede aumentar el espesor del recubrimiento o bien rellenar los poros con una laca orgánica [15].

En los recubrimientos de sacrificio, la dirección de la corriente galvánica a través del electrolito es desde el recubrimiento hacia el metal base, lo que resulta en la protección catódica del metal base. Por ejemplo, el acero puede ser protegido con zinc, cadmio o aluminio. Las aleaciones de Al/Zn pueden utilizarse para proteger a otras de aluminio, mientras que las

aleaciones de cobre pueden ser protegidas por el zinc. Sea cual fuere el recubrimiento elegido, deberá tener un espesor adecuado para proteger al sustrato durante el mayor lapso posible de su vida en servicio [15].

1.4.2.2 Recubrimientos inorgánicos

Existen dos tipos de recubrimientos inorgánicos: los recubrimientos de conversión (*conversion coatings*) y los recubrimientos de contacto (*contact coatings*) [17].

En los recubrimientos de conversión, se forma una capa adherida a la superficie metálica a partir de los productos de la reacción química o electroquímica del metal. Estos recubrimientos están formados por compuestos inorgánicos que son químicamente inertes, y pueden ser utilizados por diversas razones [9, 10]:

- Para mejorar la adherencia de los recubrimientos orgánicos.
- Para obtener una capa barrera eléctricamente aislante.
- Para proporcionar una superficie uniforme y libre de grasa.
- Para reducir la superficie disponible para las reacciones electroquímicas, brindando así una protección temporal contra la corrosión.

Los procesos más comunes para obtener recubrimientos de conversión son el fosfatizado, el cromatizado y el anodizado [13, 15, 17].

Los recubrimientos de contacto, por otro lado, se obtienen mediante un proceso de deposición que no implica una reacción química del sustrato. Estos recubrimientos suelen estar compuestos por materiales vítreos, cementicios o cerámicos.

1.4.2.3 Recubrimientos orgánicos

Según Landolt [17], los recubrimientos orgánicos utilizados para la protección contra la corrosión se pueden agrupar en tres categorías:

- Revestimientos bituminosos.
- Revestimientos poliméricos.
- Pinturas y barnices.

Las pinturas consisten en la dispersión de uno o varios pigmentos en un ligante disuelto en una mezcla adecuada de solventes. Según su función principal, se pueden clasificar en [5, 18]:

Pinturas anticorrosivas o fondos. Estas pinturas contienen un pigmento anticorrosivo que, mediante diferentes mecanismos, contribuye a proteger el metal contra la corrosión. Su función es proporcionar un inhibidor de la corrosión una vez que se pierde el efecto barrera

inicial y las especies agresivas pueden difundir hacia el sustrato metálico. En algunos casos se suele aplicar previamente sobre el sustrato metálico una **imprimación de lavado** (*wash primer*), la cual sirve como base para el fondo anticorrosivo. Estos productos, generalmente de naturaleza vinílica, están diseñados para su aplicación sobre sustratos metálicos. Reaccionan químicamente con el material de base, pasivándolo y haciéndolo en consecuencia menos sensible a los procesos corrosivos. Se comercializan en doble envase; la mezcla, en las relaciones estequiométricas calculadas por el formulador, se prepara inmediatamente antes de su aplicación. Se deben aplicar en una sola capa, siendo los espesores de película seca muy reducidos (aproximadamente 5-10 μm).

Pinturas de terminación o acabado. Son aquellas pinturas que constituyen la capa final. Deben tener una buena resistencia al medio con el que están en contacto directo (agua, reactivos químicos y/o radiación, según el uso de la pintura). Se formulan generalmente con bajos niveles de pigmentos, con el fin de generar una película brillante que facilite su limpieza y tenga una permeabilidad mínima, dificultando así el acceso de sustancias agresivas.

En general, un esquema de pintado incluye una pintura anticorrosiva y una de terminación compatible con la primera. Sin embargo, dependiendo de las características del medio agresivo, podría ser necesario incorporar una pintura intermedia.

Pinturas intermedias. Son pinturas que se aplican sobre el fondo anticorrosivo y carecen de pigmentos inhibidores. Su función es aumentar el espesor total y la impermeabilidad de la película (sin incrementar excesivamente los costos) y facilitar la cohesión entre las pinturas de fondo y de terminación.

En la Fig. 1.2 se observa un típico esquema de pintado de una superficie metálica.



Fig. 1.2. Esquema de pintado sobre una superficie metálica.

El espesor total del esquema de pintado depende del número de capas aplicadas y debe incrementarse en relación directa con la agresividad del ambiente que rodea el material a ser protegido [19]. En zonas donde la atmósfera no está contaminada dicho espesor puede ser de 40 a 50 μm ; en áreas medianamente contaminadas, de 75 a 100 μm ; y en aquellas altamente contaminadas, de 100 a 150 μm . Si el metal ha de permanecer sumergido en agua de mar o en contacto permanente con líquidos agresivos, el espesor del esquema de pintado puede oscilar entre 300 y 500 μm [19].

1.4.3 Uso de inhibidores

Un inhibidor de corrosión se define como una sustancia que, al ser añadida en pequeñas concentraciones a un ambiente corrosivo, reduce de manera significativa la velocidad de corrosión de un metal expuesto a dicho ambiente [20]. La eficiencia con la que se reduce el proceso de corrosión suele depender en gran medida de la concentración del inhibidor, así como de los parámetros característicos del sistema, como el pH, la concentración de especies agresivas, las condiciones hidrodinámicas, y la naturaleza y el estado de la superficie del metal. En la práctica, los inhibidores se emplean predominantemente para el control de la corrosión en sistemas cerrados (como circuitos de refrigeración, tuberías y tanques), constituyendo una alternativa rentable al uso de materiales de alta resistencia a la corrosión [20]. Los inhibidores también se utilizan en el tratamiento superficial de metales para mejorar la resistencia a la corrosión (como en el caso de los cromatos sobre aleaciones de aluminio o acero galvanizado) o para mejorar la adhesión de la pintura (como el caso de los fosfatos sobre el acero utilizado para carrocerías). También es posible incorporar inhibidores de corrosión en pinturas o recubrimientos orgánicos, generando de esta manera una película protectora que reduce la velocidad de corrosión del metal base [21]. Existen diversos criterios para clasificar los inhibidores de corrosión, siendo lo más común hacerlo según la reacción electroquímica parcial que inhiben y según su mecanismo de inhibición.

1.4.3.1 Clasificación según el tipo de reacciones electroquímicas que inhiben

Según la reacción electroquímica parcial afectada, los inhibidores se pueden clasificar en anódicos, catódicos o mixtos [17, 20, 21].

Los inhibidores anódicos afectan directamente la reacción anódica, es decir, el proceso de disolución del metal. Los inhibidores catódicos, en cambio, interfieren con la reacción catódica. Por su parte, los inhibidores mixtos reducen simultáneamente la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas involucradas en el proceso de corrosión.

Es habitual combinar diferentes especies de inhibidores, incorporando frecuentemente tanto inhibidores anódicos como catódicos. Esta estrategia suele resultar en una inhibición más eficaz que la mera suma de los efectos individuales de cada inhibidor [20].

1.4.3.2 Clasificación según el mecanismo de inhibición

La corrosión de metales en soluciones acuosas neutras expuestas al aire difiere de la corrosión en soluciones ácidas por dos razones clave. En primer lugar, en soluciones ácidas la superficie del metal está libre de óxido, mientras que en soluciones neutras la superficie está cubierta por una película de óxido nativo y/o productos poco solubles resultantes del proceso de corrosión [21]. En segundo lugar, en soluciones ácidas la principal reacción catódica es el desprendimiento de hidrógeno, mientras que en soluciones neutras saturadas de aire la reacción catódica es la reducción del oxígeno disuelto [21]. El mecanismo de inhibición de la corrosión, por lo tanto, va a ser diferente según el tipo de solución. De esta manera, podemos distinguir dos grandes grupos de inhibidores: los inhibidores por adsorción, que actúan fundamentalmente en soluciones ácidas, y los inhibidores formadores de película, que intervienen en soluciones con valores de pH cercanos a la neutralidad [20, 21].

1.4.3.2.1 Inhibidores por adsorción

Los inhibidores de la corrosión en soluciones ácidas son en su mayoría moléculas orgánicas que se adsorben fuertemente en la superficie del metal expuesto, proceso que implica el desalojo de las moléculas de disolvente que están previamente en la superficie [20]. Esta inhibición por formación de una capa de adsorción ha sido denominada inhibición en la interfase (*interface inhibition*) [22].

Comúnmente, se puede diferenciar entre adsorción química o quimisorción, donde el adsorbato interactúa químicamente con la superficie, y adsorción física o fisorción, que implica interacciones electrostáticas mucho más débiles. La quimisorción implica el intercambio o la transferencia de carga de las moléculas inhibitoras hacia la superficie del metal, formando un tipo de enlace coordinado. La fisorción es el resultado de las fuerzas de atracción electrostática entre los iones o dipolos del inhibidor y la superficie del metal [10, 20]. En general, los inhibidores orgánicos tienden a experimentar quimisorción, interactuando con la superficie metálica a través de grupos funcionales que contienen heteroátomos como O, N, P o S [10, 20]. La estructura molecular y el tamaño del compuesto orgánico influyen en su acción inhibitora. Los compuestos que presentan estructuras con anillos bencénicos son considerados inhibidores especialmente efectivos [10].

1.4.3.2.2 Inhibidores formadores de película

La gran mayoría de los inhibidores de la corrosión en soluciones cercanas a la neutralidad forman películas protectoras tridimensionales en la superficie del metal, dando lugar a una inhibición que fue denominada por Lorenz y Mansfield como inhibición en la región interfacial (*interphase inhibition*) [22]. Mientras que la interfase (*interface*) es el límite bidimensional entre dos superficies, la región interfacial (*interphase*) se refiere a una región tridimensional entre dos fases, que incluye la interfase y una zona de espesor finito a ambos lados de esta [10, 23]. Las películas en la región interfacial actúan como una barrera física que bloquea o retarda los procesos de transporte y la cinética de las reacciones de corrosión en la superficie del metal [20]. Estas películas generalmente están formadas por productos de corrosión débilmente solubles y/o moléculas del inhibidor [10]. El tipo, la estructura y el espesor de las películas inhibitorias están fuertemente influenciados por las condiciones ambientales. Asimismo, la adhesión y la porosidad de estas películas son dos factores clave que determinan su efectividad en la inhibición [20].

Según McCafferty [21], existen dos tipos de inhibidores formadores de película: (i) inhibidores pasivantes y (ii) inhibidores por precipitación.

Los inhibidores pasivantes actúan como inhibidores anódicos, promoviendo la formación de una película pasiva en la superficie o manteniendo la pasividad mediante la estabilización y el taponamiento de los poros en una película pasiva existente [20, 21]. Estos inhibidores pueden clasificarse a su vez en oxidantes, como los cromatos y nitritos, y no oxidantes, como los molibdatos, tungstos, fosfatos y benzoatos [10, 17, 20, 21].

En el caso de los inhibidores por precipitación, se produce una reacción de precipitación entre los cationes del metal que se corroe y el inhibidor, lo que conduce al depósito de una película tridimensional (constituida por sales minerales o complejos orgánicos débilmente solubles) sobre la superficie del metal [17, 20]. Estas sustancias tienden a generar capas superficiales gruesas con poca conductividad electrónica, interfiriendo con la reacción de reducción del oxígeno [17, 20]. Asimismo, también pueden interferir con la reacción anódica de disolución [17]. Los polifosfatos, organofosfatos y silicatos son ejemplos de inhibidores por precipitación [17, 20].

1.5 Métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión

En los estudios de corrosión metálica se determinan parámetros termodinámicos y cinéticos que permiten evaluar la susceptibilidad a la corrosión de un material, la eficiencia de un recubrimiento o un inhibidor de corrosión, o la agresividad de un ambiente potencialmente corrosivo. Dado que la corrosión de los metales es, por lo general, un proceso electroquímico,

los métodos electroquímicos se emplean frecuentemente para obtener los datos requeridos [24]. Existen cuatro métodos que se consideran procedimientos estándar en la evaluación de la corrosión: medidas de potencial a circuito abierto, medidas de resistencia a la polarización lineal, ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel) y medidas de impedancia electroquímica (método denominado frecuentemente espectroscopia de impedancia electroquímica).

1.5.1 Medidas de potencial a circuito abierto

El principio de conservación de la carga establece que, para prevenir la acumulación de carga en un electrodo sumergido, la suma de todas las corrientes de oxidación (anódicas) debe ser igual a la suma de todas las corrientes de reducción (catódicas). El potencial de electrodo que cumple con este requisito se denomina *potencial de corrosión* (E_c) [25].

El potencial de corrosión es un potencial mixto, lo que significa que su valor depende de la velocidad de las reacciones anódica y catódica. Es importante señalar que el electrodo no está en equilibrio en el potencial de corrosión, sino que tienen lugar cambios netos: el metal se oxida, mientras que el agua u otros oxidantes se reducen [25]. En el potencial de corrosión, las corrientes anódicas y catódicas son iguales, alcanzando un valor conocido como corriente de corrosión (I_c), la cual refleja la velocidad de corrosión del metal en un medio determinado [26].

El potencial de corrosión se determina experimentalmente como la diferencia de potencial entre un electrodo del metal bajo estudio y un electrodo de referencia en contacto con el ambiente corrosivo, en condiciones tales que no se aplica corriente externa [27]. Como esto ocurre cuando el circuito está abierto, es decir, no está conectado para formar una ruta eléctrica completa, la medida se denomina también *potencial a circuito abierto* (E_{PCA}). Dado que no fluye corriente, la medición del E_{PCA} se considera una técnica no destructiva [4].

El potencial a circuito abierto puede cambiar con el tiempo si tienen lugar cambios sobre la superficie del electrodo. El monitoreo de estos valores a lo largo del tiempo puede proporcionar información sobre cuando un sistema específico alcanza un estado estacionario o experimenta transiciones entre diferentes estados (por ejemplo, pasivación) [4].

1.5.2 Medidas de resistencia a la polarización lineal

El potencial de corrosión indica la tendencia de los metales a corroerse, pero no proporciona información sobre la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión es proporcional a la tasa de electrones transferidos entre el electrodo y el electrolito. Esta tasa de transferencia de electrones se representa como intensidad de corriente (I). En algunas situaciones, resulta

más útil referirse a la cantidad de corriente por unidad de superficie, conocida como densidad de corriente (i). Si A es el área superficial expuesta, entonces $i = I/A$. Cuando el proceso de corrosión es uniforme, se prefiere trabajar con la densidad de corriente i , mientras que, en casos de ataque localizado, es más representativo utilizar la intensidad de corriente I [28]. Existen varias técnicas que se basan en la medida de la relación entre la intensidad de corriente (o densidad de corriente) y el potencial del electrodo E . Algunos métodos implican aplicar una perturbación electroquímica a un electrodo y medir su respuesta. Como resultado de esta perturbación, el electrodo se aleja del potencial de corrosión, y se dice que está polarizado. Estos métodos, por lo tanto, se denominan *métodos de polarización*. Lo que se hace generalmente es variar el potencial del electrodo a una tasa constante y registrar continuamente la respuesta de corriente correspondiente. Estas técnicas se denominan *potenciodinámicas* [26].

Stern y Geary hallaron experimentalmente una relación lineal entre la corriente y el potencial aplicado cuando la polarización se encuentra en un rango de unos pocos mV alrededor del potencial de corrosión [26, 29, 30]. Al valor de la pendiente de esa recta lo denominaron *resistencia a la polarización* (R_p), y se define matemáticamente como

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_c} \quad (\text{ec. 1.1})$$

La Fig. 1.3 presenta un gráfico típico del método de resistencia a la polarización lineal.

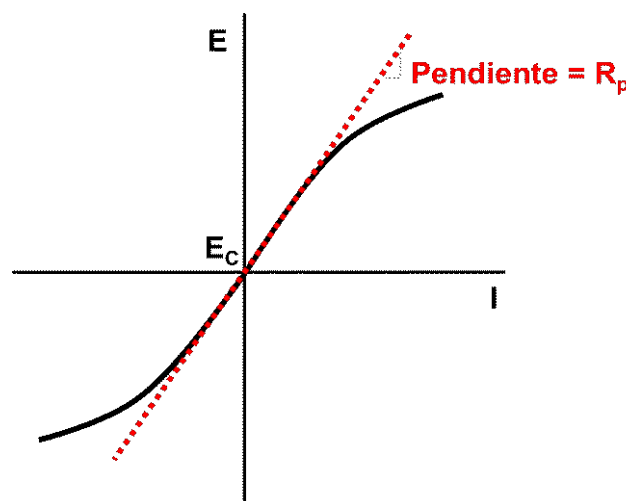


Fig. 1.3. Gráfico hipotético de resistencia a la polarización lineal.

Experimentalmente, lo que se hace en primer lugar es realizar una medida del potencial de corrosión. El potencial de corrosión del sistema debe monitorearse durante un tiempo

suficientemente largo como para establecer que es estable, lo cual indica que se alcanzó un estado estacionario [26, 29]. A continuación, se lleva a cabo un barrido lineal de hasta ± 30 mV con respecto a E_c , a velocidad de barrido constante, comenzando por los valores negativos. A partir de la pendiente del gráfico potencial-corriente en la zona lineal alrededor del origen se calcula R_p (en ohmios, Ω , si se representa la intensidad de corriente, o en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ si se representa la densidad de corriente) [26, 30].

Dado que se aplica un potencial de perturbación muy pequeño (menos de ± 30 mV), la superficie del material a ensayar permanece inalterada [26, 31]. En consecuencia, se pueden realizar mediciones repetidas a lo largo del tiempo sin necesidad de retirar la muestra ni volver a preparar la superficie.

La corriente de corrosión I_c se relaciona con R_p según la ecuación de Stern-Geary [26, 29, 30]:

$$I_c = \frac{1}{R_p} \left(\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (\text{ec. 1.2})$$

donde β_a y β_c son las constantes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Por lo tanto, si se conocen las constantes de Tafel, las medidas de R_p permiten la determinación directa de la velocidad de corrosión en cualquier instante de tiempo [29]. Sin embargo, el principal inconveniente para este cálculo de I_c es que los parámetros de Tafel deben conocerse de antemano [30]. Los valores de β_a y β_c pueden determinarse experimentalmente mediante el método de extrapolación de Tafel, o, en su defecto, pueden ser estimados [26, 31]. En la mayoría de los casos, los valores de estas pendientes se hallan entre 60 y 120 mV. Sin embargo, asignar un valor arbitrario a estos parámetros puede resultar en un gran error en la determinación de I_c [26]. Para evitar este problema, es recomendable realizar una comparación directa entre los valores de R_p al evaluar, por ejemplo, inhibidores de corrosión [24].

1.5.3 Ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)

Matemáticamente, la relación entre corriente y potencial para procesos controlados por transferencia de carga viene dada por la ecuación de Butler-Volmer [26, 30]:

$$I = I_c \left\{ \exp \left(\frac{2,303 (E - E_c)}{\beta_a} \right) - \exp \left(- \frac{2,303 (E - E_c)}{\beta_c} \right) \right\} \quad (\text{ec. 1.3})$$

donde I es la intensidad de corriente, I_c es la corriente de corrosión, E es el potencial aplicado, E_c es el potencial de corrosión, y β_a y β_c son las constantes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Cuando el electrodo se polariza a potenciales suficientemente grandes, tanto en direcciones anódicas como catódicas, la expresión se simplifica a una relación lineal entre E y $\log I$ [26, 30]. Así, para potenciales anódicos (positivos) grandes tenemos:

$$E = E_c + \beta_a \log \frac{I}{I_c} \quad (\text{ec. 1.4})$$

Mientras que para potenciales catódicos (negativos) grandes se obtiene:

$$E = E_c - \beta_c \log \frac{I}{I_c} \quad (\text{ec. 1.5})$$

Esta dependencia lineal entre E y $\log I$ para polarizaciones grandes fue advertida hace más de 100 años por Julius Tafel, por lo que las regiones en las curvas de polarización en donde existe tal relación lineal se conocen como regiones de Tafel [26, 30]. Las constantes de Tafel β_a y β_c corresponden a las pendientes de esas rectas.

En las Fig. 1.4 y 1.5 se muestran curvas de polarización hipotéticas en las que ambas ramas presentan regiones de Tafel. En la Fig. 1.4 se representa el potencial aplicado en función del logaritmo de la intensidad de corriente, mientras que en la Fig. 1.5 se representa el logaritmo de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado.

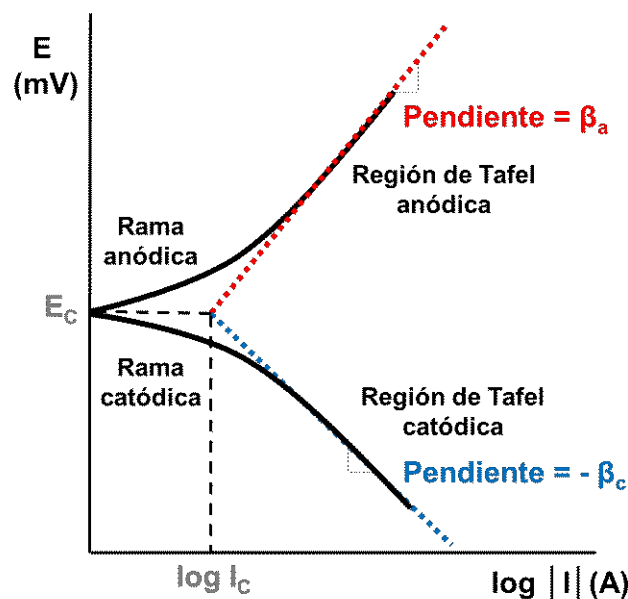


Fig. 1.4. Curva de polarización hipotética en donde se representa E vs. $\log I$.

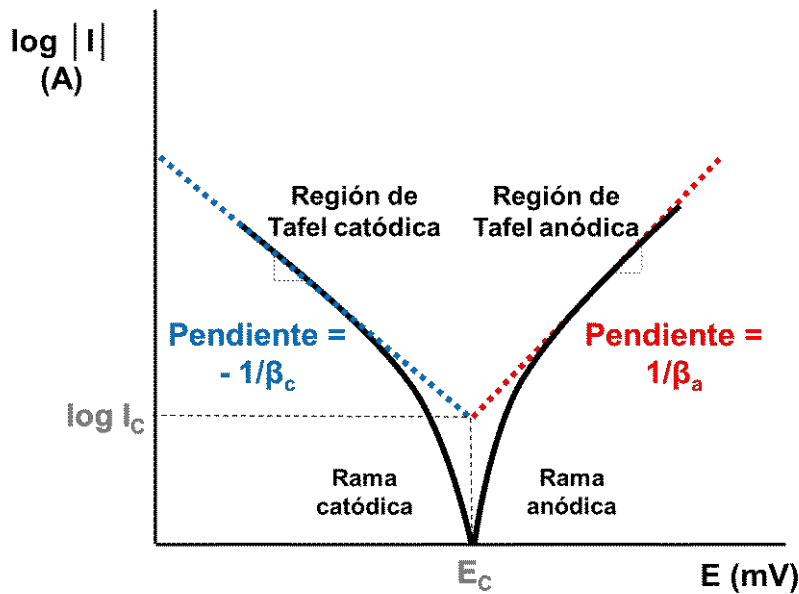


Fig. 1.5. Curva de polarización hipotética en donde se representa $\log I$ vs. E .

Al igual que en el método de resistencia a la polarización lineal, lo primero que se hace para obtener experimentalmente estos gráficos es medir el potencial a circuito abierto (el cual debe permanecer estable, indicando que se alcanzó un estado estacionario). Luego se realiza un barrido de potencial a velocidad constante, en un rango de hasta ± 250 mV, realizando la polarización catódica en primer lugar [26].

Como se observa en las figuras, I_c puede determinarse mediante la extrapolación de las regiones rectas de Tafel (ya sea de una o ambas ramas) al potencial de corrosión [29, 30]. Es importante tener en cuenta que la naturaleza logarítmica del eje de corriente amplifica los errores de extrapolación: una mala selección de la pendiente puede cambiar la corriente de corrosión calculada por un factor de 5 a 10 [29]. Para una extrapolación precisa, esta debe comenzar al menos a 50-100 mV de E_c , y las regiones lineales deben abarcar al menos una década (ciclo logarítmico) de corriente [29, 31].

Además de proporcionar el valor de I_c , la principal ventaja de estos ensayos es que proporcionan un método sencillo y directo para determinar las constantes de Tafel [26].

Cuando se realizan estudios comparativos, como por ejemplo al evaluar el efecto de inhibidores de la corrosión, en lugar de hacer estas representaciones en función del potencial aplicado E resulta más conveniente realizarlas en función del sobrepotencial η , definido como la diferencia entre E y E_c :

$$\eta = E - E_c \quad (\text{ec. 1.6})$$

Los ensayos de Tafel aplican un gran sobrepotencial a la superficie del metal y, por lo tanto, se consideran destructivos. Esto es particularmente cierto durante la polarización anódica, donde la superficie del metal puede experimentar daños permanentes [26, 31].

1.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una poderosa técnica electroquímica utilizada en el análisis de procesos de corrosión, resultando particularmente útil para evaluar la durabilidad y la calidad de los recubrimientos protectores orgánicos e inorgánicos aplicados sobre sustratos metálicos [4, 32].

La instrumentación utilizada en EIE permite determinar la impedancia Z entre un sustrato metálico y un electrodo de referencia en un amplio rango de frecuencias, generando así un espectro de impedancia [26]. La frecuencia puede variar desde milihercios (mHz) hasta varios cientos de kilohercios (kHz), lo que posibilita el estudio de fenómenos con diferentes constantes de tiempo, como la carga de la doble capa, la reacción de transferencia de carga, fenómenos de difusión y pasos de reacción química, entre otros [32].

En la práctica, se aplica una perturbación de potencial sinusoidal de pequeña amplitud (hasta 10 mV con respecto al E_C) a la interfase electrodo/solución, a una frecuencia dada [17]. Esto provoca una respuesta de corriente que está desfasada con respecto al potencial sinusoidal aplicado [17, 26, 33]. La excitación sinusoidal de potencial y su respuesta de corriente se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.6.

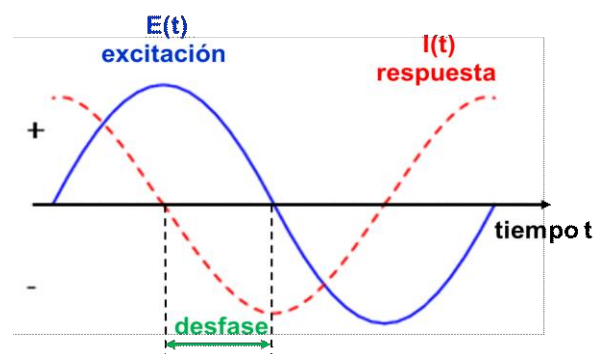


Fig. 1.6. Desfase entre la excitación sinusoidal de potencial y su respuesta de corriente.

Matemáticamente, el potencial $E(t)$ y la corriente $I(t)$ dependientes del tiempo pueden expresarse según las ecuaciones 1.7 y 1.8, respectivamente:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{ec. 1.7})$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (\text{ec. 1.8})$$

donde ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia), E_0 e I_0 son constantes, y θ es el ángulo de fase (*phase shift angle*) entre la corriente y el potencial [33].

La impedancia $Z(\omega)$ es el factor de proporcionalidad dependiente de la frecuencia entre la excitación de potencial y la respuesta de corriente [17, 21, 32, 33]. Puede representarse en forma binómica como la suma de una parte real y una parte imaginaria, tal como se muestra en la ecuación 1.9:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (\text{ec. 1.9})$$

En esta ecuación, $Z'(\omega)$ es la parte real de la impedancia, llamada resistencia, mientras que $Z''(\omega)$ es la parte imaginaria, denominada reactancia [33]. Por otro lado, j representa la unidad imaginaria ($j = \sqrt{-1}$).

La magnitud o módulo de la impedancia se define como:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{|Z'(\omega)|^2 + |Z''(\omega)|^2} \quad (\text{ec. 1.10})$$

Asimismo, el ángulo de fase se relaciona con Z' y Z'' según:

$$\tan \theta = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{ec. 1.11})$$

El análisis de los datos de impedancia suele ser complejo y requiere la formulación de un circuito equivalente como modelo, en el que cada componente debe tener un significado físico bien documentado [26]. El circuito de Randles simplificado (Fig. 1.7) es el modelo de circuito equivalente más sencillo para describir un electrodo metálico sumergido en una solución de electrolito [24]. Para un proceso controlado por transferencia de carga, la interfase electrodo-solución puede modelarse como la combinación en paralelo de la resistencia a la polarización (R_p) y la capacitancia o capacidad eléctrica de la doble capa electroquímica C_{dc} . A esta combinación se le suma en serie la resistencia de la solución (R_s), para tener en cuenta la caída óhmica dentro del electrolito entre el electrodo metálico y el electrodo de referencia [17,

21, 32, 33]. Esta descripción simplificada de los procesos de electrodo no incluye fenómenos como la difusión de reactivos o los procesos de adsorción/desorción. Para incluir estos fenómenos, es necesario añadir más elementos al circuito [32].

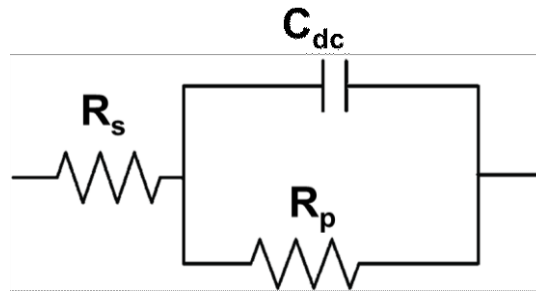


Fig. 1.7. Circuito de Randles simplificado.

Los datos de EIE se pueden presentar bajo dos representaciones diferentes: los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode [26].

El diagrama de Nyquist es una representación de las impedancias obtenidas para las distintas frecuencias en el plano complejo, con la parte imaginaria en el eje de las ordenadas y la parte real en el eje de las abscisas [17, 32, 33]. Para un proceso controlado por transferencia de carga se obtiene un semicírculo de radio $R_p/2$, tal como se observa en la Fig. 1.8. Para frecuencias muy altas ($\omega \rightarrow \infty$), el capacitor C_{dc} ofrece una muy baja resistencia al pasaje de corriente alterna (ya que para un capacitor $|Z| = 1/\omega C$), lo que permite que la corriente total fluya a través de él. De este modo, la impedancia se reduce a la resistencia de la solución R_s [32, 33]. Para frecuencias muy bajas ($\omega \rightarrow 0$), en cambio, el capacitor C_{dc} presenta una muy alta resistencia al pasaje de corriente alterna. De esta manera, la corriente total circulará a través de las dos resistencias en serie, y la impedancia será igual a la suma de R_s y R_p [32, 33].

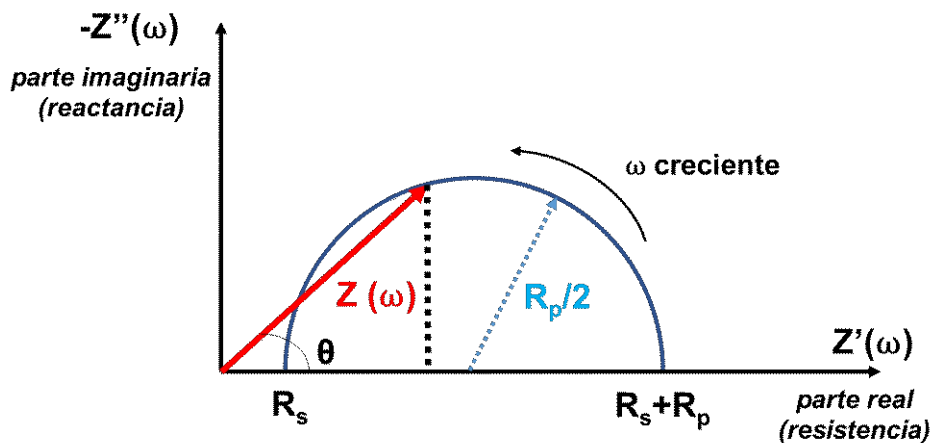


Fig. 1.8. Diagrama de Nyquist para un proceso controlado por transferencia de carga.

Por otro lado, los diagramas de Bode muestran el efecto de la frecuencia sobre la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase [33]. En la Fig. 1.9 se presenta el diagrama de Bode correspondiente al circuito equivalente de la Fig. 1.7. En este diagrama también se puede comprobar que $|Z| \rightarrow R_s$ cuando $\omega \rightarrow \infty$, y $|Z| \rightarrow (R_s + R_p)$ cuando $\omega \rightarrow 0$ [21].

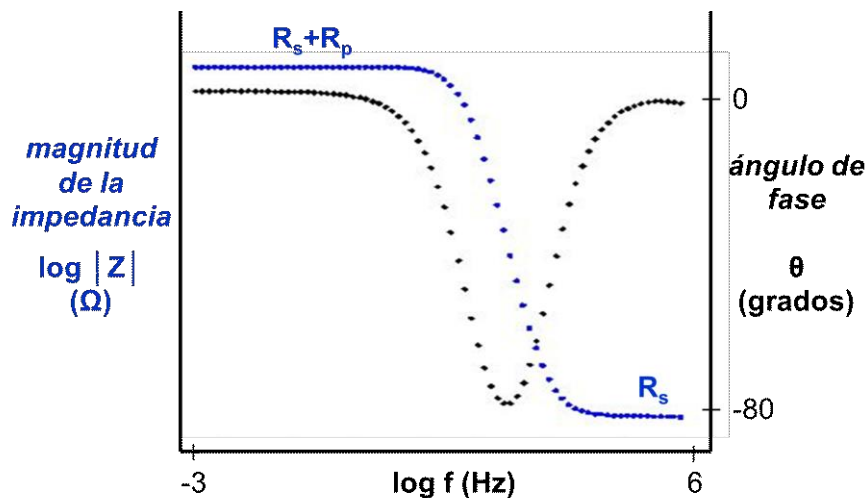


Fig. 1.9. Diagrama de Bode para un proceso controlado por transferencia de carga.

1.6 Estudio de la corrosión por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) (*scanning electron microscopy*, SEM), acoplada a la espectroscopia de rayos X, es una técnica ampliamente utilizada para estudiar superficies metálicas expuestas a medios corrosivos y obtener información química elemental acerca de la naturaleza de los productos de corrosión.

La MEB utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para realizar un escaneo en forma de trama sobre la superficie de una muestra [34]. La producción del haz de electrones incidentes se realiza mediante un cañón emisor de electrones, que consta de un cátodo (generalmente un filamento de tungsteno), una placa anódica y lentes electromagnéticas dispuestas en una columna bajo vacío [34]. Cuando se calienta el filamento se produce un flujo de electrones que viajan hacia la placa anódica bajo el efecto de una diferencia de potencial que suele estar entre 5000 y 30000 eV [34]. Un sistema de deflexión permite manipular el haz de electrones, lo que posibilita llevar a cabo un barrido superficial de la muestra.

Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se produce un volumen discreto de excitación, dando lugar a diferentes señales como electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos (Fig. 1.10). Estas señales

son capturadas por diferentes tipos de detectores, lo que permite obtener información sobre la morfología y la composición química elemental de la superficie de la muestra [9, 16, 34].

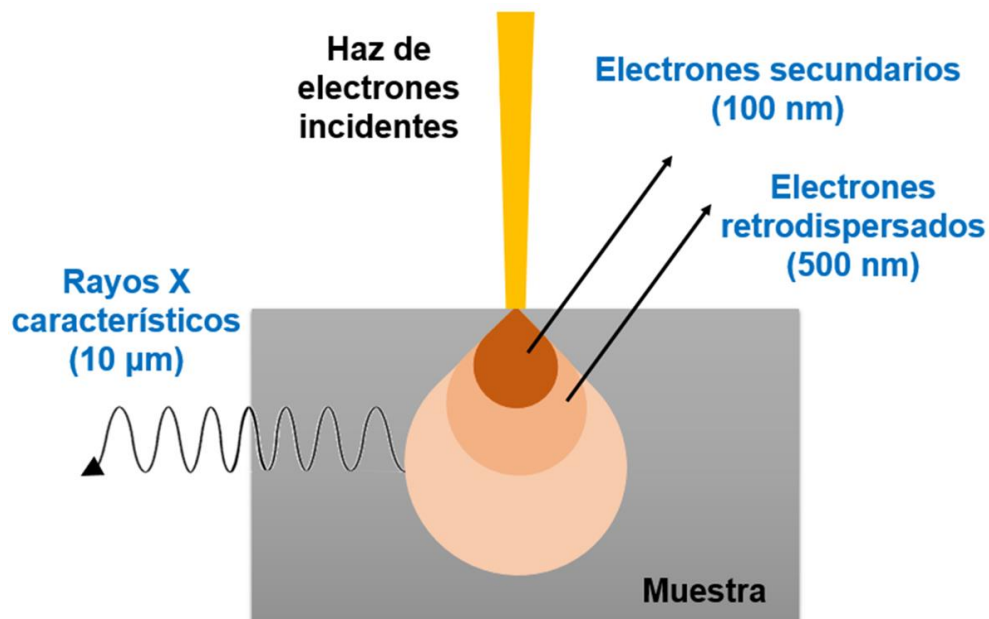


Fig. 1.10. Interacción de los electrones incidentes con la muestra, generando electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos.

Para la obtención de imágenes, las interacciones de mayor importancia práctica son la producción de electrones dispersados tanto elástica como inelásticamente [9, 16, 34]. Los electrones dispersados inelásticamente son aquellos que han perdido gran parte de su energía original debido a interacciones dentro de la muestra, y se denominan *electrones secundarios*. Un electrón secundario se produce cuando un electrón primario colisiona con un electrón de la muestra y transfiere parte de su energía a ese electrón, lo que origina la expulsión del electrón de la muestra y la ionización concomitante del átomo. Los electrones secundarios poseen energías relativamente bajas, generalmente por debajo de 50 eV, y se originan en regiones que se extienden hasta 100 nm por debajo de la superficie (Fig. 1.10) [16, 34]. Los electrones dispersados elásticamente son aquellos que retienen toda (o casi toda) su energía original, y se denominan *electrones retrodispersados*. La naturaleza de la interacción responsable de la producción de electrones retrodispersados es un simple efecto de rebote de los electrones con un núcleo o un electrón de la capa externa de uno de los átomos de la muestra. Al poseer energías relativamente altas, los electrones retrodispersados emergen de regiones más profundas de la muestra (Fig. 1.10) [16]. El número de electrones retrodispersados depende en gran medida del número atómico de los elementos que componen la muestra. Los elementos con un mayor número atómico poseen núcleos más

grandes y una mayor densidad de electrones alrededor de ellos, lo que incrementa considerablemente la probabilidad de que se produzcan colisiones elásticas [16, 34].

Los electrones secundarios y retrodispersados proporcionan diferentes tipos de información sobre la muestra [9, 16, 34]. Los electrones secundarios revelan detalles sobre la morfología superficial, mientras que los electrones retrodispersados producen imágenes con variaciones de brillo según la composición química de la superficie: los elementos de alto número atómico se muestran en blanco, mientras que los de menor número atómico aparecen en tonos de gris o incluso negro. Dado que los electrones retrodispersados poseen mayor energía, su zona de penetración en la muestra es significativamente más profunda que la de los electrones secundarios, lo que los hace menos sensibles a las características superficiales.

El poder de la microscopía electrónica aumenta enormemente al combinar las imágenes con el análisis elemental, aprovechando los rayos X generados en la superficie de la muestra [34].

Los rayos X se producen como consecuencia de la colisión de los electrones primarios emitidos por el cañón de electrones con la nube de electrones que rodea los núcleos de los átomos de la muestra. Cuando un electrón primario impacta a un electrón en un orbital de capa interna, lo desaloja y genera una vacante, lo que implica una configuración electrónica inestable. Como resultado, un electrón de una de las capas exteriores desciende para ocupar la vacante, liberando energía equivalente a la diferencia de energía entre los dos orbitales. La energía liberada en este proceso se emite en forma de rayos X. La energía de los rayos X emitidos es, por lo tanto, característica del elemento a partir del cual se produjeron. De este modo, al recolectar y caracterizar estos rayos X es posible identificar los elementos químicos presentes en la muestra. Los rayos X se generan a partir de un volumen relativamente grande de material, con una profundidad de análisis típica de hasta 10 μm (Fig. 1.10) [16, 34].

Los rayos X producidos en la superficie de la muestra pueden ser recolectados y caracterizados según su longitud de onda, utilizando un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (*wavelength-dispersive spectrometer*, WDS), o según su energía, empleando un espectrómetro de dispersión de energías (*energy-dispersive spectrometer*, EDS) [16, 34]. Las ventajas del EDS incluyen un menor costo, análisis simultáneo rápido y baja sensibilidad a los efectos geométricos. Aunque el WDS ofrece mejor resolución, mayor sensibilidad y es más cuantitativo, el EDS se utiliza con mayor frecuencia para aplicaciones de rutina [34]. Los límites de detección para un EDS dependen de diversas variables, como la composición de la muestra, el tiempo de escaneo, la geometría de la muestra y el voltaje de aceleración. En la práctica diaria, los límites de detección típicos son aproximadamente del 0,1% [16, 34].

Aunque MEB-EDS es una herramienta eficaz para realizar análisis cualitativos, su capacidad para llevar a cabo análisis cuantitativos precisos es limitada porque existen varios factores, no todos ellos controlables, que afectan la intensidad de los picos. No obstante, es una

herramienta semicuantitativa valiosa en el campo de la corrosión, permitiendo el estudio de la efectividad de diversos inhibidores o recubrimientos protectores mediante el análisis de diferencias, cambios, variaciones o tendencias en la composición elemental de la superficie de un metal expuesto a un ambiente corrosivo determinado [9, 16, 34].

1.7 Estudio de la corrosión por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), un haz de rayos X de una fuente monocromática, típicamente con energías entre 1 y 2 keV, incide sobre la superficie de un material, provocando la emisión de electrones (fotoelectrones) desde las capas más internas de los átomos [9, 17]. La energía de los fotoelectrones emitidos proporciona información sobre las energías de esas capas electrónicas (características de cada elemento en particular), de manera tal que resulta posible identificar la naturaleza de cada átomo emisor. Cuando un electrón se excita con un fotón de energía $h\nu$ ligeramente superior al umbral de fotoionización, una vez que abandona el sólido tendrá una energía cinética E_k , que puede determinarse experimentalmente mediante un analizador de energía de electrones. De este modo, la energía de enlace del fotoelectrón E_b puede calcularse mediante la ecuación de Einstein (ec. 1.12):

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad (\text{ec. 1.12})$$

En donde $h\nu$ es la energía (conocida) de los fotones, E_k es la energía cinética (medida) y Φ es la denominada función trabajo (también conocida, determinada mediante calibración con muestras estándar) [35].

Solo los fotoelectrones generados cerca de la superficie pueden emerger sin pérdida de energía debido a la dispersión inelástica con otros electrones del sólido, dando lugar a picos bien definidos en el espectro XPS (intensidad vs. E_b). Así, la profundidad típica del análisis XPS es de aproximadamente 5-10 nm [35]. Cada pico de fotoelectrón en el espectro XPS tiene una nomenclatura que identifica tanto el elemento emisor como los números cuánticos asociados con el nivel central específico desde el cual se ha expulsado el fotoelectrón. Los electrones dispersados inelásticamente contribuyen al llamado fondo electrónico inelástico o secundario [35].

Aunque los electrones de los orbitales internos no participan en enlaces químicos, la energía de enlace de cada pico de nivel central varía ligeramente según el entorno de enlace del átomo, fenómeno conocido como desplazamiento químico [9, 17, 35]. Por lo tanto, la energía de los fotoelectrones emitidos desde niveles internos va a depender del estado de oxidación del átomo emisor [17]. Este efecto se observa a menudo en sustratos metálicos que están

cubiertos con un óxido nativo, donde coexisten átomos metálicos de valencia cero y cationes metálicos. En la mayoría de los casos, el pasaje al estado catiónico está acompañado de una disminución en la densidad de electrones alrededor del núcleo, lo que reduce el efecto de apantallamiento de la carga nuclear y, en consecuencia, aumenta la energía de enlace [35]. Así, esta técnica permite obtener tanto la composición elemental de una determinada superficie como el estado de oxidación de los elementos que la forman, lo que la convierte en una herramienta especialmente útil para el estudio de superficies corroídas, recubrimientos protectores y diversos mecanismos de corrosión [36].

Bibliografía del Capítulo 1

- [1] Carranza R., Duffó G., Farina S. (2009). *Nada es para siempre* - 1a ed., Ministerio de Educación de la Nación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- [2] Ortega-Ramírez A.T., Barrantes-Sandoval L.V., Casallas-Martin B.D., Cortés-Salazar N. (2021). Application of green inhibitors for corrosion control in metals. Review. *Revista DYNA*, 88(217), 160-168. <https://doi.org/10.15446/dyna.v88n217.93871>
- [3] Galvele J. (1979). *Corrosión*. Monografía de la OEA.
- [4] El Ibrahimy B., Verger Nardeli J., Guo L. (2021). Chapter 1 - An Overview of Corrosion. En *Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications*, 1-19. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1403.ch001>
- [5] Caprari J.J. (2003). *Pinturas, Volumen I*, Red VILLD.
- [6] Verma C. (2022). Chapter 3 - Basics and theories of corrosion: thermodynamics and electrochemistry. En *Handbook of Science & Engineering of Green Corrosion Inhibitors*, Elsevier, 21-30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90589-3.00002-1>.
- [7] Fontana M.G., Greene N.D. (1978). *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company.
- [8] Winston Revie R. (Ed.) (2011). *Uhlig's corrosion handbook (Third Edition)*, ECS-The Electrochemical Society, Wiley.
- [9] Dornbusch M. (2018). *Corrosion Analysis (1st ed.)*, CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315208480>
- [10] Schweitzer P.A. (2009). *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods (1st ed.)*, CRC Press.
- [11] Dillon C.P. (1982). *Forms of Corrosion: Recognition and Prevention*, NACE International. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.cub.t66910099>
- [12] Roberge P.R. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice*, McGraw-Hill.
- [13] Pedferri P. (2018). *Corrosion Science and Engineering*, Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97625-9>

- [14] Lorsbach B., Schmitz E. (2018). Influence of test parameters of potentiodynamic current density measurements on the determination of the pitting corrosion resistance of austenitic stainless steels. *Mat. Corr.*, 69, 37-43.
- [15] Uhlig H.H., Revie R.W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering - 4th ed*, John Wiley & Sons, Inc.
- [16] Shreir L. L., Cottis R. A. (Ed.) (2010). *Shreir's corrosion (4th ed.)*, Elsevier.
- [17] Landolt D. (2007). *Corrosion and Surface Chemistry of Metals (1st ed.)*, EPFL Press. <https://doi.org/10.1201/9781439807880>
- [18] Giudice C.A. (2009) *Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad - 1a ed*, Edutecne.
- [19] Rascio V., Caprari J., Giúdice C., del Amo B., Di Sarli A., Pérez Duprat R. (1989). *Propiedades y control de calidad de pinturas y recubrimientos*, OEA.
- [20] Magnussen O.M. (2003) Corrosion Protection by Inhibition. En A. J. Bard, M. Stratmann (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 4 - Corrosion and Oxide Films*, Wiley-VCH.
- [21] McCafferty E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*, Springer.
- [22] Lorenz W.J., Mansfeld F. (1986). Interface and interphase corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 31, 467-476. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80111-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80111-6)
- [23] Banerjee D., Nguyen T., Chuang T. J. (2016). Mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced polymer composites with varied interphase's modulus and thickness: A finite element analysis study. *Computational materials science*, 114, <https://doi.org/10.1016/j.commat.2015.12.026>.
- [24] Roscher J., Liu D., Holze R. (2022). A comparison of methods for corrosion inhibitor assessment: Mild steel protected by disubstituted aromatics. *Mater. Corros.*, 73, 254-258. <https://doi.org/10.1002/maco.202112551>
- [25] Frankel G., Landolt D. (2003) Kinetics of Electrolytic Corrosion Reactions. En A. J. Bard, M. Stratmann (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 4 - Corrosion and Oxide Films*, Wiley-VCH.
- [26] Yang L. (2020). *Techniques for Corrosion Monitoring, Second Edition*, Elsevier.
- [27] Krivián L. (1991). Meaning and measurement of corrosion potential. *British Corrosion Journal*, 26(3), 191-194. <https://doi.org/10.1179/000705991798269143>
- [28] Andrade C., Alonso C. (2004). Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Mat. Struct.*, 37, 623-643. <https://doi.org/10.1007/BF02483292>
- [29] Kelly R.G., Scully J.R., Shoesmith D., Buchheit R.G. (2003). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering (1st ed.)*, CRC Press <https://doi.org/10.1201/9780203909133>

- [30] Berradja A. (2019). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. En Singh A. (Ed.), *Corrosion Inhibitors*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86743>
- [31] Stansbury E.E., Buchanan R.A. (2000). Chapter 6 - Electrochemical Corrosion-Rate Measurements. En *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International.
- [32] Marcus P. (Ed.). (2012). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice (3rd ed.)*, CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203909188>
- [33] Perez N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers.
- [34] Weldon D.G. (2009). *Failure analysis of paints and coatings, Revised Edition*, John Wiley & Sons, Ltd.
- [35] Lindsay R., Thomas A. (2022). Chapter 33 - Introducing X-ray photoelectron spectroscopy for corrosion studies: A tool for elucidating interfacial composition and chemistry. En Amjad Z., Demadis K. (Ed), *Water-Formed Deposits*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822896-8.00006-6>
- [36] Khan A., Fayyaz O., Shakoor R.A., Mansoor B. (2022). Recent Trends in Applications of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Technique in Coatings for Corrosion Protection. En Toor I. (Ed), *Recent Developments in Analytical Techniques for Corrosion Research*, Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-89101-5_8

Capítulo 2

Pinturas anticorrosivas

2.1 Componentes de una pintura anticorrosiva

Desde el punto de vista fisicoquímico, una pintura es un sistema disperso. Está constituida por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos finamente divididos (pigmentos) en un medio fluido denominado vehículo, que incluye ligantes y solventes [1, 2]. Los ligantes son los formadores de película, los solventes regulan la viscosidad y hacen posible la aplicación de la pintura, mientras que los pigmentos confieren a la pintura propiedades específicas tales como opacidad, dureza, resistencia a la radiación ultravioleta y a los agentes químicos, capacidad anticorrosiva, etc. Una pintura contiene además pequeñas proporciones de otros constituyentes denominados aditivos, que aportan alguna función específica a la pintura en estado líquido o como película seca. En la Fig. 2.1 se muestra un esquema de los componentes básicos de una pintura anticorrosiva.

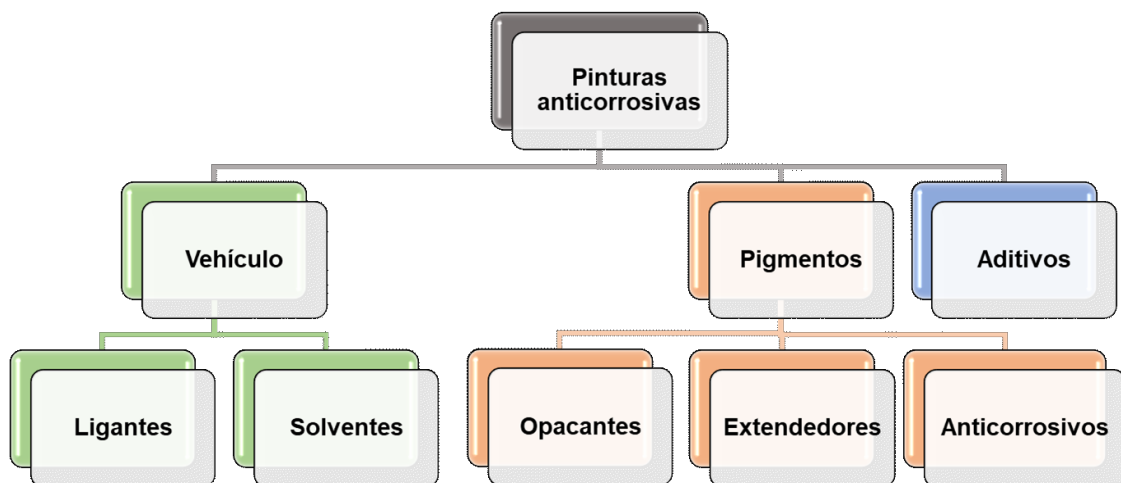


Fig. 2.1. Esquema de los componentes de una pintura anticorrosiva.

2.1.1 Ligantes

El componente más importante de una formulación de pintura es el ligante. El ligante actúa como sustancia formadora de la película, siendo el responsable de la transformación de líquido a sólido que tiene lugar cuando la pintura es extendida en forma de capa fina [2]. Los ligantes forman la matriz del recubrimiento, la fase polimérica continua en la que se pueden incorporar todos los demás componentes [3]. Son responsables de controlar la difusión de

agua, oxígeno y electrolitos hacia el metal, de mantener los pigmentos en íntima unión dentro de la película seca y de permitir la adhesión tanto de la película al sustrato como entre las diferentes capas de pintura. En general, los ligantes determinan el método de aplicación, el comportamiento de secado y endurecimiento, la adhesión al sustrato, las propiedades mecánicas, la resistencia química y la resistencia a la intemperie [4, 5].

Los ligantes utilizados en las pinturas anticorrosivas son casi exclusivamente polímeros orgánicos sintéticos [6], denominados resinas [7]. Las resinas más comúnmente utilizadas en la formulación de pinturas anticorrosivas incluyen las epoxídicas, poliuretánicas, alquídicas, vinílicas, fenólicas y acrílicas [8].

La formación de una película sólida, continua y adherente a partir de un recubrimiento líquido recién aplicado puede tener lugar mediante un proceso físico o químico [1, 3, 4, 5].

En el proceso físico, denominado curado físico [3] o secado [4], la conversión de material líquido a película sólida tiene lugar simplemente por evaporación de los solventes [3, 4, 9]. Esto tiene lugar principalmente en pinturas con ligantes poliméricos de alto peso molecular, como las resinas vinílicas o algunas resinas acrílicas (polimetilmetacrilatos) [4, 9, 10]. Las películas formadas exclusivamente por esta vía se caracterizan por redisolverse al entrar en contacto con solventes similares a los empleados en la elaboración [1, 2].

El proceso químico, llamado curado químico [3], involucra ligantes monoméricos de bajo peso molecular que deben reaccionar *in situ* para producir una matriz polimérica entrecruzada [4, 9, 10], la cual ya no es soluble en el solvente original [1, 2]. El curado químico puede ser oxidativo o reactivo [3, 5]. En el curado oxidativo, el oxígeno de la atmósfera reacciona con los monómeros de bajo peso molecular del ligante, provocando así la polimerización [2, 3, 4, 5, 9]. Esta reacción a menudo es catalizada por sales metálicas de cobalto. Este tipo de curado tiene lugar, por ejemplo, en el caso de las resinas alquídicas. En el curado reactivo, se forma una red tridimensional de polímero mediante la combinación de componentes de relativamente bajo peso molecular, a través de reacciones de polimerización, policondensación o poliadición [4, 5]. En caso de que este curado se produzca incluso a temperatura ambiente, los componentes del ligante deben mantenerse separados y mezclarse únicamente poco antes de la aplicación, constituyendo de este modo los denominados sistemas de dos componentes [4]. Así, estas pinturas generalmente se formulan en doble envase: uno de ellos contiene el vehículo de la pintura con los pigmentos dispersados (base) y el restante el agente de curado para la copolimerización (convertidor) [1]. Ligantes de este tipo son las resinas epoxídicas y poliuretánicas [2, 3, 4, 9, 10].

En la práctica, la formación de la película sólida no tiene lugar mediante un solo proceso. Con pinturas a base solvente, el proceso físico de evaporación del solvente (secado) siempre precede al curado químico [4, 5]. Dependiendo de la composición del sistema ligante, los

procesos físicos y químicos pueden tener lugar simultáneamente, y los diversos mecanismos de curado químico pueden proceder de manera concurrente o consecutiva [4].

2.1.2 Solventes

Los solventes se utilizan principalmente para facilitar la fabricación y aplicación de las pinturas [2, 3]. En general, se utilizan mezclas de solventes, las cuales contienen un disolvente de la resina y también diluyentes que, además de diluir el producto, ayudan a reducir los costos de fabricación y a facilitar la aplicación [2, 11].

Los solventes más empleados en la formulación de pinturas, como hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres y glicoles, pertenecen a los denominados compuestos orgánicos volátiles (COVs). El solvente alifático más utilizado es el aguarrás mineral, una mezcla de destilados del petróleo que se emplea fundamentalmente con resinas alquídicas. Los solventes aromáticos más utilizados son xileno y tolueno, productos con bajo costo y aptos para su empleo con resinas como las epoxídicas.

Las distintas regulaciones para reducir la emisión de COVs han obligado a la industria de los recubrimientos a considerar distintas estrategias, entre ellas el empleo del agua como solvente [9, 11]. Esto demanda innovación en la tecnología de elaboración de las pinturas, ya que el agua, debido a sus características polares, solubiliza pocas resinas. A pesar de esto, ya existen en el mercado resinas que pueden ser utilizadas en pinturas acuosas y tienen buena aceptación y rendimiento. Las resinas para pintura en base acuosa están compuestas principalmente por partículas poliméricas dispersas en agua y estabilizadas mediante agentes emulsificantes y espesantes.

2.1.3 Pigmentos

Los pigmentos están compuestos por partículas finamente divididas. Son insolubles en el vehículo, y se los utiliza para impartir a la pintura ciertas propiedades como color, opacidad, inhibición de la corrosión y resistencia a la radiación ultravioleta (UV). Los pigmentos varían en tamaño, forma, humectabilidad, composición, reactividad química, absorción de radiación UV e índice de refracción, entre otras características. Los pigmentos con un alto índice de refracción imparten opacidad a la película (pigmentos opacantes o cubrientes), mientras que aquellos con un bajo índice de refracción (similar al de la resina) producen películas transparentes. La clasificación de los pigmentos puede llevarse a cabo de varias maneras, como por su origen (naturales y artificiales), por su naturaleza (minerales y orgánicos) y por su función (opacantes o cubrientes, extendedores y anticorrosivos).

2.1.3.1 Pigmentos opacantes o cubrientes

Estos pigmentos tienen un índice de refracción mayor que el de las resinas utilizadas, lo que provoca que la luz que penetra en la película pigmentada sea refractada varias veces antes de alcanzar el sustrato. El efecto final es que el sustrato no resulta visible. Dentro de este grupo se pueden mencionar el óxido de hierro, el negro de humo y el dióxido de titanio.

Los pigmentos de óxido de hierro son extremadamente importantes debido a su excelente poder cubritivo, resistencia a la intemperie, insolubilidad en agua y solventes orgánicos, resistencia a los álcalis e inercia toxicológica [4, 11]. Conforman el conjunto de pigmentos inorgánicos coloreados más empleados en la industria de la pintura [1]. La gama de colores incluye el rojo (α - Fe_2O_3 , hematita), el negro (Fe_3O_4 , magnetita), el amarillo (α - FeOOH , goethita) y el naranja (γ - FeOOH , lepidocrocita) [4].

El negro de humo está conformado por partículas de carbón que presentan una cristalografía intermedia entre la del grafito y la del carbono amorfo [1]. Estas partículas tienen una forma casi esférica y un tamaño muy pequeño, con un diámetro medio que varía entre 0,005 y 0,5 μm . Se fabrican mediante una variedad de procesos de combustión parcial y/o craqueo de productos derivados del petróleo o gas natural [7]. Los pigmentos de negro de humo tienen una serie de ventajas en comparación con otros pigmentos negros inorgánicos y orgánicos, incluyendo su alta opacidad y poder tintóreo, estabilidad del color, estabilidad térmica y resistencia a los solventes, ácidos y álcalis [1, 12].

El pigmento blanco por excelencia utilizado por la industria de las pinturas es el dióxido de titanio [7, 11]. De las tres fases o formas cristalinas conocidas, solo el rutilo y la anatasa se producen sintéticamente y se utilizan a escala comercial [13]. Gracias a su alto índice de refracción (rutilo $n = 2,73$, anatasa $n = 2,55$), la capacidad de dispersión de la luz del TiO_2 es superior a la de otros pigmentos blancos, lo que le confiere un excelente poder cubritivo [4, 7]. Además, el TiO_2 tiene una moderada absorción de aceite, es fácil de dispersar y presenta escasa toxicidad [1, 11, 14]. El rutilo es mucho más utilizado que la anatasa, ya que proporciona mayor opacidad y es más resistente al tizado por exposición al exterior [15].

2.1.3.2 Pigmentos extendedores

Estos pigmentos son económicos y se emplearon originalmente en la industria de las pinturas para aumentar el volumen y reducir el costo del producto final, razón por la cual también se les denomina rellenos o cargas [1, 5, 4, 11]. Se utilizan para conferir a la película ciertas características tales como dureza, adhesión, brillo y durabilidad. También juegan un papel importante en la estabilización de las propiedades reológicas y mecánicas [7]. Poseen un índice de refracción parecido al de las resinas, por lo que no contribuyen apreciablemente al

poder cubritivo [1, 4, 7, 15]. Según su naturaleza química, se clasifican en carbonatos, sulfatos y silicatos.

El carbonato de calcio se puede utilizar en sus variantes de calcita, tiza o carbonato de calcio precipitado o sintético [1]. Tiene la desventaja de ser alcalino, por lo que su empleo reduce la resistencia de la pintura a los ácidos.

Entre un número muy grande de sulfatos, solo la barita (sulfato de bario) se emplea como extendedor en la industria de la pintura [1]. La barita es resistente al agua, ácidos, bases, gases corrosivos, calor y luz, y es extremadamente insoluble en agua, lo que la hace muy útil para pinturas que requieren resistencia química. Además, confiere dureza a la película, convirtiéndola en un excelente pigmento para pinturas protectoras [7, 11]. Por otro lado, tiene una muy baja absorción de aceite y puede ser usada en importantes cantidades sin afectar la viscosidad de la pintura [13]. Sin embargo, su alta densidad hace que sea necesario cuidar las propiedades reológicas de la pintura para evitar su sedimentación [1, 11].

Se distinguen fundamentalmente tres extendedores derivados de silicatos: el talco, el caolín y la mica [1, 13]. Estos minerales con estructura laminar son particularmente adecuados para los sistemas de protección contra la corrosión, ya que cubren mejor la superficie en comparación con partículas de otras formas [4, 16]. El talco es químicamente un silicato de magnesio natural. Se humecta y dispersa fácilmente, y su presencia en pequeñas cantidades otorga a las pinturas propiedades antisedimentantes [1]. La mica es un mineral natural que químicamente consiste en un silicato de potasio y aluminio [1]. Por su estructura particular con una alta relación de aspecto, resulta muy eficaz para reducir la permeabilidad a través de la película, ya que las partículas en forma de placa se acumulan formando capas de pigmento en la película seca, obligando al agua y al oxígeno a seguir un camino más largo a través del ligante para llegar al metal [4, 5, 6, 7].

2.1.3.3 Pigmentos anticorrosivos

Como su nombre lo indica, estos materiales se utilizan para proporcionar protección activa contra el fenómeno de corrosión metálica. Según diversos autores [3, 5, 11, 13], pueden subdividirse en pigmentos galvánicos y pigmentos inhibidores.

Los pigmentos galvánicos actúan como ánodos de sacrificio. Se trata de pequeñas partículas metálicas de un metal menos noble que el sustrato, utilizándose generalmente para la protección del acero imprimaciones a base de zinc o aleaciones de zinc [3, 11, 13].

Los pigmentos inhibidores son parcialmente solubles en agua y funcionan liberando lentamente especies reactivas en la película, cerca de la superficie del metal [11]. Estas especies reducen la velocidad de corrosión de la base metálica al interactuar con ella, formando productos de reacción de los que el inhibidor puede formar parte.

Los pigmentos inhibidores deben reunir varias condiciones, aunque es difícil encontrar uno de ellos que cumpla con todos los requerimientos necesarios:

- Deben tener una baja solubilidad, para no ser rápidamente lixiviados de la película de pintura por el agua que permea a través de ella. Por otra parte, la solubilidad debe ser suficiente para aportar las especies inhibidoras que interactúan directamente con el metal base o para reparar los defectos de la película protectora. En general, los inhibidores orgánicos son más solubles y tienden a lixiviar de los recubrimientos mucho más rápidamente que los inhibidores inorgánicos [16]. Por otro lado, tanto la matriz polimérica del ligante como las propiedades de barrera de los pigmentos extendedores también condicionan la velocidad de liberación de inhibidores [16]. La liberación del inhibidor de una imprimación de lavado se minimiza por las propiedades de barrera de las capas superiores del esquema de pintado [16].
- Deben reaccionar con la superficie metálica para dar un producto lo menos soluble posible en un amplio rango de pH y temperatura.
- Deben formar una película en la interfase metal/pintura que no disminuya la adhesión entre la pintura y el metal, y cuya composición y estructura no se modifiquen en el tiempo.
- Deben ser capaces de disminuir la velocidad de las dos reacciones catódicas más importantes, la reducción del O₂ y del protón, aunque esta última es menos probable debajo de un recubrimiento.
- Deben ser efectivos en un amplio rango de pH, pues las condiciones locales de pH en la interfase metal/pintura pueden adquirir valores extremos debido a que el volumen de agua presente es muy pequeño. Es deseable que el inhibidor prevenga la reacción de corrosión antes que se forme una solución muy concentrada cuya presión osmótica dé lugar a la incorporación de más agua.

A lo largo de los años, la industria de la pintura ha desarrollado, comercializado y utilizado un número considerable de pigmentos inhibidores [11].

Los pigmentos derivados del cromato contienen cromo hexavalente y, a pesar de no ser tan populares como antes debido a sus efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud [6, 13], son aún los pigmentos más empleados en la formulación de pinturas anticorrosivas y *wash primers* en el mundo [1]. Esto se debe a que el ion cromato es el pasivante más eficiente que se conoce [6]. Los pigmentos inhibidores a base de cromato más comunes son el tetroxicromato de zinc, el cromato de zinc y potasio, y el cromato de estroncio [6, 13]. El primero de ellos es el pigmento anticorrosivo utilizado tradicionalmente en los *wash primers* de dos componentes a base de resina polivinil butiral [6]. Los datos actuales muestran que la

exposición al Cr(VI) produce cáncer en las vías respiratorias [11]. Se cree que el mecanismo por el cual se desarrolla la enfermedad tiene que ver con la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la generación de intermediarios reactivos. Si bien el Cr(VI) es la especie que ingresa preferentemente en las células, el Cr(III) es el agente metabólicamente activo capaz de unirse a los ácidos nucleicos, lo que puede inducir mutagénesis [17].

Otros pigmentos inhibidores que han sido muy difundidos son los compuestos de plomo, especialmente el plomo rojo o minio, Pb_3O_4 [6, 11]. Los compuestos de plomo son altamente tóxicos y afectan a casi todos los seres vivos, siendo la población infantil y los fetos particularmente susceptibles a la intoxicación por este metal. La intoxicación por plomo procede principalmente por vía oral a partir de comida o agua contaminada, restos de pintura y cerámica que los niños puedan llevarse a la boca, compuestos de plomo provenientes de emisiones industriales, etc. Los efectos tóxicos más importantes se dan en el sistema nervioso, en el sistema gastrointestinal, en el sistema reproductivo y en la función renal [18]. Legislaciones nacionales e internacionales con respecto a la protección de la salud humana y el ambiente (por ejemplo, la norma IRAM 1221/18 o la regulación 1907/2006 del Parlamento Europeo) han llevado a restringir el empleo de los cromatos y los compuestos de plomo, por lo que los fabricantes de pinturas se vieron obligados a desarrollar, evaluar y adoptar alternativas menos tóxicas. Dentro de estas alternativas se halla el extenso grupo de los fosfatos, que se pueden clasificar en fosfatos de zinc y fosfatos libres de zinc [6].

Los fosfatos de zinc son ampliamente utilizados con una variedad de ligantes. Estos pigmentos pueden agruparse asimismo en tres generaciones, que van siguiendo más o menos su desarrollo cronológico [6]. La primera generación la constituye el propio fosfato de zinc, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, que presenta la limitación de ser muy poco soluble en agua [6]. En la segunda generación se llevaron a cabo modificaciones tendientes a aumentar la solubilidad o bien se introdujeron otros grupos funcionales que también puedan actuar como inhibidores [6]. Un ejemplo de fosfato de segunda generación es el pigmento comercial Nubirox 106, un fosfato y molibdato de zinc organofilizado. La organofilización consiste en aplicar un tratamiento superficial orgánico a las partículas (usando un titanato orgánico), lo cual permite mejorar la continuidad entre el pigmento inorgánico y el ligante orgánico circundante [19]. Por otro lado, el molibdato que aporta este pigmento es un inhibidor pasivante que actúa sinérgicamente con el fosfato [19]. La tercera generación de los fosfatos de zinc incluye a los polifosfatos (por ejemplo, el polifosfato hidratado de zinc y aluminio) y a los polifosfatos silicatos (por ejemplo el polifosfato silicato hidratado de zinc, calcio, aluminio y estroncio).

Entre los fosfatos libres de Zn podemos mencionar al trifosfato de aluminio ($AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$) y a varios polifosfatos o polifosfatos silicatos [6, 20].

Aunque los fosfatos no poseen la toxicidad crónica asociada a los cromatos y los compuestos de plomo, también han sido cuestionados debido a que el anión puede causar eutrofización en cuerpos de agua dulce, lo que resulta en un crecimiento excesivo de algas [21].

Entre otros tipos de pigmentos inhibidores ensayados en recubrimientos anticorrosivos podemos mencionar a los molibdatos [22], los tungstatos [23], los borosilicatos [24] y los intercambiadores iónicos conteniendo lantánidos [25, 26]. También se han ensayado recubrimientos con pigmentos inhibidores de naturaleza orgánica, tanto sintéticos como naturales, que a menudo se combinan con inhibidores inorgánicos. Se trata por lo general de compuestos orgánicos cuya estructura posee heteroátomos o sistemas π conjugados. Entre los sintéticos podemos mencionar a los benzoatos [27] y a los mercapto azoles [28], mientras que entre los múltiples compuestos naturales se hallan los taninos y los tanatos metálicos, que se estudiarán en el Capítulo 4.

2.1.4 Aditivos

Son generalmente definidos como aquellos componentes que, incorporados a la formulación de la pintura en pequeñas cantidades (entre 0,05% y 2% en peso sobre el total de la formulación), sirven para controlar las propiedades de la pintura tanto al estado líquido como una vez que la misma ha secado o curado químicamente. La función de cada aditivo es específica. Dentro del amplio espectro de productos se encuentran [1, 4, 6, 11, 13]:

- Agentes surfactantes y emulsionantes: Alteran la tensión superficial, facilitando la compatibilidad de las resinas con agua.
- Agentes humectantes: Agentes tensioactivos que favorecen la mojabilidad o humectación de la superficie de los sólidos.
- Agentes dispersantes: Tensioactivos que estabilizan el sistema al mantener las partículas separadas de un modo permanente.
- Agentes reológicos: Aumentan la viscosidad o aportan tixotropía.
- Promotores de adhesión: Mejoran la adhesión entre la película de polímero y el sustrato.
- Absorbentes y estabilizadores de UV: Protegen los recubrimientos de la luz ultravioleta.
- Secantes: Catalizadores que aceleran el proceso de curado oxidativo.
- Antiespumantes: Tensioactivos que reducen la tensión superficial y evitan o dificultan la formación de espumas.
- Plastificantes: Incrementan la flexibilidad de la película.
- Antisedimentantes: Surfactantes que se agregan para evitar sedimentación de pigmentos con alta densidad.
- Agentes biocidas: Previenen el desarrollo de hongos y otros microorganismos.

- Agentes antiincrustantes o *antifouling*: Evitan la acumulación de organismos en superficies sumergidas.
- Inhibidores de corrosión instantánea o *flash rusting*: Son aditivos completamente solubles que evitan la rápida formación de manchas superficiales de óxidos de hierro en el caso de pinturas acuosas aplicadas directamente sobre acero recién arenado
- Agentes antipiel: Previenen la formación de una capa insoluble en la superficie.

2.2 Formulación de pinturas anticorrosivas

En tecnología de pinturas, la tendencia es realizar las formulaciones en volumen más que en peso, ya que esta última opción no resulta efectiva para el estudio de las variables de formulación [7, 16, 29, 30].

En las formulaciones anticorrosivas la concentración de pigmento en volumen (PVC, *pigment volume concentration*) tiene un efecto importante sobre sus propiedades. La PVC de una pintura es la proporción que ocupa el volumen del pigmento (V_p) sobre el volumen total de la película de pintura seca, es decir, la suma del volumen de pigmento y el volumen de resina (V_r) [1, 11, 13, 30].

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} \quad (\text{ec. 2.1})$$

La Fig. 2.2 muestra cómo varían diversas propiedades de una pintura anticorrosiva en función de la PVC [16, 29].

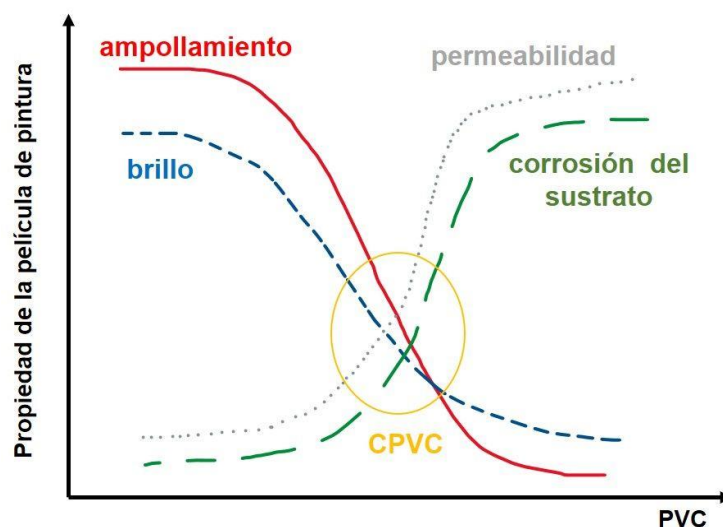


Fig. 2.2. Propiedades de la película de pintura en función de la PVC.

Puede observarse que un aumento de la PVC provoca una disminución en la tendencia al ampollamiento cuando la película está en contacto con el medio corrosivo, así como una disminución del brillo. Además, el aumento de la PVC trae aparejado un aumento de la permeabilidad de la película seca, lo que se asocia con un aumento del grado de corrosión del sustrato metálico subyacente. Las curvas de ampollamiento, brillo, permeabilidad y corrosión del sustrato cambian su pendiente en un punto más o menos definido, al que se lo denomina concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC). Esta concentración se denomina crítica porque por encima y/o por debajo de la misma las propiedades de la película cambian drásticamente [7, 10, 11, 29, 30]. En la CPVC se logra un adecuado equilibrio entre el conjunto de las propiedades involucradas.

Hasta este determinado valor crítico de PVC, el incremento del contenido de pigmento no afecta drásticamente la protección anticorrosiva del sustrato. Sin embargo, al superar dicho valor, se incrementa la permeabilidad de la película a los agentes corrosivos, lo que reduce su capacidad protectora. Resulta por lo tanto de suma importancia conocer este valor crítico para poder formular correctamente una pintura anticorrosiva.

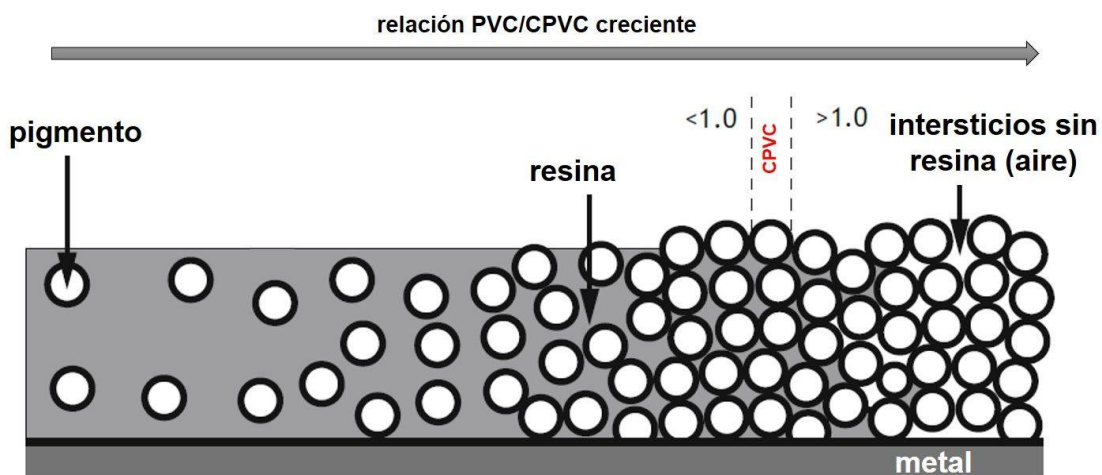


Fig. 2.3. Representación esquemática de una pintura para distintos valores de PVC/CPVC.

La relación PVC/CPVC, denominada también PVC reducida [1, 16], es la representación matemática de la estructura espacial de la película seca en lo que respecta a la distribución y empaquetamiento de los pigmentos. Como puede observarse en la Fig. 2.3, cuando la PVC es menor que la CPVC, el pigmento está totalmente recubierto de resina y existe un exceso de resina que separa a las partículas del pigmento [30]. La película es brillante e impermeable. Cuando la relación PVC/CPVC es igual a 1 (es decir, $PVC = CPVC$), existe cantidad suficiente de ligante para recubrir las partículas y llenar todos los intersticios [1, 30]. Así, la CPVC es la condición en la cual hay suficiente resina para satisfacer la sorción que demanda el pigmento

(Vp) y para llenar los intersticios entre las partículas individuales de pigmento en un empaquetamiento compacto (Vb) [7, 30]:

$$\text{CPVC} = \frac{V_p}{V_p + V_r + V_b} \quad (\text{ec. 2.2})$$

Si en cambio PVC/CPVC es mayor a 1 (esto es, $\text{PVC} > \text{CPVC}$), no existe resina suficiente para llenar todos los intersticios [30]. En estas condiciones, la película resulta porosa, con pobres propiedades físicas y reducida cohesión [7, 16].

Las propiedades de barrera del recubrimiento se maximizan idealmente en la CPVC, pero en la práctica se sabe que a veces aparecen huecos en los sistemas de recubrimiento reales debajo de CPVC. Estos huecos llenos de aire se forman en áreas locales del recubrimiento donde el PVC local supera al CPVC, debido a la distribución no uniforme del pigmento y el polímero en toda la película del recubrimiento [16]. Estos resultados ayudan a interpretar la observación empírica de que la mayoría de las formulaciones de los recubrimientos anticorrosivos poseen en general una relación PVC/CPVC óptima que está comprendida entre 0,7 y 0,9 [16, 25, 31, 32].

El valor de CPVC puede obtenerse experimentalmente determinando la correspondiente absorción de aceite y la densidad de la mezcla pigmentaria [11]. También se pueden emplear métodos que implican medir propiedades de la pintura o de la película, como la tensión de secado, reflectancia, brillo, densidad y adhesión, en una serie de pinturas con diferentes PVC, detectando cambios abruptos que indiquen la CPVC [11, 30].

2.3 Elaboración de pinturas

Los aspectos fundamentales del proceso de elaboración de una pintura son la preparación del vehículo y la dispersión de los sólidos (pigmentos) en dicho vehículo, hasta alcanzar el grado de fineza adecuado.

La dispersión es el proceso mediante el cual los pigmentos sólidos se integran en un medio líquido, compuesto por resina y solvente, para lograr un producto final en el que el pigmento esté distribuido de manera uniforme. Este proceso es uno de los factores más importantes en la preparación de la pintura, y comprende tres etapas [1, 7]. La primera de ellas es la humectación de las partículas, proceso en el cual el aire es desplazado y reemplazado por el vehículo. La humectación de la superficie de los sólidos se favorece mediante el empleo de tensioactivos denominados agentes humectantes, que pueden ser iónicos o no iónicos [15]. La segunda etapa es la molienda, proceso de rotura mecánica de los sólidos aglomerados. A través de la molienda disminuye el tamaño de los aglomerados de pigmentos con el fin de

obtener un tamaño de partícula óptimo. La etapa final de este proceso es la estabilización de la dispersión, que garantiza un producto capaz de mantenerse durante lapsos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes en el tamaño y en la distribución de tamaño de las partículas asociadas. El agente humectante, que suele ser una molécula de tensioactivo de cadena corta, rara vez puede evitar la reagregación de las partículas primarias después del proceso de dispersión [15]. Por tanto, para evitar la reagregación de partículas es necesario utilizar un agente dispersante, que es un tensioactivo capaz de formar una barrera repulsiva (electrostática y/o estérica) alrededor de las partículas [15].

Un alto grado de dispersión aumenta la durabilidad y el brillo de la película de pintura. También aumenta el poder cubritivo (opacidad) de los pigmentos blancos y mejora la capacidad de teñido de los colores. Asimismo, mejora la flotación de las partículas y disminuye la tendencia a la sedimentación y al escurrimiento de la película.

La dispersión puede llevarse a cabo en molinos de bolas o en dispersoras de alta velocidad. Un molino de bolas (*ball mill*) es un recipiente cilíndrico, montado horizontalmente y parcialmente lleno de bolas [7]. Generalmente las bolas son de cerámica y el revestimiento del molino es de porcelana. Los componentes de la pintura se agregan al molino, y se gira a una velocidad tal que las bolas se levantan por un lado y luego ruedan en cascada hacia el lado inferior, impartiendo un cizallamiento intenso a los agregados de pigmentos. Se utilizan bolas de distintos tamaños, ya que las de pequeño tamaño proporcionan un máximo número de impactos y un área de dispersión máxima, mientras que las de mayor tamaño proveen mayor espacio intersticial permitiendo preparar una mayor cantidad de pintura. La carga de pintura óptima es aquella que ocupa los espacios intersticiales. Un volumen menor de pintura implicaría el choque de las bolas entre sí provocando un innecesario desgaste y una poco eficaz acción dispersante. Por otro lado, una carga muy grande hace que el exceso no sea dispersado hasta que quede aleatoriamente incorporado en la porción activa, retardando el proceso.

La preparación de las pinturas también puede ser llevada a cabo en dispersoras de disco de alta velocidad (*high-speed disk dispersers*) [7]. El sistema dispersor está constituido por un cabezal motriz giratorio, con un sistema de variación de velocidad, un cilindro hidráulico que permite su desplazamiento en sentido vertical y un eje con un disco que gira a alta velocidad en su parte inferior. Los discos tienen pestañas alrededor del perímetro, dobladas en un ángulo agudo desde el plano del disco. La velocidad con la que gira el disco crea en el borde de las pestañas un área de turbulencia con un intenso flujo laminar de producto. De esta manera, se consiguen grandes fricciones que generan cizallamiento e impacto, evitando la formación de aglomerados durante el proceso de adición de los elementos sólidos. En la unión del disco al eje, el movimiento produce un vórtex en el producto, que es la zona donde se produce mayoritariamente la dispersión de los elementos sólidos. Para lograr una buena

dispersión, el recipiente donde se prepara la pintura debe ser perfectamente cilíndrico, con un diámetro de 2 a 3 veces el diámetro del disco. Además, la distancia recomendada entre el disco y el fondo del recipiente no debe exceder el radio del disco.

2.4 Preparación de superficies

La preparación de la superficie ejerce una influencia decisiva sobre el comportamiento del esquema protector. Está demostrado que una adecuada preparación de la superficie a pintar es esencial para conseguir una protección eficaz y duradera por parte del esquema de pintado. A través de la preparación superficial se eliminan, mediante métodos tanto físicos como químicos, impurezas que pueden interponerse entre el sustrato y la primera capa de pintura, tales como óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales y restos de pintura anterior [4, 33]. Además, algunos de estos tratamientos superficiales confieren rugosidad al metal e incrementan la superficie libre sobre la que se va a depositar la pintura, con lo que se mejora también la adhesión mecánica.

Existen diversos métodos de preparación de superficies, y la elección del adecuado depende de las impurezas presentes, del ambiente de trabajo, del tipo de pintura a aplicar, del estado inicial de la superficie del metal base y del tamaño y forma de la estructura. Algunos de estos métodos incluyen:

(i) Desengrasado con solventes (*solvent cleaning*) o con detergentes [4, 9, 33]. Los solventes orgánicos, como isopropanol, cetonas e hidrocarburos aromáticos o alifáticos, son efectivos para eliminar la suciedad aceitosa [9, 33]. Se pueden emplear métodos de limpieza manual, rociado o inmersión. Los disolventes y los paños se contaminan con esta suciedad y, por lo tanto, deben cambiarse con frecuencia para evitar que queden residuos aceitosos en la superficie [33]. Las soluciones acuosas de detergentes también se utilizan para eliminar la suciedad aceitosa. Se aplican a los metales por inmersión o spray. Después de la limpieza, las superficies se enjuagan con agua limpia para eliminar el detergente [33].

(ii) Limpieza con ácidos minerales (decapado o *pickling*) [9, 10]. Consiste en sumergir el metal en ácidos inorgánicos fuertes en caliente, para eliminar los óxidos que se forman en la superficie durante la fabricación a alta temperatura o por un ataque corrosivo. Es una buena práctica agregar inhibidores de corrosión adecuados para reducir la pérdida de metal durante el tratamiento, así como el desprendimiento de hidrógeno [10]. Si bien el decapado con ácido fosfórico es un proceso relativamente lento, ofrece la ventaja de generar una fina capa de conversión de fosfatos metálicos, que proporciona una protección temporal contra la corrosión y actúa como una buena base para el recubrimiento posterior [4, 11]. Tras el decapado, se lleva a cabo un enjuague con soluciones neutralizantes y, finalmente, un proceso de secado [10].

(iii) Limpieza con álcalis [33]. Las soluciones acuosas de fosfatos alcalinos, carbonatos, boratos e hidróxidos se utilizan para eliminar la suciedad aceitosa, de manera similar a los detergentes. Tras la limpieza, se lavan con agua limpia.

(iv) Limpieza mediante métodos mecánicos [33]: Incluye el raspado o rasquetado (*scraping*), el cepillado con cepillo de alambre (*wire brushing*) y el lijado (*sanding*) [33].

(v) Limpieza por chorreado con materiales abrasivos (*abrasive blasting*) [9, 10, 33]. La limpieza abrasiva se realiza únicamente después de eliminar la suciedad aceitosa. Puede utilizarse un chorro de arena (arenado o *sandblasting*) o un chorro de partículas o granallas de óxido de aluminio, acero, hierro fundido, carburo de silicio, vidrio o materiales poliméricos (granallado o *shot/grit blasting*) [6, 10, 33]. El material abrasivo impacta contra la superficie, eliminando la contaminación y aumentando la rugosidad, lo que crea un patrón de picos y valles que sirve para el anclaje mecánico del recubrimiento [9, 11].

Las superficies lijadas o chorreadas con materiales abrasivos suelen estar cubiertas de polvo, por lo que deben limpiarse frotando, lavando con solventes o soplando aire sobre ellas [4, 6]. Asimismo, es crucial aplicar el recubrimiento lo antes posible para evitar la oxidación de la superficie metálica, que se vuelve altamente reactiva después del lijado o chorreado [10, 11].

(vi) Limpieza con chorro de agua a alta velocidad (*water jetting*) [9, 33]. Elimina óxidos, sales, restos de pintura y otras impurezas, pero no aumenta la rugosidad de la superficie [6].

2.5 Aplicación de las pinturas

Los recubrimientos orgánicos pueden aplicarse a la superficie mediante diversos métodos. La elección del método depende principalmente de:

- La finalidad de la aplicación: protección o decoración
- El tipo de recubrimiento, su espesor y el número de capas
- El tamaño y la geometría del objeto a recubrir
- El lugar de aplicación: en una habitación acondicionada, en un espacio confinado o al aire libre [3]

2.5.1 Aplicación con pincel

Los pinceles tienen en común una gran cantidad de cerdas que retienen la pintura en los espacios entre ellas [7]. La elección del pincel a emplear (calidad y tamaño) deberá adecuarse a las dimensiones de la superficie a pintar y al tipo de acabado que se pretende lograr. En un pincel son importantes las siguientes cualidades: calidad de la cerda, su origen (animal, vegetal o sintética), longitud, cantidad, propiedades mecánicas, naturaleza de la punta y

forma en que están fijadas al cabo [13]. También es importante que las fibras sean de buena flexibilidad para que el pincel recupere fácilmente su forma. La aplicación con pincel es esencial para pintar áreas pequeñas y de difícil acceso, como bordes, partes angulares y soldaduras. Además, se considera que esta técnica permite una mejor penetración de las pinturas en los poros e irregularidades de la superficie [3, 33]. Sin embargo, al aplicar pintura con pincel sobre una superficie relativamente lisa, es común que queden marcas de pincel [7]. Por lo tanto, es deseable formular el recubrimiento de manera tal que estas marcas fluyan y desaparezcan, logrando un nivelado adecuado de la pintura antes de que la película se seque [7]. En caso de persistir, las marcas de pincel no solo afectan el aspecto decorativo de la pintura, sino que también pueden convertirse en centros de deterioro por corrosión, cuarteado o ampollado [29].

Un proceso adecuado de aplicación con pincel se puede dividir en dos etapas. En la primera, se deposita una cantidad apropiada de pintura sobre la superficie del sustrato, en relación con el tamaño del pincel y el área a pintar, y luego se distribuye rápidamente para obtener una película lo más uniforme posible. En la segunda etapa, se realiza una pasada perpendicular a la anterior, a fin de reducir al mínimo las marcas de pincel y mejorar las características finales del acabado. No obstante, una de las principales desventajas de este método es que, con frecuencia, las películas de pintura obtenidas presentan un espesor que no se mantiene uniforme a lo largo de la superficie [4, 33].

2.5.2 Aplicación con rodillo

La aplicación con rodillo es más rápida que con pincel, lo que la hace ideal para pintar grandes superficies lisas [3]. La cuidadosa selección del material de los rodillos y el largo de la fibra son factores esenciales para la rapidez del trabajo y la obtención de un buen acabado. Los rodillos utilizados en trabajos domésticos y de obra se cargan con pintura utilizando bandejas con escurridores incorporados, que tienen un ángulo de inclinación de 40-45°. La herramienta se sumerge en el recipiente y, mediante sucesivas inmersiones en el escurridor, se consigue una distribución uniforme del material. De esta manera se logra obtener una película continua, bien nivelada y de espesor adecuado. Para las imprimaciones o fondos anticorrosivos aplicados directamente sobre superficies arenadas o granalladas, es recomendable realizar la aplicación con pincel para asegurar que el producto penetre en todos los desniveles, y luego aplicar las capas restantes con rodillo [33]. En cambio, en superficies muy lisas como las de acero decapado, chapa galvanizada o aluminio, la primera mano puede aplicarse también con rodillo.

2.5.3 Pintado a pistola (pulverización o *spraying*)

En el caso de grandes superficies es recomendable la aplicación a pistola, ya que permite una gran velocidad de aplicación [3, 7, 13]. Este método es ideal para pinturas de rápido secado, evitando los inconvenientes asociados con el uso de pinceles o rodillos. Puede realizarse con una pistola de aire comprimido (*air spraying*), que utiliza presiones relativamente bajas y exige la dilución previa de la pintura, o bien con sistemas sin aire comprimido (*airless spraying*), que operan a altas presiones y están diseñados para aplicar productos específicos [4, 7, 13, 33]. Con las pistolas de aire comprimido, se obtienen espesores de película de aproximadamente 10-15 μm por capa, inferiores a los 20-25 μm logrados con pincel. En cambio, los equipos *airless* pueden alcanzar espesores de 80-120 μm por capa en pinturas convencionales, y aún mayores en aquellas con alto contenido en sólidos.

2.6 Corrosión de superficies metálicas pintadas

Un recubrimiento orgánico anticorrosivo protege a un sustrato metálico de dos maneras [3, 10, 33, 34]. En primer lugar, el recubrimiento sirve como barrera física para separar el sustrato metálico del medio ambiente. Una vez que se pierde el efecto barrera y el agua y los agentes corrosivos alcanzan la superficie metálica, el recubrimiento puede ofrecer protección mediante la inhibición activa de la corrosión, gracias a los pigmentos anticorrosivos incorporados en su matriz polimérica.

Los recubrimientos orgánicos no son barreras perfectas, sino que poseen cierta permeabilidad y pueden ser penetrados por agua, oxígeno e iones como el cloruro [3, 6, 33, 34]. Cuando esto sucede, puede producirse corrosión debajo del recubrimiento orgánico, en la interfase entre el recubrimiento y el metal. La corrosión de un sustrato bajo un recubrimiento orgánico es un proceso electroquímico que sigue el mismo principio que un sustrato sin recubrimiento, aunque las reacciones están confinadas a la estrecha región debajo del recubrimiento [33, 34]. Los pequeños volúmenes de líquido involucrados en las primeras etapas del proceso de corrosión conducen a valores extremos tanto de pH como de concentraciones iónicas [34].

El electrolito local que se acumula debajo del recubrimiento orgánico no solo conduce a la disolución del metal, sino que también debilita la adhesión del recubrimiento orgánico al sustrato. Por tanto, si se produce corrosión bajo el recubrimiento, también se producirá una pérdida de adhesión del mismo. Por otro lado, si el recubrimiento no posee una buena adhesión al sustrato metálico, aparecerán zonas localizadas con acumulación de electrolitos, lo que promueve el proceso de corrosión [34]. De este modo, los procesos de corrosión y los

de pérdida de adhesión están directamente relacionados, y contribuyen conjuntamente al fallo del sistema protector [34].

2.6.1 Permeabilidad de los recubrimientos orgánicos al agua, oxígeno e iones

La penetración de agua en un recubrimiento orgánico se puede producir por tres efectos [3, 33, 34]:

- (a) El agua difunde en el recubrimiento debido a un gradiente de concentración, originado por inmersión en una solución acuosa o exposición a una atmósfera húmeda.
- (b) El agua penetra en la película por ósmosis, debido a un gradiente de concentración iónica que existe entre la película (que puede contener impurezas iónicas) y el medio ambiente.
- (c) El agua ingresa a la película por acción capilar, a través de vacíos, poros o grietas en el recubrimiento orgánico.

La permeabilidad de los recubrimientos orgánicos al oxígeno es generalmente mucho menor que para el agua. Para algunos tipos de recubrimientos el paso determinante de la velocidad en la corrosión debajo de la película es la permeación lenta de O_2 , mientras que en otros casos la difusión de oxígeno a través del recubrimiento es lo suficientemente grande como para permitir una corrosión ilimitada [3, 16, 33, 34].

La permeabilidad a los iones Cl^- es incluso menor que para el O_2 [16, 34]. El papel de los iones cloruro en la corrosión debajo de la película parece ser el de proporcionar suficiente conductividad electrolítica para el funcionamiento de las celdas de corrosión localizada y acelerar la reacción de la hemicelda anódica cuando se ha iniciado [34].

2.6.2 Procesos de corrosión debajo de un recubrimiento defectuoso

La secuencia de eventos en el microambiente bajo el recubrimiento que conducen a la ruptura de un recubrimiento orgánico es la siguiente [6, 8, 16, 33, 34]:

- (i) En primer lugar, se produce una migración de agua, oxígeno e iones a través del recubrimiento, lo que genera una fase acuosa en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato.
- (ii) La corrosión se inicia de forma localizada debido a diversas causas, como defectos en el recubrimiento (polvo, suciedad, aceite o grasa, falta de cobertura, falta de adhesión), ruptura mecánica del recubrimiento (abrasión o impacto) o ruptura química (generación de presión osmótica en sitios que contienen sales solubles, exposición a ácidos o solventes).
- (iii) El sustrato metálico se disuelve en la región anódica de la celda local. El ion metálico experimenta hidrólisis ácida, de modo que el sitio anódico se vuelve localmente ácido. Posteriormente, los iones cloruro migran hacia este medio ácido (Fig. 2.4).

(iv) Se genera un sitio catódico localizado en una ubicación diferente. El funcionamiento de la hemicelda catódica es alimentado por moléculas de O_2 y H_2O que han permeado previamente el recubrimiento orgánico. Debido a la producción de iones OH^- , el sitio catódico se vuelve localmente alcalino. A medida que las fuerzas osmóticas impulsan el agua a través del recubrimiento hacia la solución alcalina, el recubrimiento se deforma hacia arriba. Esto provoca el desprendimiento y la remoción del recubrimiento orgánico de la superficie del metal, teniendo lugar un proceso de delaminación catódica (*cathodic delamination*) (Fig. 2.4). Los mecanismos sugeridos para el desprendimiento del recubrimiento incluyen la hidrólisis de enlaces interfaciales catalizada por base, la degradación del polímero catalizada por base, la disolución de la película de óxido de metal anfótero en la interfase metal-recubrimiento y el ataque al polímero por intermediarios reactivos de la reducción del oxígeno.

(v) A medida que el sistema de recubrimiento sigue deteriorándose, se produce una ruptura entre las áreas anódica y catódica adyacentes, ocasionando finalmente un fallo catastrófico del recubrimiento orgánico.

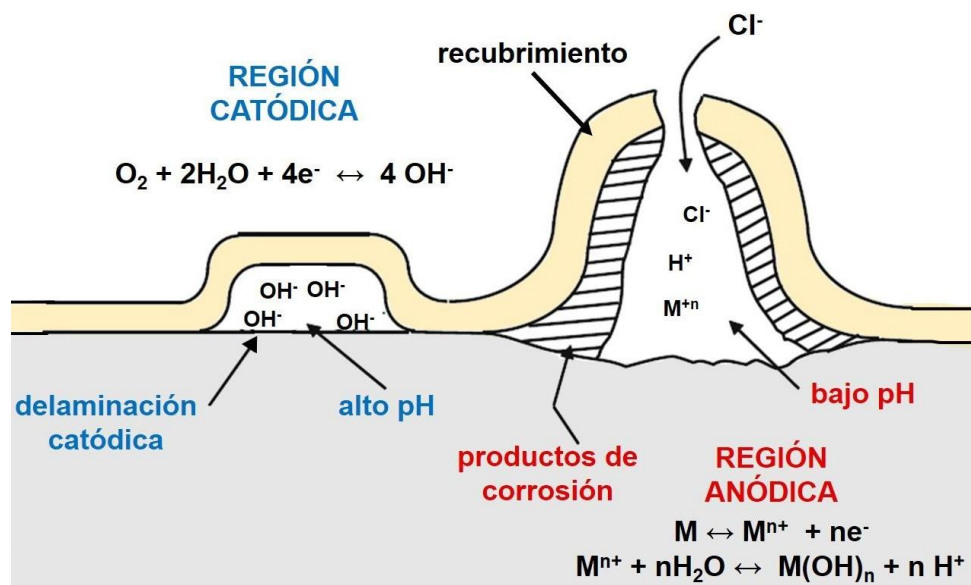


Fig. 2.4. Procesos de corrosión debajo de un recubrimiento defectuoso.

2.6.3 Ampollamiento

El ampollamiento o ampollado (*blistering*) es un signo temprano de falla del sistema recubrimiento-sustrato [6, 33]. Diversos factores pueden producir ampollamiento, siendo los más importantes los procesos osmóticos. Cuando el agua penetra a través del recubrimiento disuelve material iónico de la película o del sustrato (pigmentos solubles, restos de fosfatado, sales presentes por una mala limpieza superficial, etc.), provocando un aumento de la presión osmótica [33]. Esto da lugar al ingreso de más agua, la que se acumula en la superficie de contacto entre el recubrimiento y el metal en cantidades suficientes como para

forzar la película hacia arriba, formándose la ampolla [3, 6, 8, 33]. Dependiendo de los materiales y las circunstancias específicas, las ampollas pueden crecer debido a una combinación del efecto de la presión osmótica con mecanismos electroquímicos de propagación [3, 33].

Existen dos tipos de ampollamiento en pinturas anticorrosivas, alcalino y neutro, los cuales se producen por mecanismos diferentes [6, 33]. El ampollamiento alcalino se produce cuando hay corrosión debajo de un recubrimiento defectuoso, teniendo lugar la alcalinización y la delaminación catódica en un sitio catódico localizado. Para el ampollamiento neutro se ha propuesto un mecanismo de aireación diferencial una vez que ingresa el agua a un recubrimiento intacto: el centro de la ampolla es relativamente pobre en oxígeno y se vuelve anódico, mientras que los extremos, en donde el oxígeno puede alcanzar más fácilmente el metal base, se vuelven catódicos. Así, la ampolla se propaga por un proceso de delaminación catódica en sus extremos.

2.6.4 Socavamiento anódico y corrosión filiforme

El socavamiento anódico (*anodic undermining*) ocurre cuando el principal proceso de pérdida de adhesión es una reacción de disolución anódica que ocurre debajo del recubrimiento [33, 34]. El socavamiento anódico puede iniciarse en defectos del recubrimiento, pero en la mayoría de los casos se asocia con un sitio sensible a la corrosión debajo del recubrimiento, como una partícula remanente de un procedimiento de preparación superficial (por ejemplo, arena) o un sitio en la superficie del metal con una actividad de corrosión potencialmente mayor (por ejemplo, rayas de lijado). Estos sitios se activan una vez que el medio corrosivo ha penetrado en la superficie del metal.

La corrosión filiforme es un caso particular de la corrosión por rendijas y una forma especial de socavamiento anódico que tiene lugar debajo de los recubrimientos orgánicos, dando lugar a numerosos filamentos estrechos e interconectados [8, 33, 34]. Esta forma de corrosión es particularmente frecuente debajo de recubrimientos orgánicos aplicados sobre el aluminio [33]. Los filamentos de corrosión consisten en una cabeza móvil llena de electrolitos (contiene cationes metálicos y aniones agresivos a un bajo pH) y una cola de productos de corrosión secos y porosos [16]. Una vez iniciado, el filamento viaja en una línea relativamente recta durante largas distancias. El filamento se propaga mediante una celda de aireación diferencial en la que el oxígeno ingresa al filamento a través de su cola y difunde hacia la cabeza del mismo [8, 16, 33, 34]. La cabeza del filamento tiene un nivel bajo de O_2 en comparación con la cola, por lo que la cabeza es el sitio anódico principal [8, 34]. Los iones producidos en la cabeza anódica difunden hacia la cola y forman hidróxidos y/o oxihidróxidos insolubles [33, 34].

La ocurrencia de delaminación catódica o socavamiento anódico en recubrimientos defectuosos depende de la relación entre las velocidades de transporte de oxígeno a través del recubrimiento y a través de los productos de corrosión formados. Cuando la velocidad de transporte de oxígeno a través del recubrimiento supera la velocidad de transporte a través de los productos de corrosión, se desarrolla el mecanismo de delaminación catódica [3]. Por otro lado, cuando la velocidad de transporte a través de los productos de corrosión es mayor, se produce el socavamiento anódico [3].

2.7 Evaluación de superficies metálicas pintadas

2.7.1 Ensayos de intemperismo

2.7.1.1 Intemperismo natural o servicio simulado

En estos ensayos, se exponen una serie de paneles metálicos pintados a condiciones atmosféricas reales durante períodos prolongados. Debido a que las velocidades de deterioro del recubrimiento y la corrosión del sustrato suelen ser lentas, a menudo se requieren varios años de exposición para obtener resultados significativos [8].

Los principales factores de estrés de la intemperie que contribuyen a la degradación de los recubrimientos orgánicos son la radiación UV, la humedad (lluvia, vapor de agua, condensación), las temperaturas elevadas y el daño químico (sales en ambientes cercanos al mar, contaminantes atmosféricos como óxidos de azufre, lluvia ácida, etc.) [6, 35].

Los factores que influyen en la corrosión atmosférica de los metales cambian constantemente en función de la zona climática, la latitud, el tiempo lluvioso o seco, las zonas rurales o urbanas y la proximidad al mar. Para clasificar el comportamiento de la corrosión en diferentes áreas geográficas, generalmente se consideran los siguientes cuatro tipos de ambientes [10]:

- Entorno rural: básicamente no contaminado, lejos de las emisiones de gases industriales y de las zonas costeras.
- Entorno urbano: áreas residenciales o comerciales con contaminación ligera o moderada, debido por ejemplo al tráfico de automóviles o actividades industriales ligeras.
- Ambiente industrial: caracterizado por una contaminación relevante, debido a la presencia de actividades industriales pesadas, principalmente químicas y metalúrgicas.
- Medio marino: zonas próximas al litoral.

Esta clasificación de ambientes ayuda a realizar una primera aproximación a la corrosividad del medio, pero lo que realmente importa es el microambiente en el que está expuesto el sustrato pintado. En este sentido, la norma ISO 9223 [36] realiza una clasificación de la

corrosividad atmosférica, definiendo seis categorías de corrosividad creciente del ambiente, C1, C2, C3, C4, C5 y CX, basándose en las determinaciones del tiempo de humedad (*time of wetness*, período de tiempo durante el cual las condiciones atmosféricas son favorables para la formación de una capa superficial de humedad) y las velocidades de depósito de SO₂ y cloruros [10, 16, 37]. Estudios previos [37] demostraron que la estación de intemperismo del CIDEPINT, ubicada en la ciudad de La Plata (34°50 S, 57°53 W), presenta una atmósfera urbana con una categoría de corrosividad C2.

La resistencia a la intemperie de los paneles metálicos recubiertos generalmente se prueba colocándolos en bastidores a 45° con respecto a la horizontal, y orientados hacia la dirección que asegure una mayor exposición solar [16, 35].

2.7.1.2 Intemperismo artificial acelerado

El envejecimiento y la degradación de un recubrimiento de calidad sobre un sustrato bien preparado pueden tardar varios años en manifestarse en condiciones reales. Sin embargo, la evaluación de la idoneidad de un recubrimiento específico requiere de resultados en un periodo mucho más breve, lo que explica la necesidad de métodos de prueba acelerados [3, 6, 35]. Los ensayos acelerados de laboratorio son técnicas que, en general, tratan de reproducir en un breve lapso las condiciones que deberá soportar una muestra a lo largo de su vida en servicio. Para acelerar la obtención de resultados en comparación con las pruebas de campo, se incrementa la agresividad de las condiciones de prueba mediante la intensificación de uno o más factores de estrés [16].

Los ensayos de este tipo más comúnmente utilizados para evaluar la protección anticorrosiva que brinda una pintura o un esquema de pintado a un sustrato metálico son la exposición en la cámara de niebla salina y la exposición en la cámara de humedad.

El ensayo de exposición a la cámara de niebla salina (*salt spray test* o *salt fog test*) busca reproducir, fundamentalmente, las condiciones de exposición a un ambiente marino de elevada agresividad [9, 16]. Las películas de pintura aplicadas sobre paneles metálicos son sometidas a la acción de una niebla de cloruro de sodio en condiciones estandarizadas por la norma ASTM B117 [38]: temperatura $35 \pm 1^\circ\text{C}$, pH de la solución salina entre 6,5 y 7,2, concentración de cloruro de sodio $5 \pm 1\%$ p/p. La niebla no incide directamente sobre los paneles, que están colocados en un ángulo de entre 10 y 30° respecto a la vertical, sino que impacta primero sobre un deflector. El condensado se hace recircular, pero lo que escurre de los paneles se elimina por la parte inferior de la cámara. A pesar del consenso generalizado entre los expertos de que la prueba de niebla salina carece de valor para predecir la eficacia de los recubrimientos en servicio, sigue siendo la prueba más comúnmente utilizada para evaluar pinturas y sustratos [6].

La cámara de humedad (*humidity chamber*) consiste en un gabinete aislado térmicamente en el que se exponen los sustratos pintados a un ambiente de 100% de humedad relativa, bajo una temperatura de operación de 38-40°C. Los principios básicos y los procedimientos operativos se especifican en la norma ASTM D2247 [39].

Un problema con las pruebas aceleradas es que un factor importante en la eficacia anticorrosiva de un pigmento es la velocidad a la que se lixivia de la película [7]. Por otro lado, la alta cantidad de cloruro en el ensayo de niebla salina evita la formación de capas pasivas o da lugar a capas pasivas con una composición completamente diferente de las obtenidas en condiciones de campo [40]. Asimismo, en estas pruebas se estudia un factor estresante por vez, mientras que en servicio se combinan varios factores. Es por estas razones que las pruebas de corrosión acelerada tienen una correlación limitada con la exposición real en el campo [3, 9, 40].

2.7.2 Evaluación de la adhesión, del grado de ampollamiento y del grado de oxidación

Tanto en condiciones de exposición natural como en cámaras de niebla salina o de humedad, se evalúa el grado de adhesión, oxidación y ampollamiento de las superficies metálicas pintadas en función del tiempo de exposición.

2.7.2.1 Ensayos de adhesión

Las medidas de adhesión se realizan para obtener información sobre las resistencias mecánicas de las uniones entre el recubrimiento y el sustrato, y el deterioro de estas uniones cuando los recubrimientos se someten a tensiones ambientales [6]. Así, dos aspectos de la adhesión son importantes: la fuerza inicial de la unión recubrimiento-sustrato (adhesión inicial), y lo que sucede con esta unión a medida que el recubrimiento envejece [6].

Existen varios métodos para medir la adhesión de un recubrimiento a un sustrato, los que se pueden agrupar en métodos de extracción directa y en métodos de corte transversal [6].

El principio básico de los métodos de extracción directa es unir con pegamento al sustrato pintado un dispositivo metálico de tracción llamado *dolly*, y luego aplicarle una fuerza en una dirección perpendicular a la superficie, hasta que la pintura se desprenda del sustrato o se produzca una falla dentro de las capas de pintura [3, 6].

Un ejemplo de método de corte transversal es el método B descrito por la norma ASTM D3359 [41]. Con un dispositivo cortante se realizan cortes profundos en el recubrimiento, hasta llegar al metal, creando un patrón de cuadrícula. El espaciado de los cortes suele estar determinado por el espesor del recubrimiento. A continuación, se coloca una cinta adhesiva sobre la cuadrícula y, tras un cierto tiempo, se la retira. La cantidad de pintura desprendida sirve como

medida de la adhesión [35]. La calificación más alta, 5B, corresponde a la ausencia de desprendimiento. En la calificación 4B se han desprendido pequeñas escamas de pintura en las intersecciones, siendo el área desprendida menor al 5%. En la calificación 3B se han desprendido pequeñas escamas de recubrimiento a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes, estando el área desprendida entre el 5 y el 15%. En 2B la pintura se ha desprendido parcial o totalmente en los bordes y/o algunos cuadrados de la cuadrícula se han desprendido parcial o totalmente, con un área desprendida del 15 al 35%. En la calificación 1B el área desprendida es del 35-65%, y en la calificación más baja, 0B, el área de pintura desprendida supera el 65%.

2.7.2.2 Grado de ampollamiento

El grado de ampollamiento está referido a la aparición de ampollas en la superficie pintada. La norma ASTM D714 [42] brinda una escala para evaluar tanto el tamaño como la frecuencia de las ampollas formadas [9]. En cuanto al tamaño, utiliza una escala numérica del 10 al 0, en donde 10 corresponde a la ausencia de ampollas, 8 a las ampollas más pequeñas visualizadas por el ojo, y las calificaciones 6, 4 y 2 corresponden a ampollas cada vez más grandes. En cuanto a la frecuencia de ampollamiento, esta puede ser densa (D), media densa (MD), media (M) o escasa (F).

2.7.2.3 Grado de oxidación

La existencia de puntos de oxidación puede atribuirse a las poco efectivas propiedades anticorrosivas de todo el sistema de pintado aplicado. La formación de óxidos también puede tener lugar debido a que el sustrato ha quedado al descubierto por ampollado, agrietamiento o por deterioro mecánico (choques, golpes). El primer caso se manifiesta en forma de puntos aislados que en un determinado momento afloran a la superficie de la película, mientras que en el segundo se observa una oxidación localizada en la zona dañada. En el caso del acero, la norma ASTM D610 [43] provee una escala de valores para distintos grados de corrosión, así como también patrones fotográficos para la comparación.

2.7.3 Ensayos electroquímicos

Además de los ensayos acelerados, los ensayos electroquímicos también son utilizados para evaluar el grado de protección y/o degradación de un determinado recubrimiento orgánico sobre un sustrato metálico. Esto se debe a que la efectividad de una pintura depende, entre otros factores, de su comportamiento eléctrico y químico en el ambiente corrosivo al que está

expuesta. Aunque estos tipos de ensayos pueden considerarse acelerados, dado que el metal pintado está en constante contacto con un medio agresivo (electrolito), tienen la ventaja de ser más objetivos que los métodos mencionados anteriormente, donde la calificación podría depender de la subjetividad del evaluador [44].

Estudios electroquímicos de los metales desnudos han mostrado la complejidad de los procesos que se llevan a cabo en la interfase metal/medio corrosivo, que incluyen reacciones electroquímicas, químicas, solvatación, adsorción de intermediarios de las reacciones, transporte de materia por migración, difusión y convección natural o forzada. La presencia de un recubrimiento orgánico sobre el metal introduce propiedades eléctricas y electroquímicas adicionales como el comportamiento dieléctrico y resistencia iónica de la película, así como también el efecto barrera de la película en la difusión de las especies químicas.

Dentro de los diversos ensayos electroquímicos que permiten el estudio de recubrimientos orgánicos sobre metales se destacan las medidas de resistencia iónica, las medidas de potencial a circuito abierto, los ensayos de resistencia a la polarización lineal y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

2.7.3.1 Medidas de resistencia iónica

Quizás el mecanismo de protección contra la corrosión más relevante de los recubrimientos orgánicos sea la creación de un camino de resistencia eléctrica extremadamente alta entre las áreas anódicas y catódicas, lo que reduce el flujo de corriente disponible para las reacciones de corrosión. Esta resistencia está asociada al efecto barrera de la película para con las especies iónicas, habiéndose encontrado una relación lineal entre la difusión de iones y el recíproco de la resistencia de la película [6, 16]. Esta capacidad que tiene la película protectora para retardar el pasaje del electrolito se ha denominado resistencia electrolítica o resistencia iónica (R_i) [6]. Varios investigadores han realizado un extenso trabajo para establecer una correlación entre la resistencia iónica del recubrimiento y su capacidad para proteger el sustrato de la corrosión [6]. En el caso del acero, el trabajo clásico de Bacon, Smith y Rugg [45] estableció una buena protección contra la corrosión en recubrimientos que podían mantener una resistencia iónica de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante el período de exposición, una protección regular para una resistencia iónica entre 10^6 y $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y una protección mala para una R_i menor a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [6, 16, 46, 47].

Es muy importante conocer el valor del espesor del recubrimiento cuando se mide la resistencia iónica. Esto se debe al notable impacto del espesor en este parámetro: una duplicación del espesor, por ejemplo, podría conducir a un cambio de muchos órdenes de magnitud en la resistencia [46].

2.7.3.2 Medidas de potencial a circuito abierto

La más simple de todas las pruebas electroquímicas es la medición del potencial a circuito abierto (E_{PCA}) del metal pintado en función del tiempo de exposición al medio corrosivo [44]. Las medidas de potencial resultan de utilidad como ensayo comparativo, observando la evolución en el tiempo del potencial del sustrato pintado respecto a un valor de referencia que es el potencial del metal desnudo. El movimiento hacia potenciales más negativos propios del metal desnudo puede indicar la degradación del recubrimiento y el desarrollo de corrosión activa, mientras que un cambio hacia potenciales más nobles puede indicar el inicio de la formación de películas protectoras pasivas [48, 49]. En general, puede decirse que cuanto más tiempo le tome al sustrato pintado alcanzar el valor de potencial del metal desnudo, o cuanto más desplazado hacia valores positivos se encuentre el E_{PCA} del metal recubierto, mejor es el sistema de protección.

Es importante notar, sin embargo, que el potencial a circuito abierto no es un indicador inequívoco de corrosión, y los potenciales nobles no significan necesariamente velocidades de corrosión reducidas [48, 49]. Por esta razón, es mandatorio relacionar las medidas de variación de E_{PCA} con el tiempo con los resultados de otras técnicas que proporcionan información complementaria [44, 49].

2.7.3.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal

Como se detalló en el apartado 1.5.2, en esta popular técnica electroquímica basada en corriente continua se aplica una pequeña perturbación de potencial (típicamente 10-20 o incluso 30 mV con respecto al potencial a circuito abierto) al sustrato metálico, y se mide la corriente resultante. La resistencia a la polarización (R_p) se define como la pendiente del gráfico potencial-corriente en las proximidades del potencial de corrosión, y es un parámetro inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal [44].

El método de resistencia a la polarización se acerca a lo que es una prueba no destructiva. Esto se debe a que los potenciales aplicados generalmente se limitan a duraciones cortas de alrededor de unas decenas de milivoltios y se invierten periódicamente, de manera tal que el movimiento de iones en la dirección anódica se equilibra rápidamente con el movimiento de iones en la dirección opuesta, siendo el efecto neto cercano a cero [44].

Los ensayos de polarización lineal no son capaces de discriminar los aportes de cada uno de los procesos en la interfase metal/medio corrosivo, sino que detectan la respuesta global del sistema. Por otra parte, es importante destacar que existen limitaciones en el uso de esta técnica en aquellos casos en los que están involucrados altos valores de resistencia óhmica, como es el caso de los metales con recubrimientos orgánicos de espesor promedio [44, 50].

Esta alta resistencia da lugar a una gran caída óhmica del potencial, lo que reduce la fuerza impulsora de las reacciones electroquímicas en la interfase recubrimiento-metal [8]. A menudo, el alcance de esta caída de potencial óhmica a través de la película de pintura no está caracterizado, lo que dificulta la interpretación de los datos experimentales [8]. Así, los ensayos de polarización lineal se aplican principalmente para el estudio de películas de imprimaciones o *primers*, que poseen un pequeño espesor y una baja resistencia al flujo de iones. Estos ensayos también se justifican para el estudio de recubrimientos deteriorados que han perdido su efecto barrera, lo que se asocia generalmente con valores de R_i por debajo del valor umbral de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [47].

2.7.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica de corriente alterna, no destructiva, que sirve como una poderosa herramienta para estudiar la protección y/o degradación de un determinado recubrimiento orgánico aplicado sobre un sustrato metálico [47, 49, 50]. El método, en general, se utiliza de manera cualitativa o semicuantitativa, debido a las grandes variaciones entre réplicas y la dificultad de producir muestras de recubrimiento idénticas [51].

Como se describió en el apartado 1.5.4, en la EIE el sustrato metálico se polariza mediante la aplicación de un potencial alterno que, a su vez, produce una respuesta de corriente alterna. Para estudios de corrosión, el rango de frecuencia de la corriente alterna aplicada suele variar desde los mHz hasta varios cientos de kHz, con una perturbación dentro de los 10 mV con respecto al potencial a circuito abierto. Cuando un sistema electroquímico es perturbado por una señal de corriente alterna, el sistema se relaja a un nuevo estado estacionario. El tiempo τ requerido para esa relajación se conoce como constante de tiempo [34], y para un determinado sistema electroquímico viene dado por

$$\tau = RC \quad (\text{ec. 2.3})$$

en donde τ es la constante de tiempo en segundos, R la resistencia en ohmios y C la capacitancia en faradios [34]. Así, cuando se utiliza una corriente alterna en un amplio rango de frecuencias, es posible discriminar los diversos procesos que ocurren en el sistema metal pintado/solución en función a sus distintas constantes de tiempo. De esta manera, la EIE no solo permite predecir un modelo que representa físicamente el sistema en un tiempo de exposición o inmersión determinado (lo que se lleva a cabo mediante la confección de un

circuito eléctrico equivalente), sino que también permite estimar la contribución de cada uno de los procesos o componentes individuales del modelo [52].

Siguiendo el camino de la corriente eléctrica desde el electrolito al metal (Fig. 2.5), primero debe superarse la resistencia del electrolito entre los electrodos de trabajo y de referencia (R_s). Luego, la corriente debe pasar a través de la película de pintura, caracterizada por una resistencia al flujo iónico R_1 y una capacidad dieléctrica C_1 [2, 47]. La resistencia R_1 también se suele denominar resistencia de poros, y se asocia a la relativa facilidad con que las especies iónicas pueden atravesar el recubrimiento y alcanzar la superficie del metal, siguiendo caminos o poros resultantes de las imperfecciones, ya sean éstos intrínsecos o producidos en servicio [2, 34, 47]. Su valor depende del tamaño, movilidad y carga de los iones, así como también del número y dimensiones de los poros por unidad de área. La magnitud de R_1 suele decrecer al aumentar el tiempo de exposición, debido al progresivo deterioro de la película [2, 34, 47, 53, 54]. El valor de C_1 representa una medida de la constante dieléctrica del recubrimiento, y suele incrementarse con el tiempo debido a la absorción de agua e iones presentes en el electrolito [2, 3, 34, 47, 53, 54].

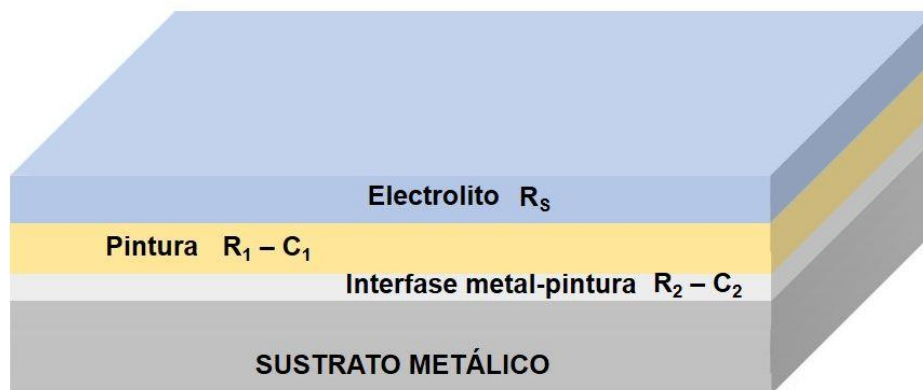


Fig. 2.5. Representación esquemática de un metal recubierto con una pintura y sus respectivas interfaces.

En la interfase metal/pintura (Fig. 2.5), la reacción de corrosión electroquímica da lugar a la aparición de una segunda constante de tiempo [50]. Así, en la mayoría de los casos es posible observar que, en paralelo con la capacidad de la doble capa electroquímica (C_2) formada en la base de los defectos de la película orgánica, el proceso faradaico induce una resistencia a la transferencia de cargas (o resistencia a la polarización) R_2 debido a la velocidad finita con que ocurre la misma [2, 47, 54]. Un mayor valor de R_2 implica una mayor resistencia a la corrosión, y por ende un desarrollo más lento de los procesos de corrosión debajo de los recubrimientos [50, 54].

En el caso particular de un metal pintado en contacto con un ambiente agresivo, el circuito equivalente que describe el sistema varía en función del tiempo de exposición y del grado de deterioro del sistema de protección según la secuencia indicada en el esquema de la Fig. 2.6 [2, 50]. Inicialmente, cuando el recubrimiento está intacto, el comportamiento del sistema se define como "netamente capacitivo" y puede describirse mediante un circuito de Randles simplificado en el que la resistencia R_1 de la película de pintura es muy elevada [2, 6, 50]. A tiempos de exposición crecientes al medio corrosivo, la degradación del recubrimiento origina la formación y crecimiento de microporos o caminos, con lo cual la resistencia de la película disminuye [2, 50]. Algunos autores han relacionado el descenso de R_1 con el aumento del área de delaminación debajo del recubrimiento [54]. Como se mencionó antes, la cinética de envejecimiento del recubrimiento también se caracteriza generalmente por un aumento de C_1 , lo que puede relacionarse con un aumento de la cantidad de agua absorbida [47, 54]. Finalmente, cuando se desarrollan procesos de corrosión en el sustrato metálico recubierto, es necesario incorporar nuevos elementos en los circuitos equivalentes, como por ejemplo los elementos C_2 y R_2 correspondientes a la interfase metal-pintura [2]. El circuito ubicado a la derecha de la Fig. 2.6 es el modelo más comúnmente utilizado, al que se ha referido en ocasiones como circuito de Randles extendido [6, 34, 53, 54]. En algunos casos es necesario incorporar más elementos eléctricos en el circuito equivalente para poder explicar los hallazgos experimentales. Así, por ejemplo, en el caso de que un sistema electroquímico posea un componente bajo control difusional es necesario introducir en el circuito un elemento denominado impedancia de Warburg (Z_w) [2, 34, 50, 52, 54]. Los espectros de impedancia en estos casos de recubrimientos deteriorados pueden adoptar diferentes formas, según cual sea la etapa limitante del proceso de corrosión [2].

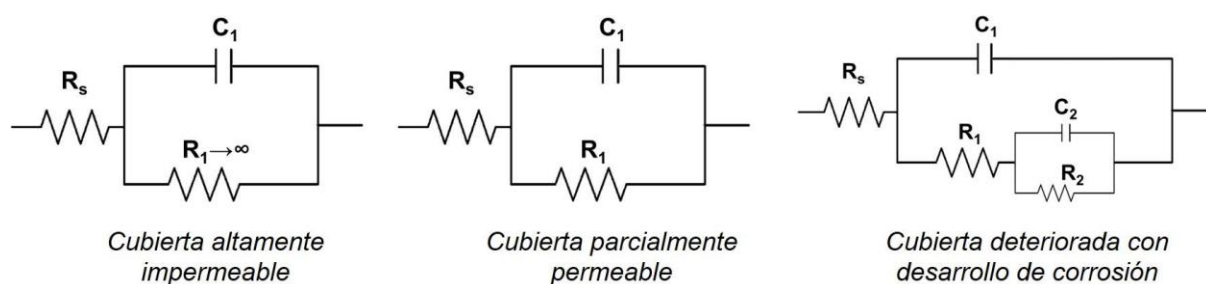


Fig. 2.6. Circuitos eléctricos equivalentes que interpretan la respuesta de impedancia de un metal pintado en función del grado de deterioro del sistema.

Algunos procesos como la penetración lateral del electrolito en la interfase metal/pintura, la heterogeneidad de la superficie metálica debajo de la pintura debido a causas topológicas, de composición química o de distribución de sitios de energía, o procesos de difusión que podrían tener lugar durante la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato

metálico, conducen a la aparición de distorsiones en las contribuciones resistivas/capacitivas de las respuestas de impedancia, determinando una desviación de los modelos teóricos [55]. Estos factores causan que la relación impedancia/frecuencia sea no lineal. Por este motivo, para obtener un mejor ajuste, se utiliza un elemento de fase constante (*constant phase element*, CPE) en lugar de los componentes capacitivos C_i [55]. La función de transferencia para un CPE viene dada por la ecuación 2.4 [47, 55]:

$$Z = \frac{(j\omega)^{-n}}{Y_0} \quad (\text{ec. 2.4})$$

En donde Z denota la impedancia del elemento de fase constante, j la unidad imaginaria ($j^2=-1$), ω la frecuencia angular (en rad) y Y_0 es un parámetro independiente de la frecuencia (en Ω^{-1}). Por otro lado, n es el exponente del CPE, un parámetro adimensional comprendido entre 0 y 1, y viene dado por $n=\alpha/(\pi/2)$, siendo α el ángulo de fase (en rad). Cuando $n=1$, el CPE es un condensador ideal y el parámetro Y_0 representa su capacitancia [56]. De lo contrario, el CPE se desvía de un condensador y el Y_0 ya no representa directamente la capacitancia. Así, la desviación del valor n de la unidad es una forma cuantitativa de medir la desviación de la idealidad en el comportamiento dieléctrico del recubrimiento [47]. Si el exponente n se halla entre 0,8 y 1, existen modelos para convertir el CPE en su condensador equivalente. Utilizando los parámetros Y_0 y n , estos modelos calculan la correspondiente capacitancia equivalente, lo que permite facilitar la visualización e interpretación física de los resultados [56].

Bibliografía del Capítulo 2

- [1] Giúdice C.A., Pereyra A.M. (2009). *Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad*, Edutecne.
- [2] Rascio V., Caprari J., Giúdice C., del Amo B., Di Sarli A., Pérez Duprat R. (1989). *Propiedades y control de calidad de pinturas y recubrimientos*, OEA.
- [3] Marcus P. (Ed.). (2012). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice (3rd ed.)*, CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203909188>
- [4] Stoye D., Freitag W. (Eds.) (1998). *Paints, coatings and solvents, 2nd completely rev. ed.*, Wiley-VCH.
- [5] Schweitzer P.A. (2009). *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods (1st ed.)*, CRC Press.

- [6] Knudsen O., Forsgren A. (2017). *Corrosion Control Through Organic Coatings, Second edition*, CRC Press.
- [7] Wicks Z. (2007). *Organic Coatings, Science and Technology, Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc.
- [8] Buchheit R.G. (2012). Chapter 18 - Corrosion Resistant Coatings and Paints. En Kutz M. (Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier.
- [9] Roberge P.R. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice*, McGraw-Hill.
- [10] Pedferri P. (2018). *Corrosion Science and Engineering*, Springer.
- [11] Marrion A. (Ed.) (2004). *The Chemistry and Physics of Coatings, Second Edition*, The Royal Society of Chemistry.
- [12] Pfaff G. (2021). Carbon black pigments. *Physical Sciences Reviews*, 7(2), 109-125. <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0152>
- [13] Weldon D.G. (2009). *Failure analysis of paints and coatings, Revised Edition*, John Wiley & Sons, Ltd.
- [14] Hare C. (1990). Prime colour and hiding pigments. *J. Paint Coat. and Lining*, 7(4), 67.
- [15] Tadros T. F. (2018). *Formulation Science and Technology, Volume 4: Agrochemicals, Paints and Coatings and Food Colloids*, De Gruyter.
- [16] Shreir L. L., Cottis R. A. (Ed.) (2010). *Shreir's corrosion (4th ed.)*, Elsevier.
- [17] DesMarais T. L., Costa M. (2019). Mechanisms of Chromium-Induced Toxicity. *Current opinion in toxicology*, 14, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>
- [18] Wani A. L., Ara A., Usmani J. A. (2015). Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary toxicology*, 8(2), 55-64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- [19] Molina J., et al. (2016). Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. *Progress in Organic Coatings*, 97, 244-253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.029>
- [20] El-Hamid D., Blustein G., Deyá M., del Amo B., Romagnoli R. (2011). The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints. *Materials Chemistry and Physics*, 127(1-2), 353-357. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.018>.
- [21] Ngatia L., Taylor R. (2019). Phosphorus Eutrophication and Mitigation Strategies. En Zhang T. (Ed.), *Phosphorus - Recovery and Recycling*, IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79173>
- [22] Roselli S., et al. (2017). Anticorrosive water borne paints free from zinc and with reduced phosphate content. *Progress in Organic Coatings*, 112, 27-36, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.023>.
- [23] Kalendova A., Hájková T. (2015). Synthesis and investigation of the properties of tungstate-based anticorrosion pigments in coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62(5), 307-321. <https://doi.org/10.1108/ACMM-01-2014-1343>

- [24] Kukackova H., Vraštilová A., Kalendova A. (2013). Non-toxic Anticorrosive Pigments Intended for Applications in High-solids and Waterborne Paints. *Physics Procedia*, 44, 238-246. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.04.029>.
- [25] Roselli S.N., Deyá C., Revuelta M.V., Di Sarli A., Romagnoli R. (2018). Zeolites as reservoirs for Ce(III) as passivating ions in anticorrosion paints. *Corrosion Reviews*, 36, 305-322. <http://dx.doi.org/10.1515/correv-2017-0090>
- [26] Roselli S., Bellotti N., Deyá C., Revuelta M., del Amo B., Romagnoli R. (2014) Lanthanum-exchanged zeolite and clay as anticorrosive pigments for galvanized steel, *Journal of Rare Earths*, 32(4), 352-359. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60078-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60078-8).
- [27] Blustein G., Di Sarli A.R., Jaén J.A., Romagnoli R., Del Amo B. (2007). Study of iron benzoate as a novel steel corrosion inhibitor pigment for protective paint films. *Corros. Sci.*, 49, 4202-4231. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.008>
- [28] Mahdavian M., Ashhari S. (2010). Mercapto functional azole compounds as organic corrosion inhibitors in a polyester-melamine coating. *Progress in Organic Coatings*, 68, 259-264. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.002>
- [29] Caprari J.J. (2003). *Pinturas. Vol. 1. Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Red VIILD.*
- [30] Calvo Carbonell J. (2014). *Pinturas y barnices: tecnología básica*, Ediciones Díaz de Santos, S.A.
- [31] Hare C.H., Kurnas J.S. (2000). Reduced PVC and the design of metal primers. *Journal of Coatings Technology*, 72, 21–27. <https://doi.org/10.1007/BF02729973>
- [32] Rodríguez M.T., Gracenea J.J., Saura J., Suay, J. (2004). The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating: Part II. Anticorrosion and economic properties. *Progress in Organic Coatings*, 50, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.10.014>
- [33] Schweitzer P. (Ed.) (2006). *Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance*, CRC Press.
- [34] McCafferty E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*, Springer.
- [35] Nichols M.E. (2012). Chapter 20 - Paint Weathering Tests. En Kutz M. (Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier.
- [36] ISO 9223 (2012). *Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation*, International Organization for Standardization.
- [37] Elsner C.I., Seré P.R., Di Sarli A.R. (2012). Atmospheric corrosion of painted galvanized and 55%Al-Zn steel sheets: results of 12 years of exposure. *International Journal of Corrosion*, 1-16. <https://doi.org/10.1155/2012/419640>
- [38] ASTM Standard B117-19 (2019). *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, ASTM International.

- [39] ASTM Standard D2247-15 (2020). *Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity*, ASTM International.
- [40] Dornbusch, M. (2018). *Corrosion Analysis (1st ed.)*, CRC Press.
- [41] ASTM Standard D3359-23 (2023). *Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*, ASTM International.
- [42] ASTM Standard D714-02 (2017). *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*, ASTM International.
- [43] ASTM Standard D610-08 (2019). *Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*, ASTM International.
- [44] Walter G.W. (1986). A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals. *Corrosion Science*, 26(1), 39-47. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90121-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90121-6)
- [45] Bacon R.C., Smith J., Rugg F.M. (1948). Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40, 161-167. <https://doi.org/10.1021/ie50457a041>
- [46] Mills D.J., Jamali S.S. (2017). The best tests for anti-corrosive paints. And why: a personal viewpoint. *Progress in Organic Coatings*, 102, 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.045>
- [47] Margarit-Mattos I.C.P. (2020). EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. *Electrochimica Acta*, 354, 136725. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136725>
- [48] Wolstenholme J. (1973). Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals - a review. *Corrosion Science*, 13(7), 521-530. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(73\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(73)80002-2)
- [49] Trentin A., Pakseresht A., Durán A., Castro Y., Galusek D. (2022). Electrochemical Characterization of Polymeric Coatings for Corrosion Protection: A Review of Advances and Perspectives. *Polymers*, 14(12), 2306. <https://doi.org/10.3390/polym14122306>
- [50] Meng F., Liu L. (2019). Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings. En Perez-Taborda J.A., Avila Bernal A.G. (Eds), *Coatings and Thin-Film Technologies*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79736>
- [51] Hinderliter B. R., Croll S. G., Tallman D. E., Su Q., Bierwagen G. P. (2006). Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties. *Electrochimica Acta*, 51(21), 4505-4515. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.047>
- [52] Walter G.W. (1986). A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 26(9), 681-703. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90033-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90033-8)

- [53] Mansfeld F. (2006). Chapter 13 - Electrochemical Impedance Spectroscopy. En P. Marcus, F. Mansfeld (Eds.), *Analytical methods in corrosion science and technology*, Taylor & Francis.
- [54] Yang L. (2020). *Techniques for Corrosion Monitoring, Second Edition*, Elsevier Science & Technology.
- [55] Gateman S.M., Gharbi O., Gomes de Melo H., Ngo K., Turmine M, Vivier V. (2022). On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry*, 36, 101133. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101133>
- [56] Chang B. (2022). The Effective Capacitance of a Constant Phase Element with Resistors in Series and Parallel. *J. Electrochem. Sci. Technol*, 13(4), 479-485. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4079679>

Capítulo 3

Protección contra la corrosión del aluminio

3.1 Propiedades y aplicaciones del aluminio

El aluminio es uno de los elementos metálicos predominantes en la porción sólida de la corteza terrestre. Desde mediados del siglo XX, es el metal más utilizado después del acero. En la naturaleza siempre se encuentra en forma combinada, generalmente como óxido hidratado, siendo la bauxita su mena principal [1]. Cada año se producen aproximadamente 18 millones de toneladas de aluminio mediante la reducción electrolítica del óxido de aluminio [1]. Entre las diversas propiedades que justifican el uso generalizado del aluminio y sus aleaciones se encuentran [2, 3]:

- Es un metal ligero, siendo su densidad solo un tercio de la del acero.
- Posee una alta resistencia a la corrosión en la mayoría de las condiciones de servicio, y no forma sales coloreadas que manchen las superficies adyacentes o los productos con los que entra en contacto.
- Es un excelente conductor del calor y la electricidad.
- Se trata de un metal no ferromagnético, una propiedad importante requerida por las industrias eléctrica y electrónica.
- No es tóxico, lo que permite su utilización en envases para alimentos y bebidas.
- Es reciclable. Posee un valor considerable como chatarra y un mercado bien establecido para su reciclaje, lo que proporciona beneficios tanto económicos como medioambientales.
- Las aleaciones de aluminio están disponibles en un amplio rango de valores de resistencia a la tracción, desde el aluminio comercialmente puro, altamente dúctil y con baja resistencia, hasta aleaciones muy duras y con una gran resistencia a la tracción.
- Las aleaciones de aluminio tienen una elevada relación resistencia mecánica-peso.

Debido a estas propiedades distintivas, el aluminio y sus aleaciones se utilizan ampliamente en numerosas aplicaciones. Actualmente, existen tres mercados principales para la industria del aluminio: embalaje (material para el envasado de alimentos, bebidas y productos farmacéuticos), transporte (industria automotriz, industria aeronáutica y aeroespacial, construcción naval), y edificación y construcción [2, 4, 5, 6]. En 2005, del total de 43 millones de toneladas de aluminio producidas globalmente, el transporte representó el 27%, la

edificación y la construcción el 20%, y los contenedores y embalajes el 16%. A estos usos principales les siguieron las aplicaciones eléctricas (10%), la fabricación de maquinarias industriales (8%) y la fabricación de bienes de consumo duraderos como muebles y electrodomésticos (7%) [4].

3.2 Series de aleaciones del aluminio

El continuo progreso en la metalurgia del aluminio ha producido aleaciones de alto rendimiento que se adaptan bien a todo tipo de aplicaciones. De acuerdo con los métodos de procesamiento, las aleaciones pueden clasificarse en aleaciones de aluminio fundido y aleaciones de aluminio forjado [6]. El aluminio forjado tiene mejores propiedades mecánicas, procesabilidad y acabado superficial, lo que lo hace adecuado para aplicaciones de alta gama como la industria aeroespacial. Con ocho series o familias, las aleaciones de aluminio forjado son muy numerosas y ofrecen una amplia gama de composiciones, propiedades y usos. La *Aluminum Association* [7] introdujo para estas series una designación numérica de cuatro dígitos, en donde el primero de ellos corresponde a la familia e indica al principal elemento de aleación [2, 3, 6, 8]. Las distintas composiciones de estos sistemas de aleaciones dan lugar a diferencias microestructurales notables, que influyen significativamente en su dureza, resistencia, plasticidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión [9]. Las aleaciones con ciertos elementos, como el cobre, suelen ser más propensas a la corrosión, mientras que otras, como las que contienen magnesio, suelen presentar una mayor resistencia a la corrosión [9].

Tabla 3.1. Límites de composición química del aluminio AA1050

Elemento	%p/p
Fe	0 - 0,40
Si	0 - 0,25
Zn	0 - 0,07
Mg	0 - 0,05
Ti	0 - 0,05
Mn	0 - 0,05
Cu	0 - 0,05
Otros	0 - 0,03
Al	> 99,5

La serie 1000, también denominada serie 1XXX, corresponde al aluminio sin alear, con una pureza del 99% o superior [2, 4, 6]. Sus principales impurezas son hierro y silicio, con una relación Fe/Si cercana a 2 [3]. Dentro de esta serie se halla la aleación de aluminio utilizada como sustrato en este trabajo de tesis, AA1050, un aluminio de pureza comercial con un porcentaje de Al mayor al 99,5% [3, 4]. Los límites de composición química para esta aleación según la *Aluminum Association* y la norma europea EN 573-3:2009 se presentan en la Tabla

3.1. El aluminio AA1050 ofrece un buen compromiso entre resistencia mecánica, propiedades de deformación plástica y apariencia decorativa [3]. Se usa de manera corriente en la pantalla electrostática de cables, en transformadores, en aletas de intercambiadores de calor y en piezas embutidas. También se usa en bisutería, en envases para productos farmacéuticos y alimenticios, en la industria química, en cerrajería, en carpintería metálica y en las industrias aeroespacial y automotriz para componentes como remaches, acoplamientos y soportes [3].

3.3 Film de óxido nativo y pasividad del aluminio

Tan pronto como el aluminio se expone a la atmósfera, se forma en su superficie una capa de óxido delgada (2-10 nm) y fuertemente adherente, denominada película o film de óxido nativo (*oxide film*) [3, 11, 12, 19]. Esta película de óxido está formada por dos capas superpuestas: a) una capa interna en contacto con el metal, compacta, y compuesta principalmente por alúmina amorfa, y b) una capa externa que crece sobre la primera, más gruesa, porosa y relativamente permeable, formada por compuestos hidratados como hidróxidos de aluminio, óxidos hidratados u oxihidróxidos [2, 3, 13, 14].

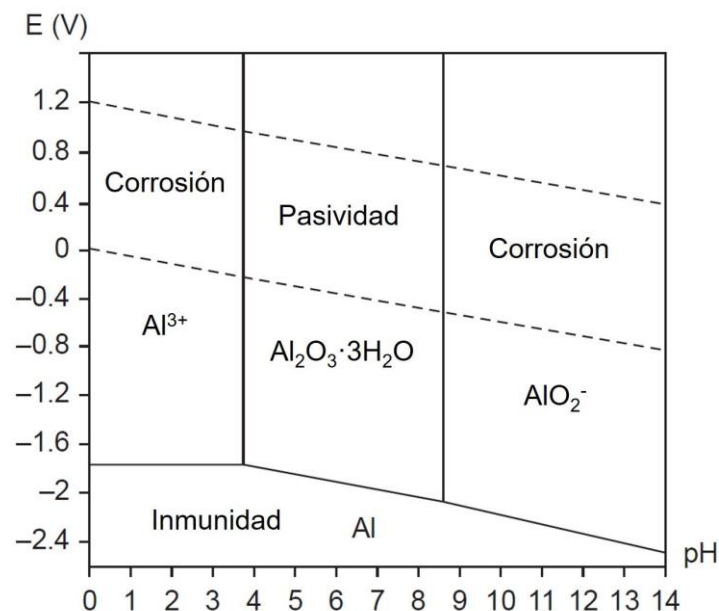


Fig. 3.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema aluminio-agua a 25 °C.

El diagrama de Pourbaix del aluminio (Fig. 3.1) nos indica los dominios potencial-pH en los que el metal no reacciona (inmunidad), se oxida para formar iones solubles (corrosión) o reacciona para formar el óxido hidratado (pasividad) [3]. Según este diagrama, la alúmina hidratada es la fase termodinámicamente estable entre valores de pH 4 y 8,5. Así, en soluciones dentro de este rango de pH el aluminio está protegido por su film de óxido nativo,

exhibiendo por lo tanto una alta resistencia a la corrosión [2, 3, 12, 15]. Si se daña (por ejemplo, por abrasión), esta fina película se reconstruye inmediatamente en la mayoría de los entornos, de manera tal que continúa protegiendo el aluminio de la corrosión [2, 3]. Es por eso que el aluminio generalmente tiene una excelente resistencia a la corrosión, y brinda años de servicio sin mantenimiento cuando se expone a atmósferas naturales, agua dulce y varios tipos de suelos y productos químicos, así como a la mayoría de los alimentos [2].

Por otro lado, el diagrama de Pourbaix demuestra también la naturaleza anfotérica del aluminio: cuando el metal se expone a condiciones altamente ácidas o altamente alcalinas la película protectora se destruye y no puede autorrepararse, por lo que el aluminio se corroe [2, 3, 6, 16, 17, 18]. A valores de pH muy bajos el metal se oxida a su forma de catión trivalente hidratado:



Por otro lado, a valores de pH muy altos el metal se oxida generando aniones aluminato:



Es importante tener en cuenta que para construir estos diagramas de equilibrio se utilizan datos termodinámicos y no cinéticos, de manera tal que resulta imposible predecir velocidades de corrosión a partir de los mismos [3].

3.4 Corrosión del aluminio en soluciones acuosas de NaCl en la región pasiva de pH

El aluminio puede experimentar corrosión aún en la región pasiva de pH cuando están presentes haluros en el medio, siendo el anión cloruro (Cl^{-}) el que se encuentra con más frecuencia en servicio [2, 6]. En estas condiciones el film de óxido nativo experimenta ataques y roturas localizadas, y el aluminio se corroe de manera no uniforme por picaduras [2, 3, 12, 18, 19, 20]. El diámetro y la profundidad de las picaduras dependen de varios parámetros relacionados con el metal, el medio y las condiciones de servicio [3].

Las reacciones electroquímicas de la corrosión del aluminio AA1050 en soluciones acuosas de NaCl se resumen en la Fig. 3.2. La reacción anódica en soluciones de NaCl es la disolución de aluminio catalizada por aniones cloruro [21]. Los aniones cloruro desempeñan un papel crucial en el proceso de disolución anódica del aluminio. Estos aniones no solo compensan la carga de los cationes Al^{3+} generados en la reacción anódica, sino que también intervienen activamente en un proceso de desestabilización de la película de óxido nativo que conduce a la formación de picaduras.

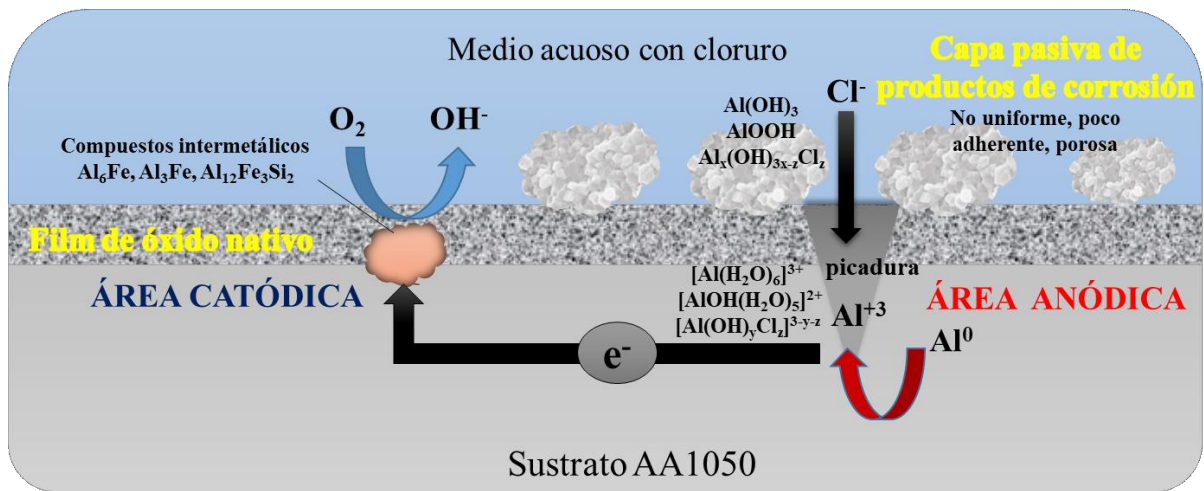
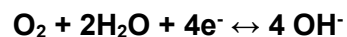


Fig. 3.2. Reacciones electroquímicas de la corrosión del aluminio AA1050 en soluciones acuosas de NaCl.

Si bien el mecanismo de desestabilización del film de óxido nativo por Cl^- aún es objeto de debate, una visión integrada de los modelos y hallazgos experimentales presentados en la literatura [3, 14, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29] involucra la siguiente secuencia de pasos: (i) en soluciones con pH cercano a la neutralidad la interfase óxido/solución (un material de tipo oxihidróxido) tiene una carga neta positiva y, por lo tanto, los aniones cloruro son atraídos electrostáticamente a la superficie; (ii) los cloruros se adsorben en la superficie del óxido; (iii) los cloruros penetran la capa de óxido a través de un sinfín de defectos que actúan como puntos de entrada preferenciales, y están generalmente relacionados con heterogeneidades físicas como la presencia de microfisuras, partículas intermetálicas sobre las cuales la película de óxido es más fina o alteraciones físicas de la superficie causadas por tratamientos mecánicos; (iv) el Cl^- se incorpora dentro de la estructura del óxido y da lugar a un debilitamiento de los enlaces Al-O, con formación de complejos solubles del aluminio, ya sea cloruros (enlaces Al-Cl) u oxiclорuros (enlaces O-Al-Cl); (v) el paso anterior da lugar a un adelgazamiento y descomposición de la película de óxido; (vi) debido a la existencia de un campo eléctrico atractivo muy fuerte en la película de óxido, del orden de 10^6 a $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, el Cl^- se mueve dentro de la película de óxido a través de las vacancias de oxígeno, hasta alcanzar la interfase metal/óxido; (vii) disolución localizada de aluminio asistida por Cl^- en la interfase metal/óxido, mediante reacciones consecutivas de transferencia de un electrón; (viii) si el paso anterior se mantiene en el tiempo tiene lugar la formación de cavidades, esto es, picaduras. La hidrólisis del $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ para formar especies hidrolizadas como $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ y $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ conduce a una disminución del pH en el interior de la cavidad, lo que previene la repasivación y promueve el crecimiento de la picadura [3, 6, 19]. Las formas solubles del aluminio (incluidas las especies hidrolizadas y los complejos clorurados), presentes en gran concentración en el fondo de la picadura, difunden hacia la

apertura de la misma, en donde se encuentran con un medio que tiene un pH cada vez más alcalino, especialmente en las paredes laterales donde se produce la alcalinización debido a la reacción catódica. Esto conduce a la formación de productos de corrosión sólidos como hidróxidos, oxihidróxidos y cloruros de aluminio básicos, constituyéndose de esta manera una capa pasiva sobre la película de óxido nativo (Fig. 3.2). La capa pasiva de productos de corrosión es heterogénea, laxa y presenta numerosas grietas [30]. Los productos de corrosión son amorfos a temperatura ambiente y presentan un aspecto fino, blanco y gelatinoso [3, 6]. Asimismo, poseen un volumen mucho mayor que el del metal corroído (del orden de 6,5 veces) [3].

En soluciones acuosas aireadas naturalmente y con valores de pH cercanos a la neutralidad, la reacción catódica está controlada por la difusión y la posterior reducción del oxígeno disuelto [31, 32, 33, 34]:



La película pasiva sobre la superficie del aluminio posee una muy pobre conductividad electrónica, por lo que la reacción catódica en el aluminio AA1050 se produce en las partículas de tamaño micrométrico de los compuestos intermetálicos Al-Fe y Al-Fe-Si (principalmente Al_6Fe , Al_3Fe y $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$) [2, 34, 35, 36, 37] (Fig. 3.2). La alcalinización local debida a la reducción del oxígeno provoca el ataque de la matriz alrededor de las partículas intermetálicas, desencadenando de esta manera la denominada disolución catódica del aluminio [3, 34, 37]. El efecto principal es la disolución del aluminio y del óxido de aluminio alrededor de las partículas intermetálicas, con la aparición de picaduras cuando las partículas finalmente se desprenden [34].

3.5 Métodos de prevención de la corrosión del aluminio

La resistencia a la corrosión de las aleaciones del aluminio aumenta al aumentar la pureza del metal [8, 38]. Las aleaciones de aluminio comercialmente puro (serie 1000) presentan en general una buena resistencia a la corrosión, y la corrosión por picaduras suele ser autolimitada y no da lugar a un gran daño estructural [3]. No obstante, hay aplicaciones que no toleran la más mínima corrosión por picaduras o deslustre, como es el caso de la mayoría de aplicaciones en la industria de la construcción (por ejemplo, carpintería metálica, accesorios interiores, etc.) donde el aspecto estético o decorativo es esencial [3]. Otras aleaciones, como las aleaciones de las series 2000 y 7000 que contienen altas concentraciones de cobre, son muy susceptibles a la corrosión localizada en ambientes

agresivos como condiciones marinas y atmósferas industriales que contienen altas concentraciones de gases ácidos como el dióxido de azufre [4, 39]. En estos casos se hace difícil una predicción de la vida en servicio, ya que una pequeña pérdida de metal en una zona determinada puede dar lugar a una importante penetración de la corrosión [11].

En vista a estas situaciones, resulta necesario proteger al aluminio y sus aleaciones frente a la exposición prolongada en medios agresivos, para lo que se suele recurrir a recubrimientos (ya sea inorgánicos, orgánicos o mixtos) o bien al empleo de inhibidores de la corrosión.

3.5.1 Recubrimientos protectores inorgánicos

3.5.1.1 Recubrimientos de conversión

Como se mencionó en el Capítulo 1, en los recubrimientos de conversión una parte de la superficie del metal es convertida mediante un proceso químico o electroquímico en una capa adherente de compuestos escasamente solubles. Estos recubrimientos afectan la apariencia, el potencial electroquímico, la resistencia eléctrica, la dureza y otras propiedades de la superficie del material [2]. Asimismo, los recubrimientos de conversión son excelentes para lograr una resistencia a la corrosión mejorada, particularmente cuando se usan junto con un recubrimiento orgánico, y también para mejorar la adhesión de los acabados orgánicos [2]. También se usan con fines decorativos, ya que pueden introducir color. Los procesos más populares para obtener recubrimientos de conversión son el cromatizado, el fosfatizado y el anodizado.

3.5.1.1.1 Recubrimientos de conversión de cromato (cromatizado)

Los recubrimientos de conversión de cromato (*chromate conversion coatings*) se utilizan desde hace más de un siglo para aumentar la resistencia a la corrosión y mejorar la adhesión de recubrimientos orgánicos sobre el aluminio [3]. Estos recubrimientos se forman sobre el aluminio mediante la reducción de Cr(VI) en solución ácida [40]. La formación del recubrimiento es asistida por la adición de fluoruro de sodio, que activa la superficie de Al, y por un acelerador, a menudo ferricianuro de potasio, que aumenta la velocidad de formación del recubrimiento [40]. El espesor de estos recubrimientos varía entre 0,1 y 1 μm [3]. La alta resistencia a la corrosión que ofrecen las películas de cromato se atribuye a la presencia de cromo hexavalente y trivalente en el recubrimiento [2, 39, 40, 41, 42]. Se cree que el cromo trivalente está formando una barrera de hidróxido u óxido hidratado insoluble, mientras que el cromo hexavalente almacenado imparte un carácter de autorreparación o autocuración (*self-healing*) a la película durante el ataque oxidativo (corrosivo) catalizado por especies

como el ion cloruro [2, 39, 40]. En este proceso los oxoaniones de Cr(VI) se liberan lentamente a partir del recubrimiento y migran hacia el sitio del defecto, en donde se reducen para formar compuestos insolubles de Cr(III), poniendo fin de esta manera al ataque oxidativo [2, 39, 40, 41]. A pesar de su utilidad técnica como inhibidores de la corrosión, existe una gran motivación para eliminar compuestos de Cr(VI) de todo tipo de pretratamiento o recubrimiento debido a su elevada toxicidad y carcinogenicidad, cuestión que se tratará con detalle más adelante en el apartado correspondiente a las imprimaciones de lavado. Es por ello que en las últimas décadas se han dedicado numerosos estudios a la sustitución de cromatos en la formulación de recubrimientos de conversión para aleaciones de aluminio. Sin embargo, hasta la fecha, solo unos pocos sistemas han alcanzado un nivel de madurez que permita a la industria considerarlos seriamente para su aplicación comercial [41]. Aunque la adhesión alcanzada con las tecnologías alternativas frecuentemente iguala (o a veces incluso supera) a la obtenida en los sistemas basados en cromato, solo unas pocas parecen proporcionar un rendimiento general de resistencia a la corrosión satisfactorio para los estrictos requisitos del sector aeroespacial [41]. Por lo tanto, la sustitución del cromo hexavalente y la exención del cumplimiento de normativas para la industria aeronáutica siguen representando un tema importante en los debates internacionales [41]. A estos recubrimientos de conversión de cromato muchas veces se los reconoce por el nombre de los productos comerciales más populares de este tipo, denominados Alodine® e Iridite® [3].

3.5.1.1.2 Recubrimientos de conversión de fosfato (fosfatado o fosfatizado)

Durante el proceso de fosfatado, se forma una capa de conversión de fosfato (*phosphate conversion coating*) sobre la superficie del metal, que proporciona una base sólida para la aplicación de pinturas y también protege el metal contra la corrosión. Los más utilizados en la industria son los recubrimientos a base de fosfato de zinc y de fosfato de hierro. Los recubrimientos de conversión de fosfato se utilizan ampliamente para el tratamiento de carrocerías multimetálicas de acero y aluminio, ya que los baños de fosfatación del acero son compatibles con el aluminio [3, 6]. Además del fosfato metálico (de zinc o de hierro), los baños de fosfatación contienen un agente oxidante y un derivado fluorado que acelera el proceso de deposición [3]. Los recubrimientos de conversión de fosfato son populares debido a su bajo costo operativo y relativamente baja toxicidad ambiental [6].

3.5.1.1.3 Otros recubrimientos de conversión química

Se han desarrollado recubrimientos de conversión alternativos, entre los que se pueden mencionar los recubrimientos basados en cromo trivalente (especie que presenta menor

toxicidad que el cromo hexavalente), los basados en sales de tierras raras (generalmente cerio y lantano), los basados en oxoaniones análogos al cromato (molibdatos, tungstatos y vanadatos), los basados en Zr y/o Ti, y los basados en moléculas orgánicas [2, 3, 9, 18, 39, 40, 41]. Sin embargo, muchos de estos tratamientos experimentan dificultad para superar los rigores requeridos por ciertas normas aeronáuticas o militares, como por ejemplo superar una exposición de 336 h en la cámara de niebla salina [2, 39].

3.5.1.1.4 Anodizado

El anodizado del aluminio implica la conversión electroquímica de la superficie del metal en una capa pasiva de óxido de aluminio anódico (*anodic aluminum oxide*), lo que aumenta notablemente su durabilidad y su resistencia a la corrosión [2, 9, 12, 43].

El anodizado más común se lleva a cabo en ácido sulfúrico, pero también puede utilizarse ácido crómico, ácido fosfórico u otras alternativas menos frecuentes [3, 39, 43]. El espesor de la capa de anodizado se controla mediante el tiempo de tratamiento y la densidad de corriente del voltaje aplicado [39]. Los espesores típicos se hallan entre 5 y 30 μm [2, 6]. La capa de óxido anódico generada es mucho más gruesa en comparación con los recubrimientos de cromato y es parte integral del metal, lo que la hace muy duradera y resistente a la descamación [9]. Los recubrimientos obtenidos por anodizado poseen una capa barrera muy delgada adyacente a la interfase metálica y una porción exterior porosa [2, 3]. La porción exterior porosa consta de celdas de óxido muy compactas, predominantemente de forma hexagonal, cada una de las cuales contiene un único poro de unos 25 nm de diámetro, el cual es generado por el transporte de especies fuera de la superficie durante la disolución anódica continua [2, 3, 6, 38, 39]. La superficie porosa se puede dejar tal cual, para proporcionar una superficie adherente para un recubrimiento orgánico, puede teñirse con fines decorativos al llenar los poros con una sustancia coloreada, o bien puede sellarse para crear un recubrimiento protector autosuficiente al que aún se pueden aplicar recubrimientos adicionales con éxito [39]. Para cerrar los poros y eliminar el camino entre el aluminio subyacente y el medio ambiente, el recubrimiento se sella generalmente tratándolo con agua desionizada a ebullición (que produce la oclusión de los poros mediante la precipitación de boehmita), una solución de dicromato caliente, una solución de acetato de níquel, o bien otras alternativas como sales de lantánidos, fosfatos, boratos, molibdatos o sales de cobalto [2, 3, 4, 6, 39]. Los recubrimientos anódicos sellados son altamente resistentes al ataque atmosférico y del agua salada [2]. El comportamiento frente a la corrosión está directamente relacionado con la composición, el espesor, la densidad y la porosidad residual de la capa anodizada [39].

3.5.1.2 Recubrimientos de contacto

Los recubrimientos de contacto se preparan mediante un proceso de deposición que no implica reacción química del sustrato. Dentro de este grupo podemos mencionar los esmaltes de porcelana, que son recubrimientos cerámicos de naturaleza predominantemente vítrea que se aplican a productos de aluminio (incluidos tanques y recipientes, paneles arquitectónicos, utensilios de cocina y letreros) para mejorar la apariencia, la resistencia química o la resistencia a la intemperie [2].

3.5.2 Recubrimientos protectores orgánicos

El aluminio es un sustrato excelente para recubrimientos orgánicos cuando la superficie se limpia y prepara adecuadamente. Para muchas aplicaciones, como piezas decorativas de interior, el recubrimiento se puede aplicar directamente sobre una superficie limpia [2]. Para aplicaciones que implican exposición a ambientes agresivos, se requiere por lo general un esquema de pintado que involucra un pretratamiento de la superficie, la aplicación de una pintura anticorrosiva y finalmente la aplicación de una capa superior de terminación o acabado [2, 38]. El esquema de pintado a utilizar depende también del tipo de aleación de aluminio utilizada como sustrato. Las aleaciones de la serie 1000 presentan en general una muy buena resistencia a la corrosión, pero aleaciones como AA2024 y AA7075 utilizadas en la industria aeroespacial son mucho más susceptibles. En este caso se suele emplear la combinación de un recubrimiento de conversión (que en general es a base de compuestos de cromo hexavalente), una pintura anticorrosiva de epoxi poliamida (con formulaciones a base de cromatos o bien libres de cromatos) y una capa de terminación generalmente de naturaleza poliuretánica [6, 39, 42, 43, 44]. El recubrimiento de conversión ancla el sistema al óxido superficial de la aleación de aluminio, la pintura de epoxi poliamida proporciona una reserva de pigmento anticorrosivo y es químicamente resistente a los valores extremos de pH que se encuentran en los eventos de corrosión localizada, y finalmente la terminación poliuretánica proporciona las características estéticas deseadas y actúa como barrera contra las degradaciones ambientales como los climas extremos y los rayos ultravioleta que afectan sensiblemente al recubrimiento epoxídico [39].

3.5.2.1 Preparación superficial del aluminio para el pintado

Desde hace tiempo se reconoce que el rendimiento de los recubrimientos orgánicos sobre aluminio depende principalmente de la calidad de la preparación de la superficie del sustrato [3]. Es por ello que resulta imprescindible realizar una buena preparación de la superficie

metálica, tanto si la pintura se aplica exclusivamente con fines decorativos como cuando dicha cubierta tiene por objeto proteger el metal del medio ambiente [38]. La preparación superficial incluye tanto la limpieza de la superficie como un pretratamiento de la misma. Los procedimientos de limpieza suelen ser complejos e implican procesos de varios pasos, que varían de una aleación a otra [39]. Los recubrimientos orgánicos normalmente no se adhieren bien ni protegen el aluminio limpio no pretratado, ya que la capa de óxido nativo tiene una estructura polar, sensible al agua y mecánicamente deficiente, esto es, que falla cuando se tensiona [39]. Por lo tanto, con el fin de brindar una buena adhesión al recubrimiento, la preparación superficial debe incluir un pretratamiento (como un recubrimiento de conversión o la aplicación de una imprimación de lavado) en donde la superficie del aluminio se convierta en una superficie estabilizada tanto desde el punto de vista químico como estructural [39]. La norma ASTM D1730-09 abarca los diferentes procedimientos (tanto de limpieza como pretratamiento) empleados para la preparación de superficies de aluminio y aleaciones de aluminio para su posterior pintado [45]. Estos procesos se clasifican en términos generales en los siguientes cuatro tipos de tratamiento: limpieza con solventes (Tipo A), tratamientos químicos (Tipo B), tratamientos anódicos (Tipo C), y tratamientos mecánicos (Tipo D). Las condiciones de servicio dictarán el tipo de preparación de superficie que se debe emplear, aunque la calidad producida por cualquier método individual aún puede variar según el tipo de aleación involucrada.

La limpieza con solvente elimina la grasa y aceite y no altera la película de óxido natural sobre el metal. Es aplicable cuando el metal será expuesto en ambientes interiores o en condiciones de servicio muy suaves. También se utiliza como etapa previa de varios de los métodos de tratamiento químico. Este tipo de tratamiento se puede realizar mediante tres métodos: hisopado manual o lavado por inmersión, limpieza por aspersion con solventes y desengrasado con vapor.

La norma ASTM D1730-09 describe ocho métodos de tratamiento químico. El método 1 involucra el empleo de limpiadores alcalinos, como por ejemplo soluciones de NaOH. Estas soluciones alcalinas eliminan la grasa y el aceite y destruyen la película de óxido natural. Generalmente se utiliza a continuación un tratamiento ácido, preferentemente con ácido nítrico o ácido fosfórico. El método 2 consiste en un decapado con ácido sulfúrico y trióxido de cromo. Este tratamiento proporciona una superficie limpia y uniforme sin decapado excesivo, y es eficaz para eliminar manchas de aceite y agua y cualquier película formada durante el tratamiento térmico. Este tratamiento produce una superficie pasiva adecuada para pintar en condiciones de exposición leves a intermedias y en donde se deben aplicar acabados transparentes. El método 3 involucra el empleo de un limpiador con ácido fosfórico alcohólico. Este tratamiento implica el uso de una solución acuosa de ácido fosfórico (10 a 15 % en volumen) con alcohol u otros solventes orgánicos, junto con agentes humectantes,

agentes emulsionantes, etc. El metal se sumerge en el limpiador, a temperatura ambiente durante varios minutos, y finalmente se realiza un enjuague minucioso con agua destilada. De esta manera se forma una película de fosfato muy fina que tiende a promover la adhesión de la pintura y a proteger el metal en condiciones de exposición de leves a intermedias. El método 4 es un tratamiento con fosfato cristalino. Este método consiste en exponer la superficie del aluminio a una solución de fosfato ácido de zinc que contiene agentes oxidantes y otras sales para acelerar la generación del recubrimiento. Se obtiene de esta manera un recubrimiento de fosfato finamente cristalino que permite aumentar la adherencia y la durabilidad de cualquier película de pintura aplicada. El método 5 se denomina tratamiento con fosfato amorfo. Comprende el tratamiento de superficies de aluminio limpias con una solución acuosa tibia que contiene ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y trióxido de cromo. La superficie del aluminio se convierte en un recubrimiento fino, adherente y amorfo, de color verde iridiscente a gris verdoso, dependiendo de la aleación de aluminio tratada, que aumenta la adherencia y durabilidad de las películas de pintura aplicadas. Este método se recomienda para condiciones de servicio más severas. El método 6 es un tratamiento con cromato y carbonato. Este proceso comprende el tratamiento con una solución diluida caliente (de 82 a 88 °C) de carbonato de sodio y cromato de potasio durante períodos de 2 a 20 minutos, seguido de un enjuague con agua destilada. Luego se le da a la superficie un tratamiento final en una solución caliente de dicromato de potasio al 5%, seguido de un enjuague final. Este tratamiento produce una capa de conversión delgada y adherente en la superficie, aumentando la resistencia a la corrosión del metal y promoviendo la adhesión de la pintura. Este método se recomienda para su uso en las condiciones más severas. El método 7 es un tratamiento con cromato amorfo. Este proceso comprende el tratamiento de superficies limpias de aluminio con soluciones acuosas de trióxido de cromo que contienen agentes aceleradores adecuados, como compuestos que contienen fluoruro. Se obtiene así un recubrimiento adherente, amorfo, de óxido metálico mixto, de color dorado iridiscente a marrón claro, que aumenta la resistencia a la corrosión y la adherencia y durabilidad de cualquier película de pintura aplicada. Este método también se recomienda para uso en las condiciones de servicio más severas. El método 8 se denomina tratamiento resinoso ligado con ácido, e involucra a las denominadas imprimaciones de lavado, que se tratarán en el apartado siguiente.

Los tratamientos anódicos proporcionan una capa protectora de óxido inerte que aumenta la resistencia a la corrosión y promueve la adhesión de la pintura. Se recomienda cuando se requiere un tratamiento que proporcione la máxima resistencia a la corrosión. Este tipo de tratamiento anódico puede ejecutarse con ácido sulfúrico o con trióxido de cromo.

La limpieza física o mecánica mediante granallado, abrasión o pulido se utiliza comúnmente para estructuras de acero, pero menos frecuentemente para las superficies de aluminio, más

blandas, en donde se prefiere una menos agresiva limpieza química con decapado [39]. No obstante, es posible que se requiera una limpieza mecánica para eliminar residuos duros, abundantes o escamosos a los que no se puede acceder razonablemente mediante baños de limpieza [39]. La norma ASTM D1730-09 describe dos métodos de tratamiento mecánico para el aluminio. El primer método consiste en el cepillado o lijado manual o eléctrico, el cual raspa la superficie del metal y mejora mecánicamente el anclaje de la película de pintura. Las desventajas son que la película de óxido natural sobre el metal se rompe, y las películas de aceite o grasa y otras materias extrañas no se eliminan por completo. Con respecto al lijado, resulta interesante mencionar las conclusiones del trabajo de Sun, quien estudió la resistencia a la corrosión filiforme de superficies lijadas de aluminio mediante ensayos de corrosión acelerada [46]. Se encontró que cuanto más áspero era el papel de lija y cuanto más fuerte era la intensidad del lijado, peor era la resistencia a la corrosión filiforme, la cual tiende a seguir las rayas de lijado. Esto se debe a que esas condiciones de lijado conducen a una mayor falta de uniformidad en la capa de óxido y por ende una mayor falta de uniformidad en la posterior capa de fosfatizado, la cual resulta vital para proporcionar resistencia a este tipo de corrosión [46]. El segundo método mecánico descrito por la norma es el arenado. Cuando se emplea en aluminio o sus aleaciones, debe realizarse a presiones relativamente bajas y con arena de sílice fina. El arenado proporciona una superficie rugosa que mejora mecánicamente el anclaje de las películas de pintura, pero también elimina la película de óxido natural del metal. Por lo tanto, es aconsejable realizar un tratamiento químico inhibidor inmediatamente después del arenado.

3.5.2.2 Imprimaciones de lavado para el aluminio

Una imprimación de lavado (*wash primer*) es un sistema de pretratamiento que contiene un material formador de película, formulado para su aplicación directa sobre superficies metálicas limpias [47, 48]. Su función es brindar resistencia a la corrosión y promover la adhesión de las capas de pintura subsiguientes. Poseen la ventaja de proporcionar, en una única operación, un tratamiento de fosfatizado y un recubrimiento orgánico, formando de esta manera películas tanto inorgánicas como orgánicas sobre las superficies metálicas [15, 49]. Una formulación típica consiste en un sistema de dos partes o envases (*two pack system*). Un envase contiene polivinil butiral (PVB) como material formador de película y un pigmento inhibidor que, originariamente, era tetroxicromato de zinc (TCZ, Fig. 3.3). El otro envase contiene ácido fosfórico, que, por un lado, reduce el pH a un nivel propicio para la oxidación y el ataque del sustrato metálico, y, por otro, proporciona aniones fosfato capaces de formar compuestos insolubles con los productos catiónicos de oxidación y disolución de los metales [38, 47, 48, 49]. Los componentes de ambas partes están dispersos en un disolvente

alcohólico, generalmente una mezcla de isopropanol y n-butanol [15, 47, 48]. Las dos partes se mezclan en una proporción determinada inmediatamente antes de su aplicación, ya que, una vez combinadas, la mezcla es inestable, produciéndose en el transcurso de horas una serie de cambios que impiden que la imprimación desarrolle un alto nivel de adhesión e interfieren con su capacidad protectora [49]. Imprimaciones de este tipo con ácido fosfórico, PVB y TCZ como componentes esenciales han sido descritas y patentadas desde 1947, y a lo largo de los años se han utilizado con frecuencia para la protección de sustratos tan variados como acero dulce limpio y oxidado, aluminio, zinc y sus aleaciones [15, 47, 49]. Los recubrimientos de PVB suelen ser duros, flexibles, de alta resistencia al impacto, transparentes y resistentes a la intemperie [50]. Tienen en general una muy buena adhesión a metales y plásticos, pero su aplicación más importante radica en las mencionadas imprimaciones de lavado para aluminio y aleaciones de aluminio [50]. La resina PVB se sintetiza normalmente con un exceso de funcionalidad hidroxilo, lo que se considera que contribuye a mejorar la adhesión [47].



Fig. 3.3. TCZ, pigmento anticorrosivo en las formulaciones clásicas de *wash primers* para aluminio.

Si bien han resultado muy eficaces, el principal inconveniente de las imprimaciones clásicas tiene que ver con la presencia de cromo en la fórmula. Desde la década de 1920 se ha reconocido que el cromo hexavalente es carcinogénico, tras múltiples estudios que detectaron un aumento en la incidencia de cáncer nasal y pulmonar entre trabajadores industriales en contacto directo con compuestos de Cr(VI) [51]. Entre 1972 y 1980, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recopiló varios estudios que adjudicaron la naturaleza carcinogénica de los compuestos de cromo, basándose en investigaciones independientes en todo el mundo. A pesar de los peligros obvios, no fue hasta 1980 que la naturaleza tóxica del cromo

hexavalente fue reconocida oficialmente en el informe anual sobre carcinógenos establecido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos [51]. Ahora se sabe que el cromo hexavalente induce daños irreversibles a la salud humana, incluyendo irritación de nariz, garganta, ojos y piel, pero lo más notable es que aumenta significativamente el riesgo de cáncer de pulmón [40, 51]. Además, se ha documentado que los cromatos inducen genotoxicidad en la vida acuática y en las plantas a través de la contaminación del suelo y el agua, como resultado de la mala gestión y mantenimiento de la disposición de residuos [51]. Así, dado su efecto deletéreo sobre la salud humana y su alto impacto ambiental, en los últimos años han surgido muchas legislaciones a nivel global tendientes a limitar o restringir el empleo de los compuestos de cromo hexavalente [51]. Sin embargo, a pesar de las extensas investigaciones realizadas desde la década de 1980 hasta la fecha para encontrar tecnologías alternativas eficaces, el cromo hexavalente sigue siendo el compuesto inhibidor de la corrosión de referencia en prácticamente todas las industrias [51]. Por ejemplo, como se mencionó previamente en el estudio de los recubrimientos de conversión, la protección contra la corrosión de componentes metálicos en aplicaciones aeronáuticas sigue dependiendo de compuestos de cromo hexavalente.

Se han propuesto pigmentos anticorrosivos alternativos para reemplazar los cromatos, como el molibdato de zinc, boratos y borofosfatos [51]. También ha atraído gran interés el empleo de pigmentos alternativos derivados de fuentes naturales, como por ejemplo los taninos, que se analizarán en el capítulo siguiente.

3.5.2.3 Corrosión en superficies de aluminio pintadas

La corrosión bajo la capa de pintura es una preocupación importante cuando el aluminio pintado se expone a atmósferas húmedas. Esta situación ha causado grandes daños, con costos elevados, en diversos sectores industriales, como el de la construcción, el automotriz y el aeroespacial [42]. En sistemas de recubrimiento gruesos y opacos, la corrosión debajo del recubrimiento puede ser difícil de detectar hasta que haya progresado a un nivel significativo [4].

La corrosión del aluminio bajo recubrimientos orgánicos generalmente se presenta en forma de corrosión filiforme [4]. No obstante, también se suelen observar ampollas en muestras expuestas a ensayos de corrosión acelerada. Según diversos autores, cuando la humedad relativa se halla entre el 60 y el 90% se desarrolla corrosión filiforme, mientras que a valores de humedad relativa superiores la corrosión se hace evidente en forma de ampollas [6, 42]. El ataque de corrosión filiforme tiene una apariencia única que se asemeja a filamentos finos (hilos en forma de gusano) que emanan de uno o más defectos en direcciones semialeatorias [4]. Como se representa esquemáticamente en la Fig. 3.4, los filamentos de corrosión

consisten en una cabeza móvil llena de electrolitos (cationes metálicos y aniones agresivos a un bajo pH) y una cola de productos de corrosión secos y porosos. Una vez iniciado, el filamento avanza durante largas distancias en una línea relativamente recta.

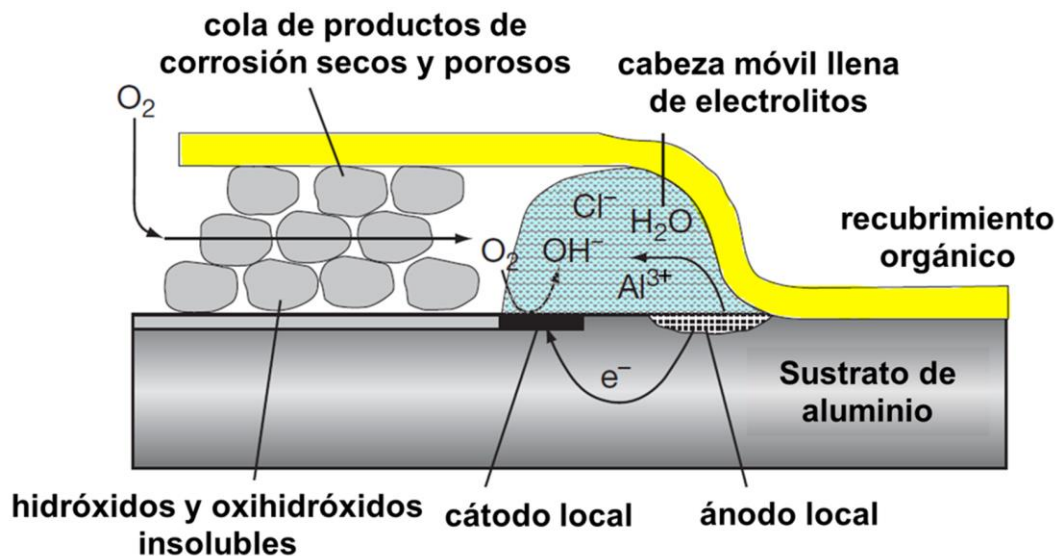


Fig. 3.4. Representación esquemática del proceso de corrosión filiforme en superficies de aluminio pintadas.

Se ha demostrado que la actividad filiforme en el aluminio se inicia en una variedad de sitios de discontinuidad del recubrimiento, como bordes cortados, rayones y cabezas de remaches [52]. Una vez iniciados, los filamentos de corrosión se propagan lejos del defecto bajo la influencia de una celda de aireación diferencial en la que el oxígeno ingresa al filamento a través de su cola y difunde hacia la cabeza [52]. Cuando el oxígeno difunde más fácilmente a través de los depósitos porosos de productos de corrosión que a través de la capa de recubrimiento orgánico, el borde anterior de la cabeza del filamento tiene un nivel bajo de O_2 en comparación con el borde posterior, por lo que actúa como sitio anódico principal [52]. Los cationes de $Al(III)$ producidos por disolución anódica en el borde anterior migran hacia la región catódica en el borde posterior de la cabeza activa, y se combinan con los oxhidrilos generados por la reducción catódica de oxígeno para formar los hidróxidos y/o oxihidróxidos insolubles que constituyen la cola del filamento [52].

Numerosos sistemas de recubrimiento utilizados en aluminio son susceptibles a la corrosión filiforme, incluidos los recubrimientos epoxídicos, poliuretánicos, alquídicos, fenoxi y vinílicos [6]. Las velocidades típicas de crecimiento de los filamentos filiformes promedian unos 0,1 mm por día [4, 6]. El ancho del filamento aumenta a medida que lo hace la humedad relativa, oscilando entre 0,3 y 3 mm. Por otro lado, la profundidad de penetración en el aluminio puede alcanzar hasta 15 μm [6].

3.5.3 Recubrimientos mixtos

Entre los recubrimientos de naturaleza mixta orgánica-inorgánica destacan los recubrimientos basados en silanos [3, 9, 41]. Los silicatos modificados orgánicamente son materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que se forman mediante el método sol-gel por hidrólisis y condensación de silanos modificados orgánicamente con precursores de alcóxidos [53]. Estos recubrimientos combinan las características mecánicas y químicas de las redes orgánicas e inorgánicas que las componen, produciendo películas que son duraderas, resistentes a las rayaduras, adherentes, flexibles, densas, y funcionalmente compatibles con sistemas de pintura de polímeros orgánicos [53].

3.5.4 Inhibidores de la corrosión del aluminio

La definición y clasificación de los inhibidores de la corrosión se discutió previamente en el apartado 1.4.3. El propósito de los inhibidores es mitigar o neutralizar los riesgos potenciales de corrosión en un entorno determinado. Se utilizan en medios acuosos y principalmente en circuitos cerrados o en baños de tratamiento de superficies, como por ejemplo en intercambiadores de calor de circuito cerrado, en medios para limpieza y mantenimiento de superficies de aluminio, y en baños de decapado [3].

Innumerables sustancias han sido utilizadas o propuestas como inhibidores de la corrosión del aluminio. Entre los inhibidores inorgánicos, además de los compuestos de Cr(VI) altamente tóxicos, se pueden mencionar los fosfatos, silicatos, tungstatos y molibdatos [3]. Los inhibidores orgánicos, por su parte, son moléculas orgánicas que actúan por adsorción a través de grupos funcionales que tienen al menos un centro activo formado por átomos de nitrógeno, azufre, fósforo y oxígeno, los cuales son capaces de intercambiar electrones con el metal [3, 19]. Así, los principales grupos funcionales que permiten fijar inhibidores orgánicos en el metal son los grupos amino, hidroxilo, mercapto y carboxilo [3]. Del mismo modo, los compuestos que poseen dobles enlaces conjugados también pueden adsorberse fuertemente en la superficie de los metales. También debe tenerse en cuenta que muchos compuestos orgánicos pueden ser preparados a partir de una molécula original mediante ramificación, de manera tal que resulta posible sintetizar compuestos más complejos que mejoren la eficacia inhibidora al involucrar otras funciones como la hidrofobización de la superficie del metal o una acción de película [3]. En las últimas décadas, numerosos compuestos orgánicos han sido evaluados como posibles inhibidores de la corrosión del aluminio, como lo evidencian los trabajos de revisión de Xhanari y Gummanar [19, 54]. Más recientemente, la utilización de extractos acuosos derivados de plantas o residuos vegetales ha despertado un gran interés

[55, 56, 57, 58]. Estos extractos pueden considerarse como inhibidores “verdes” o “ecológicos”, ya que son respetuosos con el medio ambiente, no tóxicos, biodegradables y renovables [55, 58]. Además, la disponibilidad del material es amplia, lo que hace que estos extractos también sean económicos [55].

Bibliografía del Capítulo 3

- [1] Schweitzer P.A. (2003). *Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties*, CRC Press.
- [2] Davis J. R. (1999). *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International.
- [3] Vargel C. (2019). *Corrosion of Aluminium (Second Edition)*, Elsevier.
- [4] Scamans G.M., Birbilis N., Buchheit R.G. (2010). Corrosion of Aluminum and its Alloys. En Shreir L. L., Cottis R. A. (Eds.), *Shreir's corrosion (4th ed.)*, pp. 1974-2010, Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00095-0>
- [5] Musa A. (2012). Corrosion Protection of Al Alloys: Organic Coatings and Inhibitors. En Razavi R. (Ed.), *Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection*, IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/31983>
- [6] Ghali E.L. (2010). *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing*, John Wiley & Sons, Inc.
<https://doi.org/10.1002/9780470531778>
- [7] The Aluminum Association, 1400 Crystal Drive Suite 430, Arlington, VA 22202.
<https://www.aluminum.org/>
- [8] Birbilis N., Muster T. H., Buchheit R. G. (2011). Corrosion of aluminum alloys. En Marcus P. (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice: Third Edition*, pp. 705-736, CRC Press.
- [9] Zhu H., Li J. (2024). Advancements in corrosion protection for aerospace aluminum alloys through surface treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 19(2), 100487.
<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100487>
- [10] Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F. (2002). Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 122-131. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00222-5).
- [11] Bautista A., Garcés P., González J. A., Morcillo M. (1996). Corrosión filiforme del aluminio lacado. *Revista de metalurgia*, 32(5), 329-333.
<https://doi.org/10.3989/revmetalm.1996.v32.i5.899>

- [12] Trompette J., *et al.* (2010). Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2901-2910. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.063>
- [13] Elola A.S., Otero T.F., Porro A. (1993). Corrosion caused by the atmosphere on 1050 aluminum in the Basque country. *Materials and Corrosion*, 44(1), 10-19. <https://doi.org/10.1002/maco.19930440104>
- [14] Díaz I., Fuentes M., de la Fuente D., Chico B., Jiménez J., Morcillo M. (2019). Corrosión del aluminio 1050 en atmósferas costeras. *Revista de Metalurgia*, 55(4), e153. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.153>
- [15] Uhlig H.H., Revie R.W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering - 4th ed.*, John Wiley & Sons, Inc.
- [16] Rosliza R. (2012). Improvement of Corrosion Resistance of Aluminium Alloy by Natural Products. En Shih H. (Ed.), *Corrosion Resistance*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/32952>
- [17] Kelly R.G., Scully J.R., Shoesmith D., Buchheit R.G. (2003). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering (1st ed.)*, Marcel Dekker Inc. <https://doi.org/10.1201/9780203909133>
- [18] Sukiman N.L., *et al.* (2012). Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. En Ahmad Z. (Ed.), *Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/53752>
- [19] Khanari K., Finšgar M. (2016). Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 4646-4663. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>
- [20] Soltis J. (2015). Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials-Review, *Corrosion Science*, 90, 5-22. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.006>.
- [21] Kartsonakis I., Koumoulos E., Charitidis C.A. (2017). Advancement in corrosion resistance of AA 2024-T3 through sol-gel coatings including nanocontainers. *Manufacturing Review*, 4, 2. <https://doi.org/10.1051/mfreview/2017001>
- [22] McCafferty E. (2003). Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. *Corrosion Science*, 45(7), 1421-1438. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00231-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00231-7).
- [23] Kendig M., Jeanjaquet S., Addison R., Waldrop J. (2001). Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surface & Coatings Technology*, 140(1), 58-66. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01099-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01099-4)
- [24] Natishan P., O'Grady, W. (2014). Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(9), 421-432. <https://doi.org/10.1149/2.1011409jes>

- [25] Mansouri K., Ibrik K., Bensalah N., Abdel-Wahab A. (2011). Anodic Dissolution of Pure Aluminum during Electrocoagulation Process: Influence of Supporting Electrolyte, Initial pH, and Current Density. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(23), 13362-13372. <https://doi.org/10.1021/ie201206d>
- [26] Kosako T., Nishida M., Kadoya Y. (2020). Detection of Initial Stage of Aluminum Corrosion in NaCl Solution Utilizing Surface Plasmon Resonance. *IEEE Sensors Journal*, 20, 9091-9096. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2987007>
- [27] Tomcsányi L. *et al.* (1989). Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys - II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion, *Electrochimica Acta*, 34(6), 855-859, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87119-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87119-1).
- [28] Szklarska-Smialowska Z. (1992). Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys. *Corrosion Science*, 33(8), 1193-1202. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90130-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90130-U).
- [29] Shao M., *et al.* (2003). A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique. *Materials Science and Engineering: A*, 344(1-2), 323-327. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00445-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00445-8)
- [30] Liu Y., Wang Z., Ke W. (2014). Study on influence of native oxide and corrosion products on atmospheric corrosion of pure Al. *Corrosion Science*, 80, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.027>
- [31] Burleigh T. (2003). Corrosion of Aluminum and Its Alloys. En Totten G.E., MacKenzie D.S. (Eds.), *Handbook of Aluminum, Vol. 2, Alloy Production and Materials Manufacturing*, CRC Press.
- [32] Sherif E.M., Park S.M. (2006). Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50 M sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 51(7), 1313-1321. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.018>
- [33] Kharitonov D. *et al* (2018). Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates: Microstructure Characterization and Corrosion Analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 165, C116-C126. <https://doi.org/10.1149/2.0341803jes>
- [34] Tran T.T.M., *et al.* (2016). New insights into the cathodic dissolution of aluminium using electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 216, 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.011>
- [35] Sharifi Golru S., Attar M.M., Ramezanzadeh B. (2015). Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 233-244, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.036>.
- [36] Ezuber H., *et al.* (2008). A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. *Materials & Design*, 29(4), 801-805. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2007.01.021>

- [37] Kakinuma H., *et al.* (2020). In Situ Observation of Pitting Corrosion on AA1050 Under Open Circuit Conditions. *ECS Meeting Abstracts*, MA2020-02, 1247. <https://doi.org/10.1149/MA2020-02111247mtgabs>
- [38] Del Amo B. (1989). Pintado del aluminio. En *Propiedades y control de calidad de pinturas y recubrimientos*, OEA.
- [39] Schuman T.P. (2012). Protective Coatings for Aluminum Alloys. En Buchheit R.G.(Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier.
- [40] Kendig M.W., R.G. Buchheit. (2003). Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *Corrosion*, 59(5), 379-400. <https://doi.org/10.5006/1.3277570>
- [41] Becker M. (2019). Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys. *Corrosion Reviews*, 37(4), 321-342. <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0032>
- [42] Peltier F., Thierry D. (2023). Long-term atmospheric corrosion of Cr-free painted aluminum alloys during outdoor worldwide exposures. *Materials and Corrosion*, 74(7), 1022-1029. <https://doi.org/10.1002/maco.202313753>
- [43] Twite R.L., Bierwagen G.P. (1998). Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Progress in Organic Coatings*, 33, 91-100. [http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00015-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0)
- [44] Peltier F., Thierry D. (2022). Review of Cr-Free Coatings for the Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Coatings*, 12(4), 518. <https://doi.org/10.3390/coatings12040518>
- [45] ASTM Standard D1730-09 (2020). *Standard Practices for Preparation of Aluminum and Aluminum-Alloy Surfaces for Painting*, ASTM International.
- [46] Sun X., Takahashi A., Miyoshi Y. (1994). Effect of Sanding for Aluminum Alloy Sheets on the Filiform Corrosion after Painting. *Zairyo-to-Kankyo*, 43(1), 18-25. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.43.18>
- [47] Scantlebury J.D., Karman F.H. (1993). Potential-time measurements on mild steel in etch primer solutions. *Corrosion Science*, 35(5-8), 1305-1309. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90352-H](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90352-H)
- [48] Whiting L.R. (1959). Wash Primer Development and Characteristics. *Corrosion*, 15(6), 45-48. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-15.6.45>
- [49] Rosenbloom H. (1953). Chemistry of Wash Primers. *Ind. Eng. Chem.*, 45(11), 2561-2568. <https://doi.org/10.1021/ie50527a052>
- [50] Thanh N.T. (2022). Improvement of physical and thermal properties of polyvinyl butyral coating with nanosilica. *Suan Sunandha Science and Technology Journal*, 10(1), 1-8. <https://doi.org/10.53848/ssstj.v10i1.408>
- [51] Gharbi O., Thomas S., Smith C. *et al.* (2018). Chromate replacement: what does the future hold? *npj Materials Degradation*, 2, 12. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0034-5>

- [52] McMurray H. N., Williams G. (2010). Under Film/Coating Corrosion. En Shreir L. L., Cottis R. A. (Eds.), *Shreir's corrosion (4th ed.)*, pp. 988-1004, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00040-8>
- [53] Zandi-zand R., *et al.* (2005). Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(14-15), 1307-1311. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.022>
- [54] Gummanar N., *et al.* (2023). Organic Corrosion Inhibitors for Aluminum-Based Alloys-A Review. *Letters in Applied NanoBioScience*, 12(4), 170.
- [55] Kumari P., *et al.* (2022). Plant Extracts as corrosion inhibitors for aluminum alloy in NaCl environment - Recent review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 67(2), 5490-5495. <https://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072022000205490>
- [56] Lavanya M., Ghosal J., Rao P. (2024). A comprehensive review of corrosion inhibition of aluminium alloys by green inhibitors. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 63(1), 119-129. <https://doi.org/10.1080/00084433.2023.2190198>
- [57] Njoku C.N., *et al.* (2023). A Review of the Extraction and Application of Eco-friendly Biomass for Corrosion Protection of Metals. *Results in Chemistry*, 7, 101286. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101286>
- [58] Marzorati S., Verotta L., Trasatti S.P. (2019). Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules*, 24(1), 48. <https://doi.org/10.3390/molecules24010048>

Capítulo 4

Taninos como inhibidores de la corrosión metálica

4.1 Aspectos generales de los taninos

4.1.1 Definición y clasificación

La definición de las sustancias conocidas como taninos ha variado a lo largo del tiempo según los diferentes autores. Sin embargo, en líneas generales podemos definirlos como metabolitos secundarios de las plantas superiores de naturaleza polifenólica, con una enorme diversidad estructural y masas molares variables (desde 300 hasta 20000 Da), y que típicamente son solubles en agua y poseen la propiedad de unirse irreversiblemente a proteínas, provocando su precipitación [1, 2, 3, 4]. El principal rol de estas biomoléculas en las plantas consiste en brindar protección contra insectos, hongos y bacterias [1, 5]. Si bien algunos autores proponen más categorías, los taninos se pueden clasificar en dos grandes grupos: los taninos hidrolizables y los taninos condensados [1, 2, 6, 7, 8].

4.1.1.1 Taninos hidrolizables

Los taninos hidrolizables contienen enlaces éster hidrolizables entre sus moléculas constituyentes, de manera tal que pueden fraccionarse hidrolíticamente en sus componentes, por ejemplo, bajo condiciones ácidas o básicas, o mediante enzimas denominadas tanasas [2, 3, 4, 8]. Los taninos hidrolizables se pueden dividir a su vez en galotaninos y elagitaninos [2, 4, 7].

Los galotaninos son los taninos hidrolizables más simples, y se forman cuando unidades de ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico) esterifican los grupos hidroxilo de un residuo poliol (Fig. 4.1) [2, 4, 9, 10]. Este poliol es comúnmente D-glucosa, aunque también pueden estar presentes otros tipos de polioles, como el ácido quínico en los taninos de tara [1]. Los grupos hidroxilo del poliol pueden estar parcial o totalmente sustituidos con unidades de ácido gálico, a las que se pueden unir más unidades de ácido gálico mediante un enlace depsídico (enlace éster entre unidades aromáticas monocíclicas) [7, 11]. En el caso de sustitución parcial, los grupos hidroxilo restantes pueden estar sustituidos o no con otros residuos diversos [2, 7, 10].

Los elagitaninos se forman a partir de los galotaninos mediante el acoplamiento oxidativo de al menos dos unidades de ácido gálico [1, 2, 4, 10]. Esta unión de las dos unidades de ácido gálico a través de sus átomos de carbono aromáticos da lugar a la formación de un

hexahidroxidifenoilo (HHDP) axialmente quiral, que es el elemento estructural característico de los elagitaninos (Fig. 4.2) [2, 7, 10]. La hidrólisis de los elagitaninos produce ácido elágico debido a la lactonización espontánea o esterificación intramolecular de los residuos HHDP [4, 7, 12]. Los elagitaninos se pueden subdividir a su vez en estructuras que contienen núcleos de glucosa abiertos y núcleos de glucosa cerrados (cíclicos) [12].

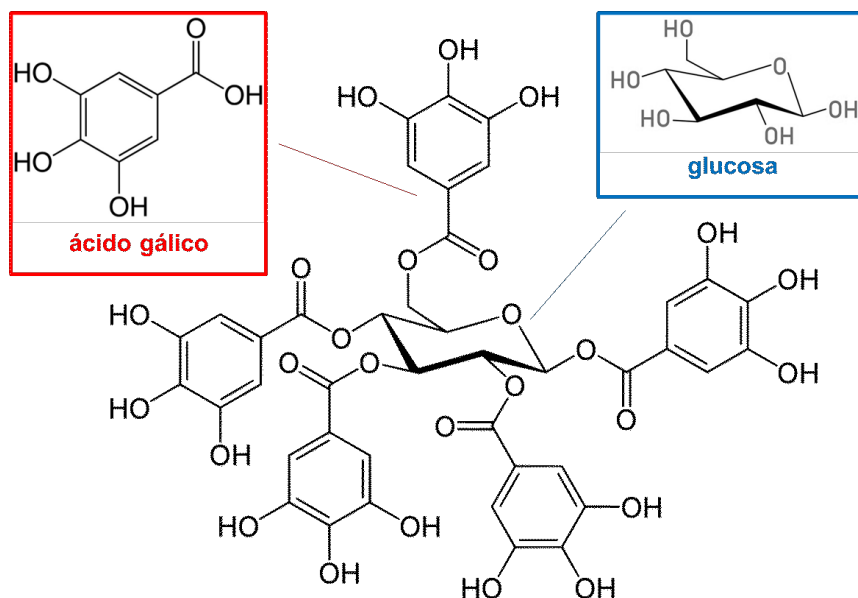


Fig. 4.1. Estructura típica de los galotaninos, caracterizada por un residuo polihidroxilo central que suele ser β -D-glucopiranososa con sus grupos hidroxilo total o parcialmente esterificados con unidades de ácido gálico. El compuesto de la figura, pentagaloioglucosa, es el punto de partida de muchas estructuras complejas de taninos.

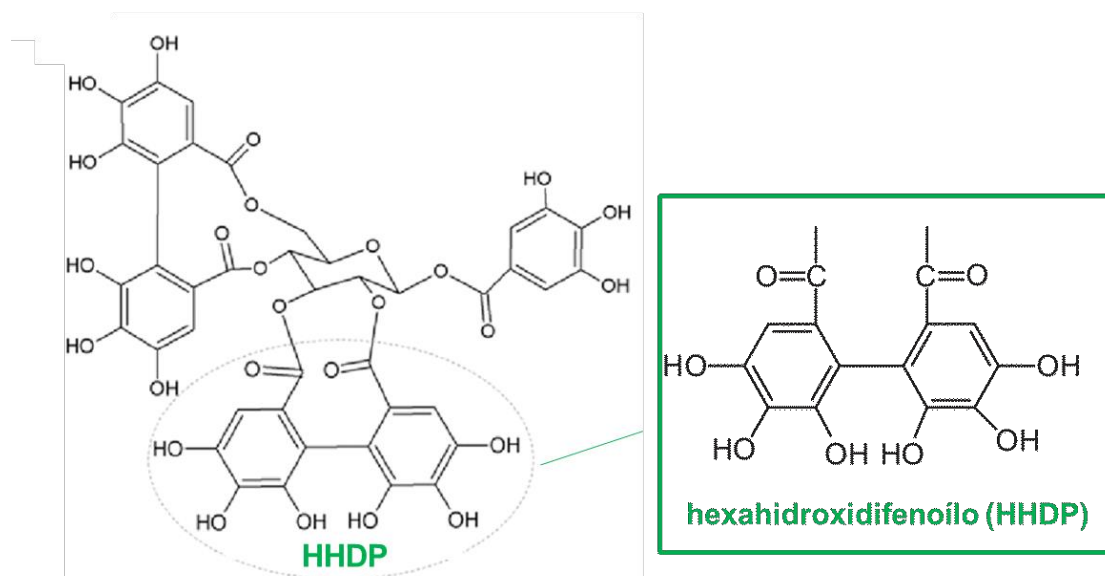


Fig. 4.2. Estructura típica de los elagitaninos, análoga a la de los galotaninos, pero con la unión de al menos dos unidades de ácido gálico a través de sus átomos de carbono aromáticos, dando lugar a la formación del elemento estructural característico HHDP axialmente quiral.

Tanto los galotaninos como los elagitaninos comprenden una gran cantidad de isómeros posicionales y estereoisómeros [12].

4.1.1.2 Taninos condensados

Los taninos condensados son relativamente resistentes a la degradación hidrolítica, ya que los monómeros constituyentes están conectados mediante enlaces C-C [2, 3]. Desde el punto de vista químico son derivados de los flavonoides conocidos como proantocianidinas, formados por la polimerización de unidades de flavan-3-oles [2, 4, 5, 9, 13]. Cada unidad repetitiva de flavan-3-ol presenta tres anillos denominados A, C y B (Fig. 4.3), con una numeración sistemática de los átomos de carbono [4, 14]. Los anillos fenólicos A y B poseen diferentes reactividades [15]. Los anillos A actúan como nucleófilos muy reactivos, mientras que los anillos B proporcionan propiedades antioxidantes y excelentes sitios para la formación de complejos con metales y otros biopolímeros [10, 16, 17].

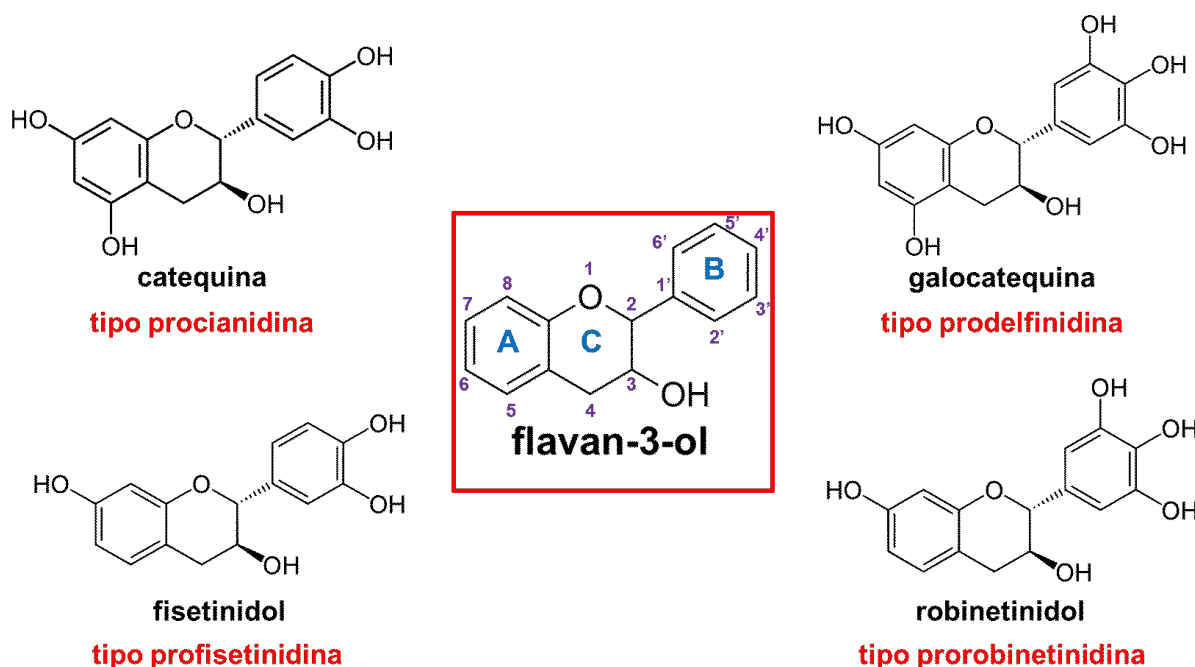


Fig. 4.3. Unidades estructurales flavan-3-ol de los distintos tipos de taninos condensados.

La variabilidad estructural de las proantocianidinas se observa principalmente en una variación bien definida en el patrón de hidroxilación [18]. Las diferencias en el patrón de hidroxilación tienen lugar fundamentalmente en la posición 5 del anillo A y la posición 5' del anillo B de la unidad flavan-3-ol (Fig. 4.3). De esta manera, existen cuatro unidades estructurales principales en los taninos condensados, que se diferencian por la presencia de

4.1.2 Extracción de los taninos

Los procedimientos de extracción de los taninos son muy variados. En general, los taninos se extraen de los materiales vegetales (corteza, madera, tallo, hojas) con agua caliente o con mezclas de agua y solventes orgánicos (acetona, metanol, acetato de etilo, etc.) [6]. La extracción de los taninos es más eficiente cuando el tamaño de partícula del material vegetal es más pequeño, ya que aumenta la superficie en contacto con el solvente. Es por ello que antes de efectuar cualquier extracción el material vegetal se tritura, muele o astilla [6, 8].

El método de extracción con agua caliente es el más popular entre los diferentes procedimientos, tanto en la industria como en el laboratorio [4, 6, 10]. La simplicidad del método y su menor costo son las principales razones de su popularidad. El empleo de agua caliente a presión (a temperaturas superiores al punto de ebullición y presiones superiores a la atmosférica) permite reducir el tiempo de manipulación y el consumo de solvente [7, 10]. En el caso de algunos taninos, como el de quebracho colorado, se pueden añadir pequeños porcentajes de sulfito o metabisulfito de sodio para mejorar la solubilidad de los oligómeros de alto peso molecular [8, 22]. La sulfitación de taninos, ya sea durante su extracción o después de esta, es una de las reacciones más antiguas y útiles en la química de los taninos condensados. Este proceso permite obtener taninos con menor viscosidad y mayor solubilidad en agua fría, lo que facilita su manipulación [22].

En general, el proceso de extracción industrial produce una solución que contiene entre un 4% y un 5% en peso de taninos, con un rendimiento de extracción de alrededor del 60-65% [10]. Tras una clarificación por decantación, la solución de taninos se concentra mediante evaporación hasta alcanzar la concentración deseada, que suele ser entre un 40% y un 50% en peso [10]. Esta operación se lleva a cabo al vacío, con el fin de limitar la oxidación de los taninos. La solución concentrada obtenida puede almacenarse tras la adición de un agente estabilizante, o bien puede someterse a otros tratamientos, siendo lo más frecuente su reducción a polvo seco (90-96% de masa seca) mediante secado por aspersion [10]. El secado por aspersion se basa en la atomización de la materia prima líquida en pequeñas gotitas, que luego entran en contacto con aire caliente en una cámara de secado.

El tanino extraído siempre contiene diferentes tipos de impurezas, entre las que se incluyen minerales, estilbenos y azúcares [6]. La cantidad de impurezas depende de los distintos parámetros operativos, como el tamaño de las partículas, la temperatura, la presión, el tiempo, el tipo de solvente y la relación sólido-solvente [6, 8].

Entre los diferentes tipos de taninos, los taninos hidrolizables tienen fuentes limitadas en la naturaleza en comparación con los taninos condensados, por lo que estos últimos dominan el mercado mundial [6]. De acuerdo con Pizzi, la extracción total anual de taninos a nivel

mundial es de más de 220000 toneladas, de las cuales el 90% corresponde a taninos condensados [17].

4.1.3 Aplicaciones de los taninos

Debido a su alta disponibilidad en materias primas y a su extracción relativamente fácil y segura, los taninos son ampliamente utilizados. Sus aplicaciones abarcan distintos campos como la industria del cuero (curtido), la industria alimentaria (para clarificar el vino, la cerveza y los zumos de frutas), la industria química (para la producción de adhesivos, materiales poliméricos funcionales, espumas, etc.), la nutrición animal (para mejorar la producción de leche y carne, así como la función intestinal y la salud animal en pollos, vacas, terneros, cabras, ovejas y cerdos), el saneamiento ambiental (como adsorbentes para el tratamiento de aguas) y el ámbito médico-farmacéutico (gracias a sus propiedades antioxidantes, antimicrobianas y antiinflamatorias, entre otras) [1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 16, 17, 20, 22, 23, 24, 25].

4.2 Producción y características de los taninos comerciales más ampliamente utilizados

Los taninos condensados son muy abundantes en la madera del quebracho colorado y en las cortezas de leguminosas (*Acacia* sp., *Lotus* sp. y *Sericea* sp.), coníferas (*Tsuga* sp. y *Pinus* sp.), abedules (*Betula* sp.), gambier (*Uncaria* sp.) y especies de mangles (*Rhizophora* sp.) [6, 14, 17, 26]. En los siguientes apartados se describirán dos importantes fuentes comerciales de taninos condensados: el extracto de duramen de quebracho colorado y el extracto de corteza de mimosa (*Acacia mearnsii*). Por otro lado, los taninos hidrolizables tienen una distribución más limitada, que comprende solo algunas especies de dicotiledóneas. Se encuentran en el castaño (*Castanea* sp.), mirobálanos (*Terminalia* y *Phyllanthus* sp.), especies de *Caesalpinia* sp., roble (*Quercus* sp.), eucalipto (*Eucalyptus* sp.) y extractos de *Myrica* sp. [6, 8, 14, 26]. Los taninos hidrolizables comerciales más utilizados son los extraídos de las vainas de tara y de la madera del castaño [10], los cuales también se analizarán en mayor profundidad más adelante.

4.2.1 Taninos de quebracho colorado

Quebracho colorado es el nombre común de dos especies diferentes de árboles de la familia Anacardiaceae, *Schinopsis balansae* (quebracho colorado chaqueño) y *Schinopsis lorentzii* (quebracho colorado santiagueño), nativos de la región del Gran Chaco de Argentina, Paraguay y Bolivia [26]. Los bosques silvestres de quebracho colorado han sido

aprovechados durante más de 100 años como una fuente importante de taninos vegetales y madera, la cual es extremadamente dura y duradera [26]. Los taninos del quebracho colorado son una combinación compleja de polifenoles obtenidos por extracción del duramen del árbol, la región más interna y resistente del tronco [27]. Para obtener el extracto de quebracho soluble en agua tibia (denominado también extracto natural, común u ordinario), se retira la corteza y la albura de los troncos, y el duramen restante se astilla y se extrae directamente con agua hirviendo [26]. Este proceso provoca la hidrólisis de los anillos heterocíclicos, lo que conduce a la formación de productos de condensación conocidos como flobafenos o taninos rojos, que son solubles en agua tibia pero difícilmente solubles en agua fría [4, 28, 29]. Para obtener los muy conocidos y ampliamente utilizados extractos de quebracho solubles en agua fría (también llamados extractos sulfitados), es necesario transformar los flobafenos en taninos completamente solubles mediante un proceso de sulfitación. Este proceso puede llevarse a cabo mediante el tratamiento del extracto soluble en agua tibia con bisulfito o mediante la extracción directa de las astillas de madera con una solución acuosa de bisulfito en ebullición [26]. Los extractos líquidos se concentran luego por evaporación, y finalmente el líquido viscoso concentrado se seca por aspersion para obtener los extractos en polvo. En la Fig. 4.5 se ilustran algunos de los pasos del proceso de obtención de los taninos de quebracho colorado.

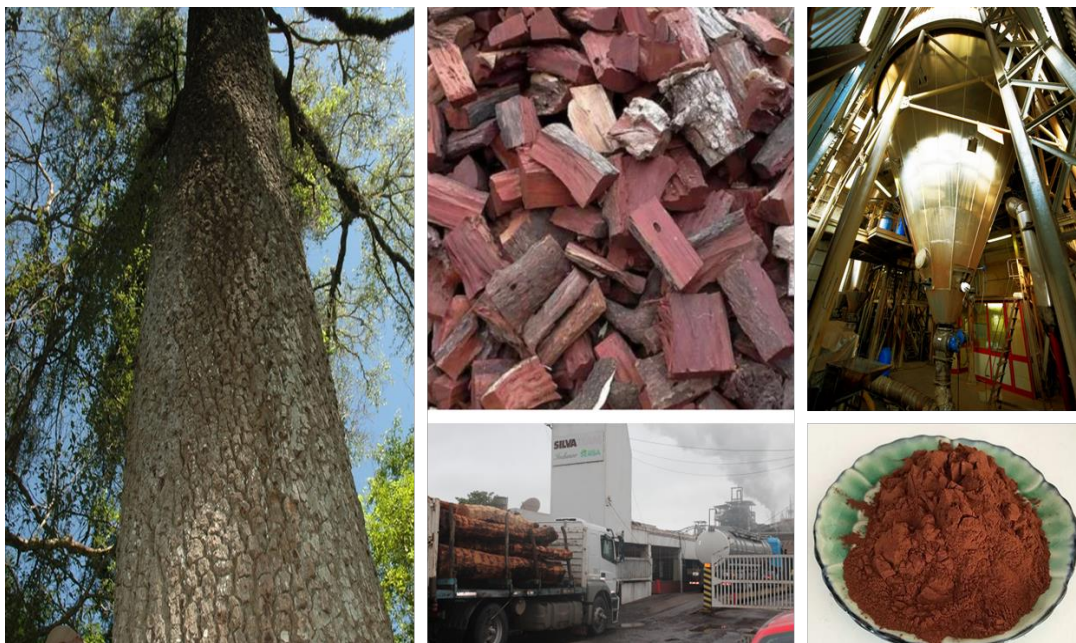


Fig. 4.5. Proceso de obtención de los taninos de quebracho colorado.

Créditos: <https://www.flickr.com/photos/vpillar/85069372/>, <https://dialogue.earth/es/uncategorized/60272-gran-chaco-argentina-corre-el-riesgo-de-perder-su-mayor-bosque-nativo-2/>, <https://www.silvateam.com/en/who-we-are/glance/silvateam.html>

Los extractos de quebracho están compuestos en base seca por un 95% de taninos y un 5% de azúcares solubles [26]. Los taninos del duramen de quebracho son taninos condensados

predominantemente del tipo profisetinidina, en donde el precursor de la unidad estructural de tipo fisetinidol es la leucofisetinidina, un flavan-3,4-diol [29, 30]. De acuerdo con Venter [26], todos los oligómeros poseen catequina como unidad iniciadora y unidades extensoras de tipo fisetinidol. En la Fig. 4.6 se muestra por ejemplo un trímero fisetinidol-catequina-fisetinidol aislado de *S. balansae*. Venter sostiene que este trímero es el único intermediario en la formación de todos los oligómeros superiores [26, 31]. El análisis por espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida por matriz con tiempo de vuelo (MALDI-TOF) del extracto comercial de tanino de quebracho sulfitado, llevado a cabo por Pasch, demostró la presencia de oligómeros de alto peso molecular poco solubles en agua como heptámeros, octámeros, nonámeros y decámeros [15]. Por otro lado, el análisis mediante espectrometría de masas con ionización por electropulverización (ESI-MS) del extracto de quebracho soluble en agua tibia, realizado por Venter, reveló la presencia de un 33% de dímeros, un 37% de trímeros, un 21% de tetrámeros y un 8% de pentámeros, con oligómeros más grandes en pequeñas cantidades [26, 31]. Venter considera que la formación de tetrámeros y oligómeros superiores es relativamente escasa debido a la baja reactividad del anillo A de fisetinidol [26]. Asimismo, la ausencia de grupos hidroxilo (OH) en la posición 5 de las unidades de tipo fisetinidol confiere al oligómero cierta estabilidad frente a la hidrólisis ácida del enlace interflavanilo [18, 26].

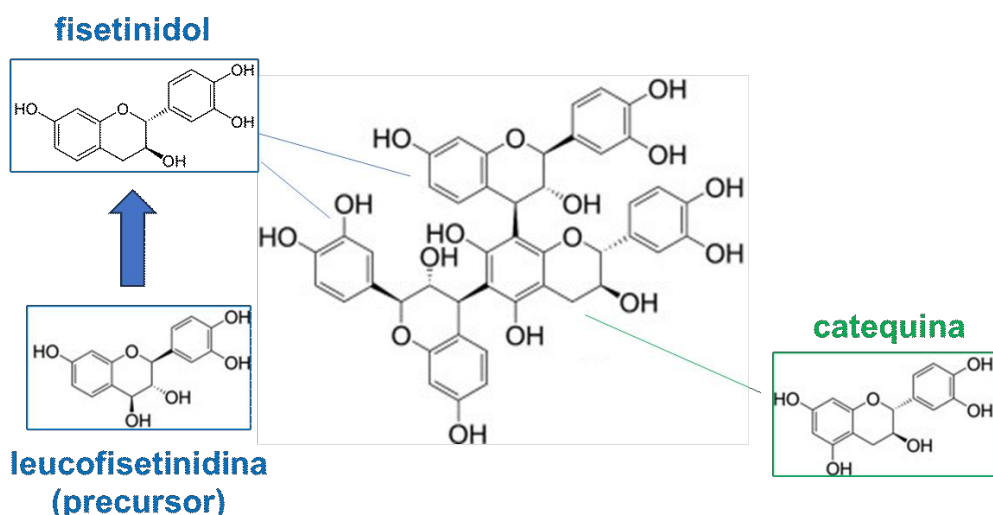


Fig. 4.6. Trímero aislado de *S. balansae*. El trímero es angular, con una unidad tipo fisetinidol en la posición C-8 y otra en la posición C-6 de la catequina.

4.2.2 Taninos de acacia negra o mimosa

Acacia mearnsii, conocida comúnmente como acacia negra o mimosa, es un árbol de rápido crecimiento perteneciente a la familia de las leguminosas, cuya corteza contiene grandes

cantidades de taninos, alcanzando hasta el 30% de su peso seco [32]. Se distribuye principalmente por el sur de Australia, donde es nativa, y por el sur de África, donde fue introducida a finales del siglo XIX [31]. Posteriormente, se ha extendido por otras regiones templadas y subtropicales del mundo [33]. Las principales plantaciones comerciales (destinadas principalmente a la producción de madera, carbón y taninos) están ubicadas en el este y sur de África, Asia (India, China y Vietnam) y el sur de Brasil [34, 35]. Este árbol posee una notable capacidad de adaptación a diferentes condiciones climáticas y una alta tasa de reproducción, tanto por semillas como por rebrotes. Asimismo, forma asociaciones simbióticas con bacterias fijadoras de nitrógeno y posee una elevada producción de biomasa, lo que le otorga una ventaja competitiva en cuanto al espacio, la luz, el agua y los nutrientes. Por estas razones, *Acacia mearnsii* es considerada una fuente renovable y sostenible de taninos [36]. Sin embargo, su capacidad para colonizar rápidamente vastas extensiones de terreno la convierte también en una especie invasora [33].



Fig. 4.7. Proceso de obtención de los taninos de mimosa.

Créditos: <https://mimosa-sa.com/wattle-mimosa-the-benefits-of-tanning-the-natural-way/>, <https://www.ucl.co.za/products/wattle-extract.html>, <https://mimosa-sa.com/como-se-elabora-el-extracto-lider-mundial-de-mimosa/?lang=es>

El extracto de mimosa se obtiene de la corteza de árboles *Acacia mearnsii* cultivados a gran escala en plantaciones comerciales [37]. Se requieren de 7 a 10 años para que el árbol crezca lo suficiente como para poder ser cosechado y quitarle la corteza, la cual es cortada y retirada en condiciones controladas [38]. Por cada tonelada de corteza extraída, la acacia negra genera casi 5 toneladas de duramen, el cual se utiliza en múltiples aplicaciones, incluyendo leña, carbón, madera para construcción, postes y mobiliario [33]. La cosecha y extracción es

por temporada, y depende en gran medida de los patrones de lluvia en el país donde se cultive [38]. Los taninos se extraen de la corteza con agua caliente, utilizando autoclaves bajo presión a temperaturas superiores a 100 °C y aplicando un principio de contracorriente [36, 38]. El extracto líquido se concentra mediante evaporación, y posteriormente, el líquido viscoso concentrado se seca por aspersion para obtener el extracto de mimosa en polvo. Este polvo contiene típicamente un 70-80% de taninos y un 5% de humedad, mientras que el resto se compone de gomas hidrocoloides, azúcares y moléculas pequeñas [32, 36, 37, 38]. En la Fig. 4.7 se ilustran algunos de los pasos del proceso de obtención de los taninos de mimosa.

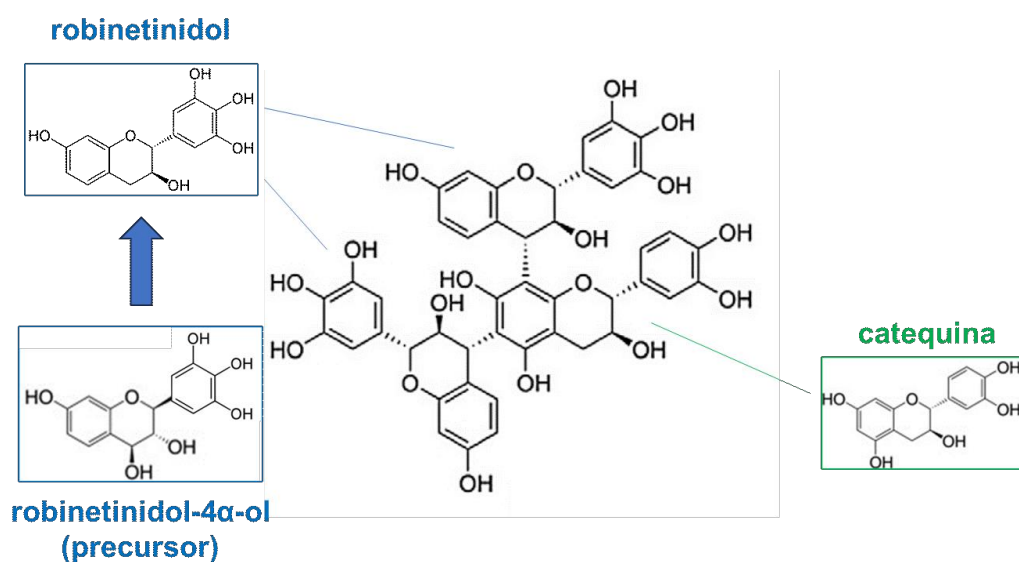


Fig. 4.8. Trímero más abundante presente entre las proantocianidinas de *Acacia mearnsii*. El trímero es angular, con una unidad tipo robinetinidol en la posición C-8 y otra en la posición C-6 de la catequina.

El análisis por MALDI-TOF del extracto comercial de taninos de mimosa, llevado a cabo por Pasch, reveló que estos taninos son predominantemente del tipo prorobinetinidina y presentan una estructura fuertemente ramificada [15]. Posteriormente, el estudio mediante ESI-MS realizado por Venter determinó que los oligómeros están compuestos por una unidad inicial que puede ser catequina o galocatequina, enlazada a unidades extensoras que, aunque pueden ser de tipo fisetinidol, son predominantemente de tipo robinetinidol (Fig. 4.8) [31, 37]. De acuerdo con Martinez, los porcentajes de las cuatro unidades estructurales de flavan-3-ol presentes en los taninos de mimosa son aproximadamente: 56% robinetinidol, 24% fisetinidol, 20% galocatequina y 20% catequina [39]. La biogénesis de estos taninos se produce a partir de la condensación entre catequina o galocatequina y las unidades extensoras en su estado precursor de flavan-3,4-diol (robinetinidol-4 α -ol y leucofisetinidina) [37]. La formación de enlaces interflavanilo se produce primero preferentemente a través de

la posición C-8 estéricamente menos impedida y más nucleofílica de las unidades iniciadoras de catequina o galocatequina (Fig. 4.8) [37]. Según los hallazgos de Venter, los dímeros de proantocianidinas del extracto de acacia consisten en un 42% de robinetinidol-catequina, un 39% de robinetinidol-galocatequina, un 12% de fisetinidol-catequina y un 7% de fisetinidol-galocatequina, lo que confirma que se trata predominantemente de prorobinetinidinas [37]. La segunda unidad extensora de flavan-3-ol se agrega en la posición C-6 vacante del anillo A de la unidad inicial, lo que conduce a trímeros con estructuras angulares (Fig. 4.8) [31, 37]. Los trímeros más abundantes son robinetinidol-catequina-robinetinidol (representado en la Fig. 4.8), que constituye el 32%, y robinetinidol-galocatequina-robinetinidol, con un 27% [37]. La tercera unidad extensora y las siguientes se añaden en los anillos A menos reactivos de las unidades de fisetinidol o robinetinidol [37]. Al igual que en el caso del quebracho, la ausencia característica de grupos 5-hidroxi en las unidades extensoras de cadena de los taninos de acacia imparte estabilidad al enlace interflavanilo frente a la hidrólisis ácida [37].

El análisis por MALDI-TOF realizado por Pasch reveló la presencia de oligómeros en el extracto, alcanzando hasta un máximo de octámeros [15]. Por otro lado, el análisis por MALDI-TOF de un tanino comercial disuelto en medio acuoso neutro indicó que abarca desde monómeros hasta hexámeros [40]. En cuanto a la abundancia relativa de los distintos oligómeros, el estudio ESI-MS de Venter demostró que el extracto de mimosa contiene aproximadamente un 9% de monómeros, un 42% de dímeros, un 40% de trímeros, un 9% de tetrameros y un 1% de pentámeros y oligómeros superiores [35, 37]. Por lo tanto, alrededor de la mitad de los taninos en el extracto consisten en oligómeros triméricos y superiores.

El extracto de mimosa es soluble en agua fría y no requiere sulfitación para una solubilización completa, en comparación con la solubilidad relativamente pobre del extracto de quebracho soluble en agua tibia. Esto se atribuye a la presencia de unidades extensoras de robinetinidol en los taninos de mimosa, que poseen un -OH aromático más que el fisetinidol (Fig. 4.3), favoreciendo la formación de enlaces de hidrógeno con el agua y, por lo tanto, aumentando su solubilidad [26]. No obstante, en ocasiones se recurre a la sulfitación para mejorar las propiedades de curtido.

4.2.3 Taninos de tara

La tara (*Caesalpinia spinosa*) es un árbol de la familia de las leguminosas nativo de América del Sur. Está ampliamente distribuida, desde Venezuela hasta el norte de Chile, pero abunda especialmente en las zonas áridas de la costa y la región andina peruana [41, 42, 43]. Perú concentra el 80% de la producción mundial de tara, exportando aproximadamente 10000 toneladas al año [41, 42, 44]. Su alto contenido en gomas y taninos hace que posea un alto valor económico, teniendo varias aplicaciones en la industria alimentaria, en el curado de

cueros, en la elaboración de pinturas, en el desarrollo de adhesivos y en el campo de la investigación médico-farmacológica [41, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Las infusiones de tara han sido utilizadas tradicionalmente en la medicina popular peruana para tratar la fiebre, la inflamación de las amígdalas, el resfriado y problemas estomacales [42, 48].

Los taninos de tara se obtienen a partir de sus frutos, que son vainas explanadas e indehiscentes de un color entre amarillo y rojo anaranjado [41]. Cada árbol de tara puede rendir un promedio de 20 a 40 kg de vaina al año [49]. El polvo de tara comercial se obtiene mediante trituración de la vaina sin semillas, y consiste en un aserrín fino (100-200 mesh) de color amarillo claro y una concentración de taninos que oscila entre el 40% y el 60% p/p [42, 43, 45]. Posteriormente, el extracto de tara rico en taninos se obtiene a través de un proceso que incluye extracción con agua a 65-70 °C, filtración, concentración y atomización [43]. Dado que su extracción no implica deforestación, los taninos de tara pueden ser ampliamente utilizados en la industria como una materia prima sostenible y ecológica [50]. En la Fig. 4.9 se ilustran algunos de los pasos del proceso de obtención de los taninos de tara.



Fig. 4.9. Proceso de obtención de los taninos de tara.

Créditos: <https://www.silvateam.com/es/quienes-somos/extraidos-de-la-naturaleza.html>, <https://agraria.pe/noticias/china-se-posiciona-como-principal-destino-de-la-tara-en-polv-29909>, <https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/aditivos-alimentarios/goma-de-tara/principales-ventajas-de-la-goma-de-tara.html>, <https://botanicalcolors.com/shop/natural-dyes/natural-dye-extracts/tara-powder/>

Los taninos de tara son del tipo hidrolizable y se caracterizan por ser predominantemente galotaninos [41, 42, 45, 51, 52]. Su estructura difiere de la de los otros galotaninos, ya que en lugar de un residuo de glucosa central presentan una unidad central de ácido quínico, a la que están ligadas mediante uniones éster las unidades de ácido gálico (Fig. 4.10) [41, 42, 43,

50, 51, 52]. Los restos de ácido gálico no solo pueden estar unidos a cada uno de los cuatro hidroxilos portados por el ácido quínico, sino que también pueden formar ésteres de arilo con uno o más restos de ácido gálico adicionales, mediante los denominados enlaces depsídicos [43, 51, 52].

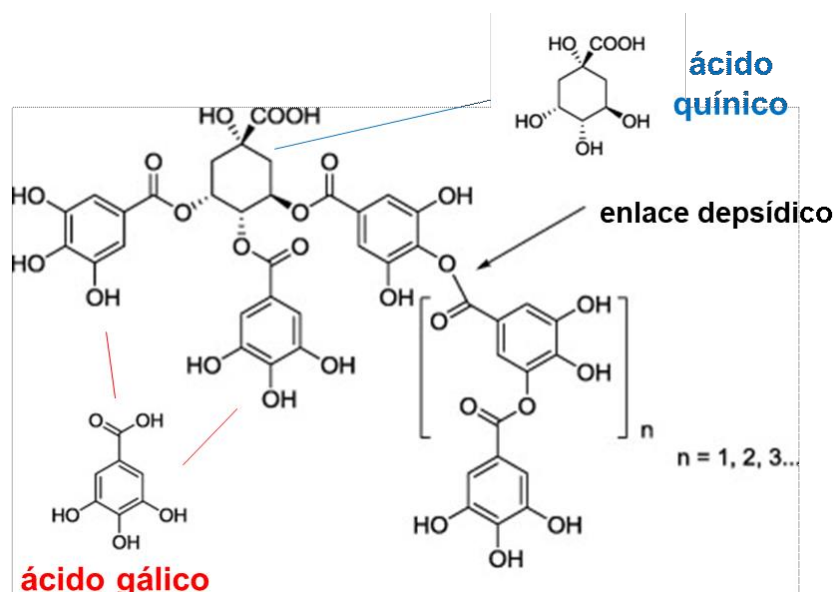


Fig. 4.10. Estructura de los taninos de tara, basada en ácido quínico galoilado.

4.2.4 Taninos de castaño

El castaño (*Castanea sativa*) es un árbol caducifolio que pertenece a la familia de las fagáceas. Es originario de Europa meridional y Asia Menor, especialmente en la región del Mediterráneo [53]. Se cultiva ampliamente tanto por su madera como por sus frutos comestibles, las castañas.

El primer paso en la obtención comercial de taninos de castaño consiste en producir astillas o virutas a partir de los troncos de madera. Las virutas de castaño se colocan en autoclaves llenos de agua hirviendo a 100 °C [53]. Esto genera un líquido oscuro y espeso, que luego pasa por varios procesos de purificación antes de estar listo para su comercialización. En primer lugar, la solución se enfría a temperatura ambiente para precipitar las impurezas presentes en la materia vegetal. Luego, para facilitar el almacenamiento, embalaje y envío, la solución se seca por aspersión, obteniéndose un polvo. El tanino de castaño obtenido de esta manera tiene un color marrón oscuro que recuerda al café instantáneo de cebada en polvo. En la Fig. 4.11 se ilustran algunos de los pasos del proceso de obtención de los extractos de taninos de castaño.

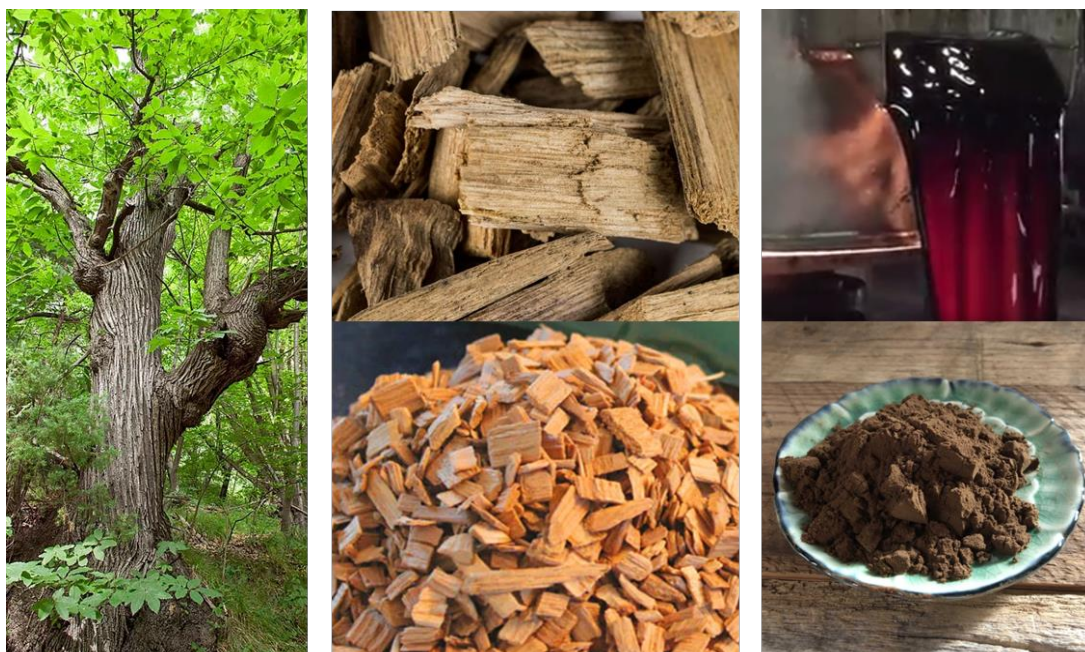


Fig. 4.11. Proceso de obtención de los extractos de taninos de castaño.

Créditos: <https://coldsmoking.co.uk/products/oak-wood-smoking-chips-300g>, <https://www.tannins.org/es/el-tanino-en-la-naturaleza/>, <https://www.theyartree.com/collections/natural-dyes-plant-materials-bugs-and-extracts/products/natural-dyes-chestnut-extract>, <https://mx.pinterest.com/pin/490681321908572032/>

Los taninos del castaño son del tipo hidrolizable, y la mayoría de ellos son elagitaninos [54]. Los elagitaninos predominantes son los diastereoisómeros vescalagina y castalagina, junto con sus derivados oligoméricos [12, 55]. Estos compuestos poseen un núcleo de glucosa abierto en el que se encuentra esterificado un grupo HHDP y también un grupo nonahidroxitrifenoilo (NHTP) [12, 55] (Fig. 4.12).

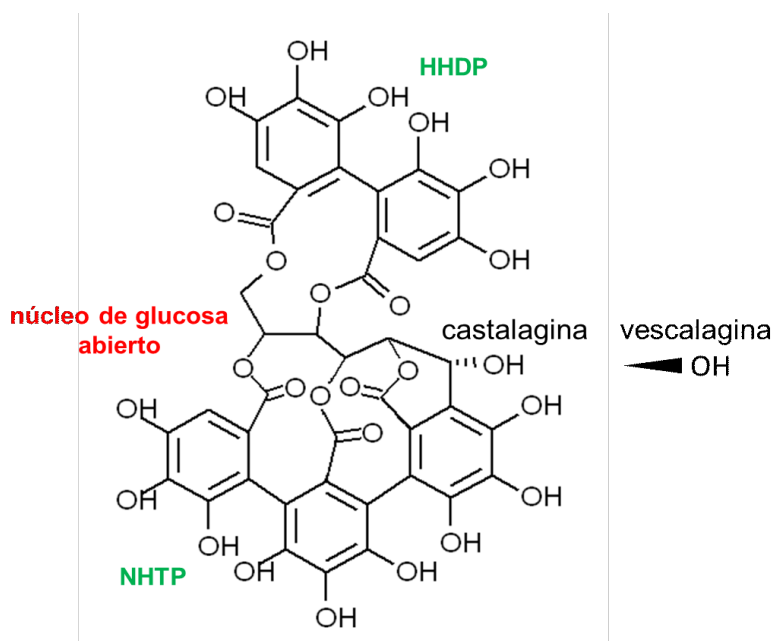


Fig. 4.12. Estructura de los diastereoisómeros vescalagina y castalagina.

Según Pizzi, la castalagina y la vescalagina representan aproximadamente el 14,2% y el 16,2% en masa del extracto de tanino comercial de castaño, respectivamente [17, 31]. También se encuentran elagitaninos con un núcleo de glucosa cíclico, como los isómeros casuarictina/potentilina (1-O-galoil-bis-HHDP-glucosa) [12], cuya estructura se muestra en la Fig. 4.2. Los extractos de castaño también contienen galotaninos como la pentagaloilglucosa [12], cuya estructura se representa en la Fig. 4.1.

4.3 Empleo de taninos como inhibidores de la corrosión en solución acuosa

4.3.1 Taninos como inhibidores de la corrosión del acero

En los últimos años, varios taninos vegetales han sido evaluados como inhibidores de la corrosión metálica, con un enfoque predominante en su acción protectora sobre el hierro y el acero. La mayoría de las investigaciones se han centrado en su eficacia en medios corrosivos acuosos, especialmente en condiciones ácidas y en entornos cercanos a la neutralidad [56]. En uno de los primeros estudios en este campo, Martínez evaluó el efecto inhibitor de los taninos de mimosa sobre la corrosión del acero en soluciones de ácido sulfúrico [57]. Los resultados indicaron una disminución en las corrientes anódicas y catódicas, así como una mayor protección a medida que aumentaba la concentración de tanino. En una investigación posterior, esta autora estudió la acción inhibitor de los taninos de castaño sobre la corrosión del acero de bajo contenido de carbono en HCl 2 M [58].

En un interesante trabajo, Zelinka analizó el efecto tanto del pH como de la concentración de taninos sobre la corrosión del acero SAE 1018, efectuando ensayos con extractos de maderas de distinto origen vegetal [59]. Las conclusiones indicaron que, a un pH determinado, un aumento en el contenido de taninos resultaba en una mayor inhibición de la corrosión. Por otro lado, a un nivel fijo de taninos, la disminución del pH provocaba un aumento en la tasa de corrosión.

En un artículo publicado en 2012, Peres investigó el uso de taninos de mimosa para inhibir la corrosión del acero al carbono, llevando a cabo ensayos en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M tanto en medio ácido (pH 2,5) como neutro (pH 6,0) [60]. Los ensayos demostraron que el tanino de mimosa es más eficaz a pH ácido, alcanzando a las 24 h una eficiencia inhibitor del orden del 90%. A pH 6,0 la eficiencia fue menor, y se comprobó la formación de una película azul-negra y poco adherente de tanato férrico, que proporciona una protección a corto plazo contra la corrosión.

Ese mismo año, Gerengi estudió la inhibición de la corrosión del acero bajo en carbono AISI 1026 en soluciones de HCl 1 M con diferentes concentraciones de taninos de quebracho colorado santiaguense, *Schinopsis lorentzii* [61]. Se determinó que el extracto de *Schinopsis*

lorentzii actúa como un inhibidor mixto, con un leve predominio catódico. Asimismo, se observó un aumento en la eficiencia inhibidora a medida que se incrementaba la concentración del extracto, alcanzando un valor superior al 60% para una concentración de tanino de 2 g/l.

En 2018, Zhao publicó un trabajo en donde investiga la acción inhibitoria de los taninos de tara y mimosa sobre la corrosión del acero dulce en medio HCl [62]. Se encontró que el pH de la solución tiene un impacto significativo en el comportamiento inhibitorio de los taninos. Los ensayos de polarización demostraron que los taninos actúan como inhibidores de tipo mixto, y que la eficiencia de inhibición aumenta con la concentración de tanino.

En una publicación de 2020, Bacca describió el comportamiento inhibitor del extracto de tanino de quebracho sobre la corrosión del acero SAE 1010, tanto en medio HCl 0,1 M como en un medio acuoso saturado en CO₂ a alta presión y alta temperatura [63]. Las curvas de polarización potenciodinámicas revelaron que el extracto de quebracho actúa como un inhibidor predominantemente catódico, y que la eficiencia de inhibición depende de la concentración del extracto. En un trabajo más reciente, este autor estudió la inhibición de la corrosión del acero de tuberías de revestimiento API K55 por los taninos de la corteza de *Acacia mearnsii* en medio HCl 0,1 M [64]. Se observó un comportamiento inhibitor mixto, aunque preferentemente catódico, con una eficiencia inhibidora superior al 90% para una concentración de tanino de 0,75 g/l. Asimismo, se detectó la formación de una película y un material amorfo en la superficie del acero, lo que podría estar relacionado con la formación de tanatos.

En 2020, Božović investigó la acción inhibitor de los taninos de castaño sobre la corrosión del acero SAE 1010 en una solución neutra de NaCl 3%, encontrando una eficiencia inhibidora del orden del 90% en soluciones agitadas [65]. Asimismo, demostró que la presencia de taninos provoca modificaciones en la capa de productos de corrosión.

En un trabajo reciente, Vorobyova estudió las propiedades anticorrosivas del tanino de quebracho en solución acuosa neutra de NaCl, con el fin de proteger el acero dulce [66]. Los resultados mostraron que el tanino de quebracho actúa como un inhibidor de tipo mixto y forma una película protectora sobre la superficie del acero. Luego de 48 horas de exposición, se alcanzó una eficiencia inhibidora máxima del 98% con una concentración de 5 g/l de tanino. Los taninos de mangles, árboles leñosos propios de climas tropicales, también han sido estudiados por varios autores como inhibidores de la corrosión del acero. Rahim investigó el uso de taninos extraídos de la corteza del mangle *Rhizophora apiculata* (mayormente taninos condensados) como inhibidores de la corrosión del acero en medio HCl 0,5 M. Comparó su eficiencia inhibidora con la de soluciones de taninos comerciales de mimosa, quebracho y castaño, encontrando en todos los casos porcentajes de inhibición cercanos al 90% para una concentración de 3 g/l [67]. Ridhwan también estudió el efecto inhibitor de los taninos de este

mangle sobre el acero en medio ácido, analizando además el efecto sinérgico de las sales de haluros KI, KBr y KCl [68]. Otro trabajo relacionado es el de Adam, quien investigó la acción sinérgica entre los taninos de la corteza de *Rhizophora apiculata* y los iones yoduro en la inhibición de la corrosión del acero dulce en HCl 0,5 M y H₂SO₄ 0,25 M [69]. Además, llevó a cabo un estudio comparativo con la inhibición proporcionada por taninos comerciales de mimosa y castaño. Los taninos de otra especie de mangle, *Rhizophora racemosa*, fueron analizados por Oki como inhibidores de la corrosión del acero en medio HCl, alcanzando una eficiencia inhibitoria del 72% para una concentración de tanino de 140 ppm [70]. Los taninos provenientes de una tercera especie de mangle, *Rhizophora mucronata*, fueron estudiados por Agi como inhibidores de la corrosión del acero al carbono. En una serie de ensayos se analizó la corrosión a distintas temperaturas en medio NaCl 0,1 M [71], mientras que en otra serie de experimentos se trabajó en medio ácido, variando tanto la concentración de HCl como la temperatura [72].

4.3.2 Taninos como inhibidores de la corrosión del aluminio

Los estudios sobre la acción inhibitoria de los taninos en la corrosión de las aleaciones de aluminio son mucho menos abundantes que en el caso del acero.

En una publicación de 2015, Gerengi estudió mediante espectroscopia de impedancia electroquímica el efecto inhibitorio de un extracto comercial de taninos de mimosa sobre la corrosión de la aleación de aluminio AA6060 en una solución artificial de lluvia ácida [73]. Los resultados mostraron una mayor eficiencia inhibitoria a medida que aumentaba la concentración de tanino, alcanzando valores de inhibición del orden del 40% para una concentración de 2,75 g/l.

Asimismo, Guedes investigó el empleo de taninos de *Acacia mearnsii* como inhibidores de la corrosión de la aleación de aluminio AA7075-T6 en medio HCl 0,1 M [32]. Se obtuvo una eficiencia inhibitoria en torno al 95% para una concentración de tanino de 14 g/l. El análisis por MEB evidenció la formación de una película adsorbida sobre la superficie del metal que atenúa la reacción de disolución del aluminio.

Los taninos de mimosa también fueron estudiados por Rodrigues como inhibidores de la corrosión del aluminio en medios clorurados ácidos, alcalinos y neutros [40]. Tanto en medio ácido como en medio neutro la eficiencia inhibitoria aumentó con la concentración de tanino, alcanzando porcentajes de inhibición superiores al 90% con 6 g/l de tanino. En medio neutro, los valores de corriente de corrosión disminuyeron aproximadamente 12 veces en presencia de tanino. Asimismo, el análisis de superficie reveló una disminución marcada de la rugosidad cuando los taninos están presentes, lo que sugiere una minimización del proceso de corrosión.

En un trabajo reciente, Proença evaluó el empleo de taninos de mimosa y castaño como potenciales inhibidores de la corrosión de la aleación de aluminio AA2024-T3 [74]. Se demostró que estos taninos presentan la capacidad de promover una capa barrera de óxido más compacta durante el anodizado en medio sulfúrico.

Finalmente, algunos investigadores han recurrido al uso de fuentes de taninos menos comunes para analizar su acción protectora sobre el aluminio. Yahya analizó los efectos del tanino del mangle *Rhizophora apiculata* sobre la corrosión del aluminio AA6061 en medio NaCl [75]. Por otro lado, Nnaji evaluó los efectos de los taninos de la cáscara de cebolla roja [76] y de la testa de la castaña de cajú (*Anacardium occidentale*) [77] sobre la corrosión del aluminio AA1060 en medio HCl. La acción inhibitoria del extracto de cáscara de cebolla roja en medio HCl también fue comprobada en el estudio de James [78].

4.3.3 Mecanismo de inhibición del proceso de corrosión del aluminio por parte de los taninos

En soluciones ácidas, el mecanismo de inhibición de la corrosión a menudo está relacionado con la adsorción específica de las moléculas de tanino en la superficie del aluminio. Esto da lugar a la formación de una capa bidimensional compacta y estable que aísla el metal del entorno corrosivo, un proceso conocido como inhibición interfacial (*interface inhibition*, ver apartado 1.4.3.2.1). Las moléculas de tanino contienen varios grupos hidroxilo y carbonilo, que poseen átomos de oxígeno capaces de donar un par de electrones en su interacción con el metal [74]. Además, presentan múltiples enlaces π aromáticos que proporcionan electrones para interactuar con la superficie metálica [74]. Por otro lado, las estructuras moleculares de los taninos son relativamente grandes, por lo que pueden cubrir una extensa área de la superficie del metal, formando en conjunto una película compacta y firmemente adherida [74]. En medios con un valor de pH dentro de la región pasiva, sin embargo, la acción anticorrosiva de los taninos sobre el aluminio puede explicarse mediante el concepto de inhibición en la región interfacial (*interphase inhibition*, ver apartado 1.4.3.2.2). Este mecanismo implica la adsorción e incorporación de moléculas de taninos durante la formación de una capa pasiva de productos de corrosión, dando lugar a una estructura protectora tridimensional que ralentiza significativamente las reacciones de corrosión [79]. La inhibición en la región interfacial supone una capa protectora tridimensional entre el sustrato corroído y el electrolito, en la que se incorpora el inhibidor [80, 81]. La eficiencia de esta inhibición depende en gran medida de las propiedades mecánicas, estructurales y químicas de la capa tridimensional formada, especialmente de su porosidad, espesor y estabilidad, que a su vez dependen en gran medida de la composición del medio corrosivo, el tiempo de exposición de la muestra y las condiciones hidrodinámicas. Este tipo de inhibición ocurre a menudo en medios acuosos cercanos a la neutralidad, donde la corrosión está asociada con la acumulación de óxidos o

productos de corrosión intermedios de baja solubilidad [82], con la posterior formación de capas pasivas tridimensionales porosas y no homogéneas. Un inhibidor de la región interfacial eficaz debería adsorberse e incorporarse en esta capa pasiva tridimensional, dando lugar a estructuras más homogéneas y densamente empaquetadas, con menor porosidad y mayor estabilidad mecánica [83] (Fig. 4.13). Estos cambios en la capa pasiva tridimensional provocan restricciones en la transferencia de masa o bloqueos geométricos y, por ende, dan lugar a una reducción en la velocidad de corrosión [84].

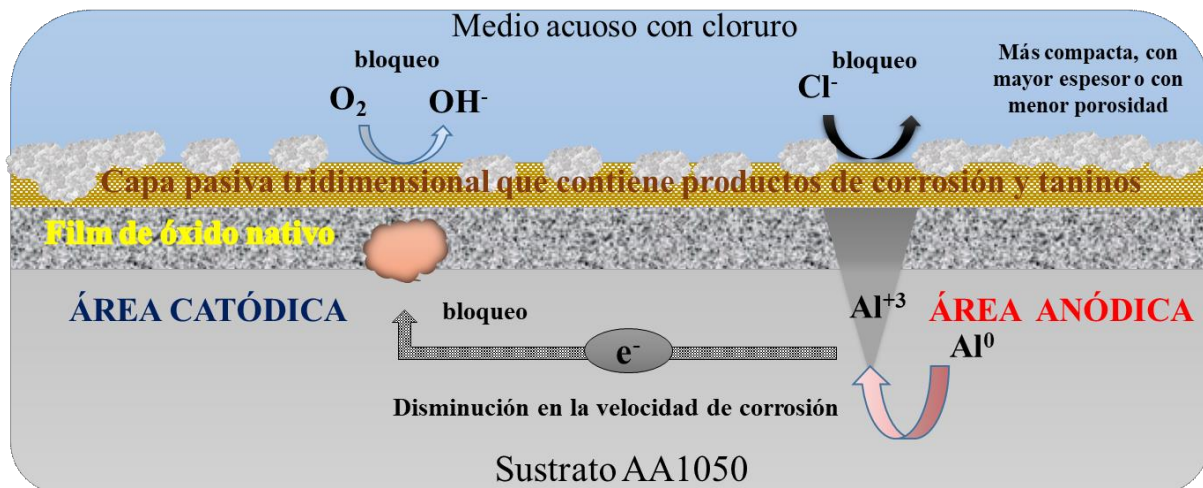


Fig. 4.13. Efecto de los taninos sobre las reacciones electroquímicas de la corrosión del aluminio AA1050 en soluciones acuosas neutras de NaCl.

La presencia de múltiples grupos hidroxilo y anillos aromáticos en la estructura química de los taninos les permite crear una asociación entrecruzada estable dentro de los diferentes productos de corrosión del aluminio. De hecho, Hu y sus colegas [85] demostraron mediante experimentos de espectroscopia de absorción de rayos X en el borde cercano (*X-ray absorption near edge structure*, XANES) que los ligandos de tanato se incorporan a la red estructural de los (oxi)hidróxidos de aluminio. Esta red presenta una estructura en anillo hexagonal con un orden de corto alcance, en donde los átomos de Al están conectados por puentes (denominados puentes hidroxilo) con OH y/o O, es decir, se establecen uniones Al-OH-Al y/o Al-O-Al [85]. En los extremos, los sitios de coordinación pueden estar ocupados por H_2O o grupos OH [85]. Aniones como el tanato pueden competir con OH y H_2O por estos sitios de coordinación del Al, interfiriendo así en la formación de los puentes hidroxilo [85]. Esta incorporación del tanato ocasiona que el segundo vecino de un átomo de Al ya no sea otro átomo de Al, sino un átomo de C [85]. A medida que aumenta la relación tanino/Al, tiene lugar una mayor incorporación de los voluminosos ligandos de tanato en la red estructural de los productos de precipitación, por lo que el aluminio se transforma gradualmente de un Al

con coordinación hexavalente a un Al mixto coordinado seis, cinco y/o cuatro veces [85]. De esta manera, la incorporación de taninos altera significativamente la configuración estructural y las propiedades superficiales de los productos de precipitación del aluminio [85]. Kwong también demostró que la presencia de ácido tánico provoca una distorsión estructural en los productos de precipitación del aluminio, lo que conlleva un considerable aumento de su superficie específica [86]. En otro estudio, el impacto del ácido tánico en la estructura de los precipitados de aluminio se reflejó en una disminución del diámetro promedio de los poros [87]. Por lo tanto, se puede postular que la acción anticorrosiva de los taninos en la región pasiva se debe a la incorporación de moléculas de tanino dentro de la estructura de los productos de corrosión insolubles del aluminio, dando como resultado una capa pasiva tridimensional con características que la hacen más protectora.

4.3.4 Taninos como inhibidores de la corrosión de otros metales

Los trabajos que estudian la acción inhibidora de los taninos sobre la corrosión de otros metales también son escasos.

Gerengi evaluó el efecto inhibidor del extracto de mimosa sobre la corrosión del latón-MM55 en medio H_2SO_4 0,5 M [88]. Tanto la técnica de polarización de Tafel como la de impedancia electroquímica mostraron que, a mayor concentración del inhibidor, mayor era la eficiencia de inhibición. La máxima eficiencia, que alcanzó aproximadamente el 60%, se obtuvo con una concentración del 0,2 % p/v de tanino de mimosa.

Por otro lado, Shah investigó el comportamiento anticorrosivo de los taninos del mangle *Rhizophora apiculata* sobre cobre en medio HCl 1 M [89]. El efecto inhibidor aumentó con la concentración de tanino, alcanzando una eficiencia inhibidora del orden del 70% para una concentración de tanino de 3 g/l. Gambier también estudió la acción de los taninos del mangle sobre la corrosión del cobre en medio ácido, demostrando que se trata de inhibidores eficientes y con una acción predominantemente catódica [90].

4.4 Empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos

4.4.1 Empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos para el acero

Los taninos han sido incorporados en la formulación de diversas imprimaciones anticorrosivas para acero, tanto a base de solventes como de agua [67]. Estas imprimaciones con taninos también pueden aplicarse sobre sustratos parcialmente oxidados, lo que reduce el esfuerzo necesario para limpiar la superficie mediante arenado u otros métodos, que son costosos y a menudo inaplicables en ciertas situaciones [67]. En este contexto, a los taninos se les ha

llamado convertidores de óxido (o convertidores de herrumbre, *rust converters*) porque su presencia convierte el óxido activo en compuestos más estables y resistentes a la corrosión, formando una capa superficial de color azul oscuro sobre la que se pueden aplicar esquemas de pintado [67, 91]. Esta transformación se atribuye a la formación de complejos entre los taninos y los óxidos y oxihidróxidos de hierro, que se han denominado “tanatos férricos” [67]. Estos tanatos férricos forman una red altamente entrecruzada, lo que los hace muy insolubles [92]. Su habilidad para inhibir la corrosión se debe a que actúan como aislantes eléctricos entre los sitios catódicos y anódicos en la superficie del metal [93]. Por otro lado, la presencia de ácido fosfórico en las imprimaciones genera un efecto sinérgico con los taninos, ya que se forman fosfatos de hierro junto con los tanatos, y el acero se cubre con estos productos de conversión insolubles que actúan inhibiendo el progreso de la corrosión [92].

Uno de los primeros taninos estudiados como convertidor de óxido fue el de mimosa. En 1978, Ross y Francis desarrollaron una imprimación de lavado de bajo espesor para aplicar sobre superficies de acero oxidadas, expuestas a continuación a la atmósfera exterior de la ciudad de Manchester y a atmósferas controladas con diferentes niveles de humedad [94]. Los investigadores descubrieron que el tanino reacciona con el acero para formar una capa exterior insoluble y reticulada de tanato férrico. Asimismo, encontraron que con el transcurso del tiempo parte de la herrumbre se convierte en la más estable magnetita, lo que extiende notablemente la vida útil de cualquier película de pintura aplicada posteriormente.

Matamala publicó un trabajo en 1994 donde evaluó esquemas anticorrosivos aplicados sobre placas de acero SAE 1010 previamente tratadas con una imprimación formulada con resina polivinil butiral y taninos de la corteza del pino *Pinus radiata* como pigmento anticorrosivo [95]. Los resultados indicaron por un lado que la imprimación a base de taninos tenía cualidades anticorrosivas superiores a las de la imprimación tradicional de fosfato de zinc, y por el otro, que la adherencia y las propiedades anticorrosivas de las pinturas ensayadas mejoraron cuando se aplicaron en combinación con la imprimación de tanino. En un trabajo posterior, Matamala desarrolló imprimaciones anticorrosivas para acero SAE 1010 formuladas con taninos de pino y taninos de acacia negra [96]. Los resultados indicaron que los taninos de pino presentan una mejor reactividad que los de acacia, con una mejor inhibición de la corrosión y mejor adherencia a sustratos metálicos. Asimismo, la imprimación a base de taninos de pino fue capaz de prolongar la vida útil de las pinturas aplicadas sobre ella en más de un 50%. Los taninos de la corteza del pino *Pinus radiata* también fueron empleados por Montoya para el desarrollo de imprimaciones epoxídicas para la protección del acero [97].

El Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas y Recubrimientos (CIDEPINT) tiene una destacada trayectoria en el desarrollo de imprimaciones anticorrosivas para la protección del acero basadas en taninos y sus derivados. En un trabajo pionero, Vetere formuló en 1998 una imprimación acrílica acuosa que contenía tanino de castaño

como pigmento anticorrosivo, aplicándola sobre paneles de acero previamente oxidados [98]. Esta imprimación también fue ensayada en paneles de acero SAE 1010 con pobre preparación superficial en estudios realizados por Pardini y Sack [93, 99]. Mediante ensayos acelerados y pruebas electroquímicas, se comprobó que el sistema de pretratamiento con tanino protege efectivamente el acero contra la corrosión. Sin embargo, la mejora en el nivel de protección fue limitada a períodos de inmersión cortos y a medios corrosivos poco agresivos. Para lograr una protección anticorrosiva adecuada en ambientes más agresivos, fue necesario aplicar sobre la imprimación un esquema de pintado constituido por un fondo anticorrosivo alquídico y una pintura de terminación alquídica. En una investigación posterior, Amalvy estudió la incorporación de un tanato de zinc, preparado a partir de taninos de quebracho, en una pintura acrílica al agua aplicada sobre acero SAE 1010 [100]. En un par de trabajos publicados en 2018, D'Alessandro evaluó la acción inhibidora sobre la corrosión del acero SAE 1010 de una serie de imprimaciones de polivinil butiral conteniendo taninos de tara y quebracho colorado (y sus derivados a base de lantano) [101,102]. Se encontró que las imprimaciones con tanato de lantano inhiben el desarrollo de oxihidróxidos de hierro nocivos en el sustrato de acero. Asimismo, las imprimaciones presentaron una buena adhesión y una buena acción anticorrosiva al ser incorporadas en un esquema completo de pintado, mostrando un rendimiento aceptable en comparación con las imprimaciones formuladas con el inhibidor tradicional tetroxicromato de zinc. Finalmente, Byrne aplicó estas mismas imprimaciones sobre sustratos de acero con pobre preparación superficial, ya sea con presencia de óxidos o con muy baja rugosidad, demostrando también una protección aceptable en comparación con la imprimación tradicional [103].

Por otro lado, en 2004 Ocampo estudió la aplicación de un convertidor de óxido basado en ácido tánico y ácido fosfórico sobre placas de acero previamente oxidadas [91]. Luego de aplicar una pintura epoxídica sobre las muestras tratadas y no tratadas, no se observaron diferencias significativas en el rendimiento anticorrosivo.

En una investigación publicada en 2017, Noor Idora estudió la incorporación de taninos extraídos de la corteza del mangle *Rhizophora apiculata* en una pintura epoxídica para la protección del acero [104]. Para disminuir la solubilidad en agua de los taninos, se los convirtió previamente en tanatos de zinc. Los resultados indicaron que la adición de tanino de mangle en el recubrimiento mejora las propiedades de barrera y las propiedades anticorrosivas de la pintura.

Ese mismo año, Flores Merino estudió la acción convertidora de óxido de una serie de imprimaciones acrílicas al agua formuladas con polvo de tara o extracto acuoso de tara, aplicadas sobre paneles de acero previamente oxidados [105]. Luego de aplicar una pintura alquídica comercial, se encontró un comportamiento anticorrosivo superior o similar al que presentaron paneles pintados sin la aplicación previa de la imprimación. Por otro lado,

mediante MEB se verificó la conversión de la herrumbre en tanato férrico y magnetita al tratar paneles oxidados con un extracto acuoso que contiene taninos hidrolizables de tara.

En 2018, Hadzich publicó un estudio sobre la incorporación de un tanato de zinc, derivado de taninos hidrolizables, en formulaciones de pinturas alquídicas e imprimaciones de lavado aplicadas sobre acero [106]. En la cámara de niebla salina se comprobó un rendimiento anticorrosivo satisfactorio, comparable al proporcionado por el cromato de zinc y pigmentos comerciales de fosfato modificado.

También en 2018, Zmozinski investigó la acción inhibitoria de los pigmentos tanato de zinc y tanato de magnesio, elaborados a partir de taninos de mimosa, al ser incorporados en resinas epoxídicas para la protección del acero [107]. Según su estudio, los recubrimientos que contenían tanato de zinc mostraron el mejor rendimiento anticorrosivo en medios salinos neutros.

En 2022, Lamprakou sintetizó un tanato de calcio a partir de taninos hidrolizables comerciales e incorporó este pigmento en la formulación de una pintura epoxídica para la protección del acero [108]. El recubrimiento epoxídico con tanato de calcio mostró una buena adhesión y un buen rendimiento anticorrosivo.

Finalmente, podemos citar el trabajo de Vorobyova de 2023, en el que se preparó una serie de imprimaciones para el acero a base de taninos de quebracho [66]. Se recubrieron y ensayaron en las cámaras de humedad y niebla salina tanto paneles de acero desengrasados como paneles de acero previamente oxidados, obteniendo resultados dispares.

Como regla general, podemos afirmar que los convertidores de óxido basados en taninos no muestran propiedades protectoras excepcionales y, al ser aplicados sobre superficies oxidadas, frecuentemente no alcanzan a igualar el desempeño anticorrosivo de una imprimación convencional a base de cromatos o fosfatos [101]. Lo mismo puede decirse de las imprimaciones aplicadas sobre el acero desnudo. Si bien los resultados obtenidos con el uso de imprimaciones a base de taninos son controversiales, se ha encontrado no obstante que en general mejoran el comportamiento frente a la corrosión de un sustrato metálico cuando forman parte de un esquema completo de pintado [101].

4.4.2 Empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos para el aluminio

En contraste con los numerosos trabajos recientes en donde se investiga la incorporación de taninos y sus derivados en recubrimientos para la protección del acero, los estudios sobre el empleo de taninos en recubrimientos anticorrosivos para el aluminio son muy limitados. En este sentido, además de los trabajos derivados de presente tesis [109, 110], solo se puede citar la publicación de Nardeli de 2020, en la que se demostró que recubrimientos

poliuretánicos modificados con taninos pueden prevenir el progreso de la corrosión del aluminio AA2024-T3 y, al mismo tiempo, reparar el recubrimiento en áreas dañadas [111].

Bibliografía del Capítulo 4

- [1] Pizzi A. (2019). Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications. *Biomolecules*, 9(8), 344. <https://doi.org/10.3390/biom9080344>
- [2] Khanbabaee K., van Ree T. (2001). Tannins: Classification and Definition. *Natural Product Reports*, 18(6), 641–649. <https://doi.org/10.1039/B101061L>
- [3] Bule M., Khan F., Nisar M., Niaz K. (2020). Tannins (hydrolysable tannins, condensed tannins, phlorotannins, flavono-ellagitannins). En *Recent Advances in Natural Products Analysis*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00121-8>
- [4] de Hoyos-Martinez P.L., Merle J., Labidi J., Charrier-El Bouhtoury F. (2019). Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 206, 1138-1155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>
- [5] Szczurek, A. (2021). Perspectives on Tannins. *Biomolecules*, 11, 442. <https://doi.org/10.3390/biom11030442>
- [6] Das A.K., Islam M.N., Faruk M.O., Ashaduzzaman M., Dungani R. (2020). Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*, 135, 58-70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008>
- [7] Molino S., Francino M.P., Rufián Henares, J.A. (2023). Why is it important to understand the nature and chemistry of tannins to exploit their potential as nutraceuticals? *Food research international (Ottawa, Ont.)*, 173(2), 113329. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113329>
- [8] Shirmohammadli Y., Efhamisisi D., Pizzi A. (2018). Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products*, 126, 316–332. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>
- [9] Radebe N., Rode K., Pizzi A., Pasch, H. (2013). Microstructure elucidation of polyflavonoid tannins by MALDI-TOF-CID. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 1937-1950. <https://doi.org/10.1002/app.37568>
- [10] Arbenz A., Avérous L. (2015). Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chemistry*, 17, 2626-2646. <https://doi.org/10.1039/C5GC00282F>
- [11] Mueller-Harvey I. (2001). Analysis of hydrolysable tannins. *Animal Feed Science and Technology*, 91(1-2), 3-20. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(01\)00227-9](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(01)00227-9)
- [12] Venter P., Causon T., Pasch H., de Villiers A. (2019). Comprehensive analysis of chestnut tannins by reversed phase and hydrophilic interaction chromatography coupled to ion mobility

and high resolution mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 1088, 150–167. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.037>

[13] Schofield P.A., Mbugua D., Pell A.N. (2001). Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology*, 91, 21-40. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(01\)00228-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(01)00228-0)

[14] García D.E., Glasser W.G., Pizzi A., Paczkowski S.P., Laborie M.P. (2016). Modification of condensed tannins: from polyphenol chemistry to materials engineering. *New J. Chem.*, 40, 36-49. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02131F>

[15] Pasch H., Pizzi A., Rode K. (2001). MALDI–TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer*, 42(18), 7531-7539. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00216-6)

[16] Martínez De Yuso A., *et al.* (2014). Structure and properties of rigid foams derived from quebracho tannin. *Materials & Design*, 63, 208-212. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.072>

[17] Pizzi A. (2008). Tannins: Major Sources, Properties and Applications. En *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, p.179-199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00008-9>

[18] De Bruyne T., Pieters L., Deelstra H.A., Vlietinck A.J. (1999). Condensed vegetable tannins: Biodiversity in structure and biological activities. *Biochemical Systematics and Ecology*, 27, 445-459. [https://doi.org/10.1016/S0305-1978\(98\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0305-1978(98)00101-X)

[19] Trentin D. S., *et al.* (2013). Tannins possessing bacteriostatic effect impair *Pseudomonas aeruginosa* adhesion and biofilm formation. *PloS one*, 8(6), e66257. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0066257>

[20] Fraga-Corral M., *et al.* (2021). Traditional Applications of Tannin Rich Extracts Supported by Scientific Data: Chemical Composition, Bioavailability and Bioaccessibility. *Foods (Basel, Switzerland)*, 10(2), 251. <https://doi.org/10.3390/foods10020251>

[21] Rauf A., *et al.* (2019). Proanthocyanidins: A comprehensive review. *Biomedicine & pharmacotherapy*, 116, 108999. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.108999>

[22] Braghiroli F. L., Amaral-Labat G., Boss A. F. N., Lacoste C., Pizzi A. (2019). Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. *Biomolecules*, 9(10), 587. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>

[23] Redondo E.A., *et al.* (2022). Effects of a blend of chestnut and quebracho tannins on gut health and performance of broiler chickens. *PLoS ONE*, 17(1), e0254679. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254679>

[24] Yurtsever M., Sengil L.A. (2009). Biosorption of Pb(II) Ions by Modified Quebracho Tannin Resin. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 58-64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.077>

- [25] Caprarulo V., Giromini C., Rossi L. (2021). Review: Chestnut and quebracho tannins in pig nutrition: the effects on performance and intestinal health. *Animal: an international journal of animal bioscience*, 15(1), 100064. <https://doi.org/10.1016/j.animal.2020.100064>
- [26] Venter P.B., Sisa M., van der Merwe M.J., Bonnet S.L., van der Westhuizen J.H. (2012). Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 1: the chemical composition of quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *Schinopsis balansae*) heartwood extract. *Phytochemistry*, 73(1), 95-105. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2011.10.006>
- [27] Streit W., Fengel D. (1995). Formation and deposition of tannins in Quebracho colorado (*Schinopsis balansae* Engl.). *Holz als Roh-und Werkstoff*, 53, 56-60. <https://doi.org/10.1007/BF02716388>
- [28] Pizzi A., Mittal K. L. (2017). Natural Phenolic Adhesives Derived from Tannins and Lignin. In *Handbook of Adhesive Technology*, CRC Press, p. 263. <https://doi.org/10.1201/9781315120942>
- [29] Streit W., Fengel D. (1994). Purified tannins from quebracho colorado. *Phytochemistry*, 36, 481-484. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)97100-0](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)97100-0)
- [30] Moccia F., et al. (2020). Hydrolyzable vs. Condensed Wood Tannins for Bio-based Antioxidant Coatings: Superior Properties of Quebracho Tannins. *Antioxidants*, 9(9), 804. <https://doi.org/10.3390/antiox9090804>
- [31] Falcão L., Araújo M.E.M. (2018). Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers. *Molecules*, 23(5), 1081. <https://doi.org/10.3390/molecules23051081>
- [32] Guedes L.A., Bacca K.G., Lopes N.F., da Costa E.M. (2019). Tannin of *Acacia mearnsii* as green corrosion inhibitor for AA7075-T6 aluminum alloy in acidic medium. *Materials and Corrosion*, 70, 1288-1297. <https://doi.org/10.1002/maco.201810667>
- [33] Barros Asenjo S. (2007). El género *Acacia*, especies multipropósito. *Ciencia & Investigación Forestal*, 13(4), 5-30. <https://doi.org/10.52904/0718-4646.2007.73>
- [34] Machado Menezes C., et al. (2014). Direct determination of tannins in *Acacia mearnsii* bark using near-infrared spectroscopy. *Anal. Methods*, 6, 8299-8305. <https://doi.org/10.1039/C4AY01558D>
- [35] Ogawa S., Yoshikazu Y. (2018). Tannins from *Acacia mearnsii* De Wild. Bark: Tannin Determination and Biological Activities. *Molecules*, 23(4), 837. <https://doi.org/10.3390/molecules23040837>
- [36] Missio A.L., et al. (2017). Analytical characterization of purified mimosa (*Acacia mearnsii*) industrial tannin extract: Single and sequential fractionation. *Separation and Purification Technology*, 186, 218-225. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.010>
- [37] Venter P.B., Senekal N.D., Kemp G., Amra-Jordaan M., Khan P.M., Bonnet S.L., van der Westhuizen J.H. (2012). Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: the chemical

composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. *Phytochemistry*, 83, 153-67. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2012.07.012>

[38] Gujrathi A.M., Babu B.V. (2007). Environment friendly products from black wattle. *Energy Education Science and Technology*, 19(1), 37-44.

[39] Martinez S. (2003). Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Materials Chemistry and Physics*, 77(1), 97-102. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00569-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00569-7).

[40] Rodrigues S.R.S., Dalmoro V., dos Santos J.H.Z. (2020). An evaluation of *Acacia mearnsii* tannin as an aluminum corrosion inhibitor in acid, alkaline, and neutral media. *Materials and Corrosion*, 71, 1160-1174. <https://doi.org/10.1002/maco.201911407>

[41] Garro Galvez J.M., Riedl B., Conner H.A. (1997). Analytical Studies on Tara Tannins. *Holzforschung*, 51, 235-243. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1997.51.3.235>

[42] Chambi F., et al. (2013). Antioxidant potential of hydrolyzed polyphenolic extracts from tara (*Caesalpinia spinosa*) pods. *Industrial Crops and Products*, 47, 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.03.009>

[43] Aouf C., Benyahya S., Esnouf A., Caillol S., Boutevin B., Fulcrand H. (2014). Tara tannins as phenolic precursors of thermosetting epoxy resins. *Eur. Polym. J.*, 55, 186-198. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.034>

[44] Bonilla H., López A., Carbajal Y., Siles M. (2016). Análisis de variables morfológicas de frutos de “tara” provenientes de Yauyos y Ayacucho para identificar caracteres agromorfológicos de interés. *Scientia Agropecuaria*, 7, 157-164. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=357657630001>

[45] Aguilar-Galvez A., Noratto G., Chambi F., Debaste F., Campos D. (2014). Potential of tara (*Caesalpinia spinosa*) gallotannins and hydrolysates as natural antibacterial compounds. *Food Chem.*, 1, 156-301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.110>

[46] Castañeda D.M., Pombo L.M., Urueña C.P., Hernandez J.F., Fiorentino S. (2012). A gallotannin-rich fraction from *Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze displays cytotoxic activity and raises sensitivity to doxorubicin in a leukemia cell line. *BMC complementary and alternative medicine*, 12, 38. <https://doi.org/10.1186/1472-6882-12-38>

[47] Urueña C., et al. (2013). Gallotannin-rich *Caesalpinia spinosa* fraction decreases the primary tumor and factors associated with poor prognosis in a murine breast cancer model. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 13, 1-13. <https://doi.org/10.1186/1472-6882-13-74>

[48] Martel C., Rojas N., Marín M., Avilés R., Neira E., Santiago J. (2014). *Caesalpinia spinosa* (Caesalpinaceae) leaves: anatomy, histochemistry, and secondary metabolites. *Brazilian Journal of Botany*, 37, 167-174. <https://doi.org/10.1007/s40415-014-0059-0>

- [49] Bellotti N, del Amo B., Romagnoli R. (2012). Tara tannin, a natural product with antifouling coating application. *Progress in Organic Coatings*, 74, 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.014>
- [50] Gaidau C., et al. (2014). Tara Tannin Extract Improvement I. Extraction and Concentration Through Membranary Filtration Techniques, *Rev. Chimie*, 65(8), 929-933. <http://hdl.handle.net/10459.1/70279>
- [51] Dávalos J.Z., Romero V.L., Sánchez J.I., Chávez J., Valderrama-Negrón A. (2017). Caracterización, mediante espectrometría de masas de alta resolución MALDI/FT-ICR de taninos hidrolizables de la Tara (*Caesalpinia spinosa*). *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 83, 106-114. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371951877010>
- [52] Giovando S., Pizzi A., Pasch H., Pretorius N. (2013). Structure and oligomers distribution of commercial Tara (*Caesalpinia spinosa*) hydrolysable tannin. *Pro Ligno*, 9, 22-31.
- [53] Khatib M., et al. (2023). Tannins from Different Parts of the Chestnut Trunk (*Castanea sativa* Mill.): a Green and Effective Extraction Method and Their Profiling by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detector-Mass Spectrometry. *ACS Food Sci. Technol.*, 3(11), 1903-1912. <https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.3c00272>
- [54] Comandini P., Lerma-García M. J., Simó-Alfonso E. F., Toschi, T. G. (2014). Tannin analysis of chestnut bark samples (*Castanea sativa* Mill.) by HPLC-DAD-MS. *Food chemistry*, 157, 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.003>
- [55] Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A. M., Fernández de Simón B., Hernández T., Estrella I. (2010). Phenolic compounds in chestnut (*Castanea sativa* Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(17), 9631-9640. <https://doi.org/10.1021/jf102718t>
- [56] Rahim A., Kassim J. (2008). Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. *Recent Patents on Materials Science*, 1(3), 223-231. <https://dx.doi.org/10.2174/1874464810801030223>
- [57] Martinez S., Štern I. (2001). Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 973-978. <https://doi.org/10.1023/A:1017989510605>
- [58] Martinez S., Štagljar I. (2003). Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 640, 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.08.126>
- [59] Zelinka S.L., Stone D.S. (2011). The effect of tannins and pH on the corrosion of steel in wood extracts. *Materials and corrosion*, 62(8), 739-744. <https://doi.org/10.1002/maco.201005845>

- [60] Peres R.S., Cassel E., Azambuja D.S. (2012). Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor. *International Scholarly Research Notices*, 2012, Article ID 937920, 1-9. <https://doi.org/10.5402/2012/937920>
- [61] Gerengi H., Sahin H. (2012). *Schinopsis lorentzii* Extract As a Green Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(2), 780-787. <https://doi.org/10.1021/ie201776g>
- [62] Zhao B., *et al.* (2018). Corrosion inhibition performance of tannins for mild steel in hydrochloric acid solution. *Res Chem Intermed*, 44, 407-423 <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3111-4>
- [63] Bacca K.R.G., Lopes N.F., Marcolino J.B., dos Santos Grase F., da Costa E.M. (2020). Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in oil field environment. *Materials and Corrosion*, 71, 155-165. <https://doi.org/10.1002/maco.201910963>
- [64] Bacca K.R.G., Lopes N.F., da Costa E.M. (2022). Inhibition of corrosion of API K55 steel by tannin from *Acacia mearnsii* bark in highly acidic medium. *Mater. Corros.*, 73, 613-622. <https://doi.org/10.1002/maco.202112744>
- [65] Božović S., *et al.* (2020). Rust layer growth and modification by a tannin-based mixture for lowering steel corrosion rates in neutral saline solution. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55(5), 372-380. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1734739>
- [66] Vorobyova V., Sikorsky O., Skiba M., Vasyliiev G. (2023). Quebracho tannin as corrosion inhibitor in neutral media and novel rust conversion agent for enhanced corrosion protection. *South African Journal of Chemical Engineering*, 44, 68. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.01.003>
- [67] Rahim A. A., Rocca E., Steinmetz J., Kassim M.J., Adnan R., Sani Ibrahim M. (2007). Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corrosion Science*, 49(2), 402-417. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.013>
- [68] Ridhwan A., Rahim A.A., Shah A.M. (2012). Synergistic Effect of Halide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid using Mangrove Tannin. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7(9), 8091-8104. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)17978-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17978-8)
- [69] Adam M.R., Rahim A.A., Shah A.M. (2015). Synergy between iodide ions and mangrove tannins as inhibitors of mild steel corrosion. *Annals of Forest Science*, 72, 9-15. <https://doi.org/10.1007/s13595-014-0398-9>
- [70] Oki M., *et al.* (2011). Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid by Tannins from *Rhizophora racemosa*. *Materials Sciences and Applications*, 2(6), 592-595. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.26079>

- [71] Agi A., Junin R., Rasol M., Gbadamosi A., Gunaji R. (2018). Treated *Rhizophora mucronata* tannin as a corrosion inhibitor in chloride solution. *PLoS ONE*, 13(8), e0200595. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200595>
- [72] Agi A., Junin R., Zakariah M. I., Bukkapattanam T. B. (2018). Effect of temperature and acid concentration on *Rhizophora mucronata* tannin as a corrosion inhibitor. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0121-0>
- [73] Gerengi H., Jazdzewska A., Kurtay M. (2015). A comprehensive evaluation of mimosa extract as a corrosion inhibitor on AA6060 alloy in acid rain solution: part I. Electrochemical AC methods, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(1), 36-48, <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.973159>
- [74] Proença C.S., Serrano B., Correia J., Araújo M.E.M. (2022). Evaluation of Tannins as Potential Green Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloy Used in Aeronautical Industry. *Metals*, 12(3), 508. <https://doi.org/10.3390/met12030508>
- [75] Yahya S., Rahim A.A., Shah A.M., Adnan, R. (2011). Inhibitive behaviour of corrosion of aluminium alloy in NaCl by mangrove tannin. *Sains Malaysiana*, 40(9), 953-957.
- [76] Nnaji N.J., Okoye C.O., Obi-Egbedi N.O., Ezeokonkwo M.A., Ani J.U. (2013). Spectroscopic Characterization of Red Onion Skin Tannin and its Use as Alternative Aluminium Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Acid Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8(2), 1735-1758. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14261-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14261-1)
- [77] Nnaji N.J., Obi-Egbedi N.O., Okoye C.O. (2014). Cashew Nut Testa Tannin: Assessing its Effects on the Corrosion of Aluminium in HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 32, 157-182. <https://doi.org/10.4152/pea.201402157>
- [78] James A.O., Akaranta, O.E. (2009). Corrosion inhibition of aluminum in 2.0 M hydrochloric acid solution by the acetone extract of red onion skin. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 3(12), 262-268.
- [79] Byrne C., D'Alessandro O., Deyá C. (2022). Tannins as interphase corrosion inhibitors for aluminum in near-neutral chloride solutions. *Mater. Corros.*, 73(5), 798-810. <https://doi.org/10.1002/maco.202112765>
- [80] Lorenz W.J., Mansfeld F. (1986). Interface and interphase corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 31, 467-476. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80111-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80111-6)
- [81] Mansfeld F., Kendig M.W., Lorenz W.J. (1985). Corrosion inhibition in neutral, aerated media. *J. Electrochem. Soc.*, 132, 290. <https://doi.org/10.1149/1.2113820>
- [82] Arenas M.A., de Damborenea J. (2005). Protection of Zn–Ti–Cu alloy by cerium trichloride as corrosion inhibitor. *Surf. Coat. Technol.*, 200(7), 2085-2091. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.014>

- [83] Pech-Canul M.A., Bartolo-Pérez P. (2004). Inhibition effects of N-phosphono-methyl-glycine/Zn²⁺ mixtures on corrosion of steel in neutral chloride solutions. *Surf. Coat. Technol.*, 184(2-3), 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.018>
- [84] Knag M., (2006). Fundamental Behavior of Model Corrosion Inhibitors. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 27(5), 587-597. <https://doi.org/10.1080/01932690600660657>
- [85] Hu Y. F., et al. (2008). Coordination nature of aluminum (oxy)hydroxides formed under the influence of tannic acid studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(8), 1959-1969. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.02.002>
- [86] Kwong K. F., Huang P. M. (1981). Comparison of the influence of tannic acid and selected low-molecular weight organic acids on precipitation products of aluminum. *Geoderma*, 26(3), 179-193. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(81\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(81)90014-8)
- [87] Yu G., Saha U. K., Kozak L. M., Huang P. M. (2007). Combined effects of tannate and ageing on structural and surface properties of aluminum precipitates. *Clays Clay Miner.*, 55, 369-379. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550405>
- [88] Gerengi H., Schaefer K., Sahin H. (2012). Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(6), 2204-2210. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.019>
- [89] Shah A.M., Rahim A.A., Yahya S., Raja P.B., Hamid S.A. (2011). Acid corrosion inhibition of copper by mangrove tannin. *Pigment & Resin Technology*, 40(2), 118-122. <https://doi.org/10.1108/036994211111113783>
- [90] Gambier F., et al. (2018). Condensed Tannins from Mangrove and Grape Pomace as Renewable Corrosion Inhibitors and Wood Adhesive. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000182>
- [91] Ocampo L.M., et al. (2004). Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids. *Corrosion Science*, 46(6), 1515-1525. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.021>
- [92] Sesia R., Spriano S., Sangermano M., Ferraris S. (2023). Natural Polyphenols and the Corrosion Protection of Steel: Recent Advances and Future Perspectives for Green and Promising Strategies. *Metals*, 13(6), 1070. <https://doi.org/10.3390/met13061070>
- [93] Pardini O.R., Amalvy J.I., Di Sarli A.R., Romagnoli R., Vetere V. F. (2001). Formulation and testing of a waterborne primer containing chestnut tannin. *Journal of Coatings Technology*, 73, 99-106. <https://doi.org/10.1007/BF02698435>
- [94] Ross T.K., Francis R.A. (1978). The treatment of rusted steel with mimosa tannin. *Corrosion Science*, 18(4), 351-361. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(78\)80049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80049-3)
- [95] Matamala G., Smeltzer W., G. Droguett. (1994). Use of Tannin Anticorrosive Reaction Primer to Improve Traditional Coating Systems. *Corrosion*, 50(4), 270-275. <https://doi.org/10.5006/1.3294333>

- [96] Matamala G., Smeltzer W. W., Droguett, G. (2000). Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. *Corrosion Science*, 42(8), 1351-1362. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(99\)00137-7](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(99)00137-7)
- [97] Montoya L., *et al.* (2019). Study of anticorrosive coatings based on high and low molecular weight polyphenols extracted from the *Pine radiata* bark. *Prog. Org. Coat.*, 127, 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.010>
- [98] Vetere V.F., Romagnoli R. (1998). Chemical and electrochemical assessment of tannins and aqueous primers containing tannins. *Surface Coatings International*, 81, 385–391 <https://doi.org/10.1007/BF02693869>
- [99] Sack S.H., Romagnoli R., Vetere V.F., *et al.* (2002). Evaluation of steel/primer based on chestnut tannin/paint film systems by EIS. *Journal of Coatings Technology*, 74, 63–69. <https://doi.org/10.1007/BF02720161>
- [100] Amalvy J.I., Aznar A.C., Pardini O.R., Guzman G.A. (2002). Waterborne Anticorrosive Systems for Steel Protection-Part 1: Formulation and Testing. *Corrosion*, 58, 871-880.
- [101] D'Alessandro O., Selmi G.J., Deyá C., Di Sarli A., Romagnoli R. (2018a). Formulation and Assessment of a Wash-Primer Containing Lanthanum “Tannate” for Steel Temporary Protection. *J. of Materi Eng and Perform*, 27, 687-704 <https://doi.org/10.1007/s11665-017-3103-y>
- [102] D'Alessandro O., Selmi G., Deyá C., Di Sarli A., Romagnoli R. (2018b). Lanthanum Derivative from Tara Tannin for Steel Temporary Protection, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(9), 3215-3226. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03317>
- [103] Byrne C., D'Alessandro O., Selmi G.J., Romagnoli R., Deyá C. (2019). Primers based on tara and quebracho tannins for poorly prepared steel surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 130, 244-250. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.003>
- [104] Noor Idora M.S., Quen L.K., Kang, H.S. (2017). Effect of tannin from *Rhizophora apiculata* as corrosion inhibitor for epoxy paint on mild steel. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 890, 012062. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/890/1/012062>
- [105] Flores Merino S., Caprari J.J., Vasquez Torres L., Figueroa Ramos L., Hadzich Girola A. (2017). Inhibitive action of tara tannin in rust converter formulation. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64(2), 136-147. <https://doi.org/10.1108/ACMM-06-2015-1548>
- [106] Hadzich A., Flores S., Caprari J., Romagnoli R. (2018). Study of zinc tannates prepared with Tara powder (*Caesalpinia spinosa*) as anticorrosive pigments in alkyd paints and wash primer formulations. *Progress in Organic Coatings*, 117, 35-46. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.019>
- [107] Zmozinski A.V., *et al.* (2018). Zinc tannate and magnesium tannate as anticorrosion pigments in epoxy paint formulations. *Prog. Org. Coat.*, 121, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.007>

- [108] Lamprakou Z., Bi H., Weinell C. E., Dam-Johansen K. (2022). Tannin-based inhibitive pigment for sustainable epoxy coatings formulation. *Progress in Organic Coatings*, 167, 106841. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106841>
- [109] Byrne C., Selmi G.J., D'Alessandro O., Deyá C. (2020). Study of the anticorrosive properties of “quebracho colorado” extract and its use in a primer for aluminum 1050. *Progress in Organic Coatings*, 148, 105827. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105827>
- [110] Byrne C.E., D'Alessandro O., Deyá C. (2022). Tara tannins as a green sustainable corrosion inhibitor for aluminum. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(4), 2918-2933. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06437-1>
- [111] Nardeli J., *et al.* (2020). Novel healing coatings based on natural-derived polyurethane modified with tannins for corrosion protection of AA2024-T3. *Corrosion Science*, 162, 108213. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108213>

SECCIÓN B

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Capítulo 5

Estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión del aluminio por parte de taninos de diversas fuentes vegetales

5.1 Caracterización de los taninos comerciales

5.1.1 Fuentes comerciales de los taninos utilizados

Los taninos que se estudiaron como inhibidores de la corrosión para la protección del aluminio AA1050 son los provenientes del duramen del árbol de quebracho colorado (*Schinopsis balansae/lorentzii*), de la corteza de la acacia negra o mimosa (*Acacia mearnsii*), del fruto del árbol de tara (*Caesalpinia spinosa*) y de la madera del castaño (*Castanea sativa*).

Como fuente de taninos de quebracho colorado se utilizó el extracto comercial soluble en agua fría Unitan ATO [1]. Este producto es un polvo atomizado seco del extracto de madera de quebracho colorado (mezcla de *S. balansae/lorentzii*), tratado con bisulfito de sodio para transformar los flobafenos en taninos solubles.

Para los taninos de mimosa, se empleó el extracto comercial soluble en agua fría Weibull de la empresa TANAC, Montenegro, Brasil [2]. Este extracto en polvo se obtiene mediante una extracción con agua caliente, seguida de concentración y secado por aspersion. Según el fabricante, las materias primas utilizadas para producir estos extractos provienen de fuentes renovables y son gestionadas de manera responsable.

Como materia prima de taninos de tara se utilizó el extracto comercial T40 de Indunor, empresa que actualmente forma parte de la multinacional Silvateam [3]. De acuerdo con el proveedor, para la obtención de este producto se realizó una extracción a partir del polvo de tara, utilizando una mezcla de solventes no tóxicos, seguida de varias operaciones de purificación y concentración. Finalmente, el líquido concentrado fue atomizado, dando por resultado un polvo fino amarillento que es altamente soluble en agua fría.

Para los taninos de castaño, se empleó el extracto de castaño N2 provisto por Indunor-Silvateam [4]. Según la empresa, los castaños no se talan, sino que se utilizan técnicas de rebrote que aprovechan la madera madura y permiten un crecimiento posterior más robusto. Asimismo, la cantidad de madera utilizada anualmente representa solo un pequeño porcentaje de la tasa de regeneración forestal, por lo que se trata de una actividad completamente sostenible [4].

Las fichas técnicas proporcionadas por los respectivos fabricantes brindan los datos de porcentajes de taninos, humedad y cenizas de cada uno de estos extractos comerciales [1,

2, 3, 4]. El método oficial de la determinación de porcentaje de taninos (ASTM D6401) es un método gravimétrico basado en la absorción de taninos por el polvo de cuero cromado [5].

5.1.2 Determinación del pH y la conductividad de soluciones acuosas de los taninos comerciales

Se preparó una solución 0,1% p/v de cada tanino comercial. Para ello se pesaron 0,1 g de tanino en balanza analítica (Ohaus Adventurer) y se transfirieron a un vaso de precipitados, en donde se adicionaron a continuación 100 mL de agua ultrapura (OSMOION, APEMA). Para lograr una disolución completa la mezcla fue sometida a una agitación mecánica a 5000 rpm durante 1 hora. El pH de cada solución se midió utilizando un pHmetro Arcano PHS-3E. Por otro lado, la conductividad de las mismas se determinó utilizando una celda de conductividad con dos electrodos de platino platinizados conectada a un conductímetro ATI Orion Modelo 170, a una frecuencia de medición de 1000 Hz. En todo momento se trabajó a una temperatura ambiente de 20 ± 5 °C.

5.1.3 Determinación del contenido de polifenoles totales por el método de Folin-Denis

Los polifenoles totales presentes en el extracto se determinaron mediante el método de Folin-Denis [6, 7]. El reactivo de Folin-Denis se preparó disolviendo 10,0 g de tungstato de sodio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck), 2,0 g de ácido fosfomolibdico [$\text{H}_3\text{P}(\text{MoO}_{10})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck] y 5,0 mL de H_3PO_4 85% (p.a., Cicarelli) en 80 mL de agua ultrapura, y calentando a temperatura de ebullición, bajo reflujo, durante 6 horas. Luego de que la solución se enfríe, el volumen final se ajustó a 100 mL. El ácido tánico (p.a., Biopack) se utilizó como estándar para los polifenoles. A partir de una solución madre 1000 ppm se prepararon por dilución soluciones estándar con concentraciones 1, 2, 4, 5, 6, 8 y 10 ppm de ácido tánico. Por otro lado, se preparó una solución 0,2% p/v de cada tanino comercial (0,2 g en 100 mL de agua ultrapura), siguiendo un procedimiento análogo al descrito en 5.1.2. Con el fin de obtener concentraciones dentro del rango de la curva de calibración, las soluciones fueron diluidas posteriormente en una proporción de 1/10. Para la reacción colorimétrica, se agregó 1,0 mL de solución (muestra o estándar), 2,0 mL de solución saturada de Na_2CO_3 (p.a., Cicarelli) y 2,0 mL del reactivo de Folin-Denis en un matraz de 25 mL, completando el volumen con agua ultrapura. Luego de esperar durante 30 minutos para que la reacción se completara, se realizaron mediciones de absorbancia a 750 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600. Teniendo en cuenta la curva de calibración obtenida con las soluciones patrón y la dilución realizada, se estimaron finalmente los polifenoles totales en cada extracto, expresados como miligramos de equivalentes de ácido tánico (EAT) por gramo de tanino comercial.

5.1.4 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los cuatro taninos comerciales se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para ello, cada muestra se mezcló con KBr, se prensó para formar una pastilla y luego se registró el espectro FTIR con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One, en el rango de 650 a 4000 cm^{-1} de número de onda. Se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} con 12 escaneos.

5.2 Estudios electroquímicos

La evaluación electroquímica de la acción anticorrosiva de los taninos sobre el aluminio se llevó a cabo mediante ensayos de polarización lineal, medidas de potencial a circuito abierto y el estudio de curvas de polarización potenciodinámica. Todas las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato-galvanostato Gamry Interface 1000, y los datos se analizaron mediante el software Gamry Echem Analyst v. 7.06 (Fig. 5.1). En todos los casos se trabajó con soluciones agitadas mecánicamente a 300 rpm, expuestas a la atmósfera y con una temperatura ambiente de 20 ± 5 °C.

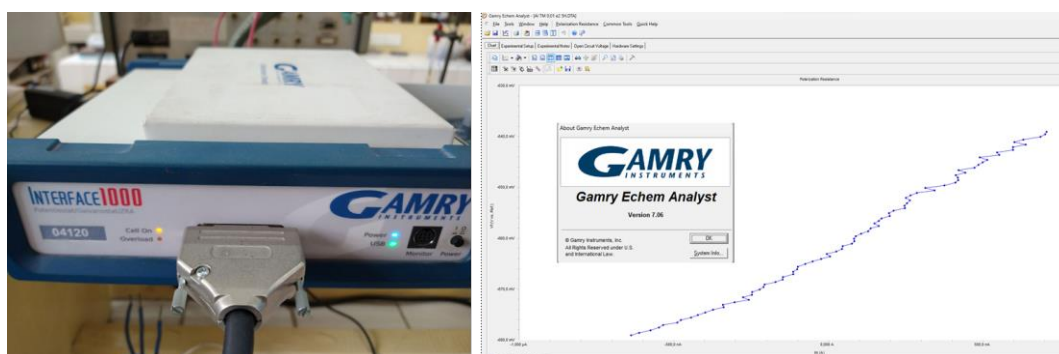


Fig. 5.1. Potenciostato-galvanostato Gamry Interface 1000 y software Gamry Echem Analyst v. 7.06.

5.2.1 Preparación superficial del sustrato de aluminio

Para el estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión por parte de los taninos, se utilizaron como sustratos metálicos una serie de electrodos cilíndricos de la aleación de aluminio AA1050, preparados a partir de varillas adquiridas en Ardel Metales SRL, La Plata. Antes de cada experimento, la superficie de un extremo de cada electrodo se pulió mecánicamente en un torno Schaublin 70, utilizando una serie de lijas al agua de SiC de grano cada vez más fino (240, 320, 360 y 600) y etanol 96% como lubricante para minimizar la exposición al agua. Luego se limpió la superficie con algodón embebido en el mismo alcohol, se dejó secar al aire

durante 5 min, se aisló el resto del electrodo cubriéndolo con Parafilm® e inmediatamente se sumergió el extremo pulido en la solución a ensayar.

5.2.2 Medio corrosivo y concentraciones de taninos ensayadas

El medio corrosivo utilizado en estos ensayos fue una solución acuosa de NaCl 0,1 M, preparada a partir de NaCl (p.a., Biopack) y agua ultrapura. Se ensayaron cinco niveles de concentración de taninos (0,01 %, 0,05 %, 0,10 %, 0,30 % y 0,50 % p/v) en este medio corrosivo. Para ello se pesaron las masas correspondientes de los respectivos taninos comerciales en balanza analítica y se disolvieron con 200 mL de la solución de NaCl 0,1 M en un vaso de precipitados de 400 mL. Para lograr una disolución completa, la mezcla fue sometida a una agitación mecánica a 5000 rpm durante 1 hora. Con el fin de evitar discrepancias en los resultados por diferencias de pH, se ajustó el pH de cada solución a 6,0 con solución diluida de NaOH o HCl, según el caso.

5.2.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal

Los ensayos de polarización lineal se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, constituida por un electrodo cilíndrico de aluminio AA1050 con un área de sección transversal de 0,28 cm² como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia (Fig. 5.2). Todos los valores de potencial reportados en esta tesis están referidos al electrodo de Ag/AgCl saturado ($E_{ref} = 0,197$ V a 25 °C).

Los experimentos se realizaron luego de 5 horas de inmersión en el medio corrosivo, seleccionando un rango de escaneo de ± 20 mV con respecto al potencial a circuito abierto y una velocidad de escaneo de 0,25 mV·s⁻¹. La resistencia a la polarización (R_p) se define como la pendiente de la curva de potencial versus densidad de corriente en el rango de comportamiento lineal (ver apartado 1.5.2), y se calculó en cada ensayo utilizando el software Gamry Echem Analyst v. 7.06. La eficiencia de inhibición o eficiencia inhibidora (EI%) de cada solución de tanino se calculó según la siguiente ecuación:

$$EI (\%) = 100 \cdot \frac{(R_p^T - R_p^0)}{R_p^T} \quad (\text{ec. 5.1})$$

en donde R_p^T es la resistencia a la polarización del aluminio sumergido en la solución de tanino y R_p^0 es la resistencia a la polarización del aluminio sumergido en la solución blanco o referencia, es decir, aquella solución de NaCl 0,1 M a la que no se adiciona el inhibidor [8].

Las desviaciones de la linealidad y otras fuentes de error introducen una considerable incertidumbre en las medidas obtenidas con esta técnica [9, 10]. Por tanto, para asegurar la fiabilidad de los resultados, las medidas experimentales se llevaron a cabo por quintuplicado.

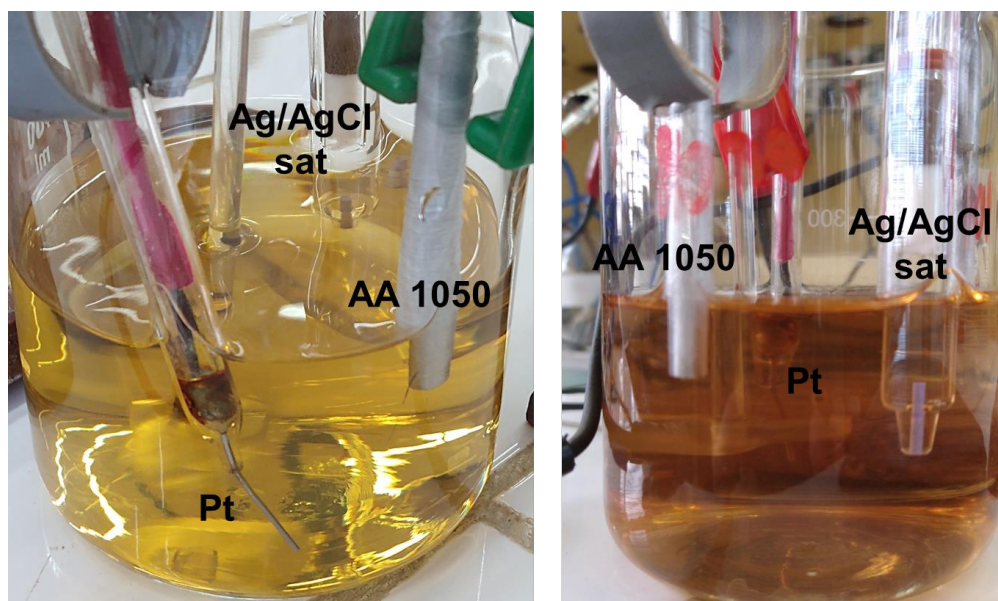


Fig. 5.2. Celdas de tres electrodos utilizadas para los ensayos electroquímicos.

5.2.4 Medidas de potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (E_{PCA}) se midió cada 1 minuto durante 5 horas, utilizando un electrodo cilíndrico de aluminio con un área de sección transversal de $1,33 \text{ cm}^2$ y un electrodo de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia. Las mediciones se realizaron por triplicado y se representaron gráficamente los valores promedio.

5.2.5 Ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)

Las curvas de polarización potenciodinámica luego de 5 horas de inmersión en el medio corrosivo se obtuvieron a través de una celda similar a la descrita en los ensayos de polarización lineal, utilizando un rango de potencial de $\pm 250 \text{ mV}$ con respecto al potencial a circuito abierto y una velocidad de escaneo de 1 mV s^{-1} . Los parámetros de corrosión electroquímica, esto es, el potencial de corrosión (E_C), la densidad de corriente de corrosión (i_c) y las pendientes catódica y anódica, se obtuvieron mediante la extrapolación de las regiones lineales catódicas y anódicas de cada curva de polarización potenciodinámica, tal como se describió en el apartado 1.5.3.

Los experimentos se repitieron tres veces, y los resultados característicos se presentan y discuten en el Capítulo 7.

5.3 Estudio de las superficies expuestas por MEB-EDS

Los electrodos de aluminio AA1050 de 1,33 cm² de área expuesta utilizados para las medidas de potencial a circuito abierto se retiraron una vez transcurridas las 5 horas de inmersión, se enjuagaron con agua ultrapura y se dejaron secar al aire durante 10 minutos a temperatura ambiente. Una vez transcurrido ese período, se cortó el extremo expuesto del electrodo con una sierra de arco y se conservó en un desecador a temperatura ambiente. A continuación, se estudió la microestructura de la superficie expuesta mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Asimismo, se llevó a cabo un análisis elemental semicuantitativo sin estándar (*standardless*) mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Los estudios se llevaron a cabo en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF). El equipo utilizado fue un microscopio FEI modelo Quanta 200 y un microanalizador de energía dispersiva EDAX con detector Apollo 40 SDD.

5.4 Estudio de las superficies expuestas por XPS

Otro conjunto de electrodos de aluminio AA1050 de 1,33 cm² de área expuesta utilizados para las medidas de potencial a circuito abierto se retiraron una vez transcurridas las 5 horas de inmersión y se procesaron según lo indicado en el apartado anterior, con el fin de estudiar las superficies expuestas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las medidas de XPS realizadas en este trabajo se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y estuvieron a cargo del Dr. Aldo Rubert. El equipo utilizado posee una fuente de Mg K α (XR50, Specs GmbH) y un analizador de energía de electrones hemisférico (PHOIBOS 100, Specs GmbH). La energía de los rayos X emitidos fue de 1253,6 eV, con un ancho de banda de 0,7 eV. Se realizó una calibración de dos puntos de la escala de energía utilizando muestras de oro y cobre limpios y bombardeados con un cañón de iones (Au 4f_{7/2}, energía de unión = 84,00 eV; Cu 2p_{3/2}, energía de unión = 932,67 eV) como patrones de referencia. El pico C 1s del carbono adventicio a 285 eV se utilizó como referencia de carga. Los espectros se analizaron con el paquete de software CasaXPS v2.3.26 [11], empleando líneas de base del tipo Shirley y una combinación de funciones gaussianas/lorentzianas para el ajuste.

Bibliografía del Capítulo 5

[1] UNITAN, <https://www.unitan.net/es-products-leather-technical-specs.html>

[2] TANAC, <https://www.tanac.com.br/produto/leather-treatment-2/?lang=en>

- [3] Silvateam, Taninos de tara, <https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/productos-para-curtiembre/extractos-vegetales/taninos-de-tara.html>
- [4] Silvateam, Taninos de castaño, <https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/productos-para-curtiembre/extractos-vegetales/extractos-de-casta-o.html>
- [5] Castro Mandujano N., Yépez A.M., Pastor de Abram A. (2013). Comparación de tres métodos para determinar el porcentaje de taninos con el método de la norma ASTM D6401 aplicado para la "tara", "quinual", "mimosa" y "pino". *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(4), 381-387.
- [6] Folin O., Denis, W. (1912). On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. *Journal of Biological Chemistry*, 12(2), 239-243. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)88697-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)88697-5)
- [7] Singleton V.L., Rossi J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 144-158. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- [8] Talat R., *et al.* (2022). Evaluating the Corrosion Inhibition Efficiency of Pyridinium-Based Cationic Surfactants for EN3B Mild Steel in Acidic-Chloride Media. *Coatings*, 12(11), 1701. <https://doi.org/10.3390/coatings12111701>
- [9] Nagy Z., Wesson J M. (1992). Error analysis of the polarization-resistance technique for corrosion-rate measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(5), 1261. <https://doi.org/10.1149/1.2069394>
- [10] Bandy R., Jones D. A. (1976). Analysis of Errors in Measuring Corrosion Rates by Linear Polarization. *CORROSION*, 32(4), 126-134. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-32.4.126>
- [11] Casa Software Ltd., <http://www.casaxps.com>

Capítulo 6

Formulación, elaboración, aplicación y evaluación de recubrimientos anticorrosivos a base de taninos para la protección del aluminio

6.1 Imprimaciones de lavado a base de taninos comerciales

A continuación, se describe el desarrollo de imprimaciones vinílicas a base de los taninos comerciales estudiados en el capítulo anterior, y la evaluación de su eficiencia anticorrosiva mediante ensayos comparativos con una imprimación de referencia que contiene el pigmento anticorrosivo tradicional tetroxicromato de zinc (TCZ), y con otra imprimación en cuya formulación el pigmento anticorrosivo fue reemplazado por pigmento extendedor. La nomenclatura de las distintas imprimaciones ensayadas se resume en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Nomenclatura de las distintas imprimaciones ensayadas

Imprimación	Pigmento anticorrosivo
QUE	tanino de quebracho
MIM	tanino de mimosa
TAR	tanino de tara
CAS	tanino de castaño
CRO	tetroxicromato de zinc
TAL	ninguno, es reemplazado por talco en la formulación

6.1.1 Formulación y preparación de las imprimaciones

Las imprimaciones se formularon como un sistema de dos partes, A y B, tomando como referencia trabajos previos del grupo [1, 2, 3]. Estas partes se prepararon y almacenaron por separado, y se mezclaron en una proporción definida (4 partes de A y 1 parte de B, en peso) inmediatamente antes de la aplicación. Los porcentajes en volumen de los componentes utilizados en la formulación de cada parte se detallan en la Tabla 6.2, mientras que el procedimiento de preparación de las imprimaciones se resume en la Fig. 6.1. La parte A contiene el pigmento anticorrosivo (tanino comercial o TCZ), el pigmento extendedor (talco), el pigmento opacante (negro de humo), la resina polivinil butiral (Butvar® B-76), los solventes orgánicos para ajustar la viscosidad (isopropanol y n-butanol) y agua. Los componentes de la parte A se dispersaron en un molino de bolas de 1 litro durante 24 horas, hasta lograr un grado de dispersión de 5 en el calibre de molienda Hegman. La parte B contiene isopropanol,

agua y ácido fosfórico, siendo este último imprescindible para proporcionar una buena adherencia al sustrato. Todos los componentes se pesaron en balanza digital con una precisión de 0,1 g.

Los valores de concentración de pigmento en volumen (PVC) se mantuvieron constantes con el fin de permitir la comparación entre las distintas imprimaciones.

Tabla 6.2. Formulación de las distintas imprimaciones ensayadas

PARTE A

Componente	Proveedor	% volumen		
		QUE, MIM, TAR, CAS	CRO	TAL
Resina polivinil butiral Butvar® B-76	Eastman Chemical Co.	8,18	8,18	8,18
Tanino comercial	ver Cap. 5	2,21	-	-
TCZ	Société Nouvelle des Couleurs Zinciques	-	2,21	-
Talco	Minera Cema	0,47	0,47	2,68
Negro de humo	Cabot	0,05	0,05	0,05
n-butanol	Biopack	22,89	22,89	22,89
Isopropanol	Biopack	64,06	64,06	64,06
Agua ultrapura	OSMOION, APEMA	2,14	2,14	2,14

PARTE B

Componente	Proveedor	% volumen
Ácido fosfórico (85%)	Cicarelli	9,00
Agua ultrapura	OSMOION, APEMA	15,20
Isopropanol	Biopack	75,80

Mezclar al momento de pintar: 4 partes de A y 1 parte de B, en peso

PVC = 0,22

6.1.2 Preparación superficial del sustrato y aplicación de las imprimaciones

Una lámina de aluminio AA1050 comercial de 1 mm de espesor (Ardel Metales SRL, La Plata) se cortó en placas o paneles de dimensiones 150 mm x 75 mm. Con el fin de eliminar impurezas tales como sustancias oleosas o restos de pegamento, las placas de aluminio se

sometieron a un proceso de limpieza superficial. En primer lugar, las placas se sumergieron durante 10 minutos en isopropanol a temperatura ambiente, frotando cada 2 minutos la superficie a pintar con un pincel limpio para favorecer la eliminación de impurezas. Luego las placas se lijaron suavemente de forma manual con lija al agua de número de grano 240, empleando isopropanol como lubricante. Para eliminar los residuos del lijado, las placas se limpiaron primero con abundante agua corriente y luego con un algodón embebido en isopropanol. Para completar el proceso de limpieza, se sumergieron nuevamente en isopropanol durante 10 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, las placas se dejaron secar durante 4 horas a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \pm 5 \%$ de humedad relativa (Fig. 6.2, A). En la superficie preparada de cada panel, se aplicó con pincel N°10 una fina capa de imprimación recién preparada mediante la mezcla de las dos partes, obteniendo un espesor de película seca de $10 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$. Este espesor se midió al día siguiente con un medidor digital de espesores de recubrimientos por ultrasonido de tipo portátil, marca Schwyz modelo SC117-02. A continuación, los paneles recubiertos se dejaron curar durante 7 días a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \pm 5 \%$ de humedad relativa (Fig. 6.2, B). Los paneles imprimados se ensayaron junto con una serie de placas de aluminio cuya superficie fue preparada de la misma manera, pero que no recibieron aplicación de pintura (paneles blanco, B). Para los ensayos en cámara de humedad, los bordes de los paneles se protegieron con cinta adhesiva vinílica (Marca 3M, modelo 3903).

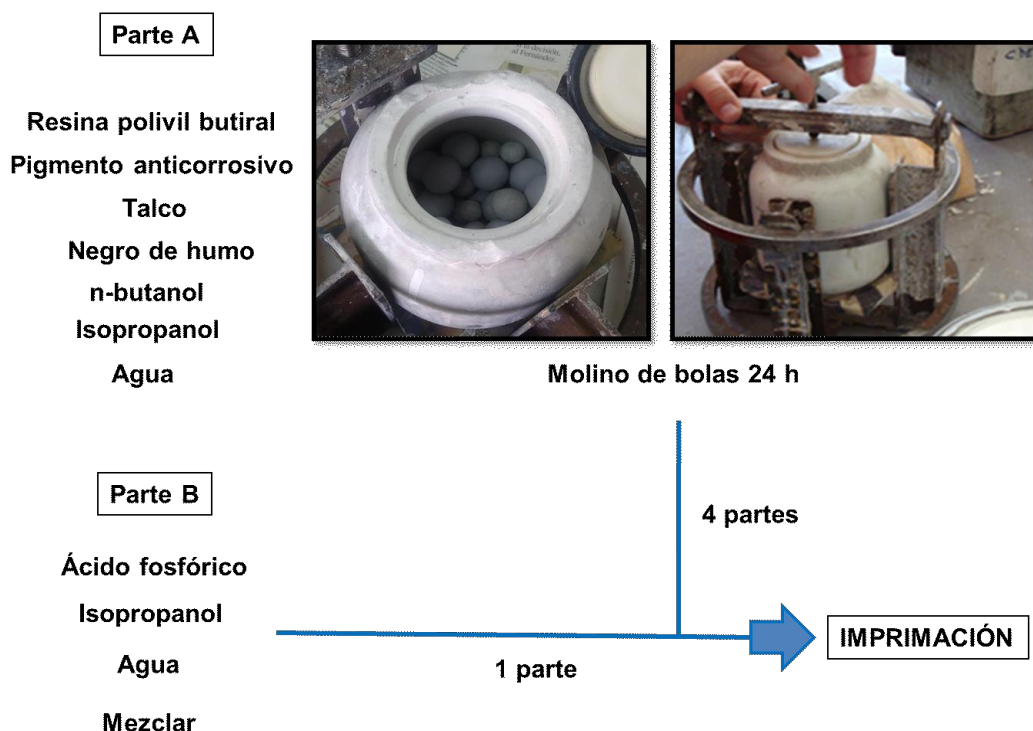


Fig. 6.1. Procedimiento de preparación de las imprimaciones.

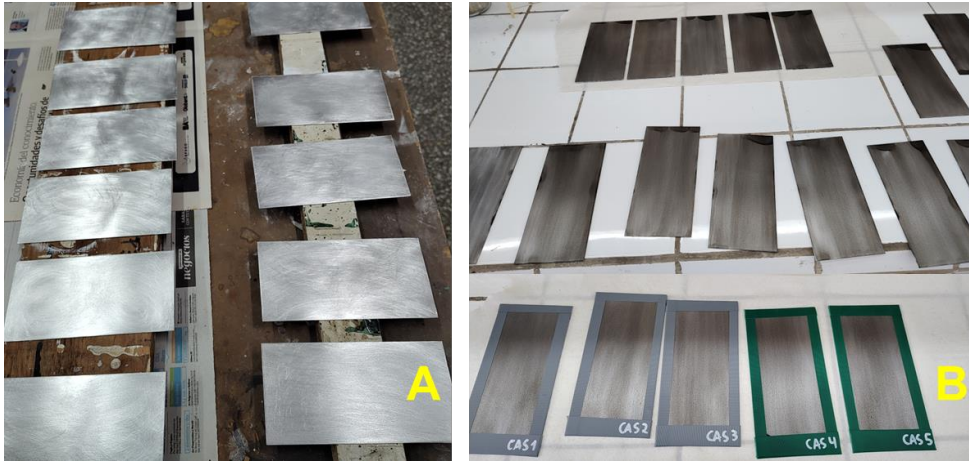


Fig. 6.2. Paneles de aluminio lijados, limpios y secos (A), y luego de aplicar una imprimación (B).



Fig. 6.3. Celdas construidas sobre los paneles imprimados.

6.1.3 Evaluación de los paneles imprimados mediante ensayos electroquímicos

Los paneles imprimados se caracterizaron electroquímicamente a través de medidas de resistencia iónica, medidas de potencial a circuito abierto y ensayos de polarización lineal. Estas pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una serie de celdas construidas delimitando un área circular de 3 cm² sobre la superficie recubierta mediante un tubo de policloruro de vinilo (Fig. 6.3). Cada tubo fue adherido al panel con pegamento epóxico y sellado en la parte exterior con cera de abejas. En cada panel, se removió el recubrimiento en la vecindad de un vértice utilizando una amoladora de banco con piedra esmeril, con el fin

de permitir el contacto eléctrico con el metal. Finalmente, se añadió un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito. Para cada panel imprimado, las determinaciones se realizaron por triplicado luego de diferentes tiempos de exposición al medio corrosivo, alcanzando un total de 336 horas (14 días).

6.1.3.1 Medidas de resistencia iónica

La resistencia iónica (R_i) entre el sustrato recubierto y un electrodo de Pt se calculó a partir de medidas de conductancia (G_i) realizadas con un conductímetro ATI Orion Modelo 170 a 1000 Hz, utilizando para ello la siguiente ecuación:

$$R_i (\Omega \cdot \text{cm}^2) = [1/G_i (\mu\text{S})] \cdot 3 \text{ cm}^2 \cdot 10^6 \quad (\text{ec. 6.1})$$

6.1.3.2 Medidas de potencial a circuito abierto

Las medidas de potencial a circuito abierto se llevaron a cabo con un potencióstato-galvanostato Gamry Interface 1000, utilizando un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia.

6.1.3.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal

Los ensayos de polarización lineal se realizaron con un potencióstato-galvanostato Gamry Interface 1000, utilizando una celda típica de tres electrodos, con un contraelectrodo de Pt y un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia (Fig. 6.3). El rango de barrido seleccionado fue de ± 20 mV respecto al potencial a circuito abierto, mientras que la velocidad de escaneo se estableció en $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. No se utilizó compensación por caída óhmica. La resistencia a la polarización (R_p) se calculó utilizando el software Gamry Echem Analyst v. 7.06. Como se discutió en el apartado 2.7.3.3, el empleo de esta técnica se justifica en el pequeño espesor y, por ende, la baja resistencia óhmica de la película de imprimación aplicada sobre el sustrato metálico [4, 5, 6].

6.1.4 Evaluación de los paneles imprimados mediante exposición en cámara de humedad

Para cada imprimación ensayada, se colocaron cuatro paneles recubiertos en una cámara de humedad Sunvic tipo F102/3 (Fig. 6.4). Esta cámara opera a 100% de humedad relativa y 38°C , de acuerdo con lo especificado por la norma ASTM D 2247. La inspección visual de los paneles imprimados se llevó a cabo luego de 3, 7 y 14 días de exposición, con el fin de evaluar

el grado de ampollamiento según la norma ASTM D 714, así como la presencia o ausencia, a simple vista, de signos de deterioro del recubrimiento, como decoloración o cambio de coloración, rotura de la película, agrietamiento o desprendimiento. Por otro lado, tras los mismos días de exposición se estudió el grado de adhesión mediante la prueba de cinta (ASTM D 3359), para lo cual se dejó secar previamente el respectivo panel durante 2 horas en las condiciones de laboratorio.

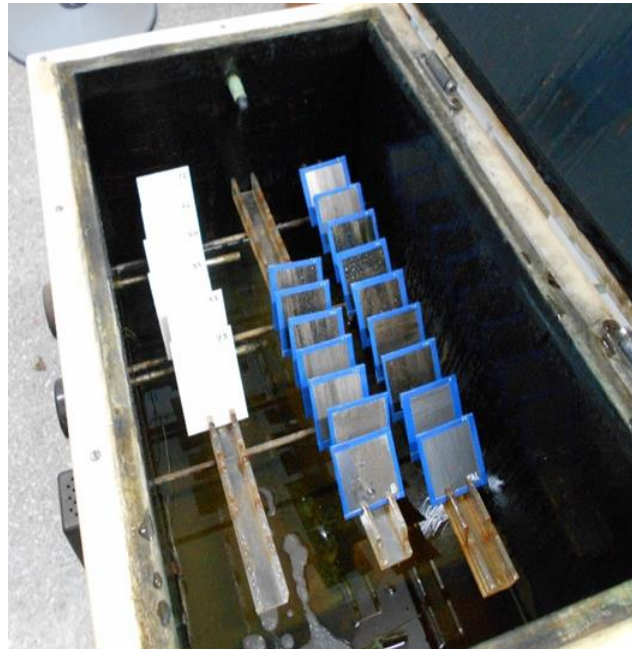


Fig. 6.4. Paneles recubiertos colocados en la cámara de humedad Sunvic tipo F102/3.

Con el fin de estudiar el nivel de corrosión experimentado por el sustrato de aluminio subyacente, luego de los 14 días de exposición en la cámara de humedad se seleccionó un panel imprimado de cada tipo, se cortó con cizalla un trozo de 2 cm de lado, se sumergió durante 1 minuto en isopropanol y se removió la capa de imprimación mecánicamente con ayuda de una espátula. La muestra finalmente se enjuagó con agua destilada, se dejó secar en atmósfera de laboratorio durante 10 minutos y se conservó en desecador. La superficie se analizó posteriormente mediante MEB-EDS, utilizando el equipamiento detallado en el apartado 5.3.

6.2 Pinturas epoxídicas de base acuosa empleando taninos comerciales

A continuación, se describe el desarrollo de pinturas epoxídicas de base acuosa empleando los taninos comerciales de mimosa y castaño, y la evaluación de su eficiencia anticorrosiva mediante ensayos comparativos con una pintura epoxídica de referencia formulada con el pigmento anticorrosivo comercial Nubirox® 106, y con otra pintura epoxídica en la que no se

utilizó pigmento anticorrosivo alguno. El pigmento anticorrosivo Nubirox® 106 es un fosfato de segunda generación, compuesto por fosfato de zinc y molibdato de zinc organofilizados [7]. Como se mencionó en el apartado 2.1.3.3, la organofilización mejora la continuidad entre el pigmento inorgánico y el ligante orgánico circundante, lo que potencia el rendimiento general. Asimismo, este pigmento posee una elevada superficie específica, una notable actividad anticorrosiva en bajas concentraciones y un buen rendimiento en numerosos sistemas a base de agua y solventes. La nomenclatura de las distintas pinturas epoxídicas ensayadas se resume en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Nomenclatura de las distintas pinturas anticorrosivas epoxídicas ensayadas

Pintura epoxídica	Pigmento anticorrosivo
epoxi MIM	tanino de mimosa
epoxi CAS	tanino de castaño
epoxi NUB	Nubirox® 106
epoxi AGUA	ninguno, es reemplazado por otros pigmentos en la formulación

Dado que la fuerza adhesiva entre la fina capa de óxido natural formada sobre la superficie del aluminio y los recubrimientos orgánicos es relativamente pobre, es necesario realizar un pretratamiento que aumente la resistencia adhesiva del recubrimiento epoxídico sobre la aleación de aluminio, mejorando así su rendimiento anticorrosivo a largo plazo [8]. Para ello, se estudió la efectividad de dos tipos de pretratamientos: la imprimación de lavado CAS, que se destacó como una de las imprimaciones con taninos que ofreció los mejores resultados, y un fosfatizado mediante inmersión en una solución hidroalcohólica de ácido fosfórico.

6.2.1 Formulación y preparación de las pinturas epoxídicas

Las pinturas anticorrosivas epoxídicas al agua se formularon como un sistema de dos partes, A y B, tomando como base trabajos previos del grupo [9, 10, 11]. Las composiciones en volumen de las partes A y B se detallan en la Tabla 6.4. Ambas partes se prepararon por separado en una dispersora de alta velocidad MTA 40L Corradi (Fig. 6.5). Todos los componentes se pesaron en balanza digital con una precisión de 0,1 g.

La parte A contiene el agente de curado (endurecedor) Araldite® HZ 340, que consiste en una solución acuosa al 50% de una poliamidoamina modificada soluble en agua [12]. Dada su naturaleza anfifílica, también cumple una función emulsionante, haciendo posible la formación de la emulsión epoxídica formadora de película durante su mezcla con la resina [13]. La parte A contiene también todos los pigmentos utilizados: el anticorrosivo (tanino o

Nubirox® 106), el opacante (dióxido de titanio) y los extendedores (talco, barita y mica). Se adiciona también en esta parte el aditivo multifuncional AMP-95®, que consiste en 2-amino-2-metil-1-propanol con un 5% de agua añadida. Se trata de un aminoalcohol que actúa como un neutralizante, estabilizante y co-dispersante.

Tabla 6.4. Formulación de las distintas pinturas epoxídicas ensayadas

PARTE A

Componente	Proveedor	% volumen		
		epoxi MIM, CAS	epoxi NUB	epoxi AGUA
Agente de curado Araldite® Hz340 (1:1)	Huntsman	48,30	48,30	48,30
Tanino comercial	ver Cap. 5	2,56	-	-
Nubirox® 106	Nubiola	-	2,56	-
Talco	Minera Cema	2,43	2,43	2,84
Barita	Minera Cema	2,20	2,20	3,00
Dióxido de titanio	Zamudio	3,72	3,72	4,62
Mica	Minera Cema	3,64	3,64	4,09
AMP-95	ANGUS	1,49	1,49	1,49
Thyosil® Q202	Diransa	2,23	2,23	2,23
Agua ultrapura	OSMOION, APEMA	33,43	33,43	33,43

PARTE B

Componente	Proveedor	% volumen
		epoxi MIM, CAS, NUB, AGUA
Resina Araldite® Py 340-2	Huntsman	83,60
Thyosil® Q202	Diransa	0,44
Agua ultrapura	OSMOION, APEMA	15,96

Mezclar al momento de pintar: 30 g de A y 10,7 g de B.

Relación agente de curado/resina = 1,20 en peso

PVC = 0,20



Fig. 6.5. Preparación de las pinturas epoxídicas de base acuosa en la dispersora de alta velocidad.

La parte B posee Araldite® PY 340-2, que consiste en una mezcla de resinas epoxídicas líquidas de bajo peso molecular (PM 300-340) basadas en bisfenol A y en bisfenol F [12, 14]. Las resinas basadas en bisfenol A se producen mediante una reacción de condensación entre el bisfenol A y la epiclorhidrina [14, 15]. Las resinas derivadas del bisfenol F, por su parte, se producen mediante la reacción del bisfenol F con la epiclorhidrina, y poseen menor viscosidad y una mayor cantidad de grupos funcionales epoxi que las resinas equivalentes basadas en bisfenol A [14, 15]. La mezcla de resinas de bisfenol A y F previene o reduce la cristalización [14].

Ambas partes contienen el agente antiespuma Thyosil® Q202 y agua ultrapura como disolvente.

Inmediatamente antes de la aplicación, se pesó en un recipiente adecuado una proporción definida de ambas partes (30 g de A por cada 10,7 g de B) y se mezcló manualmente con una varilla de vidrio. La relación agente de curado/resina en la pintura final fue de 1,2/1,0 en peso. Asimismo, los valores de PVC se mantuvieron constantes con el fin de permitir la comparación entre las distintas pinturas.

6.2.2 Preparación superficial, pretratamiento del sustrato y aplicación de las pinturas

Paneles de aluminio AA1050 con dimensiones de 150 mm x 75 mm se lijaron y limpiaron con isopropanol, tal como se describió previamente en el apartado 6.1.2. A continuación, un conjunto de paneles fue recubierto con la imprimación CAS, siguiendo el procedimiento de pintado y curado especificado previamente. Otro conjunto de paneles recibió un pretratamiento con solución alcohólica de ácido fosfórico, adaptado a partir de la norma ASTM D 1730 (ver apartado 3.5.2.1). Para ello, los paneles de aluminio se sumergieron durante 20

minutos a temperatura ambiente en una solución de ácido fosfórico al 10% en etanol al 50%, se lavaron a continuación con agua destilada y finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente. Luego, ambos conjuntos de paneles pretratados se pintaron con las cuatro pinturas epoxídicas previamente preparadas (Fig. 6.6), resultando de esta manera ocho esquemas de pintado cuya nomenclatura se especifica en la Tabla 6.5.

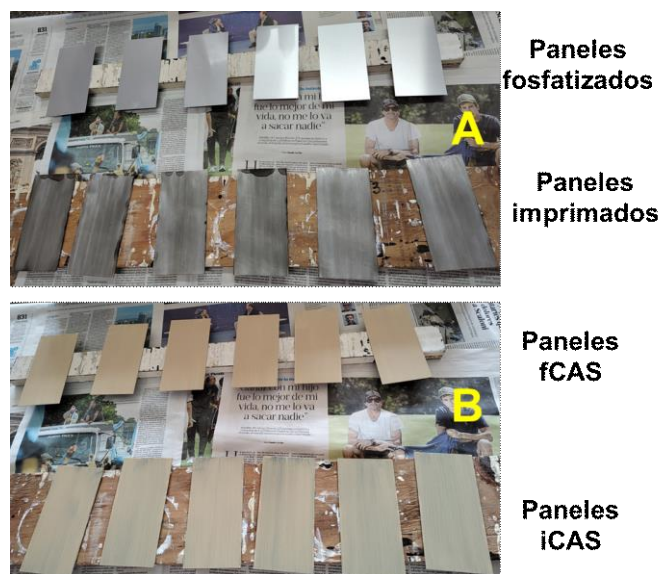


Fig. 6.6. Paneles de aluminio luego del pretratamiento de fosfatizado o aplicación de imprimación (A), y luego de la aplicación de la pintura anticorrosiva epoxi CAS (B).

Tabla 6.5. Nomenclatura de los distintos esquemas de pintado ensayados

Esquema	Pretratamiento	Pintura anticorrosiva
iMIM	imprimación CAS	epoxi MIM
iCAS	imprimación CAS	epoxi CAS
iNUB	imprimación CAS	epoxi NUB
iAGUA	imprimación CAS	epoxi AGUA
fMIM	fosfatizado	epoxi MIM
fCAS	fosfatizado	epoxi CAS
fNUB	fosfatizado	epoxi NUB
fAGUA	fosfatizado	epoxi AGUA

La aplicación de las pinturas epoxídicas se realizó con pincel N°10, obteniendo un espesor final de película seca de $90 \pm 15 \mu\text{m}$. A continuación, los paneles recubiertos se dejaron curar durante 15 días a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \pm 5 \%$ de humedad relativa. Estos paneles se ensayaron

junto con una serie de placas de aluminio cuya superficie fue preparada mediante el tratamiento con solución hidroalcohólica de ácido fosfórico, pero que no fueron sometidas a aplicación de pintura (paneles blanco fosfatizado, BF). Para los ensayos en las cámaras de humedad y niebla salina, se protegieron los bordes de los paneles con cinta adhesiva vinílica (Marca 3M, modelo 3903).

6.2.3 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos electroquímicos

Los paneles de aluminio sometidos a los distintos esquemas de pintado se caracterizaron electroquímicamente mediante medidas de resistencia iónica, medidas de potencial a circuito abierto y ensayos de impedancia. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una serie de celdas que se construyeron delimitando áreas circulares sobre la superficie recubierta mediante tubos de policloruro de vinilo. Cada tubo fue adherido al panel con pegamento epóxico y sellado en la parte exterior con cera de abejas. En cada panel, el recubrimiento fue removido en la vecindad de un vértice mediante una amoladora de banco con piedra esmeril, con el fin de permitir el contacto eléctrico con el metal. Finalmente, se añadió un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito. Para cada panel recubierto, las determinaciones se realizaron por triplicado luego de diferentes tiempos de exposición a la solución electrolítica, hasta alcanzar un total de 200 días.

6.2.3.1 Medidas de resistencia iónica

Las determinaciones de resistencia iónica R_i se llevaron a cabo a través de medidas de conductancia en celdas que se construyeron delimitando áreas circulares de 3 cm² sobre la superficie recubierta, según el procedimiento indicado en el apartado 6.1.3.1.

6.2.3.2 Medidas de potencial a circuito abierto

Las medidas de potencial a circuito abierto se realizaron en celdas de 3 cm² de área utilizando un potencióstato-galvanostato Gamry Interface 1000, con un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia.

6.2.3.3 Evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica

Los espectros de impedancia de los paneles de aluminio sometidos a los ocho esquemas de pintado se llevaron a cabo en celdas que se construyeron delimitando un área circular de 16 cm² sobre la superficie recubierta. Esta área relativamente grande es crucial para garantizar

una representación estadística de las heterogeneidades inherentes a los sistemas de pintura [16]. Además, facilita las mediciones, especialmente en recubrimientos de alto espesor y alta impedancia, ya que al aumentar el área de muestra se reduce la impedancia total de la celda, haciéndola más accesible para el equipo [16]. Los ensayos se realizaron con un equipo Gamry Reference 3000, que puede funcionar como potenciostato, galvanostato o amperímetro de resistencia cero (ZRA). Se utilizó un electrodo de Pt-Rh de gran área como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia. Las mediciones se llevaron a cabo en el potencial a circuito abierto, aplicando una señal sinusoidal con 10 mV de amplitud en un rango de frecuencias de 10^5 Hz a 10 mHz. Los espectros de impedancia experimentales se ajustaron e interpretaron sobre la base de circuitos eléctricos equivalentes, utilizando el software Gamry Echem Analyst v. 7.06. Todas las mediciones de impedancia se realizaron a temperatura ambiente, con la celda electroquímica dentro de una jaula de Faraday para minimizar las interferencias de campos electromagnéticos externos y corrientes parásitas. Para verificar la reproducibilidad, las mediciones en cada muestra recubierta se llevaron a cabo por duplicado.

6.2.4 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos de intemperismo acelerado

6.2.4.1 Evaluación mediante exposición en cámara de humedad

Para cada esquema de pintado ensayado, se colocaron cuatro paneles recubiertos en la cámara de humedad Sunvic tipo F102/3 descrita en el apartado 6.1.4. La inspección visual de los paneles recubiertos se llevó a cabo luego de 10, 20, 30, 50, 60, 90, 150 y 200 días de exposición, con el fin de evaluar el grado de ampollamiento según la norma ASTM D 714, así como la presencia o ausencia de signos de deterioro del recubrimiento, tales como decoloración o cambio de coloración, rotura de la película, agrietamiento o desprendimiento. Por otro lado, al inicio y tras 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición se estudió el grado de adhesión mediante la prueba de cinta (ASTM D 3359), para lo cual se dejó secar previamente el respectivo panel durante 2 horas en las condiciones de laboratorio.

Con el fin de estudiar el nivel de corrosión experimentado por el sustrato de aluminio subyacente, luego de los 200 días de exposición en la cámara de humedad se seleccionó un panel representativo de cada tipo de esquema. En cada panel, se cortó con cizalla un trozo de 2 cm de lado y, para retirar el recubrimiento, se sumergió durante 8 horas en un vaso de precipitados conteniendo diluyente epóxico estándar Sherwin Williams, que consiste principalmente en una mezcla de xileno, n-butanol y etilbenceno. En caso de ser necesario, se removió mecánicamente el recubrimiento remanente con ayuda de una varilla de vidrio. A continuación, la muestra se enjuagó con agua destilada, se dejó secar en atmósfera de

laboratorio durante 10 minutos y se conservó en desecador. La superficie se analizó posteriormente mediante MEB-EDS, utilizando el equipamiento detallado en el apartado 5.3.

6.2.4.2 Evaluación mediante exposición en cámara de niebla salina neutra

Para cada esquema de pintado ensayado, se colocaron cuatro paneles recubiertos en una cámara de niebla salina Atlas SF850 (Fig. 6.7), donde fueron sometidos a la acción de una niebla de cloruro de sodio en condiciones estandarizadas por la norma ASTM B117: temperatura $35 \pm 1^\circ\text{C}$, pH de la solución salina 6,5-7,2 y concentración de cloruro de sodio $5 \pm 1\%$ p/p. La inspección visual de los paneles recubiertos se llevó a cabo de manera similar a la especificada en el apartado anterior para la cámara de humedad.

Con el fin de estudiar el nivel de corrosión experimentado por el sustrato de aluminio subyacente, luego de los 200 días de exposición en la cámara de niebla salina se seleccionó un panel representativo de cada tipo de esquema. Cada panel fue tratado de manera similar a lo descrito en el apartado 6.2.4.1 para su posterior evaluación mediante MEB-EDS.



Fig. 6.7. Cámara de niebla salina Atlas SF850.

Bibliografía del Capítulo 6

[1] D'Alessandro O., Selmi G.J., Deyá C., Di Sarli A., Romagnoli R. (2018a). Formulation and Assessment of a Wash-Primer Containing Lanthanum "Tannate" for Steel Temporary

Protection. *J. of Materi Eng and Perform*, 27, 687-704. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-3103-y>

[2] D'Alessandro O., Selmi G., Deyá C., Di Sarli A., Romagnoli R. (2018b). Lanthanum Derivative from Tara Tannin for Steel Temporary Protection, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(9), 3215-3226. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03317>

[3] Byrne C., D'Alessandro O., Selmi G.J., Romagnoli R., Deyá C. (2019). Primers based on tara and quebracho tannins for poorly prepared steel surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 130, 244-250. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.003>

[4] Karyakina M. I., Kuzmak E. (1990). Protection by organic coatings: criteria, testing methods and modelling. *Prog. Org. Coatings*, 18, 325-388. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(90\)85015-P](https://doi.org/10.1016/0033-0655(90)85015-P)

[5] Walter G. W. (1986). A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals. *Corros. Sci.*, 26, 39-47. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90121-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90121-6)

[6] Matamala G., Smeltzer W., G. Droguett. (1994). Use of Tannin Anticorrosive Reaction Primer to Improve Traditional Coating Systems. *Corrosion*, 50(4), 270-275. <https://doi.org/10.5006/1.3294333>

[7] Molina J., et al. (2016). Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. *Progress in Organic Coatings*, 97, 244-253. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.029>

[8] Zhu W., et al. (2017). Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties. *Applied Surface Science*, 405, 157-168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.046>

[9] Roselli S., Lendvay-Györikb G., Mészárosb G., Deyá C., Romagnoli R. (2017). Anticorrosive water borne paints free from zinc and with reduced phosphate content. *Progress in Organic Coatings*, 112, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.023>

[10] Ríos Morgat V. L., Calderón J. C., Byrne C., Deyá C., D'Alessandro O. (2019). Pinturas epoxi base agua con fosfatos comerciales como pigmentos anticorrosivos. *Investigación Joven*, 5(2), 9-12. <https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/5602>

[11] Byrne C., Ramirez M., Di Santo E., Cristiano N., D'Alessandro, O. (2023). Incorporación de extracto de *Rosmarinus officinalis* en una pintura epoxi de base acuosa para la protección de acero SAE 1010. *Investigación Joven*, 10(1), 34-35. <https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/15187>

[12] Wegmann A. (1997). Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings. *Progress in Organic Coatings*, 32(1-4), 231-239. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00062-3)

[13] Verkholtantsev V.V. (1996). Colloidal aspects of waterborne epoxy paints. *Journal of Coatings Technology*, 68(853), 49-57.

- [14] Stoye D., Freitag W. (Eds.) (1998). *Paints, coatings and solvents, 2nd completely rev. ed.*, Wiley-VCH.
- [15] Wicks Z. (2007). *Organic Coatings, Science and Technology, Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc.
- [16] Margarit-Mattos I.C.P. (2020). EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. *Electrochimica Acta*, 354, 136725. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136725>

SECCIÓN C

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 7

Estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión del aluminio por parte de taninos de diversas fuentes vegetales

7.1 Caracterización de los taninos comerciales

7.1.1 Fuentes comerciales de los taninos utilizados

Los porcentajes de taninos, humedad y cenizas de los extractos comerciales fueron proporcionados por sus respectivos fabricantes, y los valores se resumen en la Tabla 7.1. Todos los extractos presentan un porcentaje de taninos ubicado entre el 70 y el 80%, un porcentaje de humedad del 5 al 8%, y un contenido de cenizas de 0,6 a 0,7%. El extracto de quebracho colorado es el que posee la menor solubilidad, con una pequeña fracción de compuestos insolubles a 25 °C.

7.1.2 Determinación del pH y la conductividad de soluciones acuosas de los taninos comerciales





Los valores de pH y conductividad de las soluciones de extractos comerciales al 0,10% p/v también se muestran en la Tabla 7.1. Todos los taninos comerciales dan lugar a una solución de carácter netamente ácido, siendo más pronunciada la acidez en los casos de tara y castaño. Estos valores ácidos de pH se deben a la presencia de grupos fenólicos (en todos los taninos), grupos sulfónicos (introducidos en el proceso de sulfitación en el caso de mimosa y quebracho) y grupos carboxílicos (en el caso de los taninos de tara o los productos de hidrólisis parcial de los taninos hidrolizables).

El extracto de tara es el que presenta la mayor cantidad de cenizas, lo que se traduce en una mayor cantidad de sales minerales y, por ende, en una mayor conductividad.

7.1.3 Determinación del contenido de polifenoles totales por el método de Folin-Denis

En la Fig. 7.1 se puede observar la curva de calibración obtenida a partir de la medida de absorbancia a 750 nm de las soluciones estándar de ácido tánico. El contenido de polifenoles totales de los extractos, expresados en mg de equivalentes de ácido tánico (EAT) por gramo de tanino comercial, se indica también en la Tabla 7.1. Los resultados revelan niveles de entre 400 y 600 mg EAT/g, con los valores más altos en los extractos con mayor contenido de taninos.

Tabla 7.1. Características de los taninos comerciales

	Quebracho	Mimosa	Tara	Castaño
Fuente comercial	Unitan ATO	Weibull TANAC	T40 Indunor Silvateam	Castaño N2 Indunor Silvateam
Aspecto	polvo fino color rojizo 	polvo fino color marrón rojizo 	polvo fino color amarillento 	polvo fino color marrón 
Taninos (%p/p)	72	72	85	76
Humedad (%p/p)	8	5	7	8
Compuestos insolubles (%p/p, agua a 25 °C)	0,2	0	0	0
Cenizas totales (%p/p)	0,6	0,6	1,0	0,7
pH solución acuosa 0,10% p/v	4,8	4,6	3,3	3,6
Conductividad solución acuosa 0,10% p/v (μS/cm)	33,7	76,9	165,1	90,8
Polifenoles totales (mg EAT/g)	476	464	594	568

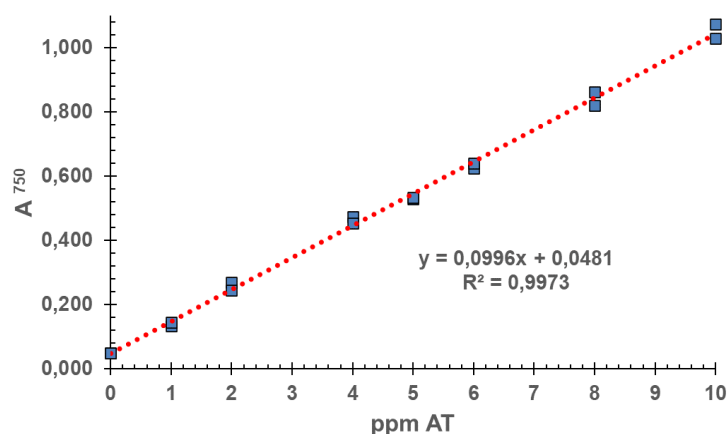


Fig. 7.1. Curva de calibración obtenida aplicando la reacción colorimétrica de Folin-Denis a una serie de patrones de ácido tánico (AT).

7.1.4 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de los cuatro taninos comerciales se presentan en la Fig. 7.2. Asimismo, los números de onda característicos de las bandas que son comunes a todos los taninos

vegetales y de las bandas distintivas de los taninos condensados, los taninos hidrolizables y los galotaninos, se resumen en la Fig. 7.3.

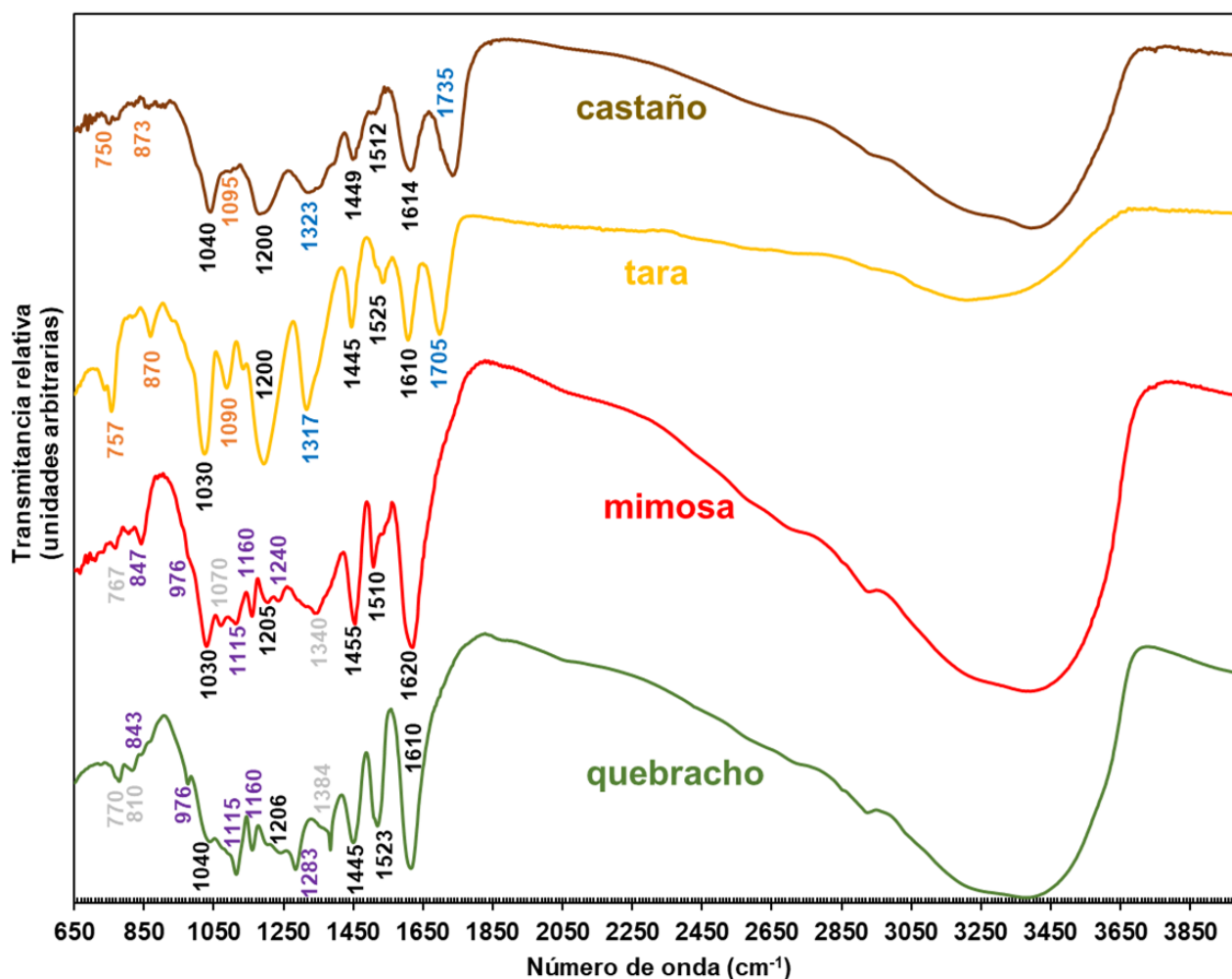


Fig. 7.2. Espectros FTIR de los taninos comerciales, en donde se destacan, utilizando el código de colores de la figura siguiente, los números de onda de las bandas características que permiten la identificación de cada tipo de tanino.

Todos los taninos presentan en los espectros FTIR cinco bandas de absorción características: tres en torno a 1610-1620, 1510-1520 y 1445-1455 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C-C de los anillos aromáticos, y dos en el rango de 1200-1210 y 1030-1040 cm^{-1} , vinculadas a las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico de los enlaces C-O [1, 2, 3, 4, 5]. Estas bandas se destacan en color negro en los cuatro espectros de la Fig. 7.2. Se puede apreciar que, en la región de 1510-1520 cm^{-1} , los taninos condensados de quebracho colorado y mimosa presentan señales más intensas de estiramiento C=C-C en comparación con los taninos hidrolizables de tara y castaño [5, 6]. Por el contrario, la banda correspondiente al estiramiento C-O en torno a 1200-1210 cm^{-1} es más intensa para los taninos hidrolizables [5].

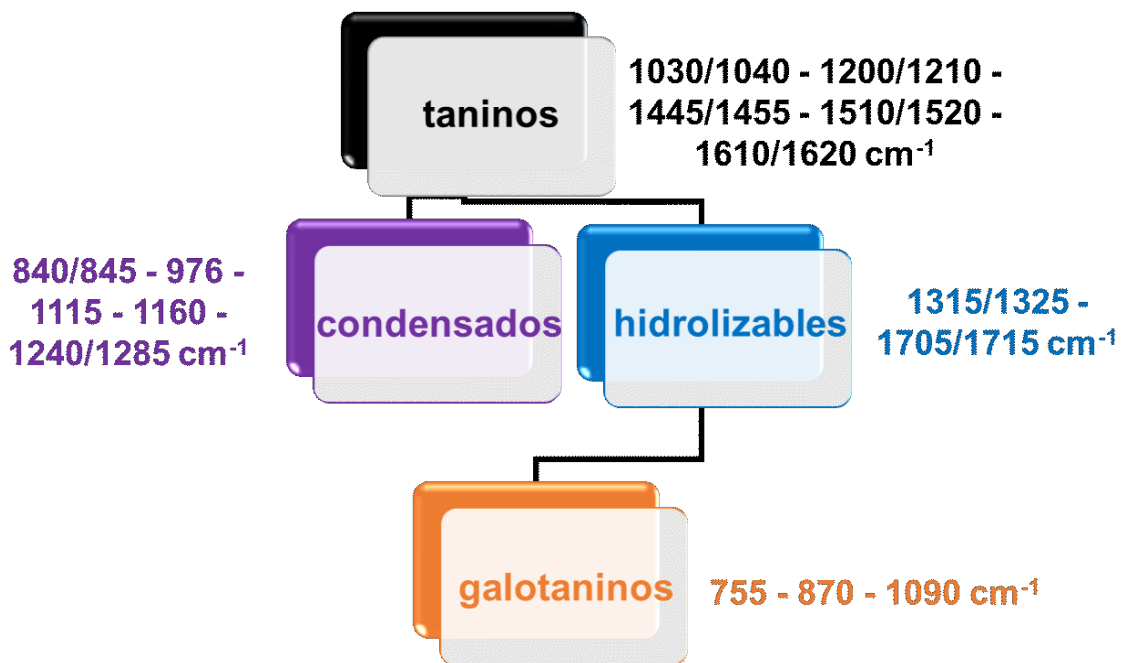


Fig. 7.3. Números de onda característicos de las bandas que son comunes a todos los taninos vegetales y de las bandas distintivas de los taninos condensados, los taninos hidrolizables y los galotaninos.

Los taninos condensados presentan un intenso pico característico en el intervalo de 1240 a 1285 cm^{-1} , que puede asignarse a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace éter C-O presente en la estructura del anillo C derivado del pirano (Fig. 4.3). También se observan bandas fuertes en torno a 1160 cm^{-1} y 1115 cm^{-1} , debidas probablemente al estiramiento simétrico de la función éter cíclica C-O-C y a la flexión en el plano de los C-H aromáticos, así como bandas débiles en aproximadamente 976 cm^{-1} y 840-845 cm^{-1} , asociadas probablemente a la flexión fuera del plano de los C-H aromáticos [1, 2, 3, 7, 8, 9]. En la Fig. 7.2, estas bandas se destacan en color violeta en los espectros de los taninos de quebracho colorado y mimosa, confirmando que estos extractos comerciales están compuestos mayoritariamente por taninos condensados. Asimismo, se observa un pico ubicado a 1384 cm^{-1} para los taninos de quebracho colorado y a 1340 cm^{-1} para los taninos de mimosa, que puede tener su origen en estiramientos C-O o en la deformación en el plano de los enlaces O-H fenólicos [6, 8, 9].

Los taninos hidrolizables, por su parte, presentan dos intensas bandas características: una alrededor de 1705-1735 cm^{-1} , atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo (enlaces C=O) de los ésteres fenólicos, y otra en torno a 1315-1325 cm^{-1} , que puede ser asignada a una combinación de la vibración de estiramiento simétrico C-O-C de la función éster con la vibración de deformación del O-H [1, 2, 3, 4, 6, 7, 9]. Estas bandas se destacan en azul en los espectros de los taninos de tara y castaño de la Fig. 7.2, confirmando que estos

extractos están constituidos fundamentalmente por taninos hidrolizables. La banda en torno a $1705\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ resulta fundamental para distinguir los taninos hidrolizables de los taninos condensados, ya que estos últimos no contienen carbonilos en condiciones naturales [5].

Los galotaninos presentan tres bandas adicionales de intensidad media o débil que pueden considerarse marcadores de esta subclase de taninos: una banda en torno a 1090 cm^{-1} , atribuida al estiramiento simétrico C-O-C del éster aril fenólico; otra cercana a 870 cm^{-1} , debida a la flexión fuera del plano de los C-H aromáticos; y finalmente, una banda en torno a 755 cm^{-1} , que tiene su origen en la deformación simétrica o respiración del anillo de azúcar [1, 2, 3, 7]. Los elagitaninos, por su parte, no presentan bandas características, de manera tal que solo pueden identificarse si hay bandas marcadoras para taninos hidrolizables y faltan bandas marcadoras para galotaninos [1, 2]. Las bandas típicas de los galotaninos se destacan en color naranja en los espectros de los taninos de tara y castaño de la Fig. 7.2. Se puede apreciar una gran intensidad de estas bandas en el extracto de tara, lo que confirma la abundante presencia de galotaninos, mientras que en el caso de los taninos de castaño las bandas son extremadamente débiles, lo que corrobora que los taninos hidrolizables de castaño son mayoritariamente elagitaninos.

En todos los taninos comerciales se observa también una típica banda ancha que abarca un rango de $2900\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento O-H de los múltiples grupos hidroxilo presentes en los extractos [4, 10, 11]. Corresponde a una envolvente de las bandas que provienen de los sustituyentes OH en diferentes entornos químicos [5, 8]. Se puede percibir también un leve hombro en torno a 2950 cm^{-1} , que tiene su origen en las vibraciones de estiramiento asimétrico C-H de los grupos -CH, -CH₂ y -CH₃ alifáticos presentes en las impurezas de carbohidratos y azúcares en los extractos, así como en los anillos C de las unidades flavan-3-ol de los taninos condensados de quebracho colorado y mimosa [4, 5, 8, 10, 11].

7.2 Estudios electroquímicos

7.2.1 Ensayos de resistencia a la polarización lineal

Los valores promedio de resistencia a la polarización lineal (R_p) y de eficiencia inhibidora (EI%) obtenidos en los experimentos de polarización lineal se resumen en la Tabla 7.2.

A partir de estos datos, se observa que, en presencia de los taninos, los valores de R_p aumentaron en un orden de magnitud en comparación con lo registrado para la solución blanco. Asimismo, para cada tipo de tanino, los valores de R_p , y por ende la eficiencia inhibidora, se incrementaron con la concentración. Por otra parte, los taninos de mimosa son los que proporcionaron los valores de R_p más altos para una concentración dada. Las

eficiencias inhibitoras superaron el 90% en casi todas las soluciones de taninos ensayadas, alcanzando más del 98% en las concentraciones más altas de taninos de mimosa.

Estos resultados concuerdan con los hallazgos reportados por otros investigadores en sus estudios sobre la inhibición de la corrosión de las aleaciones de aluminio por parte de los taninos, descritos en el apartado 4.3.2.

Tabla 7.2. Valores de R_p y EI% obtenidos a partir de los ensayos de polarización lineal

Concentración %p/v	Quebracho		Mimosa		Tara		Castaño	
	R_p (k Ω)	EI%	R_p (k Ω)	EI%	R_p (k Ω)	EI%	R_p (k Ω)	EI%
0 (blanco)	1,5	-	1,5	-	1,5	-	1,5	-
0,01	14,7	89,5	32,8	95,4	23,3	93,6	23,8	93,7
0,05	26,5	94,2	45,3	96,7	27,2	94,5	27,0	94,4
0,1	34,8	95,7	60,3	97,5	35,3	95,8	34,1	95,6
0,3	43,5	96,6	83,1	98,2	40,9	96,3	42,5	96,5
0,5	43,6	96,6	87,1	98,3	47,5	96,8	48,3	96,9

El notable aumento de los valores de R_p en presencia de los taninos podría explicarse teniendo en cuenta el concepto de inhibición en la región interfacial (ver apartado 4.3.3). La adsorción de los taninos sobre la superficie del aluminio y su posterior incorporación en la capa pasiva tridimensional formada por los productos de corrosión conduciría a cambios en las propiedades fisicoquímicas de esta capa, otorgándole características que resultan en una disminución de la velocidad de corrosión del sustrato metálico. Este enfoque se abordará con mayor detalle en los apartados siguientes.

7.2.2 Medidas de potencial a circuito abierto

En la Fig. 7.4 se presentan los gráficos de E_{PCA} vs. tiempo obtenidos para las diferentes soluciones de taninos. Para simplificar el análisis comparativo, la Fig. 7.5 muestra la variación del potencial a circuito abierto con el tiempo para las soluciones al 0,5% de los cuatro tipos de taninos comerciales. En todos los gráficos se incluye también la variación del E_{PCA} para una solución de referencia de NaCl 0,1 M sin adición de taninos.

Como se puede apreciar en ambas figuras, en todos los casos el potencial a circuito abierto se situó entre -1000 y -800 mV (vs. Ag/AgCl saturado) al inicio de la exposición, y gradualmente evolucionó hacia valores más positivos, alcanzando finalmente un potencial relativamente estable que sugiere un estado estacionario. También se observa que, en

presencia de taninos, el E_{PCA} del estado estacionario se alcanzó más tardíamente y se desplazó a valores más nobles en comparación con la solución de referencia. Asimismo, es evidente que este desplazamiento del potencial hacia valores más nobles depende tanto de la naturaleza del tanino como de su concentración.

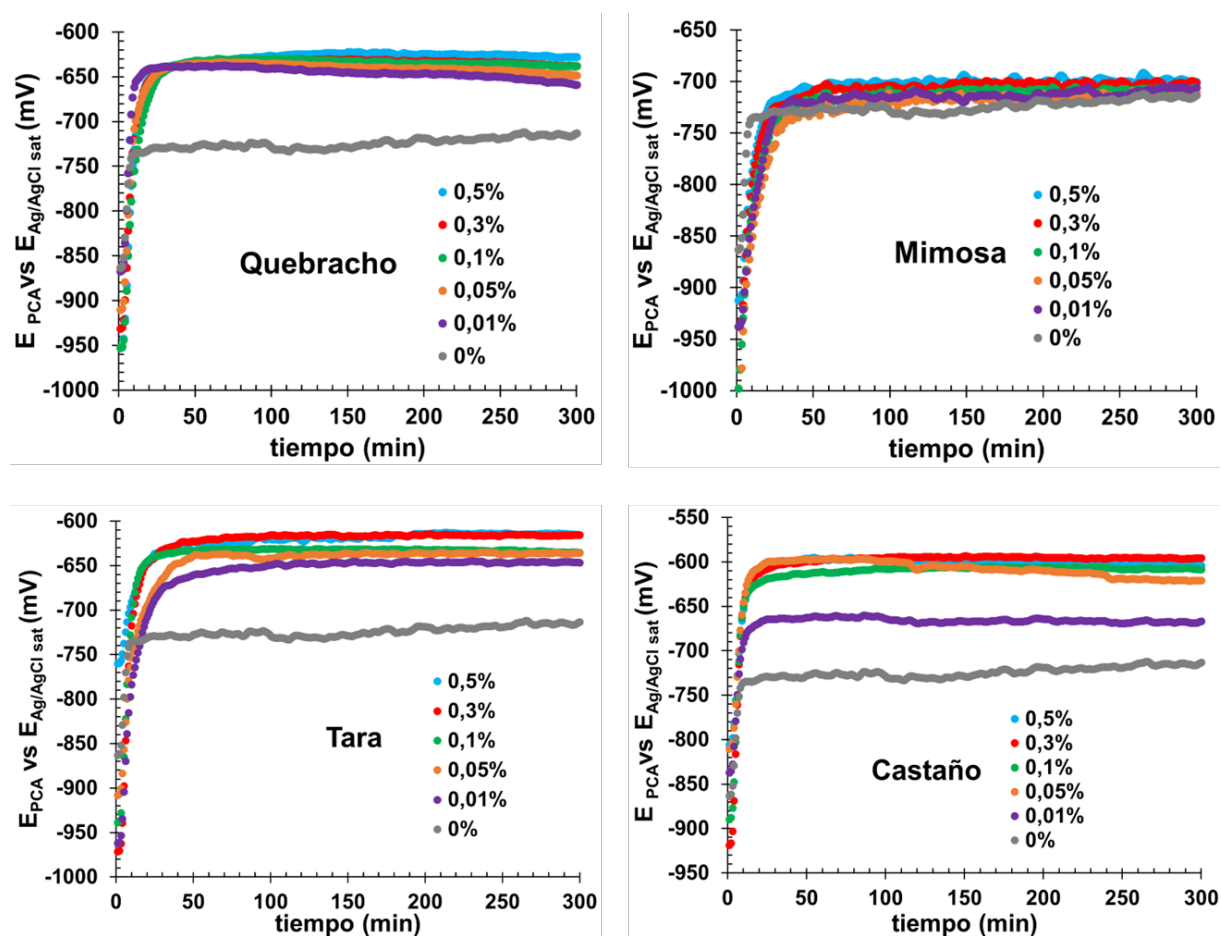


Fig. 7.4. Variación del E_{PCA} con el tiempo para todas las soluciones ensayadas.

En la Fig. 7.4 se puede observar que, para las soluciones de taninos de quebracho colorado y tara, se alcanzaron valores de potencial estacionario ligeramente más positivos a medida que se incrementó la concentración de tanino. En contraste, en los taninos de mimosa la concentración pareció tener un efecto mínimo sobre la variación del potencial a circuito abierto. Por otro lado, los taninos de castaño mostraron un comportamiento muy similar en las cuatro soluciones más concentradas, mientras que la solución al 0,01% presentó un comportamiento intermedio entre las soluciones mencionadas y la solución blanco sin adición de taninos.

La Fig. 7.5 permite comparar el efecto del tipo de tanino sobre el potencial estacionario. Se observa que la solución al 0,5% de taninos de mimosa desplazó solo levemente los valores de potencial, mientras que los taninos de castaño provocaron el mayor ennoblecimiento del

potencial. Los valores del potencial estacionario se registraron en el orden de -715 mV para la solución de referencia, -700 mV para la solución al 0,5% de taninos de mimosa, -627 mV para la solución de taninos de quebracho colorado, -615 mV para la solución de taninos de tara y -604 mV para la solución de taninos de castaño.

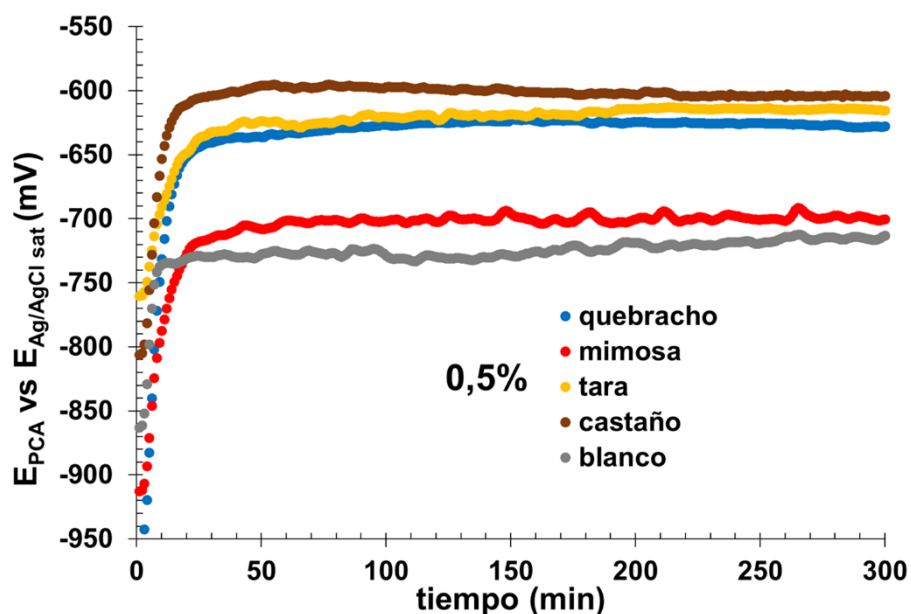


Fig. 7.5. Gráfico comparativo en donde se representa la variación del E_{PCA} con el tiempo para la solución blanco y las soluciones al 0,5% p/v de los cuatro taninos comerciales.

Nuevamente, el concepto de inhibición en la región interfacial es útil para explicar los resultados de estos experimentos. Al sumergir aluminio en soluciones aireadas de NaCl con un pH cercano a la neutralidad, la delgada capa nativa de óxido formada por el aire se ve atacada localmente de manera inmediata y, por lo tanto, el metal se corroe por picado. La acumulación de productos de corrosión en la superficie, principalmente hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxocloruros, da lugar al desarrollo gradual de una capa pasiva tridimensional [12]. La capa pasiva obtenida en soluciones que contienen cloruros es poco uniforme y poco adherente, y presenta además un elevado número de grietas y defectos [12]. Estas características son, sin duda, el resultado de la incorporación de iones cloruro en su estructura tridimensional [13, 14, 15, 16]. Aunque las grietas suministran canales para el pasaje de los iones, el aumento del espesor de la capa de productos de corrosión mejora la resistencia a la difusión (esto es, proporciona un efecto barrera) [12, 17]. El crecimiento tridimensional suele saturarse en un determinado espesor de película, el cual depende fuertemente de las condiciones experimentales [18]. En este punto, las velocidades de formación y disolución de los productos de corrosión se equiparan, y la capa tridimensional alcanza un estado estacionario. Durante este proceso, el potencial a circuito abierto evoluciona hacia valores más nobles, hasta alcanzar el mencionado valor límite estacionario.

La presencia de taninos durante la formación de la capa pasiva tridimensional retarda el proceso de corrosión del aluminio, provocando que el estado estacionario se alcance más tarde. En estas condiciones experimentales, la capa pasiva presenta características que hacen que la superficie de aluminio sea menos reactiva, de modo que el valor estacionario de E_{PCA} es más positivo que el obtenido en la solución de NaCl sin adición de taninos.

7.2.3 Ensayos de polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)

La Fig. 7.6 muestra las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para los electrodos de aluminio AA1050 tras 5 horas de inmersión en soluciones de NaCl 0,1 M con distintos niveles de concentración de taninos. Con el fin de simplificar el análisis comparativo, en la Fig. 7.7 se presentan las curvas obtenidas para las soluciones más concentradas de los cuatro tipos de taninos. Como se mencionó en el apartado 1.5.3, en los estudios comparativos resulta más conveniente representar la corriente en función del sobrepotencial η , definido como la diferencia entre el potencial aplicado E y el potencial de corrosión E_c . En todos los gráficos se incluye también la curva obtenida para una solución de referencia de NaCl 0,1 M sin adición de taninos.

Tomando como base la solución blanco, se puede notar que, en presencia de taninos, ambas ramas de las curvas de polarización se desplazaron hacia valores más bajos de corriente. Por lo tanto, se concluye que, en soluciones acuosas casi neutras de NaCl, todos los taninos ensayados actúan como inhibidores de tipo mixto, disminuyendo las velocidades de las reacciones electroquímicas tanto catódicas como anódicas. De este modo, se puede afirmar que la capa pasiva obtenida en presencia de taninos tiene propiedades mecánicas, estructurales y/o químicas que retardan tanto las reacciones anódicas como las catódicas. Como se describió en el Capítulo 3, en soluciones acuosas aireadas casi neutras de NaCl, la reacción catódica está dominada por la difusión y la reducción del oxígeno disuelto, mientras que la reacción anódica corresponde a la disolución del aluminio catalizada por iones cloruro. De acuerdo con Magnussen, en soluciones casi neutras los inhibidores anódicos actúan mediante la estabilización de la película pasiva existente y el taponamiento de los poros presentes en ella [18]. Los inhibidores catódicos, por su parte, interfieren con la reacción de reducción de oxígeno al restringir la difusión de oxígeno disuelto a la superficie del electrodo o al limitar el transporte de electrones necesarios para su reducción, ya que estas sustancias suelen formar gruesas capas superficiales con baja conductividad electrónica [18]. En consecuencia, se puede postular que, en presencia de taninos, la capa pasiva tridimensional formada probablemente sea más gruesa [19], o bien más compacta, homogénea y con menor porosidad [20, 21, 22, 23], por lo que tanto la adsorción de cloruro como la difusión y/o reducción del oxígeno se ve interferida (ver Fig. 4.13 del Capítulo 4).

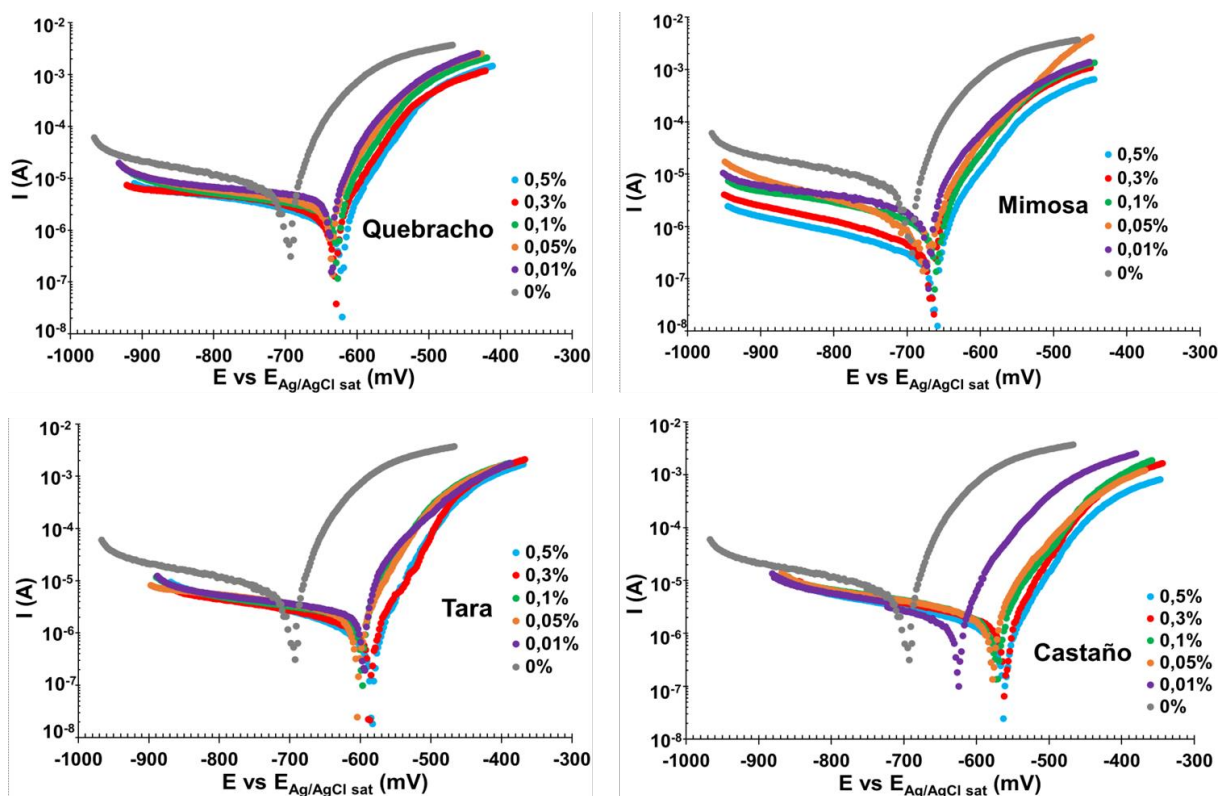


Fig. 7.6. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para todas las soluciones ensayadas.

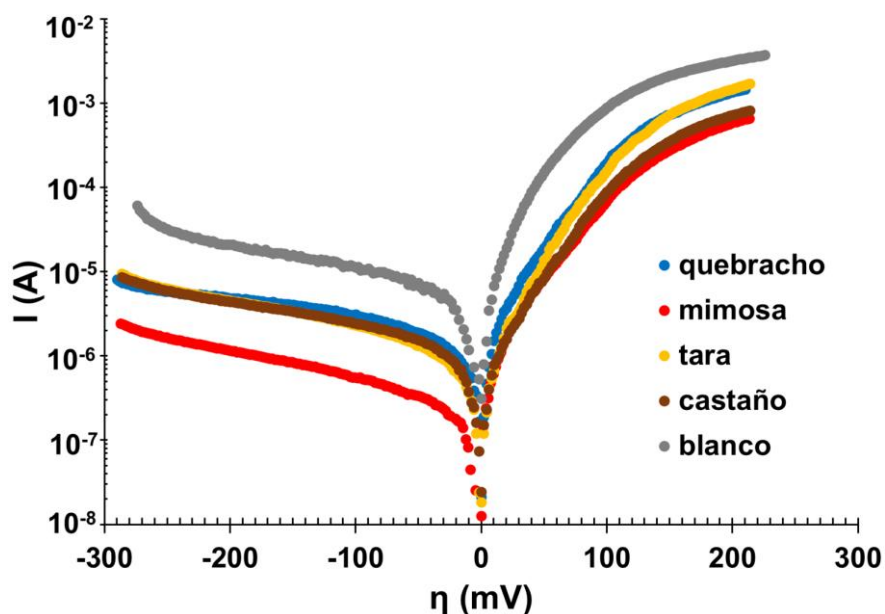


Fig. 7.7. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para la solución blanco y para las soluciones 0,5% p/v de los cuatro tipos de taninos.

Esta inhibición de tipo mixto también ha sido observada por otros investigadores en sus estudios sobre extractos naturales como inhibidores de la corrosión del aluminio. Ejemplos de esto incluyen el tanino de *Acacia mearnsii* en HCl 0,1 M [24], el tanino de mangle en NaCl

0,5 M a pH 6 [25], los taninos de mangle, mimosa y castaño en HCl 0,5 M y H₂SO₄ 0,25 M [26], el extracto de *Opuntia ficus* en HCl 2,0 M [27], el extracto de *Garcinia indica* en H₃PO₄ 1 M [28], el extracto de nuez de areca en HCl 0,5 M [29], el extracto de *Bassia muricata* en H₂SO₄ 1 M [30], el extracto de *Phyllanthus amarus* en HCl 1 M [31], el extracto de *Justicia secunda* en HCl 0,5 M [32], el aceite esencial de perejil en NaCl 0,1 M [33] y el extracto de *Ilex paraguariensis* en HCl 0,1 M [34].

Analizando las Fig. 7.6 y 7.7, puede concluirse que la magnitud del desplazamiento de las curvas hacia valores más bajos de corriente depende tanto de la naturaleza del tanino como de su concentración. En la Fig. 7.6 se puede apreciar que, en todos los casos, la disminución de la corriente fue mayor a medida que se incrementó la concentración de tanino. También se observa que el potencial correspondiente al mínimo de las curvas (esto es, el potencial de corrosión) se desplazó hacia valores más nobles en presencia de los taninos. La magnitud de este desplazamiento depende del tipo y concentración de tanino, y está en consonancia con las variaciones experimentadas por el E_{PCA}. La Fig. 7.7 permite comparar el efecto inhibitorio de cada tipo de tanino. En una concentración del 0,5% p/v, los taninos de quebracho colorado, tara y castaño dieron lugar a una inhibición muy similar, mientras que los taninos de mimosa produjeron la disminución más pronunciada en ambas ramas.

A partir de las curvas de polarización de la solución blanco y de las soluciones al 0,5% de cada tanino, se calcularon los respectivos valores de potencial de corrosión (E_C) e intensidad de corriente de corrosión (I_C), así como las pendientes catódicas β_c y anódicas β_a de Tafel, utilizando el método de extrapolación especificado en el apartado 1.5.3. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.3. También se tabula en cada caso el potencial a circuito abierto (E_{PCA}) medido antes de la polarización.

Se puede comprobar que existe un desplazamiento de los valores de potencial de corrosión (determinados gráficamente a través de la intersección de las rectas de Tafel) hacia niveles más nobles en comparación con los valores estacionarios del potencial a circuito abierto (medidos experimentalmente en condiciones sin circulación de corriente). Este desplazamiento es un fenómeno que se presenta generalmente en las curvas de polarización obtenidas mediante escaneo potenciodinámico a velocidad baja o media, y podría atribuirse a la perturbación de la denominada corriente de carga (*charging current*), la cual deriva del proceso de carga de la capacitancia interfacial [35, 36]. A pesar de esto, la tendencia observada al agregar taninos a la solución de NaCl es similar tanto para E_C como para E_{PCA}: un cambio hacia valores más anódicos. Este ennoblecimiento del potencial de corrosión sugiere que, a pesar de comportarse como inhibidores de tipo mixto, bajo estas condiciones experimentales los taninos inhiben preferentemente la reacción anódica [26].

Por otro lado, los valores de corriente de corrosión experimentaron un descenso de aproximadamente un orden de magnitud en presencia de los taninos, lo que concuerda con

el marcado aumento de los valores de R_p evidenciado en los ensayos de polarización lineal. Los taninos de mimosa son los que dieron lugar a la disminución más pronunciada de I_c .

Tabla 7.3. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas

Medio corrosivo	E_{PCA} (mV vs Ag/AgCl sat)	E_c (mV vs Ag/AgCl sat)	I_c (A)	$-\beta_c$ (mV/década)	β_a (mV/década)
NaCl 0,1 M (blanco)	-715	-693	$7,6 \cdot 10^{-6}$	325	35
NaCl 0,1 M + quebracho 0,5%	-627	-619	$1,2 \cdot 10^{-6}$	320	48
NaCl 0,1 M + mimosa 0,5%	-700	-658	$4,5 \cdot 10^{-7}$	279	61
NaCl 0,1 M + tara 0,5%	-615	-583	$1,1 \cdot 10^{-6}$	355	45
NaCl 0,1 M + castaño 0,5%	-604	-563	$1,1 \cdot 10^{-6}$	330	50

La pendiente de las ramas anódica y catódica de las curvas de polarización indica cuánto debe incrementarse el sobrepotencial para aumentar la velocidad de reacción (anódica o catódica) en un factor de diez [37]. Estas pendientes reflejan, por lo tanto, la eficiencia con la que un electrodo puede generar corriente en respuesta a una diferencia de potencial aplicada. La pendiente de Tafel proporciona información sobre el mecanismo de reacción, de manera tal que un cambio en la pendiente indica básicamente un cambio en el mecanismo [38, 39]. En el caso de las soluciones de taninos estudiadas, se observa que los valores de las pendientes catódica y anódica no difieren significativamente de los de la solución blanco, lo que permite concluir que la adición de taninos no altera el mecanismo de las reacciones de reducción del oxígeno ni de disolución del aluminio.

La inexistencia de una meseta o *plateau* de corriente límite en las ramas catódicas sugiere que, bajo las condiciones experimentales empleadas, la reacción de reducción del oxígeno está limitada por transferencia de carga y no por difusión [40]. Estos resultados concuerdan con los hallazgos de otros autores, que indican que la transferencia de electrones es el paso limitante de la velocidad de reducción del oxígeno en la superficie del aluminio puro. Tran, por ejemplo, sostiene que la reducción del oxígeno en la superficie de este metal está controlada por transferencia de carga, y que el régimen de control difusional nunca se alcanza debido a la baja conductividad de la película de óxido [41]. La gran caída de potencial a través de la capa de óxido aislante ocasiona que solo una pequeña parte del potencial aplicado afecte a

la interfase óxido/solución [41]. Solo a potenciales inferiores a -1000 mV (vs. Ag/AgCl saturado) la tasa de producción de oxhidrilos durante la reducción de oxígeno es lo suficientemente alta como para elevar el pH interfacial por encima de 9, provocando la disolución química de la capa de óxido [41]. Ilevbare, por su parte, afirma que en la reducción del oxígeno sobre el aluminio las densidades de corriente límite teóricas del régimen controlado por el transporte de materia no llegan a alcanzarse debido a la limitación de la tasa de transferencia de electrones a través de la película de óxido [42]. Por lo tanto, podemos concluir que el desplazamiento de las ramas catódicas a menores valores de corriente en presencia de taninos se debe a la formación de una capa pasiva tridimensional con propiedades conductoras aún más pobres que la obtenida en su ausencia, dificultando de esta manera aún más el transporte de los electrones requeridos para la reducción del oxígeno.

En las ramas anódicas, se observa que a sobrepotenciales relativamente bajos se sigue la relación de Tafel, lo que muestra que la reacción anódica también está controlada por transferencia de carga. No obstante, a sobrepotenciales anódicos más altos aparece una tendencia hacia una intensidad de corriente límite, para la cual el transporte de iones desde y hacia la superficie del electrodo se convierte en el paso determinante de la velocidad [16].

7.3 Estudio de las superficies expuestas por MEB-EDS

Las micrografías electrónicas presentadas en la Fig. 7.8 ilustran el aspecto de la superficie del aluminio AA1050 antes de su exposición a los distintos medios corrosivos. Por otro lado, las Fig. 7.9, 7.10, 7.11, 7.12 y 7.13 muestran las micrografías electrónicas de las superficies expuestas de los electrodos de aluminio tras 5 horas de inmersión en soluciones de NaCl 0,1 M naturalmente aireadas, tanto sin adición de taninos (solución de referencia o blanco) como con el agregado de 0,5% p/v de taninos comerciales de quebracho, mimosa, tara y castaño, respectivamente.

Por otro lado, los análisis EDS de las respectivas superficies se realizaron a partir de las micrografías con menor aumento, y los resultados correspondientes de composición elemental se presentan en la Tabla 7.4.

Previo a su exposición al medio corrosivo, la superficie del aluminio se mostró cubierta por marcas o rayas de lijado formadas durante la preparación del sustrato (Fig. 7.8). Tal como se mencionó en el apartado 1.6, el análisis elemental mediante EDS tiene una profundidad de análisis típica de hasta 10 μm . Por otro lado, el espesor de la capa de óxido nativo es de unos pocos nanómetros. Por ende, la abundante presencia de Al detectada en esta muestra (Tabla 7.4) proviene del metal base, mientras que la pequeña proporción de O presente deriva de la capa superficial de óxido.

Tabla 7.4. Composición elemental determinada mediante análisis EDS de las superficies de aluminio AA1050 expuestas a los distintos medios corrosivos

Medio corrosivo	Composición elemental (% p/p)						
	Al	O	Fe	C	Cl	Cu	Si
AA 1050 sin exponer	96,59	2,85	0,32	-	-	0,15	0,09
NaCl 0,1 M (blanco)	66,09	31,80	0,69	-	1,30	0,05	0,07
NaCl 0,1 M + quebracho 0,5%	70,45	14,22	0,71	14,62	-	-	-
NaCl 0,1 M + mimosa 0,5%	82,69	8,02	0,56	8,62	-	0,06	0,05
NaCl 0,1 M + tara 0,5%	76,88	9,43	0,67	12,89	-	0,10	0,03
NaCl 0,1 M + castaño 0,5%	82,26	5,93	0,39	11,28	-	0,09	0,05

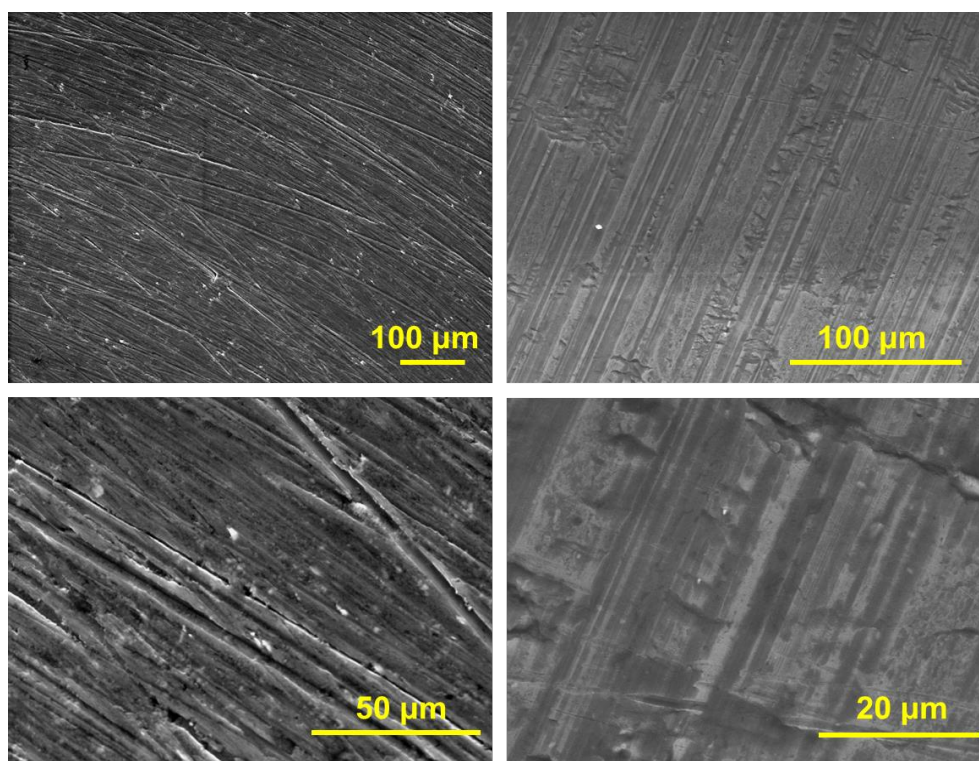


Fig. 7.8. Micrografías electrónicas de la superficie del aluminio AA1050 antes de su exposición a los distintos medios corrosivos.

En la muestra expuesta a la solución blanco (Fig. 7.9), las marcas de lijado fueron casi imperceptibles debido a la gran acumulación de productos de corrosión. Algunos de estos

productos presentaron una morfología típica de partículas coloidales, con una fuerte tendencia a aglomerarse en racimos. Se pudo apreciar también la aparición de algunas picaduras incipientes. La relativamente alta proporción de oxígeno detectada en el espectro EDS sugiere una abundante formación de productos de corrosión oxigenados. En este sentido, la relación Al/O puede considerarse un parámetro que representa de manera cualitativa el grado de oxidación superficial. Teniendo en cuenta que la relación Al/O posee un valor teórico de 0,56 para $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0,84 para AlOOH y 1,13 para Al_2O_3 , y un valor experimental de 32,5 para la superficie del aluminio sin exponer, el valor de 2,1 obtenido para la muestra blanco indica claramente la presencia de una gruesa capa superficial de productos de corrosión oxigenados recubriendo la base de aluminio metálico. Por otro lado, el análisis EDS también identificó la presencia de cloro, lo que sugiere la existencia de cloruros y otros compuestos clorados en la capa pasiva tridimensional formada sobre la superficie del metal.

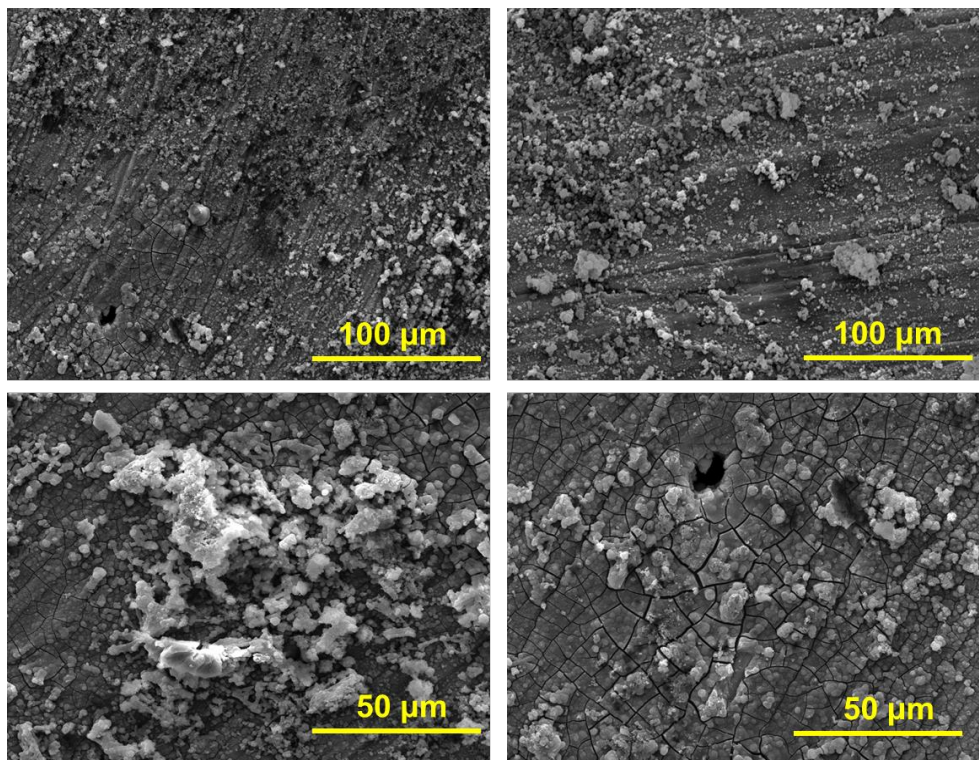


Fig. 7.9. Micrografías electrónicas de la superficie del aluminio AA1050 luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M.

El examen por MEB de la superficie de aluminio AA1050 sumergida en la solución de NaCl 0,1 M con la adición de tanino de quebracho colorado al 0,5% p/v (Fig. 7.10) reveló la formación de una película relativamente delgada, ya que las rayas de lijado fueron parcialmente visibles. Sin embargo, también se observaron algunas zonas en donde la película parece tener un mayor espesor y exhibe numerosas grietas y fisuras, formadas probablemente durante el secado de la muestra.

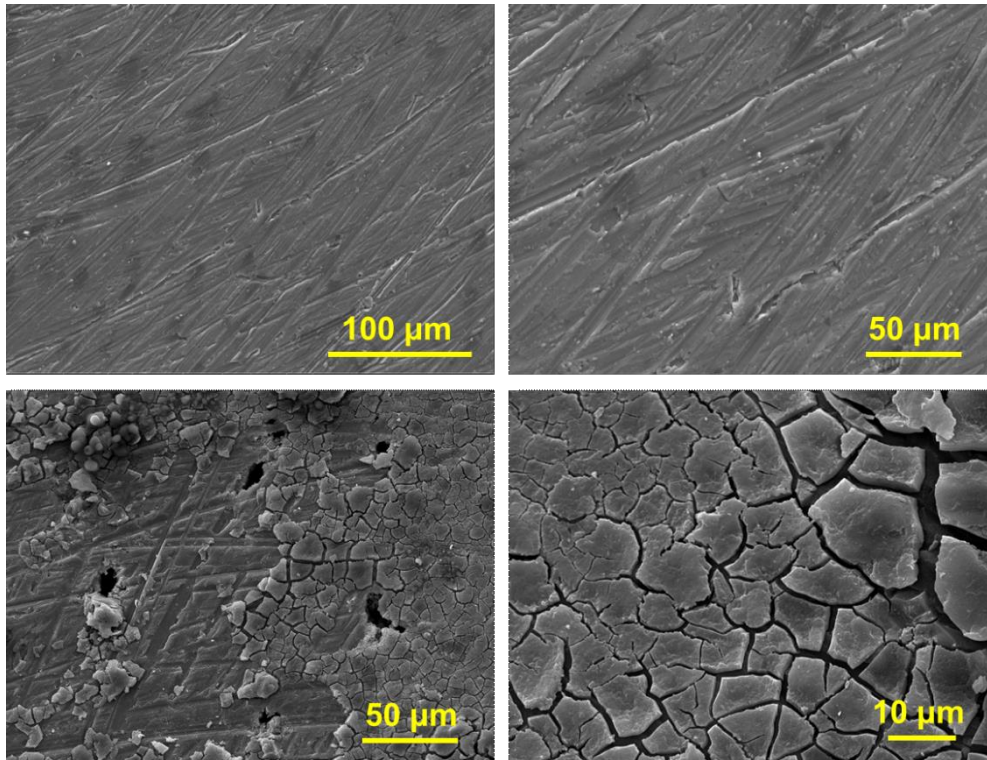


Fig. 7.10. Micrografías electrónicas de la superficie del aluminio AA1050 luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de tanino comercial de quebracho colorado.

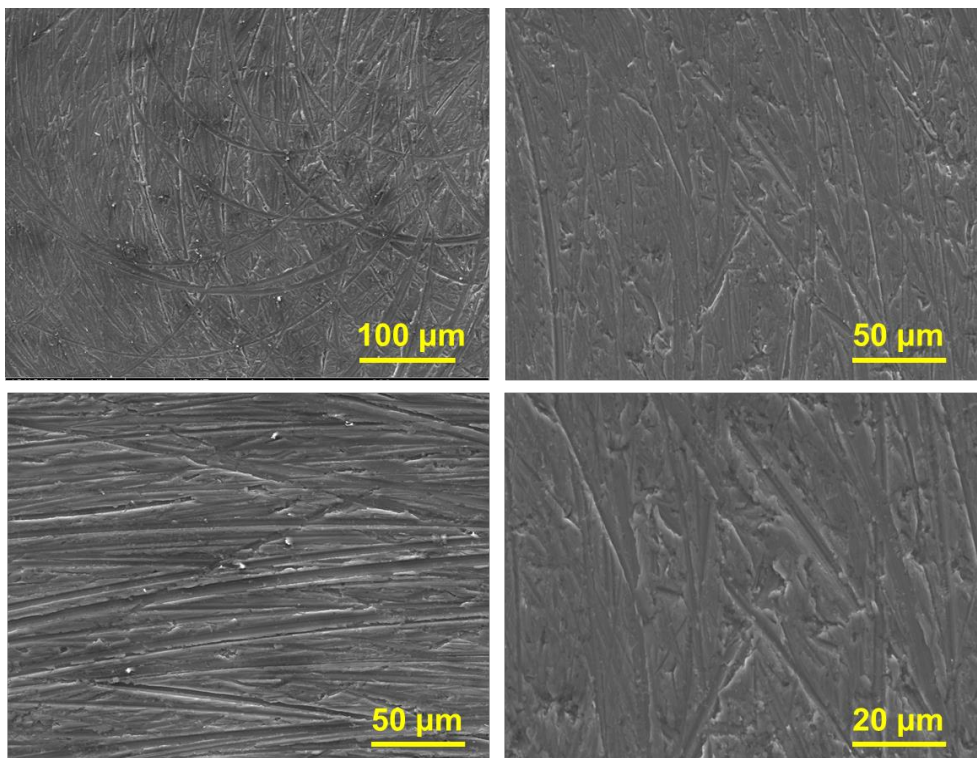


Fig. 7.11. Micrografías electrónicas de la superficie del aluminio AA1050 luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de tanino comercial de mimosa.

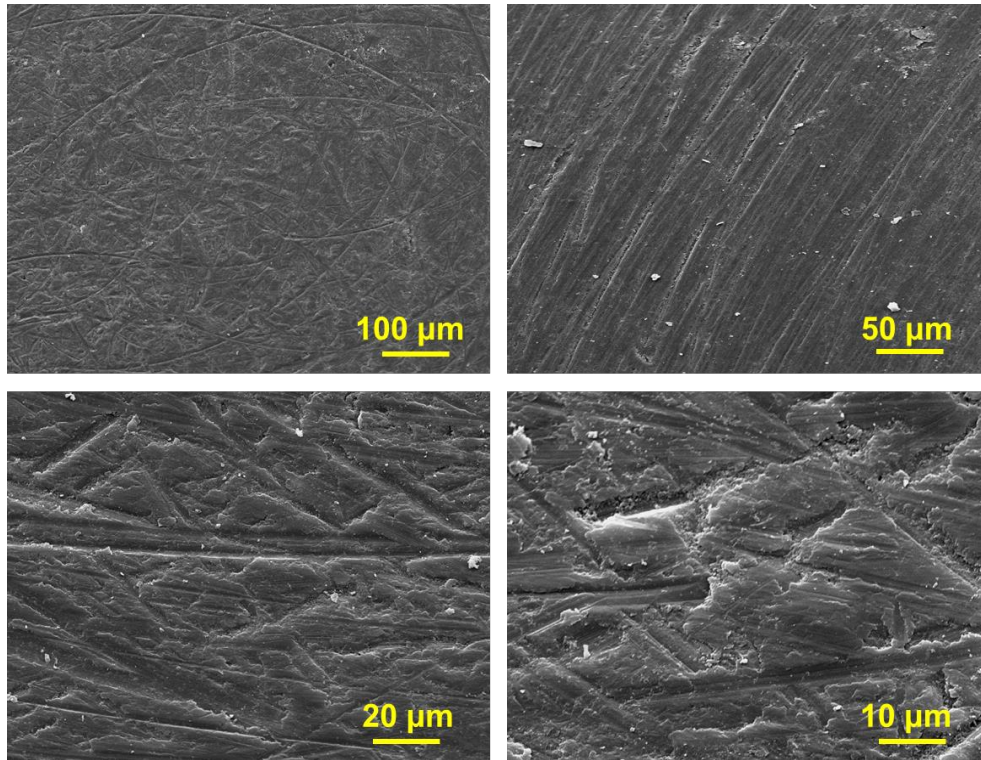


Fig. 7.12. Micrografías electrónicas de la superficie del aluminio AA1050 luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de tanino comercial de tara.

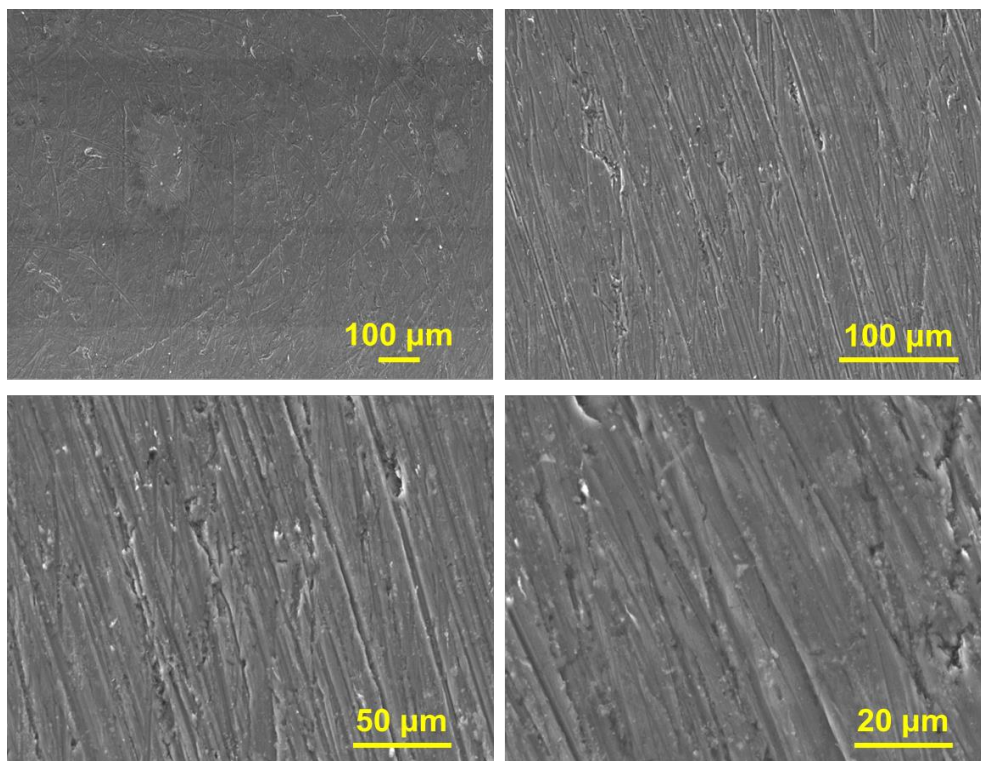


Fig. 7.13. Micrografías electrónicas de la superficie del aluminio AA1050 luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de tanino comercial de castaño.

Las muestras de aluminio sumergidas en las soluciones de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de taninos de mimosa (Fig. 7.11), taninos de tara (Fig. 7.12) y taninos de castaño (Fig. 7.13) presentaron una superficie homogénea, sin la presencia de partículas coloidales de productos de corrosión. La capa pasiva formada en estos casos también fue relativamente delgada, ya que las marcas de lijado quedaron solo parcialmente cubiertas.

Dentro de los límites de detección de la técnica EDS, no se detectó cloro en las superficies de aluminio sumergidas en las soluciones que contienen taninos, lo que indica que la presencia de taninos inhibe notablemente la adsorción de cloruro. Por otro lado, la superficie de estas muestras también presentó una relación Al/O más alta que la de la muestra sumergida en la solución de referencia (5,0 en el caso de quebracho colorado; 10,3 para mimosa; 8,2 para tara y 13,9 para castaño), lo que sugiere una menor formación de productos de corrosión oxigenados y, por ende, una menor velocidad de corrosión en presencia de taninos. Finalmente, el análisis mediante EDS demostró una considerable presencia de carbono en las muestras sumergidas en las soluciones de taninos (elemento no detectado en el aluminio sin exponer o expuesto a la solución blanco), lo que es consistente con la formación de una capa pasiva conteniendo moléculas orgánicas dentro de su estructura.

7.4 Estudio de las superficies expuestas por XPS

El espectro XPS de exploración de la muestra de aluminio AA1050 sin exponer al medio corrosivo se presenta en la Fig. 7.14. Destacan en el mismo las señales correspondientes a Al 2p, C 1s y O 1s, que se encuentran a energías de enlace de aproximadamente 74, 285 y 532 eV, respectivamente. También se obtienen señales de menor intensidad que corresponden a Na 1s, Cu 2p, Si 2p, Ca 2p y Mg 2s. La composición elemental obtenida se detalla en la Tabla 7.5.

La señal de alta resolución correspondiente a la región Al 2p se muestra en la Fig. 7.15(a). Como puede apreciarse, está constituida por dos picos: un pico pequeño centrado en 71,5 eV que corresponde al metal base (esto es, Al⁰), y un pico más grande centrado en 74,6 eV, que se atribuye al aluminio trivalente de la capa de óxido nativo (alúmina e hidróxidos de aluminio) [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]. Como se mencionó en el apartado 1.7, la XPS es una técnica muy específica de la superficie, ya que posee una profundidad de penetración de solo unos 5-10 nm [47, 50, 51, 52]. Por lo tanto, la presencia del pico de aluminio metálico en la muestra de aluminio sin exponer indica que la capa de óxido nativo es muy delgada, con un espesor inferior a los 5-10 nm [46]. Esto concuerda con lo reportado por distintos investigadores, quienes determinaron que el espesor de la capa de óxido formada por exposición del aluminio al aire se encuentra entre 3,7 y 4,8 nm [45, 47, 53]. Este hallazgo también es consistente con los resultados de EDS para esta muestra, donde se detectó una

gran proporción de aluminio, proveniente fundamentalmente del metal base, y una muy pequeña cantidad de O.

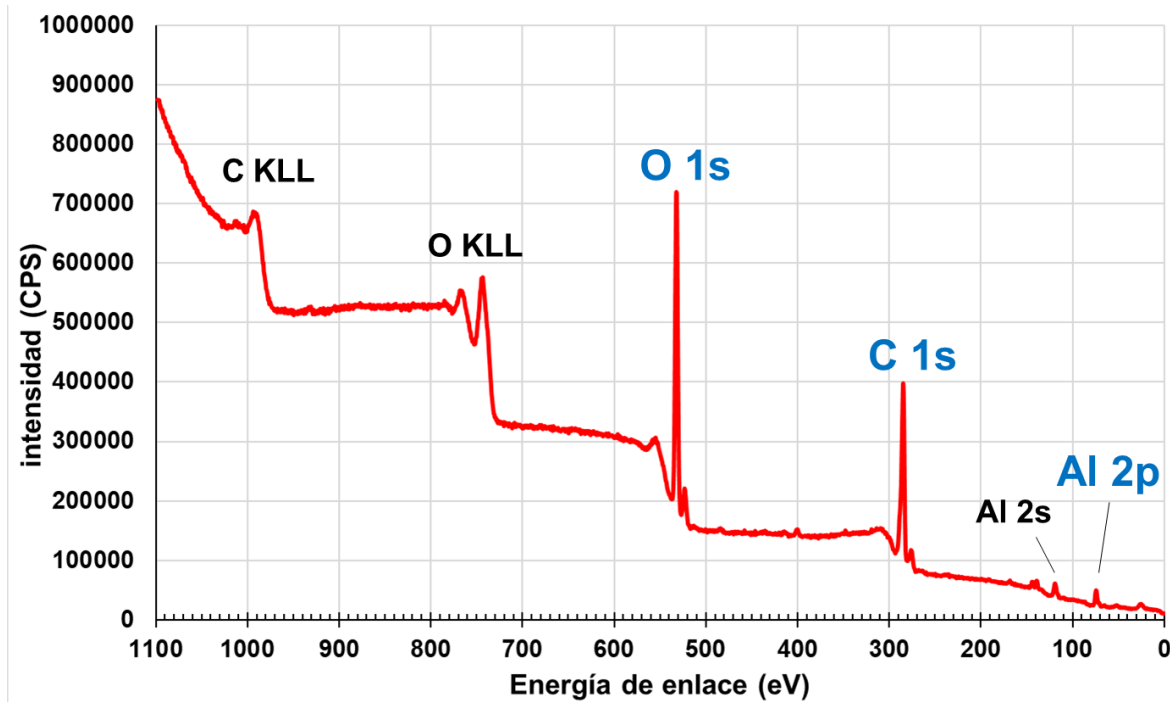


Fig. 7.14. Espectro XPS de exploración de la muestra de aluminio AA1050 sin exponer al medio corrosivo.

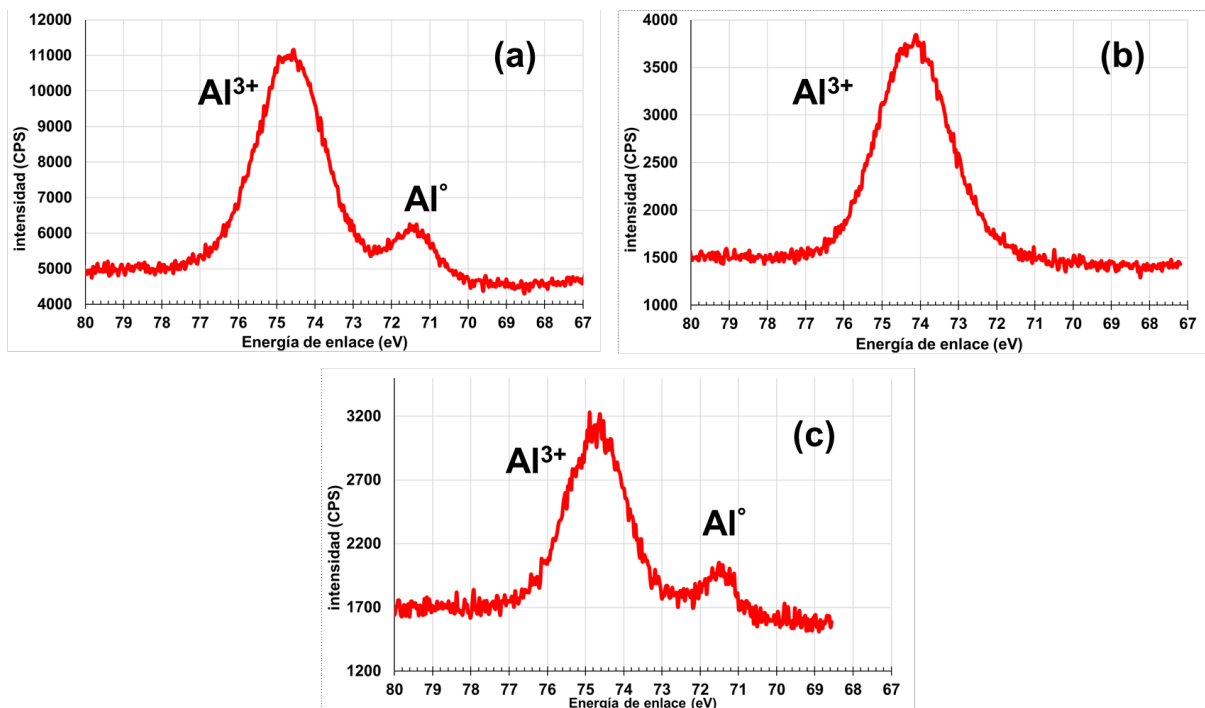


Fig. 7.15. Señal de alta resolución correspondiente a la región Al 2p para (a) muestra de aluminio AA1050 sin exponer, (b) muestra expuesta a NaCl 0,1 M y (c) muestra expuesta a NaCl 0,1 M con 0,5% de taninos de mimosa.

Tabla 7.5. Composición elemental y relación Al⁰/Al³⁺ determinada mediante el análisis XPS de las superficies de aluminio AA1050 expuestas a los distintos medios corrosivos

Medio corrosivo	Composición elemental (% p/p)										Al ⁰ /Al ³⁺
	Al 2p	O 1s	C 1s	Cl 2p	Na 1s	Cu 2p	Si 2p	Ca 2p	S 2p	Mg 2s	
AA 1050 sin exponer	42,66	33,57	23,10	-	0,19	0,02	0,02	0,20	-	0,24	0,187
NaCl 0,1 M (blanco)	30,27	50,18	16,91	2,35	0,27	-	0,02	-	-	-	0
NaCl 0,1 M + quebr 0,5%	9,69	35,29	53,88	-	0,33	-	-	0,14	0,52	0,15	0,119
NaCl 0,1 M + mimosa 0,5%	12,21	37,82	49,75	-	0,09	-	-	-	0,13	-	0,183
NaCl 0,1 M + tara 0,5%	13,57	37,01	48,75	-	0,21	-	0,02	0,22	-	0,22	0,178
NaCl 0,1 M + castaño 0,5%	10,76	38,31	50,46	-	0,28	-	0,01	-	-	0,18	0,116

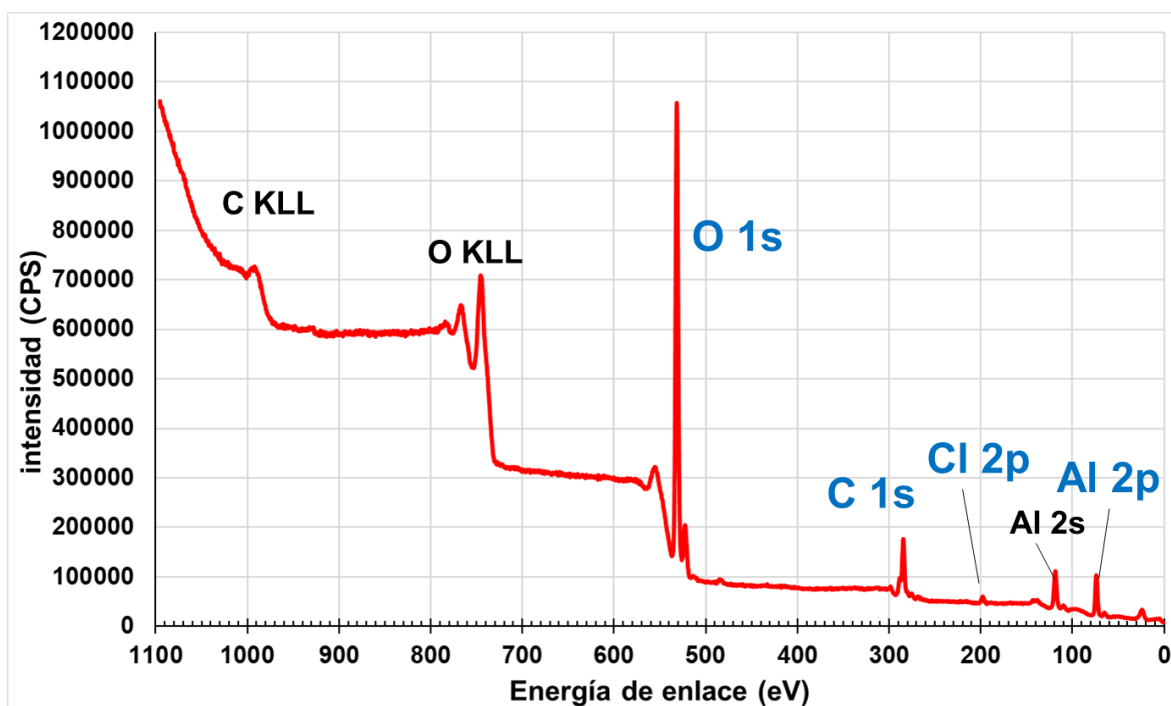


Fig. 7.16. Espectro XPS de exploración de la muestra de aluminio AA1050 sumergida durante 5 horas en una solución de NaCl 0,1 M.

El espectro XPS de exploración de la muestra de aluminio AA1050 sumergida durante 5 horas en una solución de NaCl 0,1 M se presenta en la Fig. 7.16, y la composición elemental de su

superficie se resume en la Tabla 7.5. Además de las señales de Al 2p, C 1s y O 1s, en el espectro destaca el pico del Cl 2p centrado en 198 eV, lo que indica la presencia de cloruro o compuestos clorurados en la superficie. Este hallazgo de Cl mediante XPS en la superficie de muestras de aluminio expuestas a soluciones acuosas de NaCl está en consonancia con lo reportado por otros investigadores [44, 45, 46, 54]. La señal de alta resolución correspondiente a la región Al 2p se muestra en la Fig. 7.15(b). Puede apreciarse la ausencia del componente metálico, lo que sugiere que la capa pasiva formada en este caso posee un espesor mayor que la profundidad de penetración del análisis XPS [55]. Este aumento de espesor se corresponde con la extensa acumulación de productos de corrosión observada mediante MEB. La relación Al^{3+}/O superficial hallada es de 0,6, lo cual se aproxima al valor teórico de 0,56 correspondiente a los distintos polimorfos del hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$.

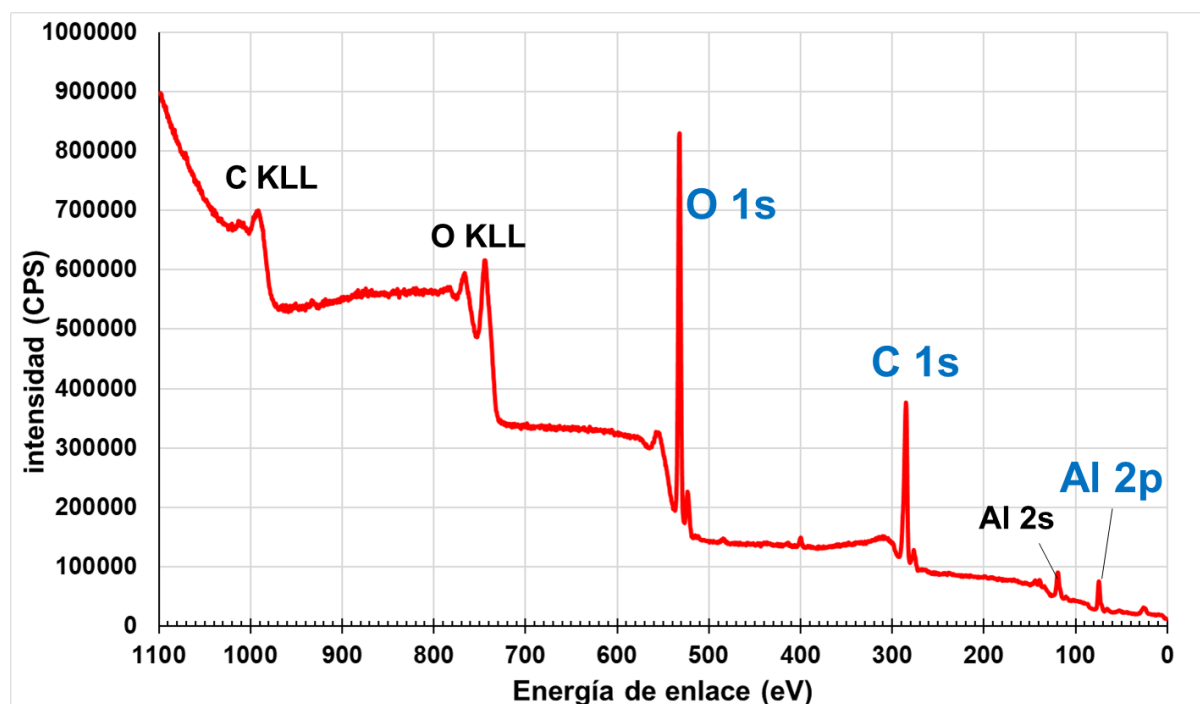


Fig. 7.17. Espectro XPS de exploración de la superficie del aluminio AA1050 luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de tanino comercial de mimosa.

En la Fig. 7.17 se puede visualizar el espectro XPS de exploración de una muestra de aluminio AA1050 que fue sumergida durante 5 horas en una solución de NaCl 0,1 M con la adición de 0,5% p/v de tanino comercial de mimosa. Para las muestras expuestas a las soluciones de NaCl 0,1 M que contenían los otros tres taninos ensayados se obtuvieron espectros cualitativamente similares. Las respectivas composiciones elementales de las superficies se detallan en la Tabla 7.5. Al igual que en el caso de la muestra de aluminio sin exponer, en el espectro destacan las señales correspondientes a Al 2p, C 1s y O 1s. La señal de alta resolución correspondiente a la región Al 2p se muestra en la Fig. 7.15(c), donde se puede

apreciar tanto la señal correspondiente al aluminio trivalente como la que deriva del aluminio metálico. La detección del metal base en las superficies expuestas a las soluciones que contienen taninos indica, por un lado, una menor tasa de corrosión, y por otro, la presencia de películas pasivas más delgadas que las obtenidas en su ausencia, lo que concuerda con lo observado en el análisis mediante MEB. El efecto inhibitor debido a la presencia de capas pasivas más gruesas en presencia de taninos, por lo tanto, debe ser descartado. De esta manera, el efecto inhibitor de los taninos puede atribuirse a la formación de capas pasivas tridimensionales más homogéneas, más compactas y menos porosas, lo que resulta en una mayor estabilidad. La ausencia de Cl en la superficie confirma la capacidad de los taninos de bloquear la adsorción de cloruros. Finalmente, en los espectros de las muestras sumergidas en las soluciones conteniendo taninos de quebracho y mimosa se obtiene una muy pequeña señal correspondiente a S 2p a una energía de enlace de aproximadamente 168 eV, lo que sugiere la presencia en superficie de estos taninos sulfitados.

En todos los espectros XPS obtenidos, la importante señal correspondiente al C 1s proviene ya sea total o parcialmente de impurezas que se incorporan a la superficie por exposición a la atmósfera. Entre estas impurezas se encuentran el denominado carbono adventicio y los carbonatos. El carbono adventicio es una delgada capa de material carbonáceo contaminante (1-2 nm de espesor) que se acumula en las superficies de las muestras expuestas al aire [47, 50, 56, 57]. De acuerdo con la bibliografía, el carbono adventicio está constituido mayoritariamente por hidrocarburos alifáticos (involucrando uniones C-C y C-H) y en un 25-30% por compuestos orgánicos oxigenados (con uniones C-OH, C-O-C, C=O y O-C=O) [56, 57, 58]. Por otro lado, en los materiales que contienen óxidos en su superficie, como el aluminio, podemos encontrar también carbonatos como impurezas, los que se generan por reacción de las especies hidroxiladas superficiales con el CO₂ atmosférico [59]. El análisis de superficies mediante EDS, comúnmente utilizado junto con las técnicas de MEB, tiene una profundidad de penetración demasiado grande, lo que hace que la contribución de las impurezas superficiales a la composición elemental sea generalmente poco significativa [50]. En contraste, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X presenta una profundidad de penetración mucho menor, ofreciendo de este modo una mejor representación de la superficie real. En XPS, por lo tanto, las impurezas superficiales contribuyen de manera significativa a la composición elemental obtenida [50, 57]. Es por ello que, en el caso de la muestra de aluminio sin exponer, que idealmente no debería contener C, el análisis por EDS efectivamente no detecta evidencia de este elemento, mientras que el análisis por XPS indica un 23% de carbono en la superficie. Aunque la presencia de carbono adventicio y carbonatos dificulta los análisis respecto al contenido de C en las distintas superficies de aluminio, los datos proporcionados en la Tabla 7.5 indican un porcentaje de C muy superior en aquellas

muestras que fueron expuestas a las soluciones conteniendo taninos, sugiriendo la presencia de estas moléculas orgánicas en la capa pasiva superficial.

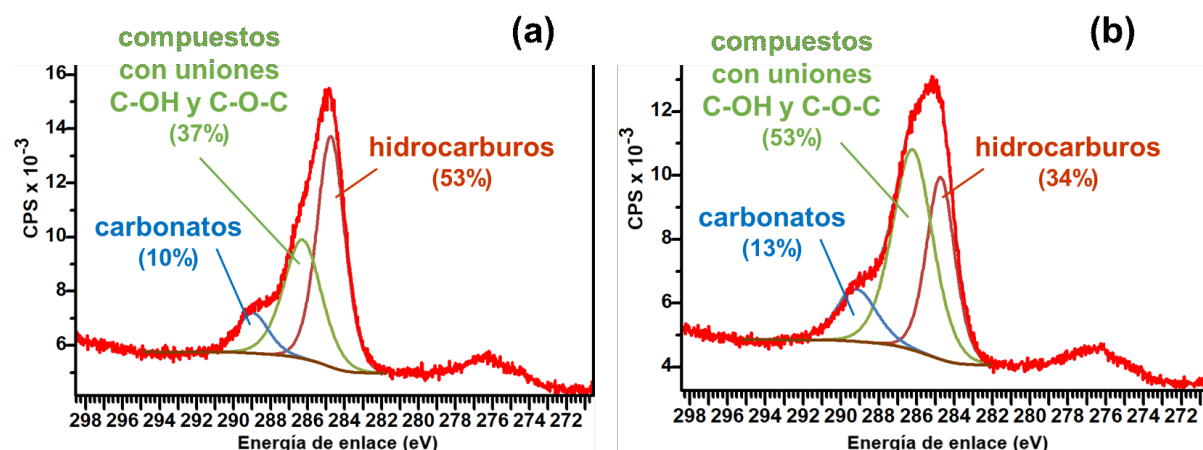


Fig. 7.18. Deconvolución del pico C 1s para las muestras de aluminio (a) sin exponer, y (b) luego de 5 horas de exposición a una solución de NaCl 0,1 M con 0,5 % de tanino de castaño.

En la Fig. 7.18 se puede visualizar la deconvolución del pico C 1s llevada a cabo mediante el software CasaXPS v. 2.3.26, tanto para la muestra de aluminio sin exponer como para la muestra sumergida en la solución de NaCl 0,1 M conteniendo tanino de castaño. Esta deconvolución permite identificar tres contribuciones. Los valores de energía de enlace sugieren que el pico centrado en 284,7 eV corresponde a hidrocarburos, el pico alrededor de 286,2 eV está asociado a compuestos orgánicos con funcionalidades de oxígeno de simple enlace (uniones C-OH y C-O-C), y el pico a 289 eV indica la presencia de carbonatos en la superficie [58, 59, 60, 61]. Puede apreciarse en el segundo caso un aumento significativo de la contribución proveniente de los compuestos orgánicos con uniones C-OH y C-O-C, sugiriendo nuevamente la presencia de taninos en la capa pasiva superficial.

Bibliografía del Capítulo 7

- [1] Koochakzai A., Sabaghian M. (2023). Tannin characterization and sourcing in historical leathers through FTIR spectroscopy and PCA analysis. *Collagen & Leather*, 5, 21. <https://doi.org/10.1186/s42825-023-00128-4>
- [2] Falcão L., Araújo M.E.M. (2013). Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*, 14, 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.003>

- [3] Falcão L., Araújo M.E.M. (2014). Application of ATR–FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: The case study of the upholstery from the 19th century Portuguese Royal Train. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 98–103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.08.001>
- [4] Ricci A., Lagel M. C., Parpinello G. P., Pizzi A., Kilmartin P. A., Versari A. (2016). Spectroscopy analysis of phenolic and sugar patterns in a food grade chestnut tannin. *Food chemistry*, 203, 425–429. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.105>
- [5] dos Santos Grasel, F., Ferrão M. F., Wolf C. R. (2016). Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 153, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.020>
- [6] Tondi G., Petutschnigg A. (2015). Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts. *Industrial Crops and Products*, 65, 422–428. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.005>
- [7] Falcão L., Araújo M.E.M. (2018). Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers. *Molecules*, 23(5), 1081. <https://doi.org/10.3390/molecules23051081>
- [8] Ricci A., *et al.* (2015) Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(5), 407–442. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461>
- [9] Laghi L., *et al.* (2010). Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. *Food Chemistry*, 121, 783–788. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.002>
- [10] Bacca K.R.G., Lopes N.F., Marcolino J.B., dos Santos Grase F., da Costa E.M. (2020). Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in oil field environment. *Materials and Corrosion*, 71, 155–165. <https://doi.org/10.1002/maco.201910963>
- [11] Pantoja-Castro M.A., González-Rodríguez H. (2011). Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of Tannins and Tannic acid. *Revista Latinoamericana de Química*, 39, 107–112.
- [12] Liu Y., Wang Z., Ke W. (2014). Study on influence of native oxide and corrosion products on atmospheric corrosion of pure Al. *Corrosion Science*, 80, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.027>
- [13] Zhang B., Wang J., Wu B. *et al.* (2018). Unmasking chloride attack on the passive film of metals. *Nature Communications*, 9, 2559. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04942-x>
- [14] Mansouri K., Ibrik K., Bensalah N., Abdel-Wahab A. (2011). Anodic Dissolution of Pure Aluminum during Electrocoagulation Process: Influence of Supporting Electrolyte, Initial pH, and Current Density. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 13362–13372. <https://doi.org/10.1021/ie201206d>

- [15] Zaid B., Saidi D., Benzaid A., Hadji S. (2008). Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corros. Sci.*, 50(7), 1841-1847. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.006>
- [16] Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F. (2002). Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 22-131. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00222-5)
- [17] Cui Z. Y., et al. (2015). Atmospheric corrosion behaviour of pure Al 1060 in tropical marine environment. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 50(6), 438-448. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000241>
- [18] Magnussen O.M. (2003) Corrosion Protection by Inhibition. En A. J. Bard, M. Stratmann (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 4 - Corrosion and Oxide Films*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [19] Ogurtsov N.A, Pud A.A., Kamarchik P., Shapoval G.S. (2004). Corrosion inhibition of aluminum alloy in chloride mediums by undoped and doped forms of polyaniline. *Synthetic Metals*, 143(1), 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.10.015>
- [20] Neves R.S., Silva D. P. B., Motheo A. J. (2013). Corrosion Protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers. *International Scholarly Research Notices*, Article ID 142493. <https://doi.org/10.1155/2013/142493>
- [21] Yu G., Saha U.K., Kozak L.M., et al. (2007). Combined effects of tannate and ageing on structural and surface properties of aluminum precipitates. *Clays Clay Miner.*, 55, 369–379. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550405>
- [22] Mansfeld F., Kendig M. W., Lorenz W. J. (1985). Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media. *J. Electrochem. Soc.*, 132(2), 290. <https://doi.org/10.1149/1.2113820>
- [23] Lorenz W.J., Mansfeld F. (1986). Interface and interphase corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 31, 467-476. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80111-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80111-6)
- [24] Rodrigues S.R.S., Dalmoro V., dos Santos J.H.Z. (2020). An evaluation of *Acacia mearnsii* tannin as an aluminum corrosion inhibitor in acid, alkaline, and neutral media. *Materials and Corrosion*, 71, 1160-1174. <https://doi.org/10.1002/maco.201911407>
- [25] Yahya S., Rahim A.A., Shah A.M., Adnan, R. (2011). Inhibitive behaviour of corrosion of aluminium alloy in NaCl by mangrove tannin. *Sains Malaysiana*, 40(9), 953-957.
- [26] Adam M.R., Rahim A.A., Shah A.M. (2015). Synergy between iodide ions and mangrove tannins as inhibitors of mild steel corrosion. *Annals of Forest Science*, 72, 9–15. <https://doi.org/10.1007/s13595-014-0398-9>
- [27] El-Etre, A.Y. (2003). Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract. *Corrosion Science*, 45(11), 2485-2495. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00066-0)

- [28] Prabhu D., Rao P. (2014). Adsorption and Inhibition Action of a Novel Green Inhibitor on Aluminium and 6063 Aluminium Alloy in 1.0 M H₃PO₄ Solution. *Procedia Materials Science*, 5, 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.261>
- [29] Raghavendra N., Bhat J. (2018). Red Arecanut Seed Extract as a Sustainable Corrosion Inhibitor for Aluminum Submerged in Acidic Corrodent: An Experimental Approach Towards Zero Environmental Impact. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 62(3), 351-358. <https://doi.org/10.3311/PPch.10686>
- [30] El-Katori E.E., Al-Mhyawi S. (2019) Assessment of the *Bassia muricata* extract as a green corrosion inhibitor for aluminum in acidic solution. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1), 31-48. <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1569728>
- [31] Okon Nnabuk E., Awe F. (2018). Experimental and Quantum Chemical Studies on Ethanol Extract of *Phyllanthus amarus* (EEPA) as a Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in 1 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36(4), 231-247. <https://dx.doi.org/10.4152/pea.201804231>
- [32] Iroha N., Maduelosi N. (2021). Corrosion Inhibitive Action and Adsorption Behaviour of *Justicia secunda* Leaves Extract as an Eco-Friendly Inhibitor for Aluminium in Acidic Media. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(5), 13019-13030. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1301913030>
- [33] Sanni O., Iwarere S. A., Daramola M. O. (2022). Evaluation of Corrosion Inhibition of Essential Oil-Based Inhibitors on Aluminum Alloys. *ACS omega*, 7(45), 40740-40749. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00540>
- [34] Méndez C.M., Gervasi C.A., Pozzi G., Ares A.E. (2023). Corrosion Inhibition of Aluminum in Acidic Solution by *Ilex paraguariensis* (Yerba Mate) Extract as a Green Inhibitor. *Coatings*, 13(2), 434. <https://doi.org/10.3390/coatings13020434>
- [35] Kumar N., Manoj M. K., Phani M. K. (2018). Influence of Potential Scan Rate on Corrosion Behaviour of Heat Treated AA 7075 Alloy in Sulphuric Acid Solution. *Mat. Sci. Res. India*, 15(1), 91-99. <http://dx.doi.org/10.13005/msri/150111>
- [36] Zhang X.L., *et al.* (2009). Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. *Corros. Sci.*, 51(3), 581-587. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.005>
- [37] Shaban M., Kholidy I., Ahmed G. M., Negem M., Abd El-Salam H. M. (2019). Cyclic voltammetry growth and characterization of Sn-Ag alloys of different nanomorphologies and compositions for efficient hydrogen evolution in alkaline solutions. *RSC advances*, 9(39), 22389-22400. <https://doi.org/10.1039/c9ra03503f>
- [38] Fang Y., Liu Z. (2014). Tafel Kinetics of Electrocatalytic Reactions: From Experiment to First-Principles. *ACS Catalysis*, 4(12), 4364-4376. <https://doi.org/10.1021/cs501312v>

- [39] Ebadi M., *et al.* (2012). Corrosion inhibition properties of pyrazolyindolenine compounds on copper surface in acidic media. *Chemistry Central Journal*, 6, 163. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-163>
- [40] Benzbiria N., Tran T.T., Kendig M.W., Zertoubi M., Qafsaoui W. (2019). Cathodic behavior of pure Al in sulfate media. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 8(2), 386-410. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-17>
- [41] Tran T.T.M., *et al.* (2016). New insights into the cathodic dissolution of aluminium using electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 216, 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.011>
- [42] Ilevbare G. O., Scully, J. R. (2001). Mass-Transport-Limited Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3 and Selected Intermetallic Compounds in Chromate-Containing Solutions. *CORROSION*, 57(2), 134-152. <https://doi.org/10.5006/1.3290339>
- [43] Zähr J., *et al.* (2012). Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS. *Vacuum*, 86, 1216-1219. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.004>
- [44] Kolics A., *et al.* (1998). Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum. *Electrochimica Acta*, 43(18), 2605-2618. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10188-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10188-8)
- [45] Kolics A., *et al.* (2001). Effect of pH on Thickness and Ion Content of the Oxide Film on Aluminum in NaCl Media. *J. Electrochem. Soc.*, 148, B251. <https://doi.org/10.1149/1.1376118>
- [46] Garrigues L., Pébère N., Dabosi F.J. (1996). An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 41(7-8), 1209-1215. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00472-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00472-6)
- [47] Strohmeier B.R. (1990), An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys. *Surf. Interface Anal.*, 15, 51-56. <https://doi.org/10.1002/sia.740150109>
- [48] Feliu S. Jr, Bartolomé M.J. (2007). Influence of alloying elements and etching treatment on the passivating films formed on aluminium alloys. *Surf. Interface Anal.*, 39, 304-316. <https://doi.org/10.1002/sia.2456>
- [49] Sherwood P. M. A. (1998). Introduction to Studies of Aluminum and its Compounds by XPS. *Surface Science Spectra*, 5(1), 1-3. <https://doi.org/10.1116/1.1247880>
- [50] Schuman T.P. (2012). Protective Coatings for Aluminum Alloys. En *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Buchheit R.G.(Ed.), Elsevier.
- [51] Stevie F.A., Donley C.L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 38(6), 063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>
- [52] Gilbert J.B., Rubner M.F., Cohen R.E. (2013). Depth-profiling X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of interlayer diffusion in polyelectrolyte multilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(17), 6651-6656. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222325110>

- [53] Natishan P., O'Grady W. (2014). Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(9), 421-432. <https://doi.org/10.1149/2.1011409jes>
- [54] Zhao Y., Lu Q., Wang Q., Li D., Li F., Luo Y. (2024). Corrosion Behavior of Homogenized and Extruded 1100 Aluminum Alloy in Acidic Salt Spray. *Materials*, 17(6), 1279. <https://doi.org/10.3390/ma17061279>
- [55] Alexander M.R., Thompson G.E., Beamson G. (2000). Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surf. Interface Anal.*, 29, 468-477. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200007\)29:7<468::AID-SIA890>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200007)29:7<468::AID-SIA890>3.0.CO;2-V)
- [56] Grey L.H., *et al.* (2024). Defining the nature of adventitious carbon and improving its merit as a charge correction reference for XPS. *Applied Surface Science*, 653, 159319. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159319>
- [57] Greczynski G., Hultman L. (2022). Impact of sample storage type on adventitious carbon and native oxide growth: X-ray photoelectron spectroscopy study. *Vacuum*, 205, 111463. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111463>
- [58] Biesinger M.C. (2022). Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review. *Applied Surface Science*, 597, 153681. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153681>
- [59] Raaen S. (2021). Adsorption of Carbon Dioxide on Mono-Layer Thick Oxidized Samarium Films on Ni(100). *Nanomaterials*, 11(8), 2064. <https://doi.org/10.3390/nano11082064>
- [60] Stoch J., Gablankowska-Kukucz J. (1991). The effect of carbonate contaminations on the XPS O 1s band structure in metal oxides. *Surface and Interface Analysis*, 17, 165-167. <https://doi.org/10.1002/sia.740170308>
- [61] Feliu S. Jr, *et al.* (2011). The Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Understanding Corrosion Mechanisms of Magnesium and Mg-Al Alloys. *The Open Surface Science Journal*, 311(1), 1-14. <https://doi.org/10.2174/1876531901103010001>

Capítulo 8

Formulación, elaboración, aplicación y evaluación de recubrimientos anticorrosivos a base de taninos para la protección del aluminio

8.1 Imprimaciones de lavado a base de taninos comerciales

8.1.1 Evaluación de los paneles imprimados mediante ensayos electroquímicos

8.1.1.1 Medidas de resistencia iónica

Como se describió en el apartado 2.7.3.1, la resistencia iónica (R_i) de una muestra recubierta está relacionada con la penetración de agua y electrolitos a través de la película de recubrimiento. En la Fig. 8.1 se presenta la variación de la resistencia iónica con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos paneles de aluminio imprimados. Todos los paneles imprimados presentaron a lo largo del ensayo valores de R_i en el orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Estos valores son relativamente bajos e indican un débil efecto barrera, lo que es esperable dado el bajo espesor de película de estos recubrimientos.

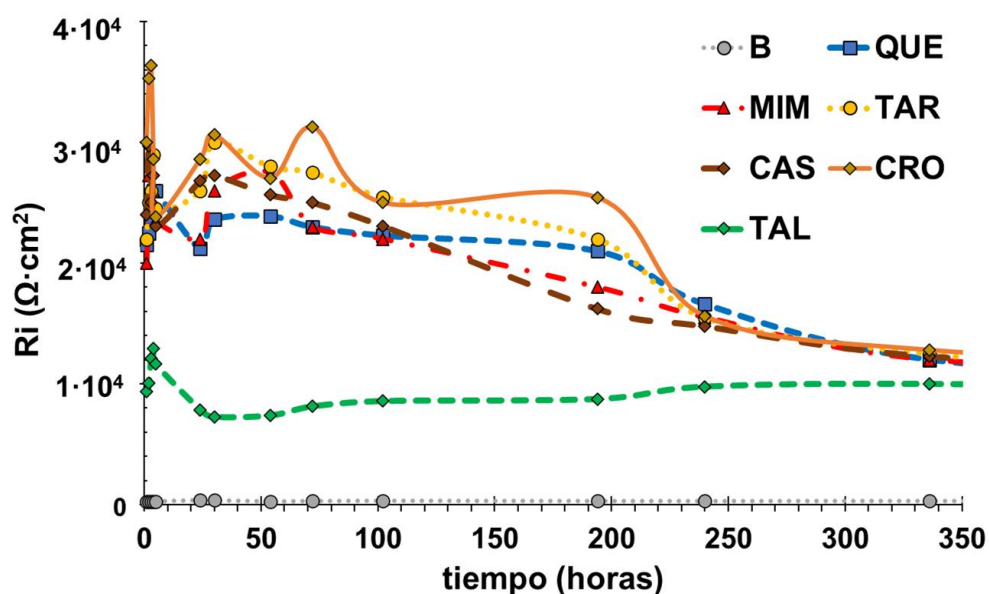


Fig. 8.1. Variación de la resistencia iónica con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos paneles imprimados. B: panel blanco; QUE, MIM, TAR, CAS: paneles con imprimaciones a base de taninos de quebracho, mimosa, tara y castaño, respectivamente; CRO: panel con imprimación a base de TCZ; TAL: panel con imprimación sin pigmento anticorrosivo.

Para los paneles recubiertos tanto con la imprimación CRO como con las imprimaciones basadas en taninos, R_i experimentó un descenso desde valores ubicados entre $2 \cdot 10^4$ y $3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al inicio hasta valores cercanos a $1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hacia el final del ensayo, sugiriendo un ligero incremento de la permeabilidad de estos recubrimientos a lo largo del experimento. Por otro lado, los paneles imprimados con TAL presentaron valores de R_i en torno a $1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante todo el tiempo de exposición. Esto revela un efecto barrera menos efectivo para esta imprimación, posiblemente asociado al exceso de pigmento extendedor en la formulación. Finalmente, los paneles no recubiertos mostraron en todo momento valores de R_i en el orden de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando un pobre efecto barrera de la capa pasiva superficial.

8.1.1.2 Medidas de potencial a circuito abierto

La Fig. 8.2 muestra la variación con el tiempo del potencial a circuito abierto (E_{PCA}) para los sustratos de aluminio AA1050 recubiertos con las distintas imprimaciones ensayadas.

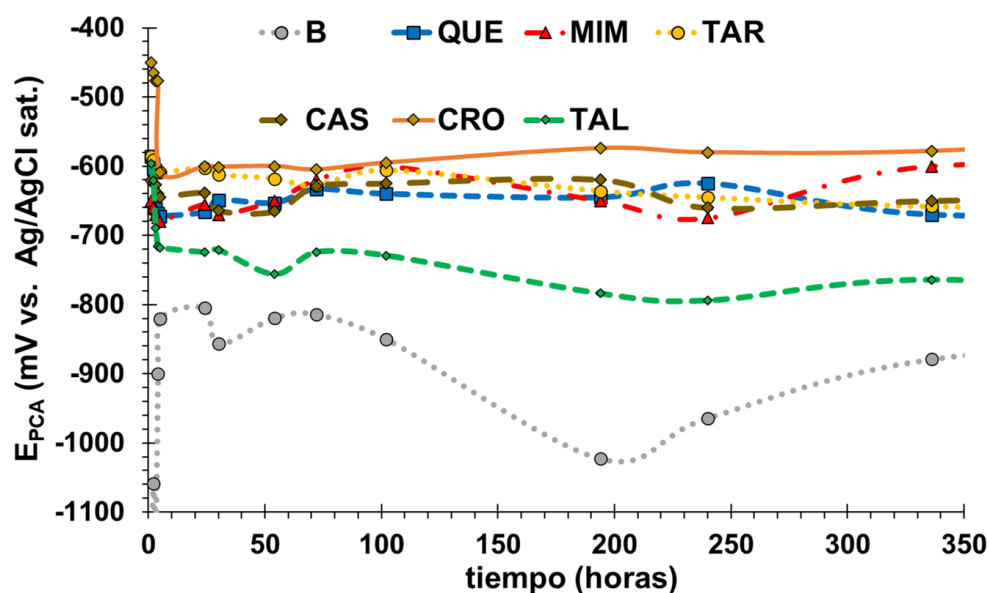


Fig. 8.2. Variación del potencial a circuito abierto con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos paneles imprimados. B: panel blanco; QUE, MIM, TAR, CAS: paneles con imprimaciones a base de taninos de quebracho, mimosa, tara y castaño, respectivamente; CRO: panel con imprimación a base de TCZ; TAL: panel con imprimación sin pigmento anticorrosivo.

Se puede destacar que en todo momento el panel recubierto con la imprimación CRO presentó los valores de E_{PCA} más nobles, lo que sugiere una superficie de aluminio menos reactiva. Los respectivos valores de potencial se encontraron entre -400 y -500 mV (vs. Ag/AgCl saturado) durante las primeras horas de exposición, y luego se estabilizaron en torno a -600 mV durante el resto del ensayo. Por otro lado, el panel recubierto con la imprimación

TAL experimentó un brusco descenso del E_{PCA} desde -600 a -700 mV durante las primeras horas de exposición, y los valores finalmente oscilaron entre -700 y -800 mV hasta el final del experimento. Los paneles recubiertos con las imprimaciones conteniendo taninos presentaron un comportamiento intermedio entre los dos casos mencionados previamente, con valores de E_{PCA} que fluctuaron entre -600 y -700 mV a lo largo del ensayo. Dentro de este grupo, los paneles recubiertos con TAR presentaron los valores más nobles durante las primeras 100 horas, mientras que los paneles recubiertos con MIM mostraron los valores más positivos hacia el final del ensayo. Finalmente, el aluminio no recubierto presentó los valores de potencial más negativos, manteniéndose en todo momento por debajo de -800 mV.

8.1.1.3 Ensayos de resistencia a la polarización lineal

Las mediciones de resistencia a la polarización (R_p) brindan información sobre la velocidad de corrosión de un sustrato recubierto. Una vez que el agua penetra a través del recubrimiento, los pigmentos activos se disuelven continuamente, lo que limita los procesos de corrosión electroquímica en la interfase recubrimiento-metal y, como resultado, aumenta el valor de R_p . La Fig. 8.3 muestra los valores de R_p de los paneles imprimados en función del tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M.

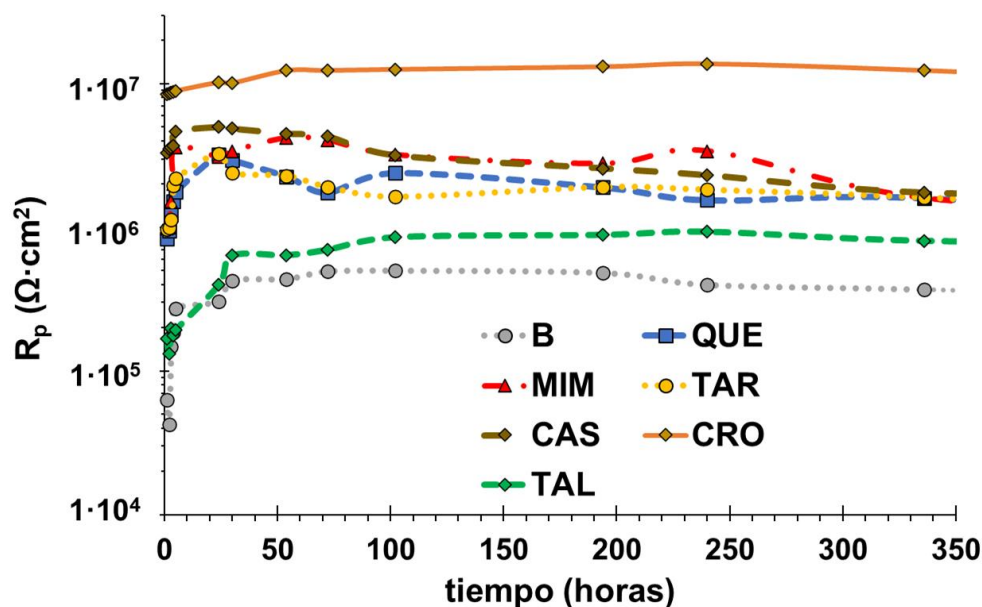


Fig. 8.3. Variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos paneles imprimados. B: panel blanco; QUE, MIM, TAR, CAS: paneles con imprimaciones a base de taninos de quebracho, mimosa, tara y castaño, respectivamente; CRO: panel con imprimación a base de TCZ; TAL: panel con imprimación sin pigmento anticorrosivo.

Los paneles imprimados con CRO exhibieron valores de R_p en torno a $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para todas las mediciones. Por su parte, los paneles recubiertos con imprimaciones a base de taninos experimentaron un aumento abrupto de R_p durante las primeras 24 horas del experimento, pasando de niveles cercanos a $1 \cdot 10^6$ a valores en el intervalo entre $3 \cdot 10^6$ y $5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Posteriormente, estos valores descendieron lentamente, ubicándose cerca de $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hacia el final del ensayo. Dentro de este grupo, los paneles recubiertos con CAS presentaron los valores más altos de R_p durante las primeras 50 horas. Por otro lado, luego de las 50 horas y hasta el final del ensayo, los paneles CAS y MIM presentaron valores de R_p muy similares, con un comportamiento anticorrosivo ligeramente superior al de los paneles recubiertos con las imprimaciones QUE y TAR. En el caso de los paneles imprimados con TAL, los valores de R_p aumentaron considerablemente durante las primeras 30 horas, de $1,5 \cdot 10^5$ a $6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, pero estos valores se hallaron cerca o incluso por debajo de los valores correspondientes a los paneles no recubiertos. Posteriormente, los valores de R_p de los paneles TAL aumentaron muy levemente a lo largo del resto del experimento, alcanzando durante las 200 horas finales niveles entre $8 \cdot 10^5$ y $9 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En el caso de los paneles no recubiertos, los valores de R_p aumentaron de $4 \cdot 10^4$ a $4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante las primeras 50 horas, manteniéndose cerca de este último valor durante el resto del ensayo. Como se vio en el capítulo previo, esta disminución en la velocidad de corrosión se asocia al desarrollo de una capa pasiva de productos de corrosión sobre la superficie del aluminio.

Por lo tanto, se puede concluir que, aunque los paneles recubiertos con CRO mostraron consistentemente los valores de R_p más altos, lo que indica el mejor comportamiento anticorrosivo entre todos los paneles evaluados, los paneles con imprimaciones basadas en taninos exhibieron valores de R_p aceptables, destacándose un rendimiento ligeramente superior en aquellas formulaciones que contenían taninos de mimosa y castaño.

8.1.2 Evaluación de los paneles imprimados mediante exposición en cámara de humedad

En la Fig. 8.4 se puede apreciar el aspecto de los diversos paneles ensayados al inicio y tras 7 y 14 días de exposición en la cámara de humedad. Asimismo, los resultados de las determinaciones del grado de adhesión al inicio y luego de 3, 7 y 14 días de exposición, junto con la evaluación visual de los paneles recubiertos en esos mismos intervalos, se resumen en la Tabla 8.1.

Al inicio del ensayo, todas las imprimaciones presentaron el máximo nivel de adhesión estipulado por la norma ASTM D 3359 (5B, 0% del área removida). Sin embargo, con el paso del tiempo, los recubrimientos experimentaron una pérdida paulatina de adhesión al sustrato de aluminio. Las imprimaciones basadas en taninos presentaron un rendimiento de adhesión comparable al del control CRO, con una calificación 4B a los 3 días y 3B a los 7 y 14 días. La

excepción fue la imprimación TAR, que presentó una adhesión más deficiente (2B) luego de 14 días de exposición. En el caso de la imprimación TAL la pérdida de adhesión fue más abrupta, registrando un grado de 3B a los 3 días y 2B a los 7 y 14 días de exposición en la cámara.

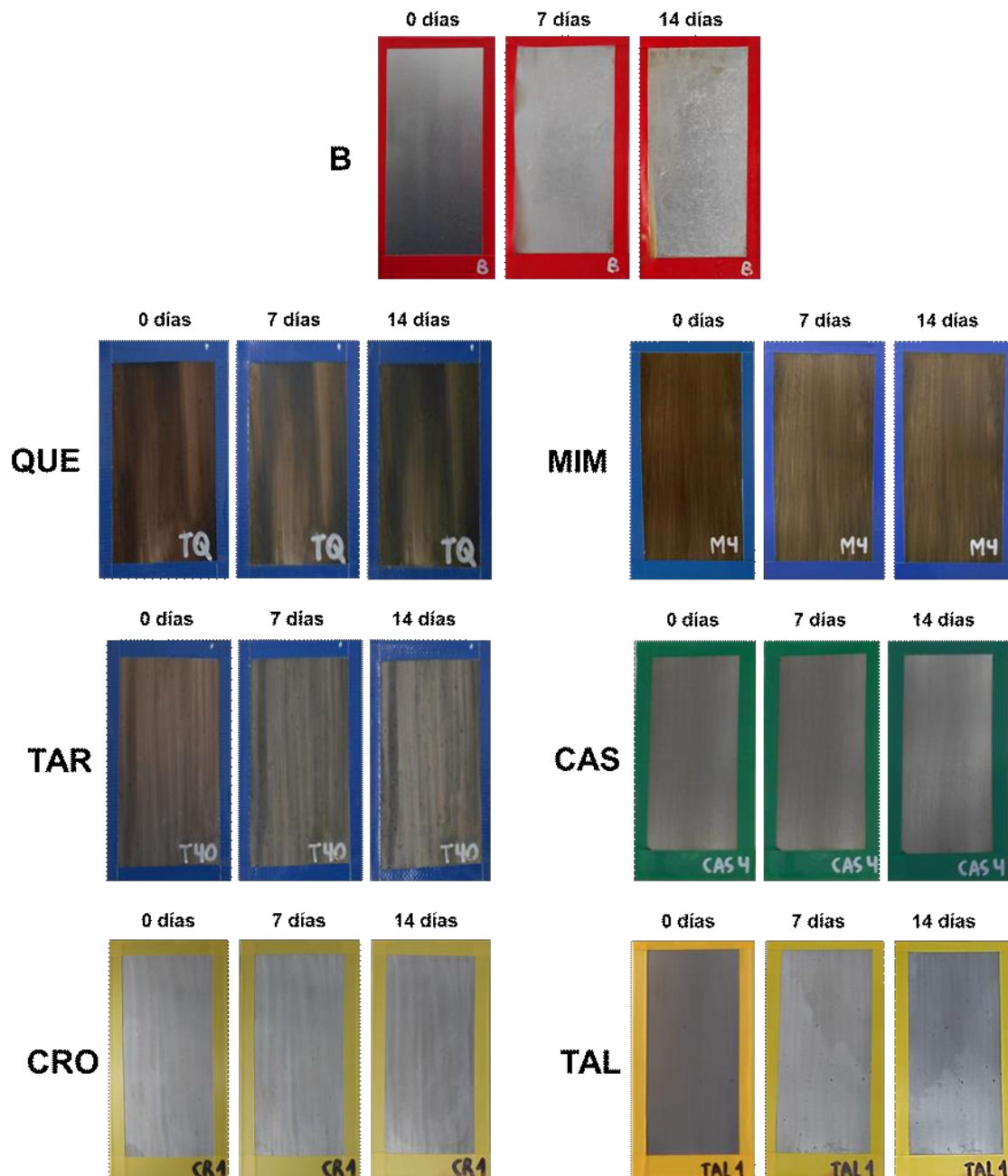


Fig. 8.4. Aspecto de los diversos paneles ensayados al inicio y luego de 7 y 14 días de exposición en la cámara de humedad. B: panel blanco; QUE, MIM, TAR, CAS: paneles con imprimaciones a base de taninos de quebracho, mimosa, tara y castaño, respectivamente; CRO: panel con imprimación a base de TCZ; TAL: panel con imprimación sin pigmento anticorrosivo.

En cuanto al examen visual, los paneles de aluminio sin imprimación (B) quedaron casi completamente cubiertos con productos de corrosión blanquecinos luego de 3 días de exposición en la cámara. Los paneles CAS y CRO no mostraron cambios significativos tras 7 días, pero evidenciaron un ligero cambio de coloración al final del ensayo. En los paneles QUE, MIM y TAR el cambio de coloración ya fue evidente a los 7 días de exposición. Los paneles TAR presentaron signos de delaminación parcial de la película tras 14 días de exposición en la cámara. Finalmente, los paneles TAL presentaron un cambio de coloración desde los 3 días, delaminación parcial de la película desde el día 7 y evidencia de corrosión del sustrato tras 14 días de exposición. Ninguno de los paneles recubiertos desarrolló ampollas durante el ensayo.

Tabla 8.1. Análisis del grado de adhesión y resultados de la evaluación visual de los paneles imprimados tras diferentes períodos de exposición en la cámara de humedad

Paneles	Grado de adhesión (ASTM D 3359)*				Examen visual**		
	tiempo (días)				tiempo (días)		
	0	3	7	14	3	7	14
B	-	-	-	-	CO	CO	CO
QUE	5B	4B	3B	3B	SC	DE	DE
MIM	5B	4B	3B	3B	SC	DE	DE
TAR	5B	4B	3B	2B	SC	DE	DE, AD
CAS	5B	4B	3B	3B	SC	SC	DE
CRO	5B	4B	3B	3B	SC	SC	DE
TAL	5B	3B	2B	2B	DE	DE, AD	AD, CO

*área removida 5B: 0% 4B: 0-5% 3B: 5-15% 2B: 15-35% 1B: 35-65% 0B: >65%
 **SC: sin cambios; DE: decoloración o cambio de coloración; RO: rotura o daño de la película; AD: agrietamiento o delaminación; CO: evidencia de corrosión del sustrato

El descenso progresivo de la adhesión con el aumento del tiempo de exposición en la cámara de humedad puede explicarse a partir de la estructura química del material formador de película. El polivinil butiral (PVB) es un copolímero aleatorio amorfo, obtenido a partir de la reacción de condensación del alcohol polivinílico con n-butiraldehído en presencia de un catalizador ácido. La estructura química del PVB comercial contiene aproximadamente entre un 17 y un 22% en peso de alcohol vinílico, entre un 1 y un 3% en peso de acetato de vinilo, y entre un 75 y un 82% en peso de unidades de vinil butiral [1] (Fig. 8.5). El grupo vinil butiral hidrofóbico promueve una buena procesabilidad, tenacidad, elasticidad y compatibilidad con muchos polímeros y plastificantes, mientras que las unidades hidrofílicas de alcohol vinílico y acetato de vinilo son responsables de la adhesión a materiales inorgánicos como el aluminio

[1]. Si bien las imprimaciones de lavado a base de PVB y ácido fosfórico pueden formar enlaces químicos covalentes con sitios activos en la superficie del metal, el componente más relevante de la adhesión es el enlace secundario a través de puentes de hidrógeno [2, 3, 4] (Fig. 8.5). Cuando el agua penetra a través del recubrimiento puede disolver algunos componentes de la película o del sustrato (pigmentos solubles, restos de fosfatizado, sales presentes por una mala limpieza superficial, etc.), provocando un aumento de la presión osmótica y dando lugar al ingreso de más agua. La acumulación de agua en la interfase recubrimiento/sustrato conduce tanto a un ataque hidrolítico de los enlaces como a tensiones mecánicas sobre las uniones adhesivas [5]. Como consecuencia, las fuerzas adhesivas disminuyen gradualmente de manera irreversible, quedando una adhesión residual que se base únicamente en fuerzas de dispersión débiles [4].

Por otro lado, la resina polivinil butiral es de naturaleza higroscópica, por lo que a medida que aumenta la humedad relativa del ambiente también aumenta el contenido de agua en la película [3, 6]. A partir de un contenido de agua del 1% la unión adhesiva con los sustratos se deteriora considerablemente [3, 6]. Además, el agua actúa como plastificante en la matriz de polivinil butiral, provocando un notable aumento de la turbidez de la película cuando el contenido de agua alcanza entre el 2% y el 5% [3, 4]. Este fenómeno explica los cambios de coloración observados en todos los paneles luego de algunos días de exposición a 100% de humedad relativa.

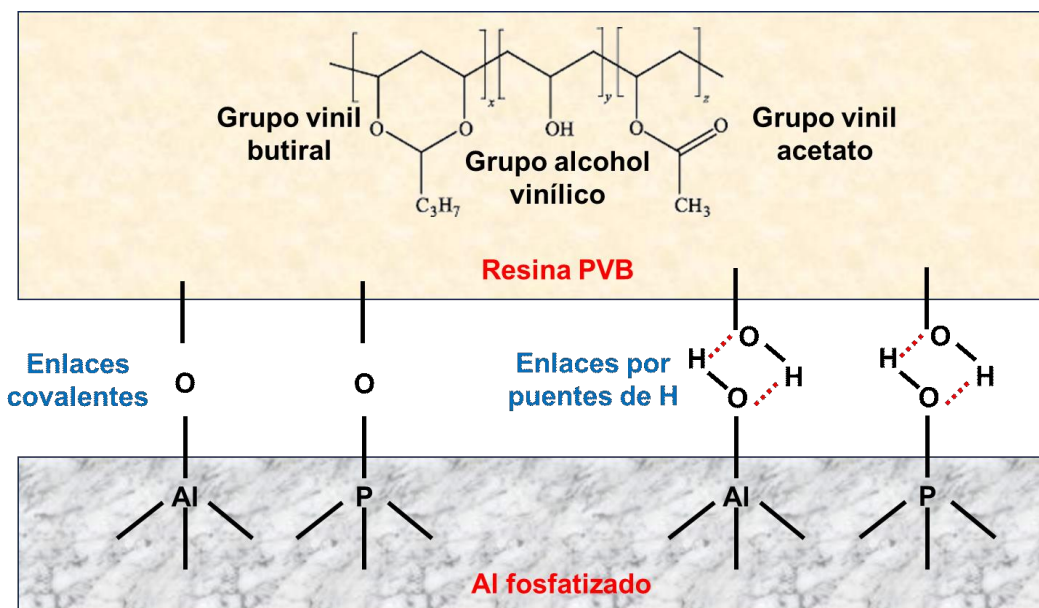


Fig. 8.5. Enlaces que contribuyen a la adhesión entre la resina PVB y el sustrato de aluminio fosfatizado por el ácido fosfórico presente en la parte B de la imprimación.

La morfología de la superficie del sustrato subyacente en los distintos paneles luego de los 14 días de exposición en la cámara de humedad se puede observar en las micrografías

electrónicas de las Fig. 8.6 a 8.12. Por otro lado, los análisis EDS de las superficies se realizaron a partir de las micrográficas con menor aumento, y los resultados correspondientes de composición elemental se reportan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Análisis EDS global del sustrato subyacente de los distintos paneles ensayados luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad

Paneles	Composición elemental (% p/p)								
	Al	O	Fe	C	P	Ca	K	Zn	Cr
B	59,56	40,44	-	-	-	-	-	-	-
QUE	72,70	18,47	0,37	4,94	2,97	0,21	0,34	-	-
MIM	70,80	18,62	0,36	8,66	1,56	-	-	-	-
TAR	72,84	19,30	0,36	4,80	2,56	0,14	-	-	-
CAS	71,28	17,94	0,22	7,87	2,69	-	-	-	-
CRO	90,95	6,04	0,46	1,63	0,39	-	-	0,42	0,11
TAL	63,74	27,60	0,43	3,38	4,20	0,55	0,10	-	-

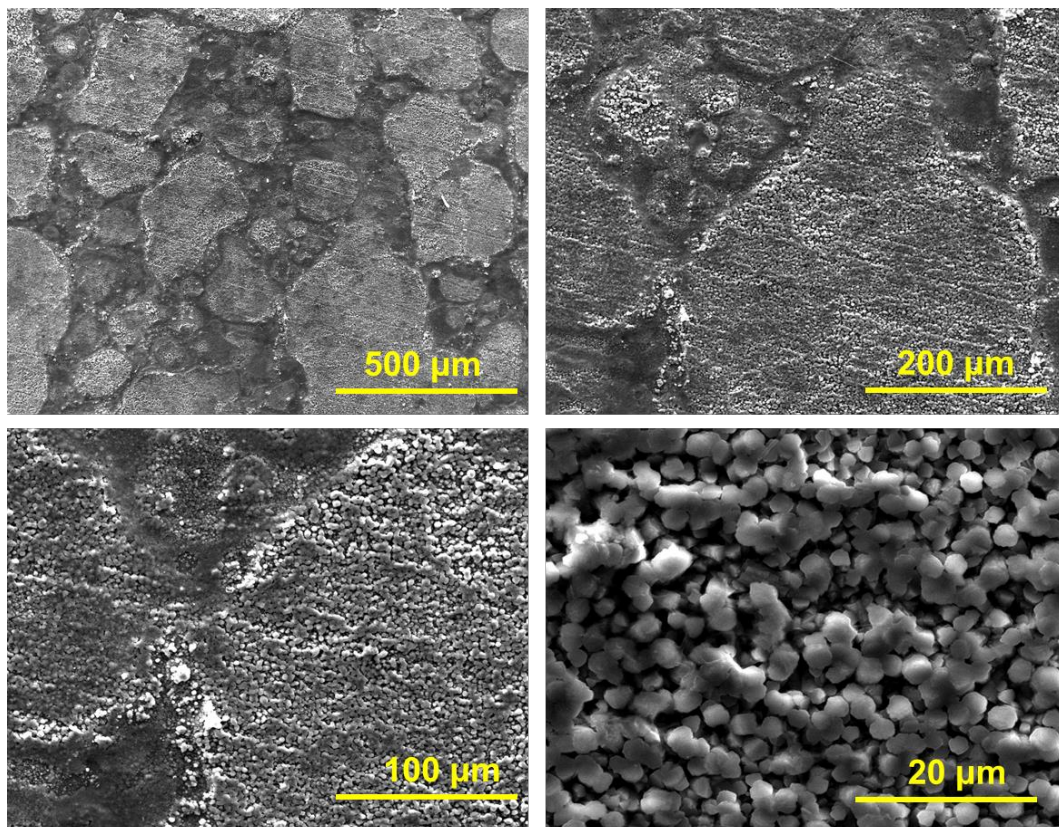


Fig. 8.6. Micrográficas electrónicas de la superficie del panel blanco (B) luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

La superficie del panel de aluminio no recubierto (B) presentó una notable acumulación de productos de corrosión, con una estructura de partículas micrométricas agrupadas en extensos aglomerados (Fig. 8.6). El análisis EDS reveló únicamente la presencia de aluminio y oxígeno, con una relación Al/O de 1,47, lo que sugiere una abundante cantidad de óxidos, hidróxidos y/u oxihidróxidos de aluminio (ver apartado 7.3).

Para los cuatro paneles recubiertos con imprimaciones a base de taninos, la relación Al/O superficial aumentó considerablemente con respecto al aluminio no recubierto, alcanzando valores cercanos a 4. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, esto sugiere una menor formación de productos de corrosión oxigenados y, por lo tanto, una disminución en la velocidad de corrosión. El análisis EDS también detectó la presencia de carbono, que puede provenir de la resina, de los taninos o del negro de humo. Además, se identificó fósforo, lo que indica que la superficie del aluminio experimentó un fosfatizado parcial durante la aplicación de la imprimación.

En el caso de los paneles imprimados con QUE, fue posible identificar dos zonas en el sustrato subyacente (Fig. 8.7, izquierda). La primera zona (I) mostró una superficie homogénea, con las marcas de lijado ligeramente visibles. Su análisis EDS reveló una composición que supera el 91% de Al, indicando un bajo nivel de corrosión. En la segunda zona (II) las marcas de lijado fueron indetectables, ya que la superficie presentó el depósito de una película muy agrietada y con una tendencia a organizarse en una estructura hexagonal (Fig. 8.7, derecha). Su análisis EDS indicó un 65% de Al y un 25% de O, lo que sugiere una mayor presencia de productos de corrosión, así como también elevados niveles de P y C, elementos que derivan de la imprimación. Además de estas dos zonas, se observaron también pequeñas agrupaciones de partículas de productos de corrosión distribuidas uniformemente por toda la superficie.

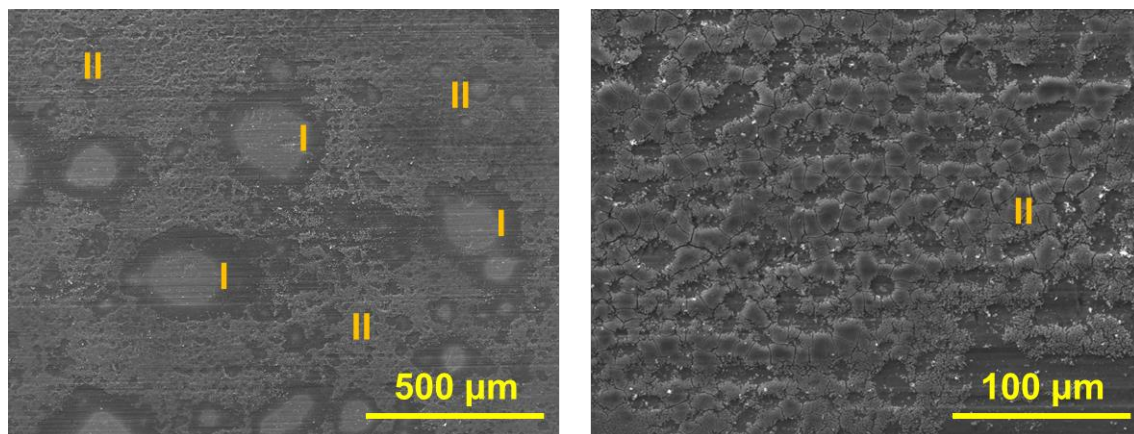


Fig. 8.7. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con imprimación QUE luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

En el caso de los paneles recubiertos con la imprimación MIM, las micrográficas electrónicas del sustrato subyacente tras 14 días de exposición en la cámara de humedad revelaron una superficie muy homogénea, con las marcas de lijado claramente visibles (Fig. 8.8).

El sustrato subyacente en el panel recubierto con la imprimación TAR presentó una superficie bastante homogénea, con las marcas de lijado bien definidas (Fig. 8.9, izquierda). No obstante, también se observaron depósitos con una estructura difusa que cubren zonas relativamente extensas (Fig. 8.9, derecha). El análisis EDS demostró que estos depósitos contienen una mayor cantidad de productos de corrosión y son ricos en los elementos P y C derivados de la imprimación.

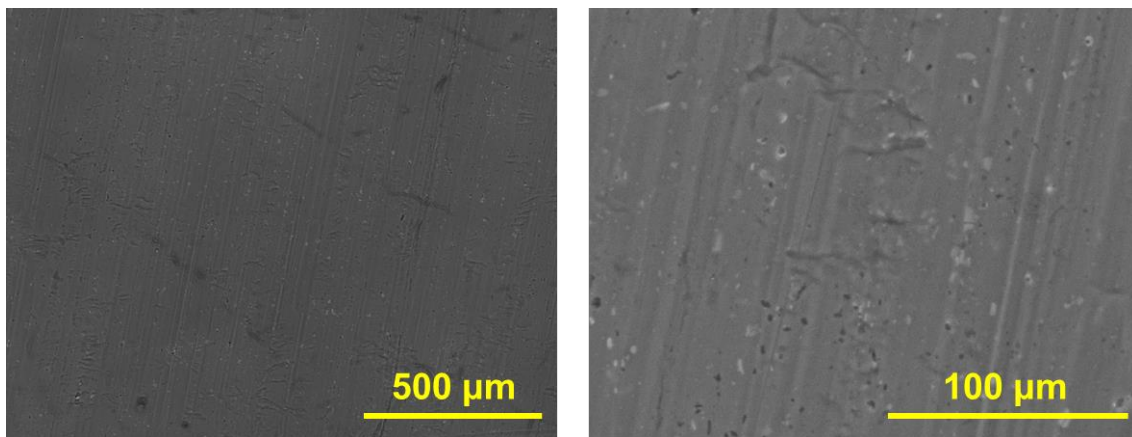


Fig. 8.8. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con imprimación MIM luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

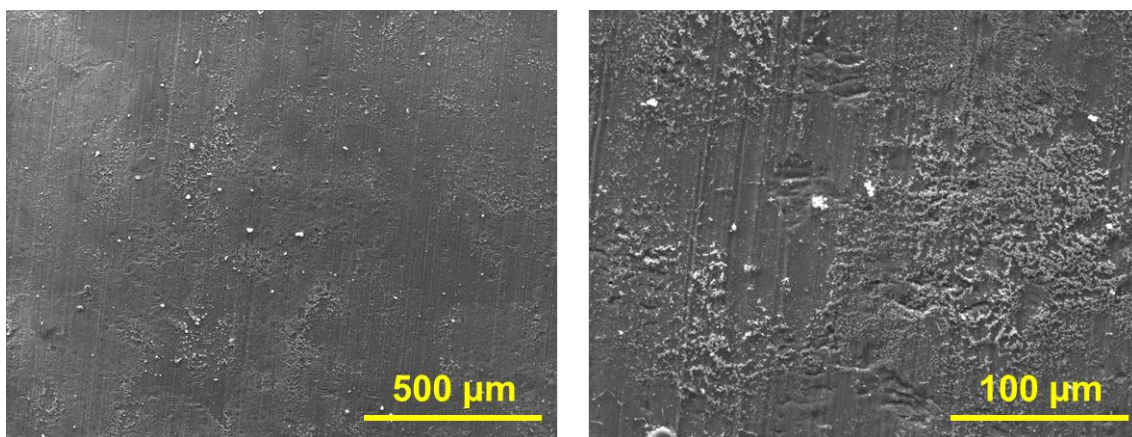


Fig. 8.9. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con imprimación TAR luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

El sustrato subyacente en el panel recubierto con la imprimación CAS presentó toda su superficie recubierta por una capa tridimensional rica en carbono, que oculta parcialmente las marcas de lijado (Fig. 8.10).

Las micrografías del sustrato subyacente en los paneles CRO revelaron una superficie de aspecto homogéneo, con las marcas de lijado bien definidas (Fig. 8.11). El análisis EDS indicó la presencia de C, P, Cr y Zn, elementos que provienen de la imprimación CRO. Por otro lado, la relación Al/O extremadamente alta sugiere un excelente rendimiento anticorrosivo.

La superficie del sustrato subyacente en los paneles TAL presentó una morfología muy similar a la de los paneles TAR, con áreas donde se detectan depósitos ricos en C, P y productos de corrosión oxigenados (Fig. 8.12). Por otro lado, el análisis EDS global (Tabla 8.2) reveló que esta superficie presenta una relación Al/O más baja que la registrada en los paneles recubiertos con imprimaciones a base de taninos, lo que sugiere un comportamiento anticorrosivo menos efectivo.

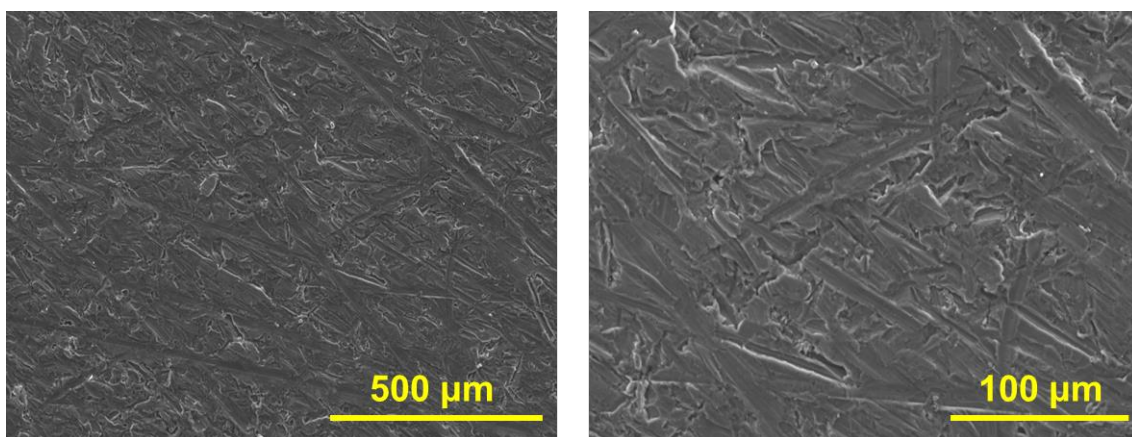


Fig. 8.10. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con imprimación CAS luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

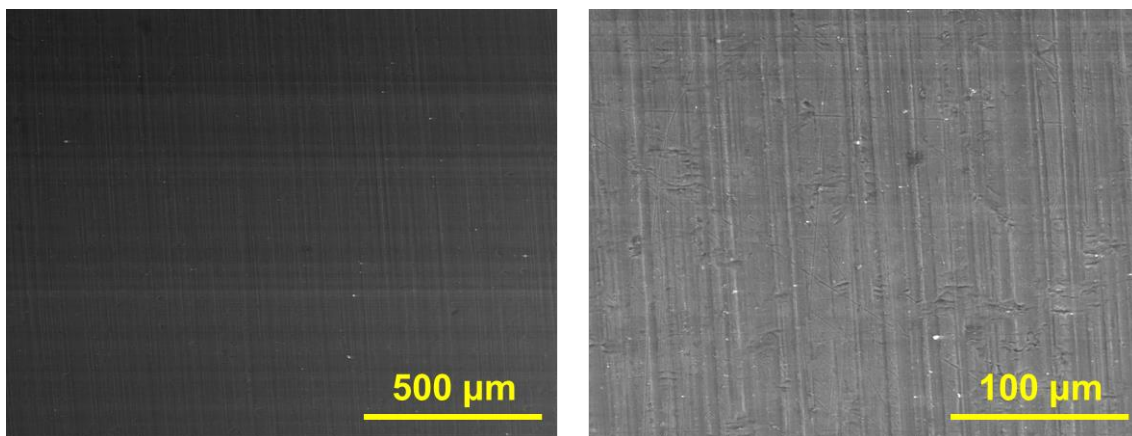


Fig. 8.11. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con imprimación CRO luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

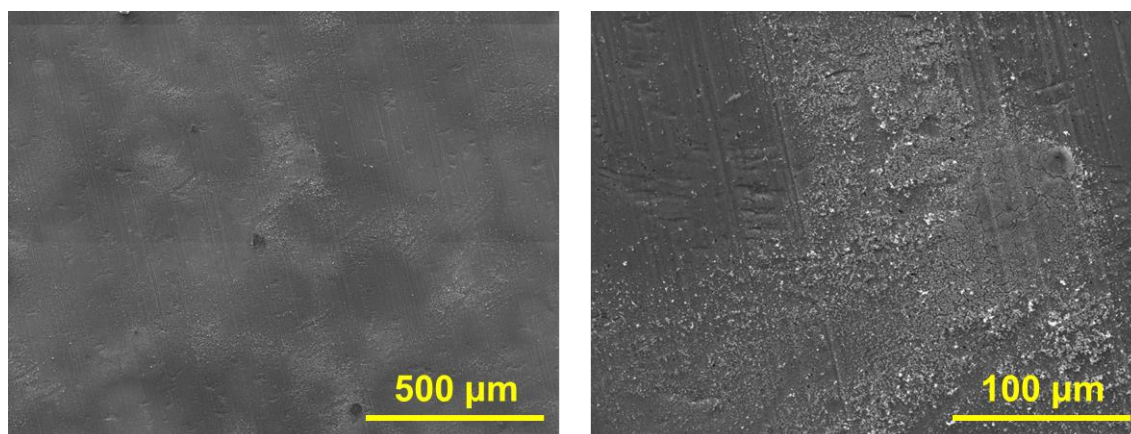


Fig. 8.12. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con imprimación TAL luego de 14 días de exposición en la cámara de humedad.

8.1.3 Consideraciones finales sobre las imprimaciones de lavado ensayadas

Todas las imprimaciones de lavado ensayadas, basadas en resina polivinil butiral, presentaron una alta permeabilidad al agua y una adhesión que se deteriora progresivamente con la exposición a ambientes de alta humedad. No obstante, debe tenerse en cuenta que el objetivo de estas imprimaciones es solo brindar una protección temporal o bien promover la adhesión de capas de pintura subsiguientes.

Dado su aceptable comportamiento anticorrosivo en los ensayos electroquímicos y en la cámara de humedad, y considerando fundamentalmente su menor impacto ambiental, puede proponerse el empleo de taninos como alternativas no contaminantes, económicas y ecológicas frente a los cromatos en la formulación de imprimaciones de lavado para el aluminio. De las cuatro imprimaciones basadas en taninos evaluadas, aquellas que contienen taninos de mimosa y de castaño fueron las que proporcionaron globalmente los mejores resultados.

8.2 Pinturas epoxídicas de base acuosa empleando taninos comerciales

8.2.1 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos electroquímicos

8.2.1.1 Medidas de resistencia iónica

En la Fig. 8.13 se presenta la variación de la resistencia iónica (R_i) con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos paneles ensayados.

Todos los paneles recubiertos mostraron a lo largo del ensayo valores de R_i en el orden de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Estos valores son relativamente bajos, e indican una elevada permeabilidad de

los recubrimientos a la solución electrolítica. No obstante, puede apreciarse que los paneles imprimados mantuvieron en todo momento valores de R_i superiores a los de sus equivalentes fosfatizados. Los paneles imprimados presentaron valores de R_i situados aproximadamente entre $3 \cdot 10^5$ y $5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, los cuales se mantuvieron relativamente estables durante el ensayo. Los paneles fosfatizados, en cambio, evidenciaron un descenso continuo en los valores de R_i entre los 20 y 60 días de exposición, alcanzando finalmente valores en el rango de $1 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante el resto del experimento.

Como era esperable, los paneles de aluminio fosfatizados y sin recubrir (BF) exhibieron constantemente valores de R_i muy bajos, en el orden de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

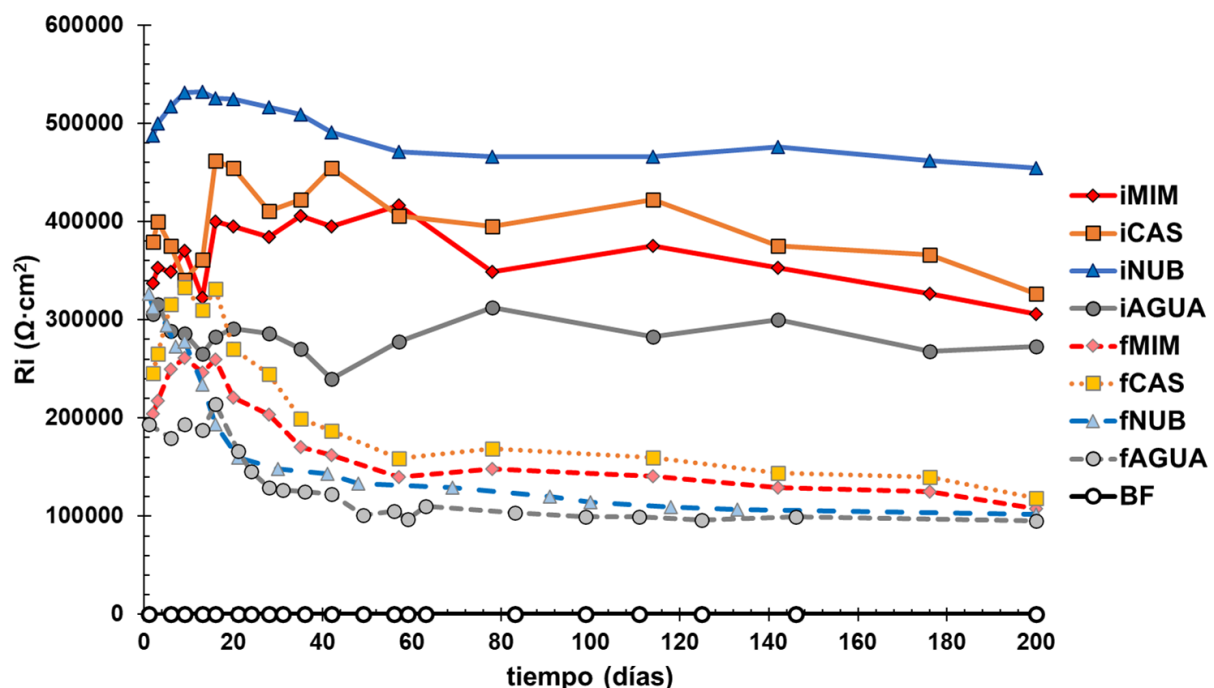


Fig. 8.13. Variación de la resistencia iónica con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos esquemas ensayados. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas; BF: panel blanco fosfatizado.

8.2.1.2 Medidas de potencial a circuito abierto

La Fig. 8.14 muestra la variación con el tiempo del potencial a circuito abierto (E_{PCA}) para los diferentes paneles de aluminio AA1050 ensayados.

Se puede observar que todos los paneles recubiertos mostraron inicialmente valores de E_{PCA} en rango de -500 a -600 mV. A excepción del panel iNUB, estos paneles experimentaron un descenso en los valores de potencial durante los primeros 30-60 días, para luego estabilizarse en valores relativamente constantes hasta el final del ensayo. A partir de los 21 días de

exposición, el panel iNUB fue el que presentó los valores de E_{PCA} más altos. El potencial de estos paneles experimentó un ennoblecimiento entre los días 30 y 60, alcanzando valores en el intervalo de -450 a -400 mV que se mantuvieron hasta el final del experimento. Por otro lado, es relevante destacar que los paneles imprimados mantuvieron en todo momento valores de E_{PCA} más positivos que sus equivalentes fosfatizados. Finalmente, el aluminio fosfatizado no recubierto presentó los potenciales más negativos, con valores de E_{PCA} que descendieron de -700 a -950 mV durante los primeros 30 días. Posteriormente, estos valores aumentaron hasta situarse en el rango de -700 a -750 mV tras 110 días de ensayo, manteniéndose en ese nivel hasta el final de la exposición.

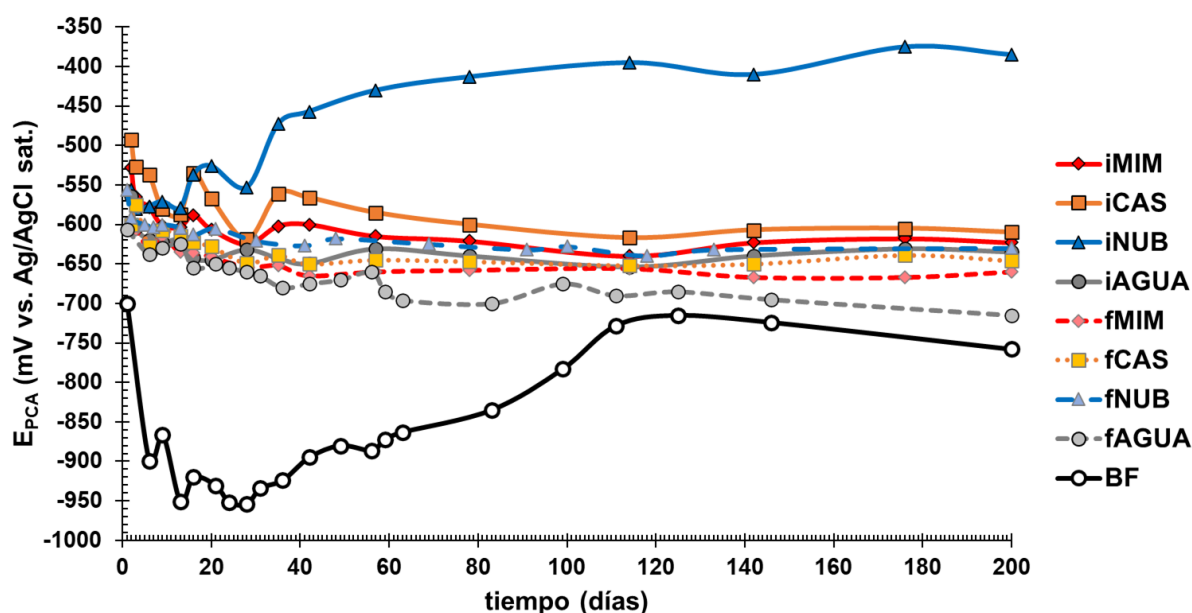


Fig. 8.14. Variación del potencial a circuito abierto con el tiempo de exposición a la solución de NaCl 0,1 M para los distintos esquemas ensayados. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas; BF: panel blanco fosfatizado.

8.2.1.3 Evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica

Se llevaron a cabo mediciones de impedancia en todos los paneles recubiertos y en el sustrato de aluminio fosfatizado sin recubrir, tanto al inicio inmediato como luego de 3, 7, 14, 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición al medio corrosivo NaCl 0,1 M.

A partir de los 3 días de exposición, los espectros de impedancia obtenidos para los ocho esquemas de pintado ensayados revelan claramente la presencia de tres constantes de tiempo. A modo de ejemplo, en la Fig. 8.15 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente para todos los paneles recubiertos tras 30 días de exposición al electrolito

NaCl 0,1 M. Diversos estudios de impedancia realizados por otros investigadores en paneles de aluminio recubiertos, expuestos a soluciones acuosas de NaCl durante períodos determinados, han demostrado un comportamiento similar [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Existe un amplio consenso en que la parte de alta frecuencia del espectro de impedancia del metal recubierto está relacionada con las propiedades de barrera del recubrimiento, mientras que el segmento de baja frecuencia refleja la actividad corrosiva en la superficie del metal [7, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Por otro lado, la contribución a la impedancia en las frecuencias medias del espectro puede atribuirse a las propiedades dieléctricas de la película pasiva de óxido de aluminio, ya sea formada naturalmente en su exposición al aire o bien modificada mediante un recubrimiento de conversión como el fosfatizado [7, 13, 14, 16, 17].

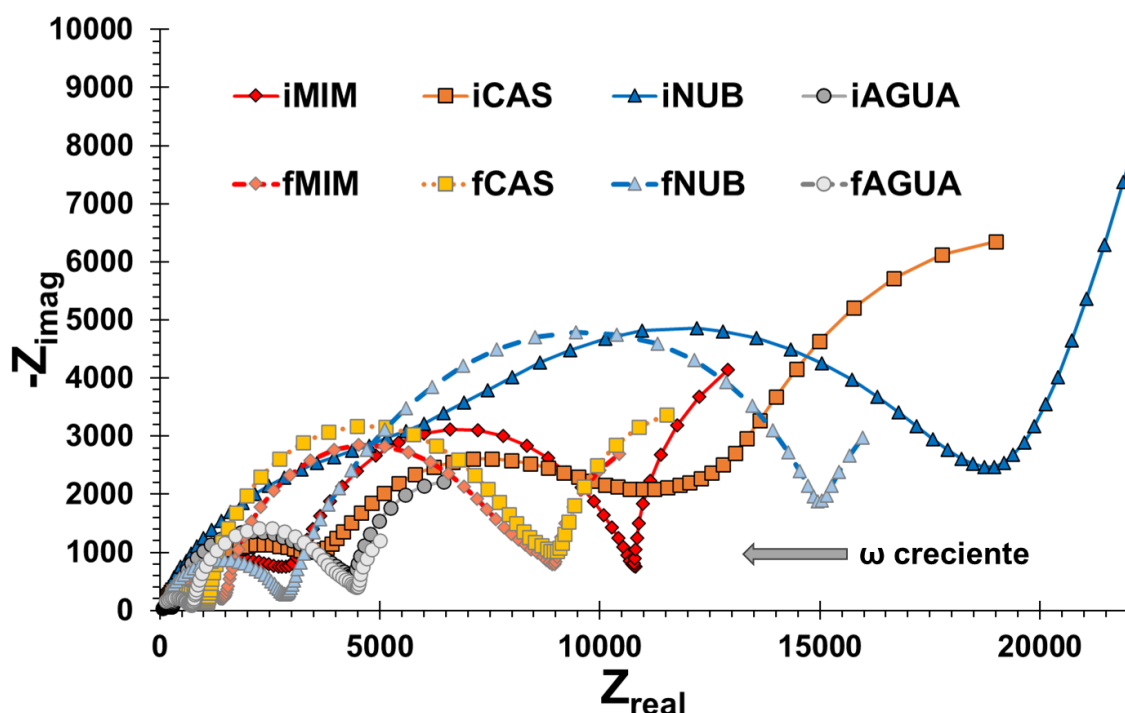


Fig. 8.15. Diagramas de Nyquist de los ocho paneles recubiertos luego de 30 días de exposición al medio NaCl 0,1 M. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas.

Si bien existe una gran controversia sobre la interpretación de los espectros de impedancia de aleaciones de aluminio con recubrimientos orgánicos e híbridos, para ajustar estos espectros se suelen utilizar modelos de circuitos equivalentes clásicos basados en la combinación de tres elementos RC (es decir, elementos que combinan una resistencia y un condensador), los cuales describen sucesivamente las propiedades del recubrimiento, las

características de la capa pasiva del aluminio y los procesos de corrosión electroquímica [7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17]. Los dos modelos más comunes en la literatura, que denominamos arbitrariamente como α y β , se presentan en las Fig. 8.16 y 8.17, respectivamente.

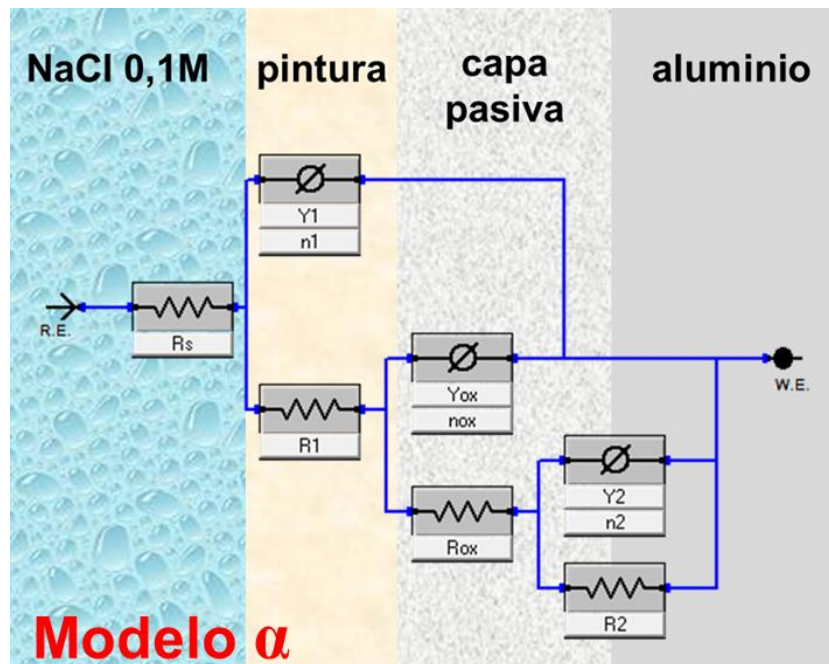


Fig. 8.16. Modelo de circuito equivalente α (en cascada) para interpretar los espectros de impedancia de muestras de aluminio con recubrimientos orgánicos.

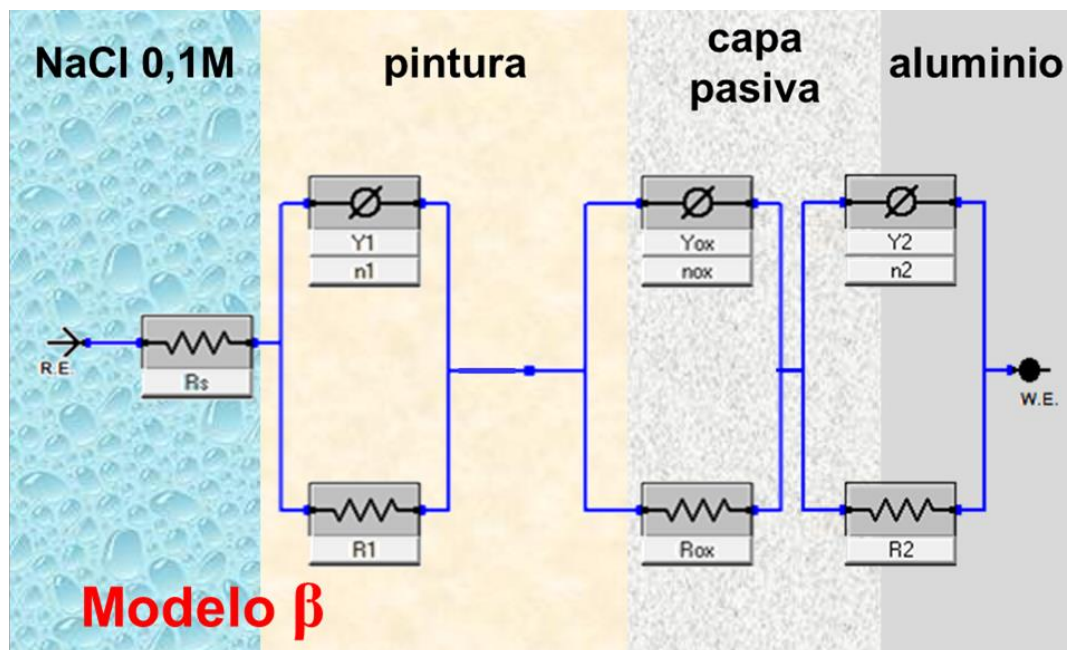


Fig. 8.17. Modelo de circuito equivalente β (en serie) para interpretar los espectros de impedancia de muestras de aluminio con recubrimientos orgánicos.

Puede observarse que en ambos modelos se emplean elementos de fase constante (CPE) en lugar de condensadores puros para tener en cuenta la aparición de distorsiones en las contribuciones resistivas/capacitivas de las respuestas de impedancia [7, 10, 14]. Como se describió en el apartado 2.7.3.4, los recubrimientos expuestos a electrolitos corrosivos muestran un comportamiento capacitivo y una distribución de resistividad no ideales, lo que justifica la inclusión de los CPE en el desarrollo de modelos que describen los espectros EIS de recubrimientos. Según la ecuación 2.4, la impedancia de un CPE depende de un exponente n , que es un parámetro adimensional comprendido entre 0 y 1, y de Y_0 , que es un parámetro independiente de la frecuencia. Si bien Y_0 muchas veces se utiliza como si fuera una capacitancia del sistema bajo estudio, debe tenerse en cuenta que en realidad no lo es [22]. De hecho, las dimensiones de Y_0 son s^{-n}/Ω , mientras que las unidades de C son $s/\Omega=F$. Por tanto, para facilitar la correcta visualización e interpretación física de los resultados experimentales resulta necesario convertir Y_0 en una capacitancia [22]. En este sentido, se han desarrollado algunos modelos con el fin de convertir un CPE en su condensador equivalente. En base a uno de ellos, Hsu y Mansfeld desarrollaron una ecuación que permite calcular la correspondiente capacitancia equivalente o capacitancia efectiva cuando el exponente n del CPE se halla entre 0,8 y 1:

$$C = Y_0 (\omega''_{\max})^{n-1} \quad (\text{ec. 8.1})$$

en donde ω''_{\max} es la frecuencia a la cual la parte imaginaria de la impedancia (Z'') presenta un máximo [11, 19, 22, 23, 24].

El primer elemento R-C de los modelos α y β se atribuye a la resistencia del recubrimiento (R_1) y a sus propiedades dieléctricas (caracterizadas por los parámetros Y_1 y n_1 del correspondiente CPE) [7, 10, 14].

La segunda constante de tiempo está asociada con las propiedades dieléctricas (definidas por Y_{ox} y n_{ox} del correspondiente CPE) y la resistencia (R_{ox}) de la capa pasiva [7, 10, 11, 12, 14, 15]. Es importante destacar que la resistencia de la capa pasiva no se refiere a una resistencia electrónica convencional, sino a la resistencia del electrolito que se presenta en los defectos y poros menores que existen en esta capa [7].

Los procesos de corrosión electroquímica en la interfase metal/capa pasiva dan lugar a la aparición de una tercera constante de tiempo asociada a las frecuencias más bajas de los espectros de impedancia. Esta constante de tiempo involucra tanto las propiedades dieléctricas de la doble capa electroquímica (definidas por los parámetros Y_2 y n_2 del correspondiente CPE) como la resistencia a la transferencia de cargas o resistencia a la polarización (R_2), que se relaciona con la velocidad finita a la que se desarrolla el proceso de

corrosión [7, 10, 11, 12, 14]. Un mayor valor de R_2 implica una mayor resistencia a la corrosión, y por ende un desarrollo más lento de los procesos de corrosión debajo del recubrimiento.

Por otro lado, aunque los espectros de impedancia no evidencian claramente la resistencia no compensada del electrolito (R_s), se trata de un elemento que es necesario introducir para mejorar la bondad del ajuste [7, 14].

El modelo α es un modelo jerárquico, también conocido como modelo en cascada o escalera. Este modelo simula el caso en el que solo una parte de la película pasiva está conectada con el electrolito a través de poros en el recubrimiento, mientras que la otra parte se vuelve inaccesible al electrolito [7]. Por otro lado, debido a la presencia de unos pocos poros en la capa pasiva, solo una parte de la superficie del metal se conecta al electrolito [7].

En el modelo β el primer elemento R-C se conecta en serie con el resto de los elementos, organizados de manera similar al modelo α . En este caso se asume que el electrolito tiene acceso a toda la superficie de la capa pasiva a través de una distribución uniforme de poros en el recubrimiento [7, 10, 12, 16].

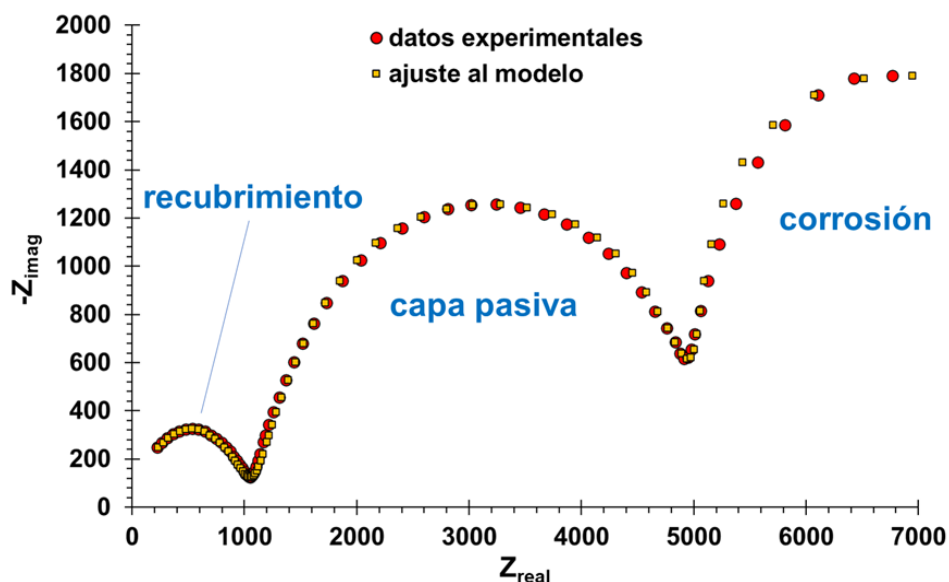


Fig. 8.18. Diagrama de Nyquist del panel fNUB luego de 60 días de exposición al medio NaCl 0,1 M, en donde se presentan tanto los resultados experimentales como el ajuste llevado a cabo mediante el modelo de circuito equivalente β de la Fig. 8.17.

De los dos modelos de circuitos equivalentes mencionados, el modelo β fue el que presentó el mejor ajuste con los datos experimentales de impedancia de los paneles de aluminio sometidos a los ocho esquemas de pintado. La bondad del ajuste de los datos experimentales se mide a través del parámetro X^2 (chi cuadrado), que se calcula a partir de la diferencia entre los datos experimentales y los datos del ajuste. En general, se considera que una buena

calidad de ajuste corresponde a valores de X^2 del orden de 10^{-3} o inferiores [14]. En todas las mediciones ajustadas con este modelo, que abarcan los ocho tipos de sustratos recubiertos entre 3 y 200 días de exposición, X^2 se situó en niveles entre 10^{-5} y 10^{-3} , confirmando de esta manera la validez de los parámetros calculados utilizando este circuito equivalente. A modo de ejemplo, en las Fig. 8.18 y 8.19 se observan los diagramas de Nyquist y de Bode para el panel fNUB tras 60 días de exposición, en donde se representan juntamente los datos experimentales con los valores numéricos de ajuste obtenidos utilizando el modelo de circuito equivalente β . Para esta muestra en particular X^2 fue de $4,5 \cdot 10^{-5}$, reflejando una excelente convergencia entre los resultados experimentales y el ajuste.

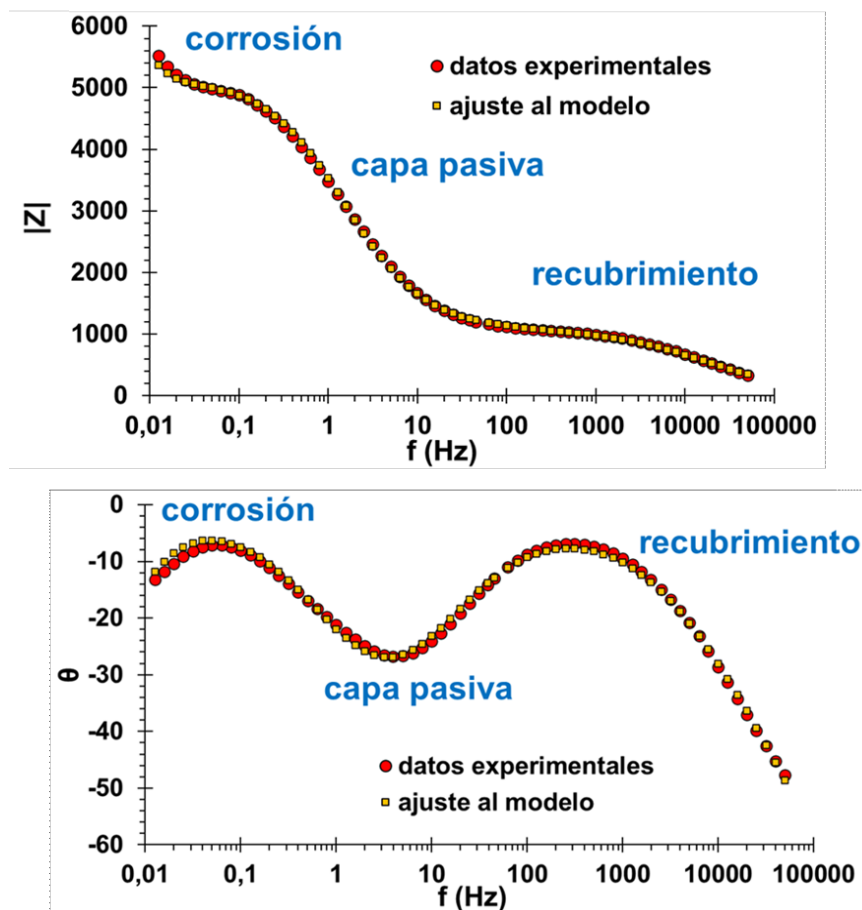


Fig. 8.19. Diagrama de Bode del panel fNUB luego de 60 días de exposición al medio NaCl 0,1 M, en donde se presentan tanto los resultados experimentales como el ajuste llevado a cabo mediante el modelo de circuito equivalente β de la Fig. 8.17.

El hecho de que el modelo β sea el que proporcione el mejor ajuste está en consonancia con los bajos valores de resistencia iónica de los recubrimientos, que denota una alta permeabilidad al electrolito. Esto sugiere que el electrolito tiene un acceso uniforme a la capa

pasiva a través de los poros del recubrimiento, lo que es consistente con las características del modelo β .

El ajuste de los datos experimentales al modelo β , realizado mediante el software Gamry Echem Analyst v. 7.06, permitió obtener los distintos parámetros del circuito para cada esquema de pintado y para cada tiempo de exposición. Esto permitió llevar a cabo estudios comparativos de los parámetros y analizar su evolución a lo largo del tiempo. Como se mencionó, los parámetros de los CPE pueden ser engañosos para la interpretación física de las propiedades dieléctricas, ya que no representan una capacitancia real. Por ello, cuando el modelo de Hsu y Mansfeld fue aplicable (n entre 0,8 y 1), se obtuvo la correspondiente capacitancia efectiva utilizando la ecuación 8.1.

Con el fin de obtener valores de referencia para los parámetros asociados a la capa pasiva del aluminio y al proceso de corrosión, se realizaron ensayos de EIS en paneles de aluminio fosfatizados sin recubrir (BF), sometidos a los mismos tiempos de exposición al medio corrosivo. En este caso, los espectros mostraron únicamente dos constantes de tiempo, y el ajuste de los datos experimentales se llevó a cabo utilizando el modelo γ representado en la Fig. 8.20 [10, 12, 13]. Este modelo se deriva fácilmente a partir de los modelos α y β al eliminar la contribución de la película del recubrimiento orgánico. En estos casos la bondad de ajuste dada por el parámetro X^2 se encontró en niveles entre 10^{-4} y 10^{-3} , indicando una muy buena convergencia entre el experimento y el ajuste.

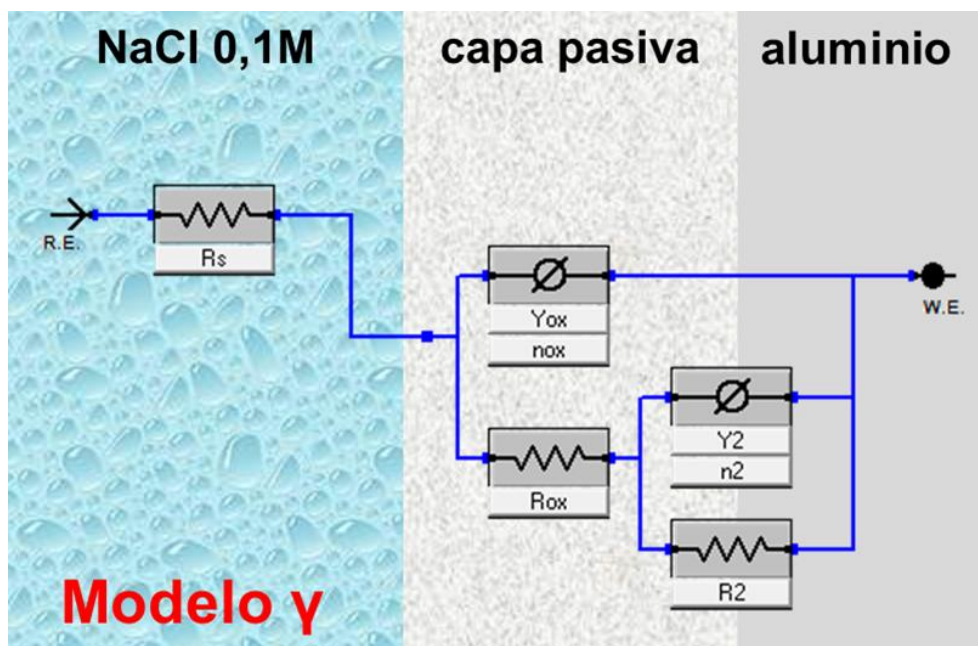


Fig. 8.20. Modelo de circuito equivalente γ para interpretar los espectros de impedancia de paneles de aluminio sin recubrimiento orgánico.

Por otro lado, también se realizaron medidas de impedancia de los distintos paneles al inicio inmediato de la exposición, esto es, antes de que comenzaran los fenómenos de corrosión. Para el ajuste de los datos experimentales se empleó un circuito equivalente derivado del modelo α para los paneles recubiertos (ya que los recubrimientos se encontraban intactos) y un circuito equivalente derivado del modelo γ para el panel fosfatizado sin recubrimiento, prescindiendo en ambos casos de los elementos CPE y R vinculados a la doble capa electroquímica (Fig. 8.21).

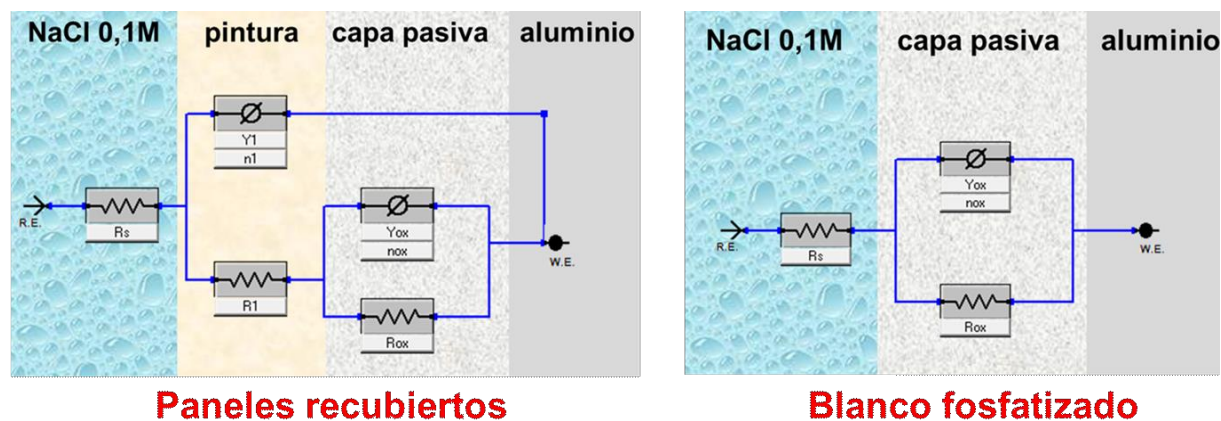


Fig. 8.21. Modelos de circuitos equivalentes para interpretar los espectros de impedancia de los paneles de aluminio con y sin recubrimiento orgánico al inicio inmediato de la exposición.

Evolución del parámetro R_1

La Fig. 8.22 muestra la variación de los valores de la resistencia R_1 de los distintos recubrimientos a lo largo del tiempo de exposición al medio corrosivo. La resistencia R_1 , conocida como resistencia de poros o resistencia al flujo iónico, se asocia a la relativa facilidad con que las especies iónicas pueden atravesar el recubrimiento y alcanzar la superficie del metal. Esta penetración del electrolito puede ocurrir a través de poros reales (microscópicos) y/o poros virtuales, definidos por regiones en el polímero de baja reticulación y, por ende, alto transporte [21]. El valor de R_1 resulta inversamente proporcional al área de defectos a través del recubrimiento orgánico, y proporciona por lo tanto una medida del nivel de degradación del mismo [7, 21].

Los valores de R_1 antes de la exposición oscilaron entre 10^6 y $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ según el tipo de esquema de pintado, y descendieron rápidamente a valores inferiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en los primeros días de ensayo, lo que está asociado con el desarrollo de poros y grietas en la matriz de los recubrimientos [7]. Se puede concluir, por lo tanto, que todos los esquemas de pintado proporcionan un efecto barrera bastante limitado. No obstante, el gráfico muestra que a lo largo de la exposición los paneles imprimados presentaron valores de R_1 ligeramente

superiores a los de sus equivalentes fosfatizados, lo que concuerda con los resultados proporcionados por las medidas de resistencia iónica (apartado 8.2.1.1).

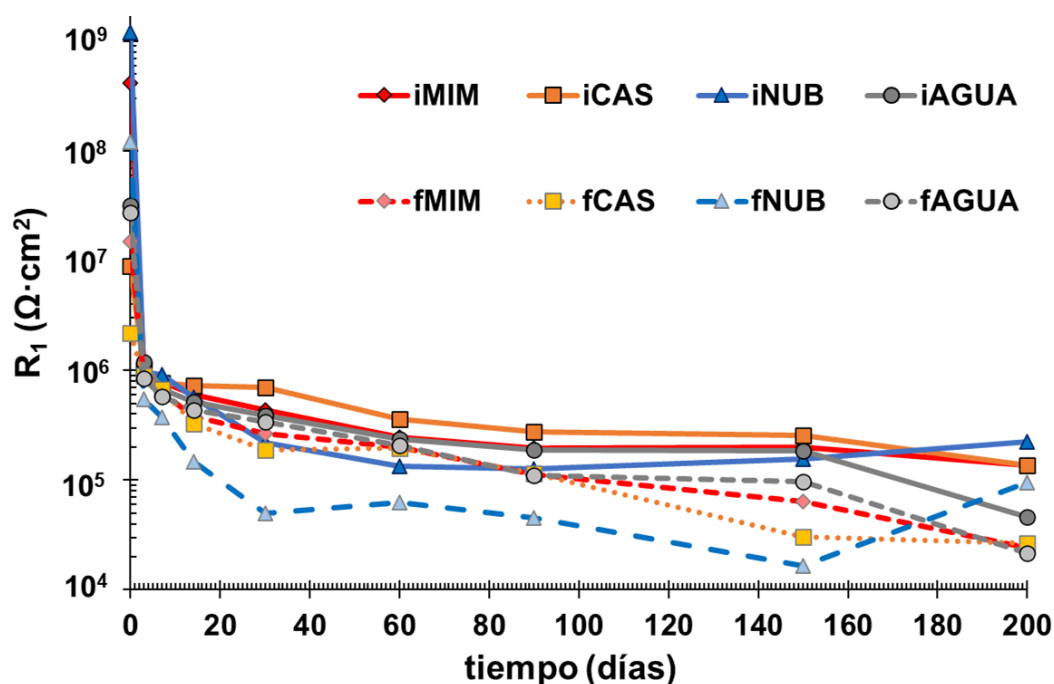


Fig. 8.22. Variación con el tiempo de exposición al medio corrosivo de la resistencia al flujo iónico R_1 de los paneles sometidos a los diversos esquemas de pintado. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas.

Este pobre efecto barrera probablemente sea una consecuencia de la estructura de película no homogénea propia de las resinas epoxídicas al agua, lo que se debe a una coalescencia insuficiente durante el proceso de curado [25]. La resina epoxídica a base de agua es un sistema bifásico no homogéneo que consta de agua como fase continua, con endurecedor disuelto, y gotas de emulsión de resina epoxídica como fase dispersa [26]. La formación de película de un recubrimiento a base de agua incluye la coalescencia de las gotitas de la emulsión, la penetración de las moléculas del endurecedor y su reacción con la resina dentro de estas gotitas [25, 26]. En un sistema de resina epoxídica/amina a base de agua, las velocidades de difusión y las rutas de las moléculas del endurecedor no se pueden controlar [25]. Como resultado, la película curada consta de dominios en forma de hexágonos derivados de las gotitas de la emulsión epoxídica original, y los límites de fase anteriores permanecen en el recubrimiento [25, 26]. De este modo, el grado de coalescencia resulta limitado, y es extremadamente difícil o incluso imposible obtener una película completamente homogénea [25].

Evolución del parámetro C_1

En la Fig. 8.23 se presenta la evolución con el tiempo de la capacitancia efectiva C_1 de los distintos recubrimientos.

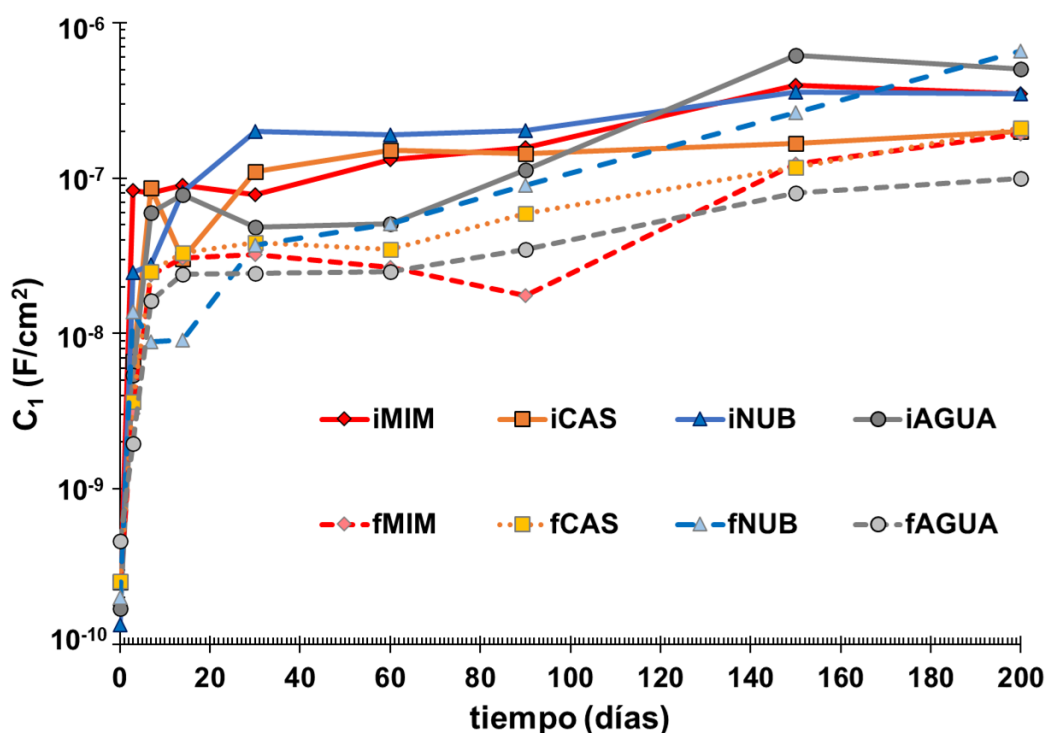


Fig. 8.23. Variación con el tiempo de exposición al medio corrosivo de la capacitancia efectiva C_1 de los distintos recubrimientos. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas.

Los valores al inicio inmediato de la exposición se encontraron en el orden de 10^{-10} F/cm², lo que está en consonancia con lo reportado en la literatura para otros recubrimientos epoxídicos [9, 27, 28]. Se puede observar que durante los primeros días de exposición la capacitancia C_1 de todos los paneles experimentó un rápido aumento, alcanzando valores superiores a 10^{-8} F/cm². Estos cambios se pueden atribuir a la rápida absorción de agua por parte de los recubrimientos [7, 9, 20, 29, 30]. C_1 suele interpretarse como la capacitancia de un condensador eléctrico compuesto por el metal y el electrolito, con la película de pintura como dieléctrico [31]. La capacidad o capacitancia de un condensador de placas paralelas depende directamente de la constante dieléctrica relativa del medio que separa las dos placas [32]. La constante dieléctrica relativa del agua es alta (80,4 a 20 °C) en relación con la de un polímero orgánico ($\cong 3-8$), por lo que la absorción de agua por parte del recubrimiento provoca un aumento de la constante dieléctrica relativa del sistema, y por ende da lugar a un aumento

de su capacitancia [20, 21, 29, 30, 32]. Según Bratasyuk, el ingreso del agua al recubrimiento en las etapas iniciales tiene lugar a través del volumen libre de la red polimérica, esto es, el espacio intermolecular necesario para que las cadenas de polímeros experimenten un movimiento térmico [33]. Diversos estudios dieléctricos llevados a cabo en recubrimientos de epoxi/poliamidoamina de base acuosa expuestos a soluciones de NaCl determinaron que no hay presencia de agua libre en las películas sumergidas, sino que la absorción de agua se debe esencialmente a moléculas de agua unidas a los grupos polares del recubrimiento [20]. La complejidad de las interacciones intermoleculares entre los grupos funcionales polares de las resinas epoxídicas curadas y las moléculas de agua hacen que sea imposible describir completamente el proceso de absorción de agua utilizando la ley de Fick [33]. Por otro lado, para los recubrimientos pigmentados se han propuesto factores adicionales que inducen la sorción de agua, tales como tensiones internas heterogéneas [34].

El brusco aumento inicial de C_1 debido a la incorporación de agua se complementa con la notable caída observada en los valores de R_1 . En este sentido, varios estudios sobre recubrimientos epoxídicos a base agua han indicado que la incorporación de agua da lugar a una plastificación de la película, lo que origina una caída abrupta de la temperatura de transición vítrea (T_g) [30, 35, 36]. La T_g es una propiedad termofísica importante de los polímeros termoendurecibles de epoxi-amina, ya que proporciona información relacionada con el grado de entrecruzamiento de la matriz y, por ende, con el volumen libre disponible en la red curada [35]. Así, la disminución de T_g se asocia con una reducción en el grado de entrecruzamiento de la matriz del recubrimiento, lo que conduce a un efecto barrera menos efectivo [30, 36, 37]. Por otro lado, la absorción de agua por parte de estos recubrimientos provoca la fluctuación de las propiedades mecánicas generales. Esto da como resultado la formación de microfisuras que tienden a unirse, generando caminos que promueven una mayor penetración de agua en la profundidad del recubrimiento [33].

Además del efecto sobre la capacitancia que provoca la absorción de agua, algunos autores sugieren que la penetración de iones Na^+ y Cl^- en el recubrimiento también podría influir en el aumento de C_1 [9, 20, 30, 38]. De acuerdo con Li, el hinchamiento que provoca la entrada de agua en el volumen libre aumenta el espacio entre las moléculas de polímero, proporcionando un camino y un medio para que iones como el cloruro invadan la interfase recubrimiento/sustrato [39].

Luego del salto abrupto inicial, los valores de C_1 de todos los esquemas permanecieron relativamente estables durante los siguientes 60-90 días de exposición. Sin embargo, durante la última fase del experimento se observó un ligero incremento de la capacitancia. Esto se debe a que durante este último período los recubrimientos experimentan una absorción adicional de agua como consecuencia de la degradación hidrolítica de la matriz polimérica y el hinchamiento, entre otros factores [7, 21, 33]. Este aumento gradual de la absorción de

agua después de alcanzar un estado de pseudo equilibrio es típico de las pruebas a largo plazo [33].

Finalmente, se puede observar que durante todo el ensayo los paneles imprimados presentaron valores de C_1 generalmente más altos que los de sus equivalentes fosfatizados. Esto probablemente esté relacionado con una mayor absorción de agua en los paneles imprimados, debido a la ya mencionada higroscopicidad de la resina polivinil butiral.

Evolución del parámetro R_{ox}

La evolución de la resistencia de la capa pasiva R_{ox} con el tiempo de exposición se representa en la Fig. 8.24.

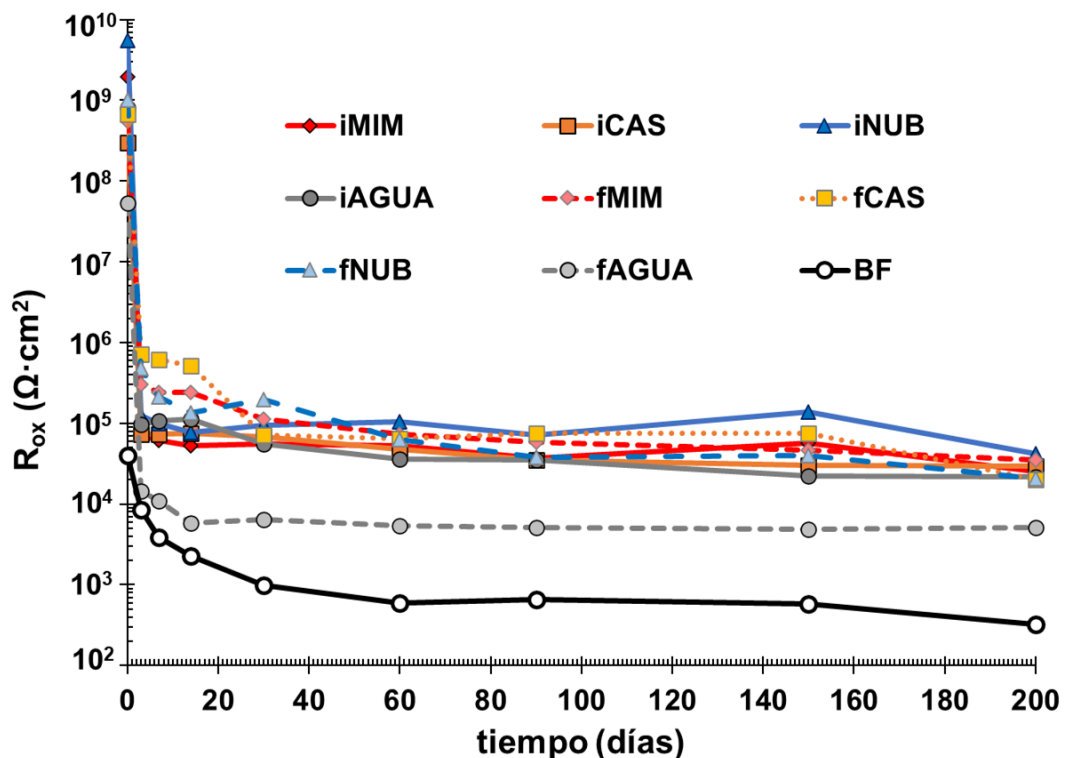


Fig. 8.24. Variación con el tiempo de exposición al medio corrosivo de la resistencia de la capa pasiva R_{ox} de los distintos paneles. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas; BF: panel blanco fosfatizado.

Se puede observar que los valores de R_{ox} de todos los paneles caen abruptamente al inicio del experimento y luego se mantienen en niveles aproximadamente constantes durante el resto del ensayo. Esto indica que la exposición al medio corrosivo produce de manera inmediata cambios en la capa inicial de óxido fosfatizado, la cual evoluciona hacia una capa pasiva con una estructura más porosa y permeable. El descenso inicial puede estar

relacionado con la exposición al medio acuoso rico en Cl^- que ocasiona un ataque por picaduras de la capa de óxido, mientras que la estabilización probablemente tenga su origen en el depósito progresivo de productos de corrosión. Los paneles fosfatizados sin recubrimiento (BF) fueron los que presentaron la capa pasiva más permeable, con valores de R_{ox} estabilizados en torno a $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a partir de los 30 días de exposición. Por otro lado, con excepción del panel sin pigmentos anticorrosivos fAGUA, que presentó valores de R_{ox} en el orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, todos los paneles recubiertos mostraron valores de resistencia de la capa pasiva cercanos a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a partir de los 30 días de exposición. Esto se debe a que la presencia de taninos o Nubirox 106 estabiliza la capa pasiva frente al ataque catalizado por cloruros, dando lugar a una estructura más compacta y menos porosa que la desarrollada en su ausencia.

Se puede concluir, por lo tanto, que todos los paneles sometidos a esquemas de pintado que contienen pigmentos anticorrosivos exhiben, a lo largo de la exposición, una capa pasiva más compacta y menos permeable que la del aluminio no recubierto o la del aluminio recubierto con la pintura sin inhibidores. Asimismo, tanto los taninos de mimosa y castaño como el pigmento comercial Nubirox 106 muestran un efecto estabilizador de la capa pasiva de magnitud comparable.

Evolución del parámetro C_{ox}

En la Fig. 8.25 se representa la variación con el tiempo de exposición de la capacitancia efectiva de la capa pasiva C_{ox} para los distintos paneles ensayados. En un comportamiento muy parecido al del parámetro C_1 , se observa que los valores de C_{ox} de todos los paneles recubiertos aumentaron rápidamente al inicio de la exposición, alcanzando, luego de aproximadamente 30 días, valores que se mantuvieron relativamente estables en el tiempo. Este hecho probablemente esté vinculado a la incorporación de moléculas de agua en la capa pasiva, con aparición de una mayor proporción de óxidos e hidróxidos hidratados en su estructura [23, 24]. En efecto, según Martin [40], la constante dieléctrica relativa aumenta de un valor de 9 para una capa de óxido Al_2O_3 seco a 40 para una capa parcialmente hidratada. Es importante notar la complementariedad entre el aumento inicial de C_{ox} y el descenso de R_{ox} , y la posterior tendencia de estos parámetros hacia un valor relativamente constante en el tiempo luego de los 30 días de exposición, lo que sugiere que la capa pasiva alcanza en cada caso un estado estacionario.

Asimismo, se puede observar que todos los paneles imprimados proporcionaron valores de C_{ox} superiores a los de sus equivalentes fosfatizados. Esto puede explicarse por el hecho de que en los paneles imprimados la capa pasiva está en contacto con una imprimación a base de la resina higroscópica polivinil butiral y que lixivia taninos de castaño, lo que implicaría

tanto una mayor exposición al agua como un mayor contenido de taninos hidrofílicos incorporados en la estructura de la capa pasiva. No obstante, en todos los casos la capacitancia de la capa pasiva fue mucho menor que en el caso de los paneles no recubiertos, que presentaron valores superiores a $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ desde el inicio de la exposición.

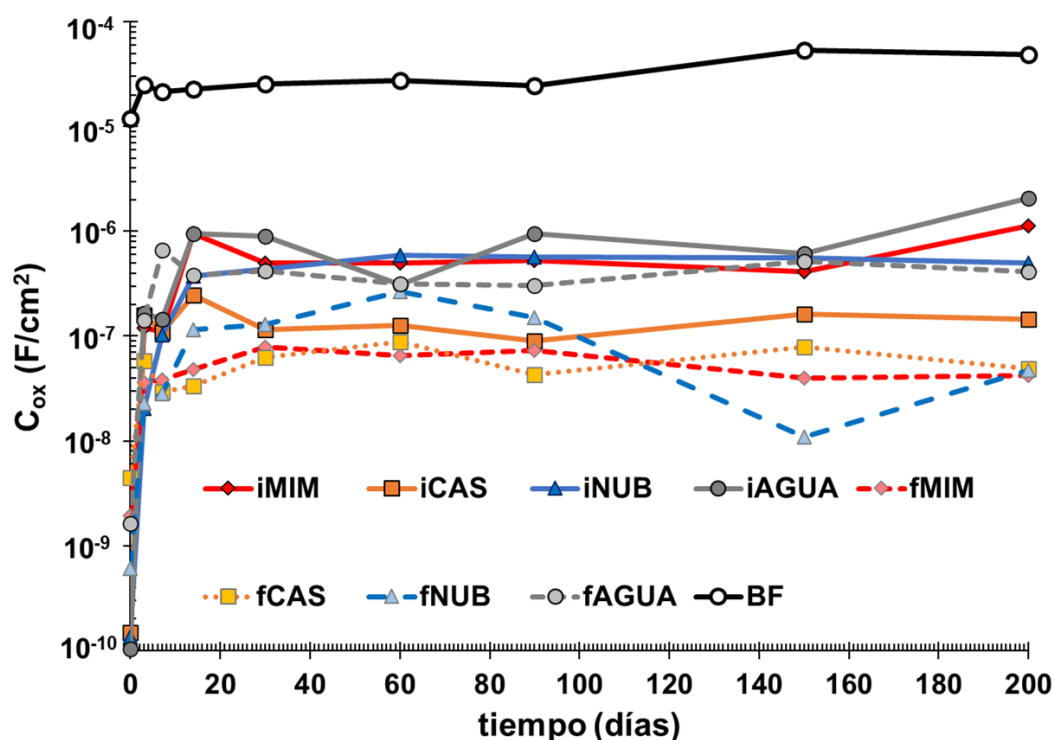


Fig. 8.25. Variación con el tiempo de exposición al medio corrosivo de la capacitancia efectiva de la capa pasiva C_{ox} de los distintos paneles. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas; BF: panel blanco fosfatizado.

Evolución del parámetro R_2

El parámetro R_2 , la resistencia a la transferencia de carga de la doble capa electroquímica, es quizás el más relevante de los parámetros analizados, ya que proporciona una idea de la efectividad del recubrimiento para enlentecer el proceso de corrosión del sustrato metálico subyacente [21]. En la Fig. 8.26 se muestra la evolución de la resistencia a la polarización R_2 de los distintos paneles a lo largo del tiempo de exposición al electrolito.

Los paneles no recubiertos presentaron un ligero incremento de los valores de R_2 durante los primeros 30 días de exposición, desde valores cercanos a $5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a valores en torno a $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que probablemente se deba a una acumulación de productos de corrosión que obstaculiza la llegada del electrolito a la superficie metálica. Durante el resto del experimento, los valores de R_2 para estos paneles BF permanecieron alrededor de $2 \cdot 10^5$

$\Omega \cdot \text{cm}^2$. Como era esperable, los paneles fAGUA e iAGUA, cuyas pinturas epoxídicas no poseen pigmentos anticorrosivos, fueron los paneles recubiertos que presentaron los valores más bajos de R_2 , que se mantuvieron en torno a $1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante la mayor parte del ensayo. No obstante, los paneles iAGUA presentaron valores de R_2 ligeramente más altos que los correspondientes a los paneles fAGUA, especialmente durante los primeros 14 días de ensayo, lo que se debe a la lixiviación y posterior acción anticorrosiva del tanino de castaño presente en la imprimación. En cuanto al resto de los paneles, en el gráfico se puede apreciar que los paneles con la imprimación CAS alcanzaron valores de R_2 más altos que los paneles sometidos a fosfatizado. Esto probablemente se deba a un efecto sinérgico entre la acción anticorrosiva propia de la imprimación y el pigmento anticorrosivo contenido en la pintura epoxídica.

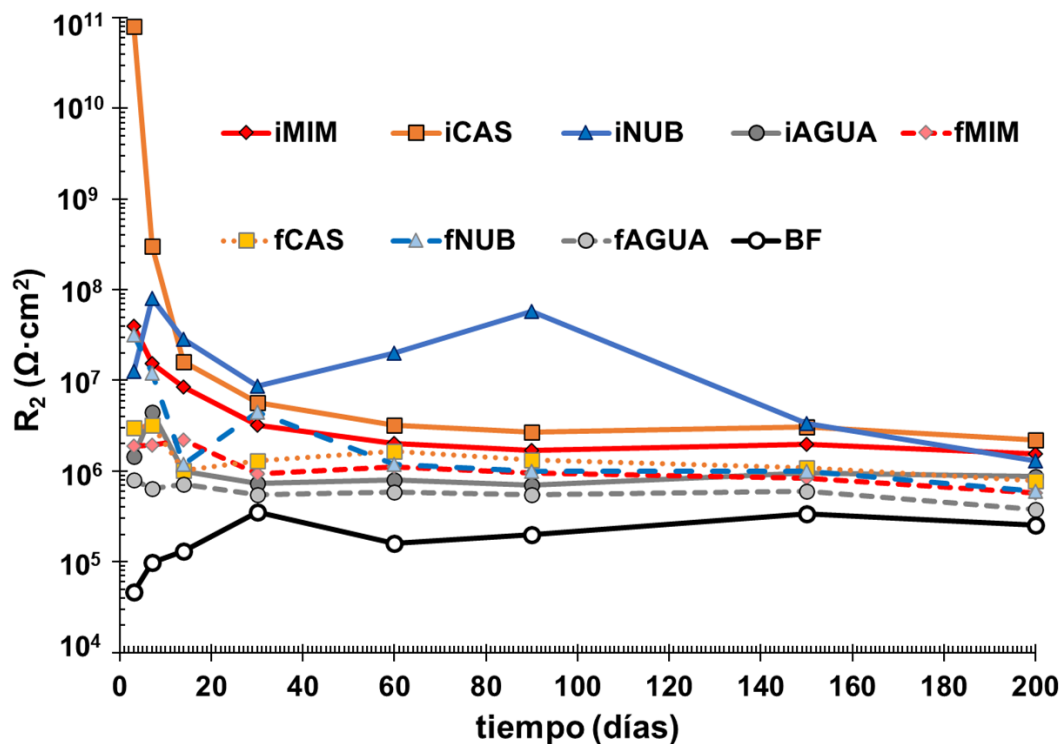


Fig. 8.26. Variación con el tiempo de exposición al medio corrosivo de la resistencia a la transferencia de carga de la doble capa electroquímica R_2 de los distintos paneles. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas; BF: panel blanco fosfatizado.

Los paneles iCAS mostraron valores extremadamente altos de R_2 , superiores a $1 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, durante la primera semana de exposición. Luego estos valores descendieron progresivamente, alcanzando niveles relativamente constantes en torno a $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a partir de los 60 días de exposición. Los paneles iMIM presentaron un comportamiento bastante

similar, aunque con valores de R_2 ligeramente más pequeños que en el caso del esquema iCAS, especialmente durante la primera semana, donde se situaron en el orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Los paneles iNUB presentaron globalmente el mejor desempeño anticorrosivo, con valores de R_2 superiores a $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante gran parte del experimento. No obstante, su acción inhibitoria fue superada por el esquema iCAS tanto al inicio como al final de la exposición. En lo que respecta a los paneles fosfatizados recubiertos, el esquema fNUB fue el más eficiente durante la mayor parte del ensayo, con valores de R_2 superiores a $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante la primera semana y en el intervalo entre $1 \cdot 10^6$ y $8 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante el resto del ensayo. Por otro lado, los paneles fCAS y fMIM presentaron durante la mayor parte del ensayo valores de R_2 entre $1 \cdot 10^6$ y $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Entre los días 60 y 150, los paneles fCAS mostraron una acción anticorrosiva ligeramente superior a la de los paneles fosfatizados conteniendo el pigmento comercial Nubirox 106.

Evolución del parámetro C_2

La Fig. 8.27 muestra la variación con el tiempo de exposición de la capacitancia efectiva de la doble capa electroquímica C_2 de los distintos paneles. Este parámetro puede interpretarse como una medida del área electroactiva del sustrato metálico [21]. El valor de C_2 aumenta a medida que el agua se infiltra en la interfase y se extiende el área delaminada del recubrimiento [41]. Por otro lado, la acumulación de productos de corrosión en la interfase reduce el área electroactiva, lo que conducirá a una disminución del valor de C_2 [41]. Por lo tanto, el cambio neto de C_2 dependerá de cuál de estos factores (la delaminación o la acumulación de productos de corrosión) predomine durante el proceso de degradación. De este modo, tanto el aumento como la disminución de C_2 son reflejos del desarrollo de corrosión en la superficie del metal, mientras que un valor constante de C_2 indica una interfase estable [41].

Los paneles fosfatizados no recubiertos (BF) presentaron valores de C_2 que oscilaron en torno a $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ a lo largo del ensayo. Coincidiendo con la disminución de su eficiencia anticorrosiva, en los paneles iCAS se observó entre los días 14 y 60 un significativo aumento de los valores de C_2 , pasando de 1 a $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, lo que probablemente se deba al desarrollo de procesos de delaminación. Los paneles iMIM mostraron un comportamiento bastante similar, con valores de C_2 que presentaron un salto pronunciado de 5 a $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ durante los primeros 60 días. En el caso de los paneles iAGUA, el aumento fue de 10 a $90 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ en los primeros 30 días, sugiriendo también la aparición de zonas delaminadas. Para los paneles iNUB los valores de C_2 aumentaron de 1 a $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ en los primeros 60 días, y después se mantuvieron relativamente estables. Finalmente, todos los paneles fosfatizados recubiertos

presentaron valores de C_2 oscilantes y significativamente inferiores a los de sus contrapartes imprimadas, lo que sugiere que en estos casos no se produjeron procesos de delaminación.

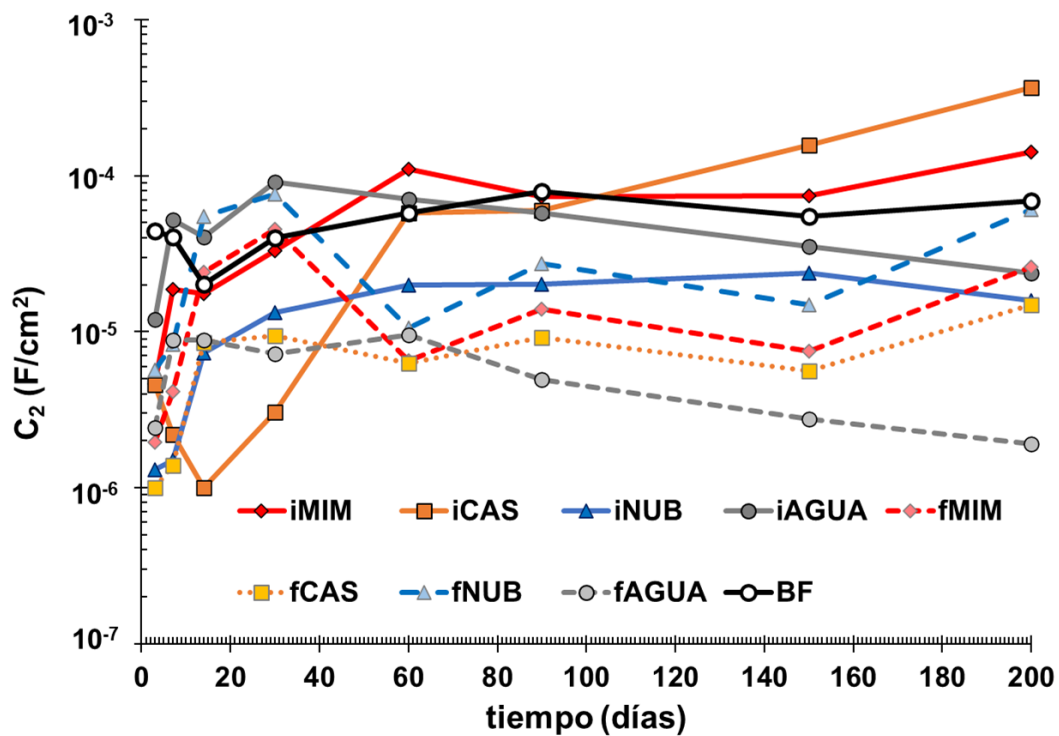


Fig. 8.27. Variación con el tiempo de exposición al medio corrosivo de la capacitancia efectiva de la doble capa electroquímica C_2 de los distintos paneles. iMIM, iCAS, iNUB, iAGUA: paneles imprimados recubiertos con pinturas epoxi MIM, epoxi CAS, epoxi NUB y epoxi AGUA, respectivamente; fMIM, fCAS, fNUB, fAGUA: paneles fosfatizados recubiertos con las mismas pinturas; BF: panel blanco fosfatizado.

8.2.2 Evaluación de los esquemas de pintado mediante ensayos de intemperismo acelerado

8.2.2.1 Evaluación mediante exposición en cámara de humedad

En las Fig. 8.28 a 8.36 se puede apreciar el aspecto de los diversos paneles ensayados al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad. Asimismo, los resultados de las determinaciones del grado de adhesión, del grado de ampollamiento y de la evaluación visual de los paneles tras diferentes días de exposición se resumen en las Tablas 8.3, 8.4 y 8.5, respectivamente.

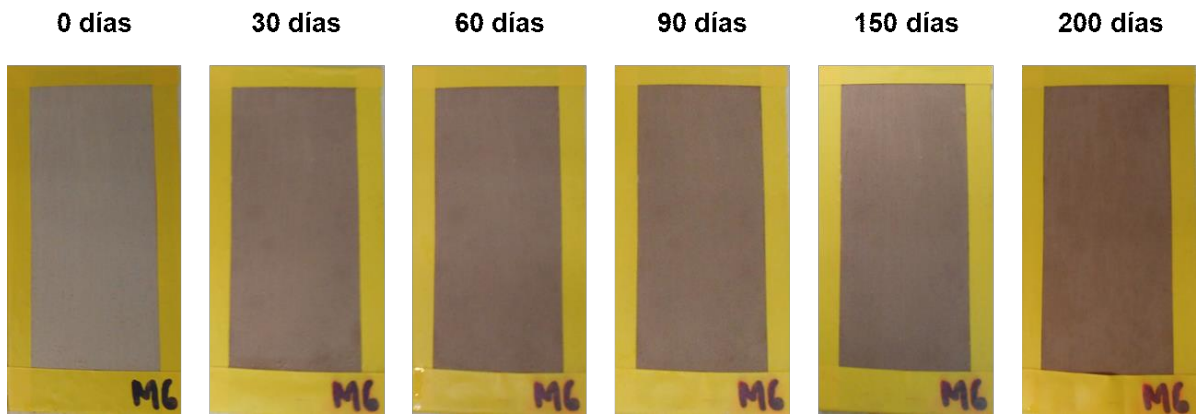


Fig. 8.28. Aspecto de los paneles iMIM al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

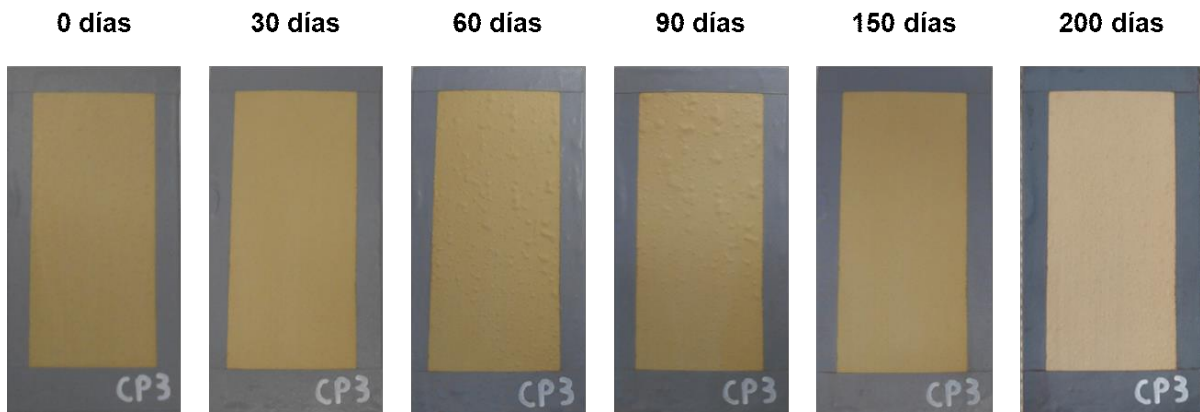


Fig. 8.29. Aspecto de los paneles iCAS al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.



Fig. 8.30. Aspecto de los paneles iNUB al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

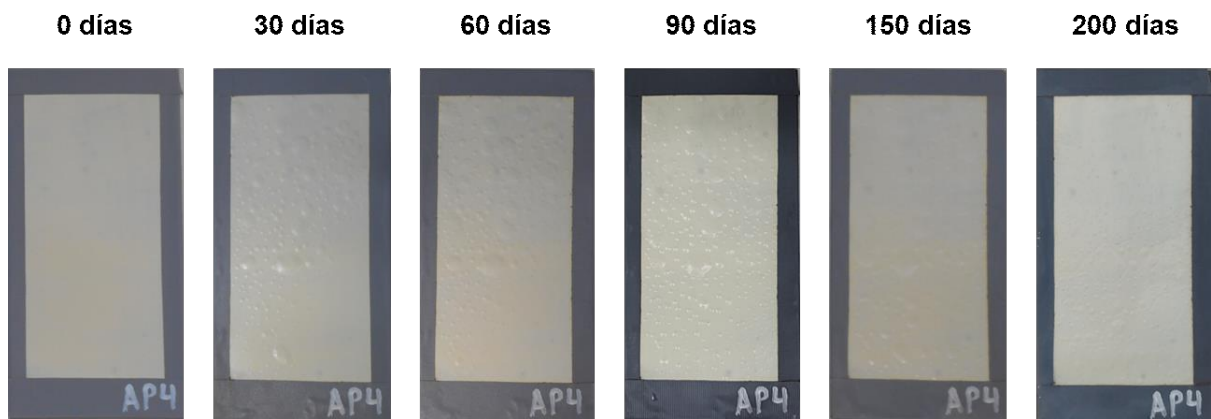


Fig. 8.31. Aspecto de los paneles iAGUA al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

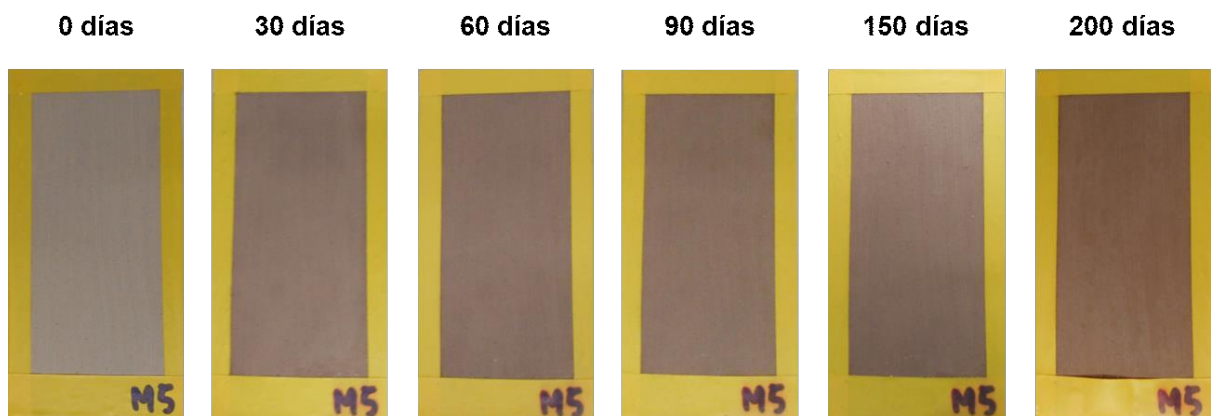


Fig. 8.32. Aspecto de los paneles fMIM al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

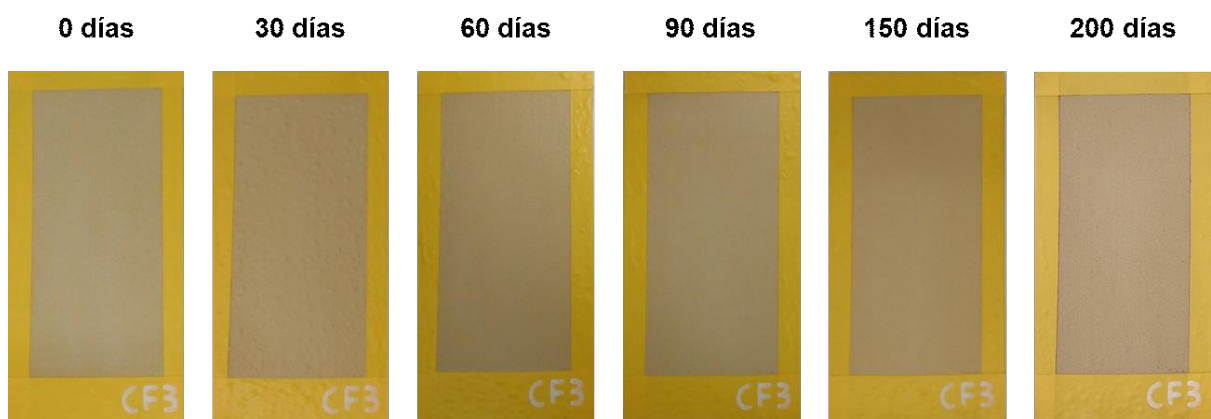


Fig. 8.33. Aspecto de los paneles fCAS al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

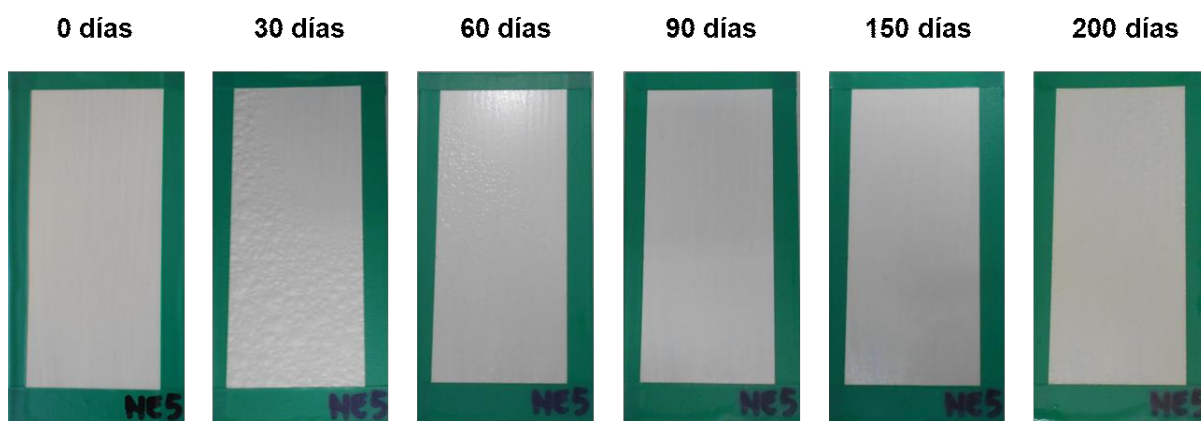


Fig. 8.34. Aspecto de los paneles fNUB al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.



Fig. 8.35. Aspecto de los paneles fAGUA al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

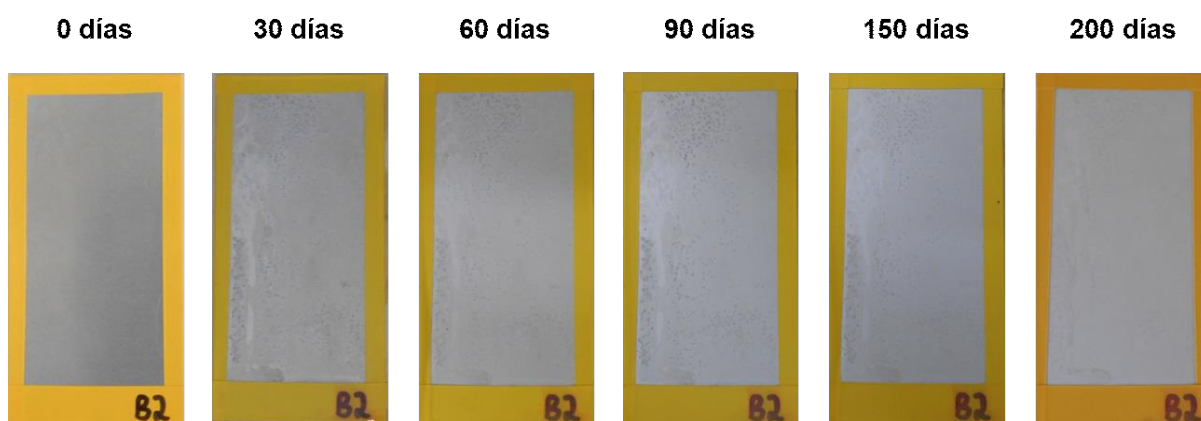


Fig. 8.36. Aspecto de los paneles BF al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de humedad.

Evaluación de la adhesión

Todos los paneles sometidos al pretratamiento de fosfatizado presentaron una adhesión excelente a lo largo de toda la exposición en la cámara de humedad (Tabla 8.3). Esto demuestra por un lado que las fuerzas adhesivas entre la resina epoxídica y el aluminio fosfatizado no se ven afectadas por la incorporación de agua, y por otro que las reacciones de corrosión no son lo suficientemente intensas como para inducir delaminación. Los paneles imprimados, en cambio, experimentaron una pérdida gradual de adhesión a partir de los 60 días de exposición, finalizando el ensayo con una calificación 1B. La falla siempre tuvo lugar en la interfase imprimación-sustrato, lo que sugiere que el ingreso progresivo de agua a través del recubrimiento provoca una disminución gradual e irreversible de las fuerzas adhesivas entre la resina PVB y el sustrato de aluminio, tal como se describió en el apartado 8.1.2.

Tabla 8.3. Grado de adhesión de los paneles recubiertos luego de diferentes tiempos de exposición en la cámara de humedad

Esquema	Grado de adhesión (ASTM D 3359)*					
	tiempo en cámara de humedad (días)					
	0	30	60	90	150	200
iMIM	5B	5B	4B	3B	3B	1B
iCAS	5B	5B	4B	3B	3B	1B
iNUB	5B	5B	4B	4B	3B	1B
iAGUA	5B	5B	4B	3B	3B	1B
fMIM	5B	5B	5B	5B	5B	5B
fCAS	5B	5B	5B	5B	5B	5B
fNUB	5B	5B	5B	5B	5B	5B
fAGUA	5B	5B	5B	5B	5B	5B

*área removida 5B: 0% 4B: 0-5% 3B: 5-15% 2B: 15-35% 1B: 35-65% 0B: >65%

Evaluación del grado de ampollamiento

Una característica común a todos los paneles recubiertos durante su exposición en la cámara de humedad fue la prematura aparición de ampollado (Tabla 8.4). Los paneles recubiertos con la pintura epoxídica que contiene taninos de mimosa (iMIM y fMIM) mostraron una distribución escasa de ampollas pequeñas (calificación 8F) durante toda la exposición en la cámara de humedad (Fig. 8.28 y 8.32). Los paneles recubiertos con la pintura epoxídica a

base de taninos de castaño (iCAS y fCAS) presentaron ampollas pequeñas (calificación 8) tanto al comienzo de las mediciones a los 10 días de exposición como en las observaciones hacia el final del ensayo, detectándose un tamaño ligeramente mayor (calificación 6) durante algunas inspecciones a tiempos intermedios (Fig. 8.29 y 8.33). No obstante, los paneles iCAS experimentaron una frecuencia de ampollado creciente, mientras que los paneles fCAS mostraron una distribución escasa (F) durante todo el ensayo. Los paneles recubiertos con la pintura epoxídica conteniendo el pigmento comercial Nubirox 106 (iNUB y fNUB) presentaron ampollas de mayor tamaño en comparación con las pinturas basadas en taninos. Los paneles iNUB mostraron una distribución media de ampollas de tamaño creciente durante los primeros 30 días, luego se evidenció un descenso tanto en el tamaño como en la frecuencia, con una calificación 8F a los 50, 60 y 90 días, y finalmente, en las postrimerías del ensayo, se detectó una distribución densa de ampollas muy grandes (Fig. 8.30). Los paneles fNUB también presentaron oscilaciones en el tamaño de las ampollas, con las ampollas más grandes detectadas entre los días 30 y 60 de exposición (Fig. 8.34). Los paneles iAGUA experimentaron prematuramente el desarrollo de una gran cantidad de ampollas de gran tamaño (Fig. 8.31). Los paneles fAGUA, en cambio, presentaron ampollas relativamente más pequeñas, con un tamaño que osciló entre una calificación 8 y una calificación 4 (Fig. 8.35).

Tabla 8.4. Grado de ampollamiento de los paneles recubiertos luego de diferentes tiempos de exposición en la cámara de humedad

Esquema	Grado de ampollamiento (ASTM D 714)*							
	tiempo en cámara de humedad (días)							
	10	20	30	50	60	90	150	200
iMIM	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F
iCAS	8F	6F	8F	6F	6M	6M	8M	8MD
iNUB	6M	4M	2M	8F	8F	8F	2MD	2D
iAGUA	4D	2MD	2MD	2MD	2MD	2D	2MD	4MD
fMIM	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F
fCAS	8F	6F	6M	6F	8F	8F	8F	8F
fNUB	8MD	6MD	2MD	2M	4M	8F	8F	6M
fAGUA	8M	6M	4MD	6MD	6D	8D	6MD	6MD

*Tamaño: 10 indica ausencia de ampollas; 8, 6, 4 y 2 corresponden a ampollas cada vez más grandes. Frecuencia: densa (D), media densa (MD), media (M), escasa (F).

Las ampollas son defectos locales visibles debido a una distensión del recubrimiento orgánico que ocurre junto con una pérdida local de adhesión [42]. De acuerdo con Funke, el mecanismo más importante implicado en la formación de ampollas involucra procesos osmóticos que tienen su origen en impurezas solubles en agua presentes en la película de pintura o en la superficie metálica [43]. En base a esto, se postulan a continuación algunas causas posibles de la prematura formación de ampollas observada en todos los paneles:

i) La presencia de ampollas en los paneles fAGUA, que no contienen pigmentos anticorrosivos, descarta que el origen del ampollamiento sea la lixiviación de los taninos o la solubilización de iones a partir del Nubirox 106. No obstante, estos paneles, junto con los demás paneles fosfatizados, podrían experimentar una solubilización parcial de las sales de fosfato formadas durante el pretratamiento, dando lugar de esta manera al proceso osmótico que genera las ampollas.

ii) La presencia de ampollas en los paneles imprimados podría tener su origen en la entrada de agua al recubrimiento y posterior lixiviación de los taninos de castaño presentes en la imprimación, generando de esta manera una tensión osmótica a través del recubrimiento epoxídico que actúa como membrana semipermeable. Sin la capa superior epoxídica, los taninos de la imprimación se eliminan por lavado y no se forman ampollas, tal como se observó en el apartado 8.1.2

iii) El hecho de que el ampollamiento tenga lugar en todos los paneles, independientemente del tipo de pretratamiento, y presente asimismo una distribución homogénea, bien podría atribuirse a la presencia en los recubrimientos epoxídicos de un exceso de poliamidoamina hidrofílica sin reaccionar luego de la etapa de curado. Según Wegmann, esto se debe a que a temperatura ambiente la reacción entre la resina epoxi y el endurecedor de amina no llega a completarse, de manera tal que, cuando se realiza una mezcla epoxi/amina en proporciones estequiométricas, una cantidad significativa de agente de curado permanece sin reaccionar en el recubrimiento [25].

Prosek propuso un mecanismo diferente para la formación de ampollas, que se aplica a entornos de elevada humedad y temperatura relativamente alta, como es el caso de la cámara de humedad. Este mecanismo se ha denominado hidrólisis de enlaces interfaciales asistida por tensión, e involucra tres condiciones que deben cumplirse para iniciar la formación de ampollas: presencia de un sitio con menor adhesión en la interfase, presencia de agua en el recubrimiento y tensión de tracción interna en un cierto nivel [42]. La entrada de agua y el aumento de la temperatura provocan una importante expansión volumétrica del recubrimiento orgánico, de manera tal que se genera una tensión de compresión que facilita una hidrólisis local de los enlaces de adhesión en la interfase sustrato/polímero. A continuación, se desarrollan ampollas sobre estas áreas con adhesión débil a través de un proceso de liberación de la tensión que tiene lugar mediante la deformación plástica de la pintura [42]. En

este sentido, la elevada velocidad de formación de ampollas observada estaría directamente relacionada con la alta permeabilidad al agua de los recubrimientos ensayados [44] y la heterogeneidad a nivel microscópico que es inherente a todas las películas curadas de pinturas epoxídicas de base acuosa [25].

Finalmente, más allá del mecanismo involucrado, es importante señalar que experiencias previas con formulaciones de pinturas epoxídicas análogas a las aquí estudiadas, implicando tanto diferentes sustratos metálicos como pigmentos anticorrosivos [45, 46], también evidenciaron una elevada formación de ampollas durante su exposición en la cámara de humedad. Por tanto, en un futuro sería imperioso ensayar cambios en la formulación (por ejemplo, utilizando cantidades sub estequiométricas de agente de curado) o en las condiciones de curado (por ejemplo, utilizando condiciones de alta temperatura y baja humedad) con el fin de determinar si es posible minimizar la aparición de estos defectos. Por otro lado, es relevante considerar que antes de la puesta en servicio de estos sistemas se recubre la pintura anticorrosiva epoxídica con una pintura de terminación, de baja permeabilidad, lo que retrasa significativamente la entrada de agua y, en consecuencia, el grado de ampollado disminuye en forma importante.

Evaluación visual

Tabla 8.5. Resultados de la evaluación visual de los paneles recubiertos luego de diferentes tiempos de exposición en la cámara de humedad

Esquema	Examen visual							
	tiempo en cámara de humedad (días)							
	10	20	30	50	60	90	150	200
iMIM	SC	SC	DE	DE	DE	DE	DE	DE
iCAS	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	DE
iNUB	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
iAGUA	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	RO
fMIM	SC	SC	DE	DE	DE	DE	DE	DE
fCAS	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	DE
fNUB	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
fAGUA	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC

*SC: sin cambios; DE: decoloración o cambio de coloración; RO: rotura o daño de la película; AD: agrietamiento o delaminación; CO: evidencia de corrosión bajo película

Los distintos paneles fueron sometidos a un examen visual en búsqueda de cambios en el recubrimiento o de signos de corrosión del sustrato (Tabla 8.5). Los paneles recubiertos con la pintura a base de taninos de mimosa evidenciaron un cambio de coloración hacia una tonalidad más rojiza desde el día 30 de exposición (Fig. 8.28 y 8.32). Los paneles iCAS y fCAS no presentaron cambios importantes durante la exposición, observándose solo una leve decoloración al final del ensayo (Fig. 8.29 y 8.33). Por otro lado, los paneles recubiertos con la pintura conteniendo Nubirox 106 no exhibieron cambios apreciables durante el ensayo. Los paneles fAGUA tampoco presentaron cambios, mientras que en los paneles iAGUA se detectaron roturas en la película al finalizar el ensayo. Los paneles de aluminio fosfatizados y no recubiertos (BF) mostraron evidentes signos de corrosión desde los primeros días del experimento, con el desarrollo de una capa superficial opaca y de color blanco (Fig. 8.36).

Análisis por MEB-EDS del sustrato subyacente

La morfología de la superficie de los paneles BF y del sustrato subyacente en los distintos paneles recubiertos luego de los 200 días de exposición en la cámara de humedad se puede observar en las micrografías electrónicas de las Fig. 8.37 a 8.45. Asimismo, los datos correspondientes al análisis EDS de las superficies se reportan en la Tabla 8.6.

Tabla 8.6. Análisis EDS del sustrato subyacente de los distintos paneles ensayados luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad

Paneles	Composición elemental (% p/p)							
	Al	O	Fe	C	P	Si	K	Ca
iMIM	60,35	23,86	0,20	11,90	3,54	-	-	0,15
iCAS	62,53	20,74	0,21	13,27	2,81	0,16	0,16	0,12
iNUB	59,50	20,93	0,15	15,00	3,76	0,21	0,25	0,20
iAGUA	57,37	23,74	0,16	15,32	3,11	-	0,23	0,07
fMIM	59,19	23,13	0,39	17,29	-	-	-	-
fCAS	71,06	21,92	0,39	6,63	-	-	-	-
fNUB	67,22	21,96	0,36	10,46	-	-	-	-
fAGUA	54,25	35,69	0,25	9,81	-	-	-	-
BF	36,04	63,79	-	-	-	0,17	-	-

La superficie del panel de aluminio fosfatizado no recubierto (BF) se encontró completamente revestida con una gruesa capa de productos de corrosión que cubre las marcas de lijado (Fig. 8.37). A grandes aumentos se observan partículas globulares densamente empaquetadas y algunos depósitos de estructuras cristalinas. El análisis EDS reveló que la capa superficial

está compuesta únicamente de aluminio y oxígeno, con una relación Al/O de 0,56, que coincide con el valor teórico correspondiente a los hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$. Este hallazgo está en sintonía con lo especificado por la literatura, donde se indica que durante la exposición del aluminio puro al agua por debajo de $60\text{ }^\circ\text{C}$ el crecimiento de la película de óxido se produce en tres pasos, con la formación sucesiva de óxido amorfo, boehmita o pseudoboehmita (formas minerales del oxihidróxido) y finalmente bayerita, una de las fases polimórficas del $\text{Al}(\text{OH})_3$ [47, 48, 49].

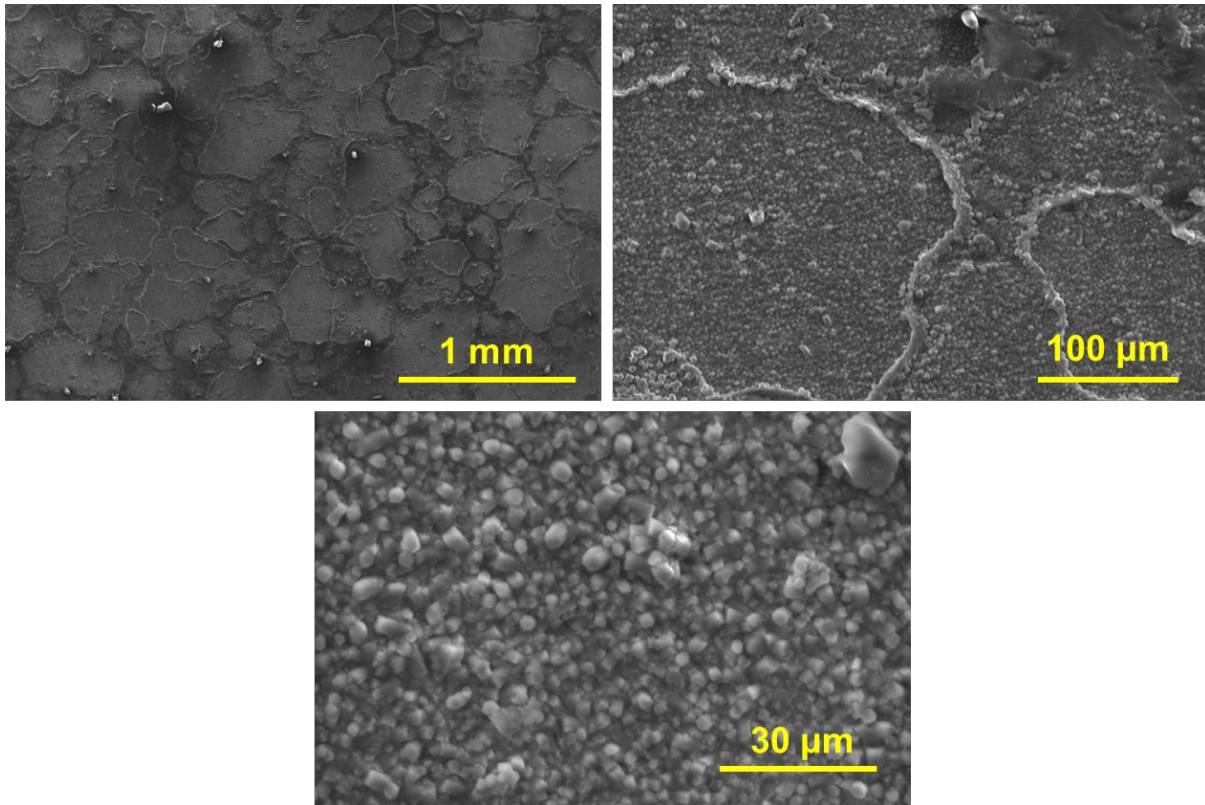


Fig. 8.37. Micrografías electrónicas de la superficie del panel blanco fosfatizado (BF) luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

Los paneles imprimados, iMIM, iCAS, iNUB y iAGUA, presentaron un sustrato de aluminio subyacente con un aspecto muy similar. En todos se observó una superficie donde se percibe el depósito de películas que se desarrollan alrededor de las rayas de lijado, a las que cubren parcialmente, dando lugar a un patrón particular de líneas entrecruzadas superpuestas (Fig. 8.38, 8.39, 8.40 y 8.41). La relación Al/O superficial fue de 2,53; 3,01; 2,84 y 2,42 para iMIM, iCAS, iNUB y iAGUA, respectivamente, sugiriendo una formación de productos de corrosión oxigenados mucho más baja que la desarrollada en el panel blanco. El análisis EDS demostró asimismo porcentajes relativamente elevados de carbono, el cual puede proceder de la resina PVB o del negro de humo de la imprimación en contacto con el sustrato, o bien del tanino de castaño lixiviado por la misma. Esta última alternativa es la que resulta más probable, dada

la muy baja adhesión de la imprimación al sustrato hacia el final del ensayo. Estas superficies también demostraron la presencia de fósforo, indicando una conversión parcial de la superficie como resultado de la aplicación de la imprimación. Finalmente, se detectó también la presencia de Ca y K, elementos que pueden provenir de la mica utilizada en la preparación de las pinturas epoxídicas.

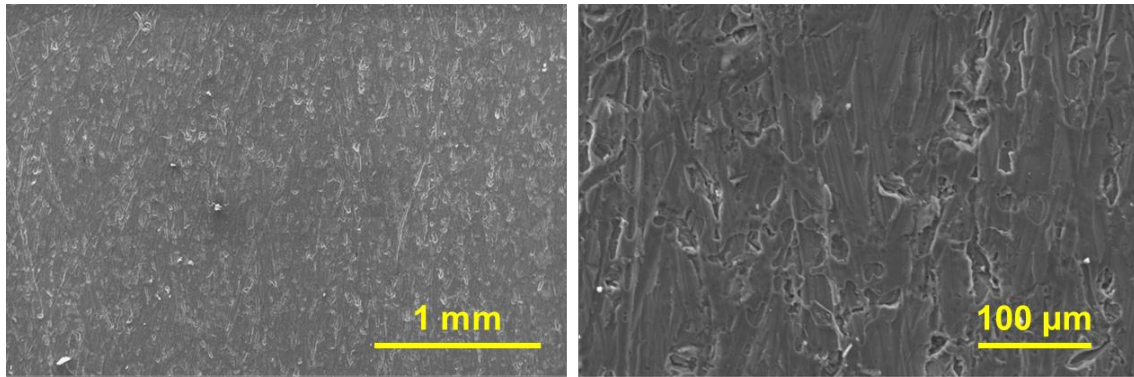


Fig. 8.38. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iMIM luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

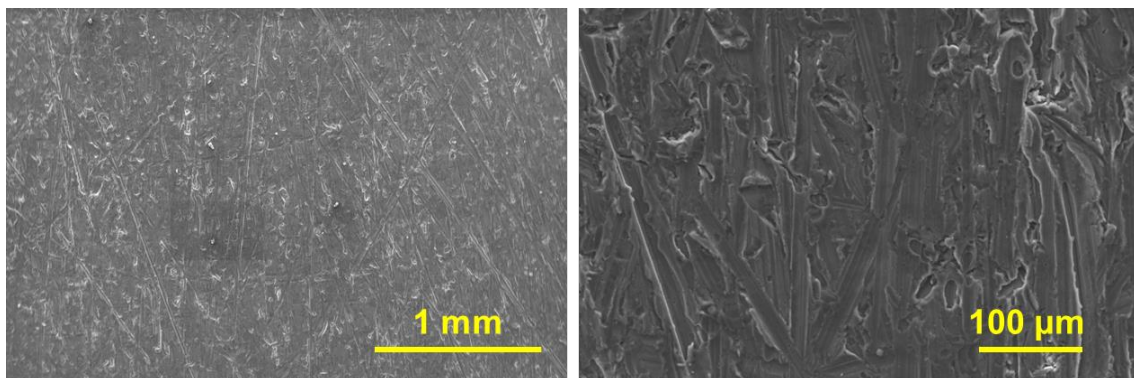


Fig. 8.39. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iCAS luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

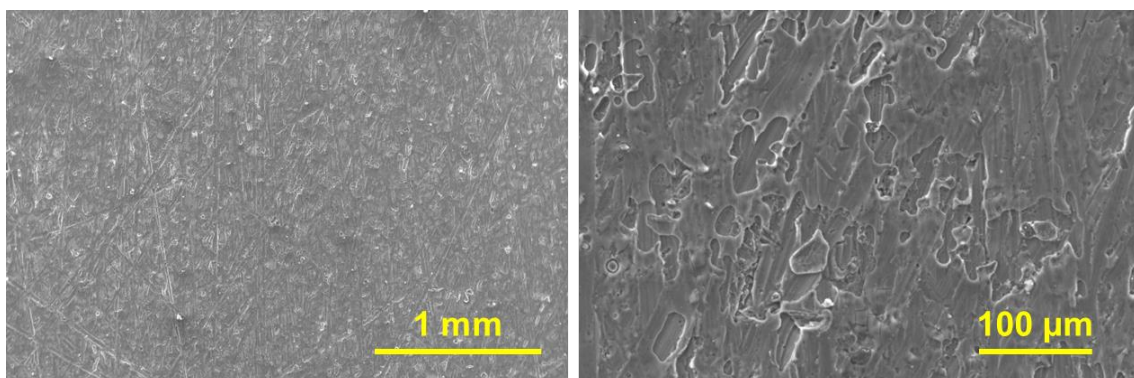


Fig. 8.40. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iNUB luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

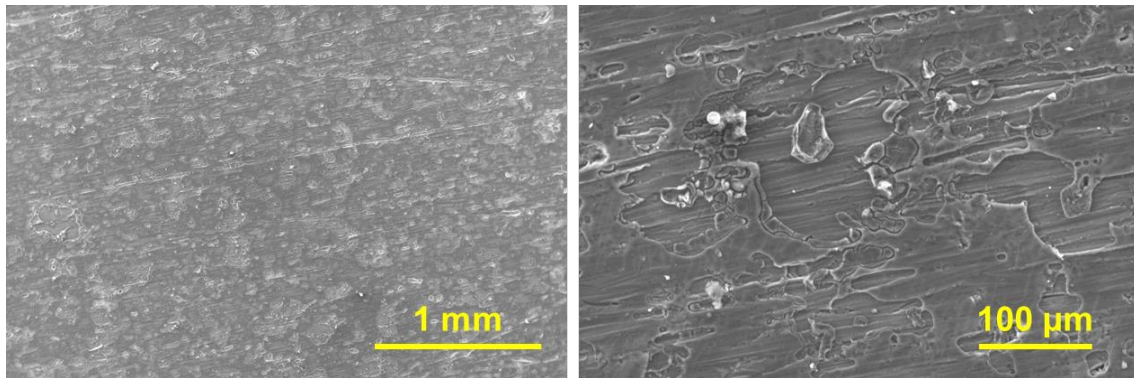


Fig. 8.41. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iAGUA luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

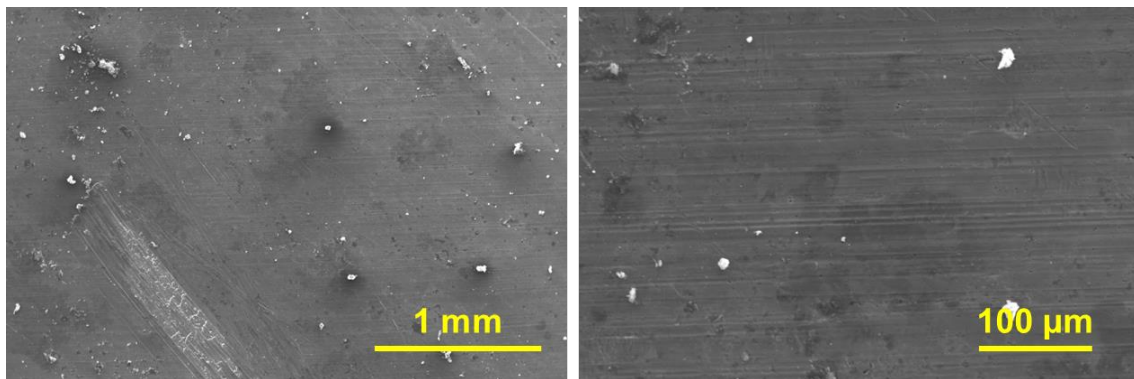


Fig. 8.42. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fMIM luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

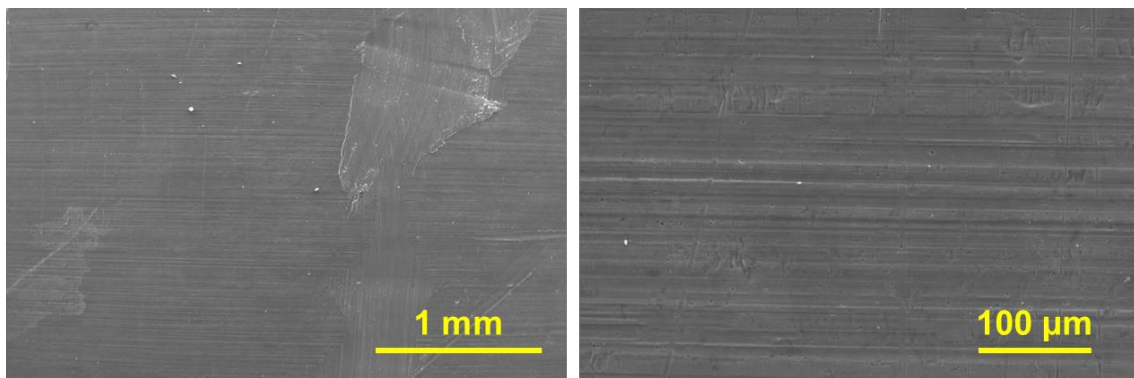


Fig. 8.43. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fCAS luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

En los paneles fMIM, fCAS y fNUB (Fig. 8.42, 8.43 y 8.44) el sustrato subyacente presentó una superficie lisa y homogénea, con las marcas de lijado claramente visibles y también algunos agregados dispersos que probablemente correspondan a restos de pintura. El análisis EDS reveló una relación Al/O de 2,56 para fMIM, de 3,24 para fCAS y de 3,06 para

fNUB, sugiriendo en todos los casos una buena acción inhibidora de la corrosión. También se demostró la presencia de carbono en la superficie, proveniente ya sea de la resina epoxídica o de los taninos. En los paneles fAGUA, en los cuales el recubrimiento no posee pigmento anticorrosivo, se detectó una superficie recubierta por una película de productos de corrosión que enmascara casi totalmente las líneas de lijado (Fig. 8.45). La razón Al/O para esta superficie fue de 1,52, lo que se relaciona con el notable desarrollo de corrosión observado. En la superficie de estos paneles también se detectó la presencia de carbono, proveniente probablemente de restos de resina epoxídica. En el caso de los paneles fosfatizados la adhesión continuaba siendo muy buena hacia el final del ensayo, por lo que fue necesario recurrir a una inmersión en una mezcla de solventes orgánicos y a un raspado con varilla de vidrio con el fin de remover la película de pintura epoxídica. Este podría ser el origen de la no detección de P, Ca y K, elementos provenientes del pretratamiento o de la pintura que sí fueron detectados en los paneles imprimados.

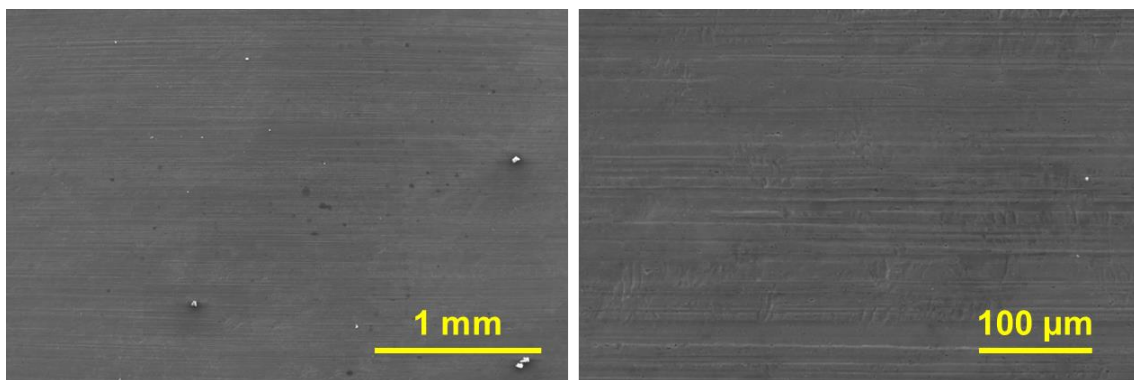


Fig. 8.44. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fNUB luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

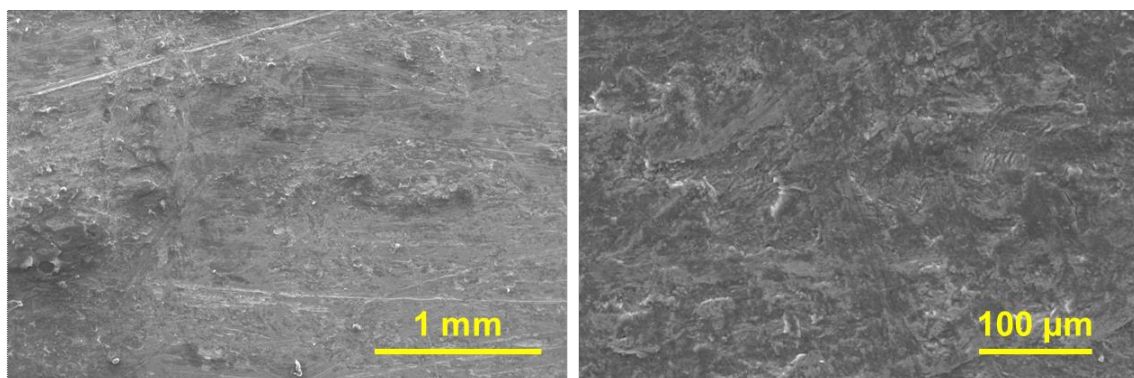


Fig. 8.45. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fAGUA luego de 200 días de exposición en la cámara de humedad.

8.2.2.2 Evaluación mediante exposición en cámara de niebla salina neutra

En las Fig. 8.46 a 8.54 se puede apreciar el aspecto de los diversos paneles ensayados al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra. Asimismo, los resultados de las determinaciones del grado de adhesión, del grado de ampollamiento y de la evaluación visual de los paneles recubiertos durante su exposición en la cámara de niebla salina se resumen en las Tablas 8.7, 8.8 y 8.9, respectivamente.

Evaluación de la adhesión

Todos los paneles recubiertos presentaron una adhesión excelente durante los primeros 30 días de exposición en la cámara de niebla salina (Tabla 8.7). Sin embargo, los paneles imprimados experimentaron una pérdida gradual de adhesión a partir de los 60 días, finalizando el ensayo con una adhesión prácticamente nula (calificación 0B). La falla se presentó siempre en la interfase imprimación-sustrato. En contraste, los paneles fosfatizados mostraron una pérdida de adhesión evidente recién a partir de los 90 días, y al final del ensayo presentaron resultados significativamente superiores, con una calificación 4B para todos los paneles a excepción de los fAGUA, que registraron un grado de adhesión 3B.

Tabla 8.7. Grado de adhesión de los paneles recubiertos luego de diferentes tiempos de exposición en la cámara de niebla salina neutra

Esquema	Grado de adhesión (ASTM D 3359)*					
	tiempo en cámara de niebla salina (días)					
	0	30	60	90	150	200
iMIM	5B	5B	4B	3B	3B	0B
iCAS	5B	5B	4B	3B	3B	0B
iNUB	5B	5B	5B	4B	3B	0B
iAGUA	5B	5B	4B	3B	2B	0B
fMIM	5B	5B	5B	5B	4B	4B
fCAS	5B	5B	5B	5B	4B	4B
fNUB	5B	5B	5B	5B	4B	4B
fAGUA	5B	5B	5B	4B	3B	3B

*área removida 5B: 0% 4B: 0-5% 3B: 5-15% 2B: 15-35% 1B: 35-65% 0B: >65%

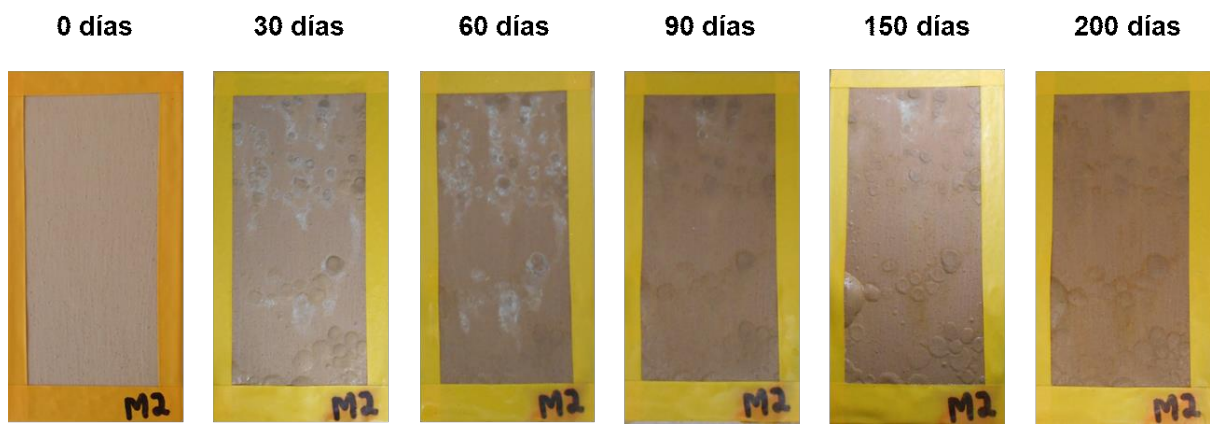


Fig. 8.46. Aspecto de los paneles iMIM al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

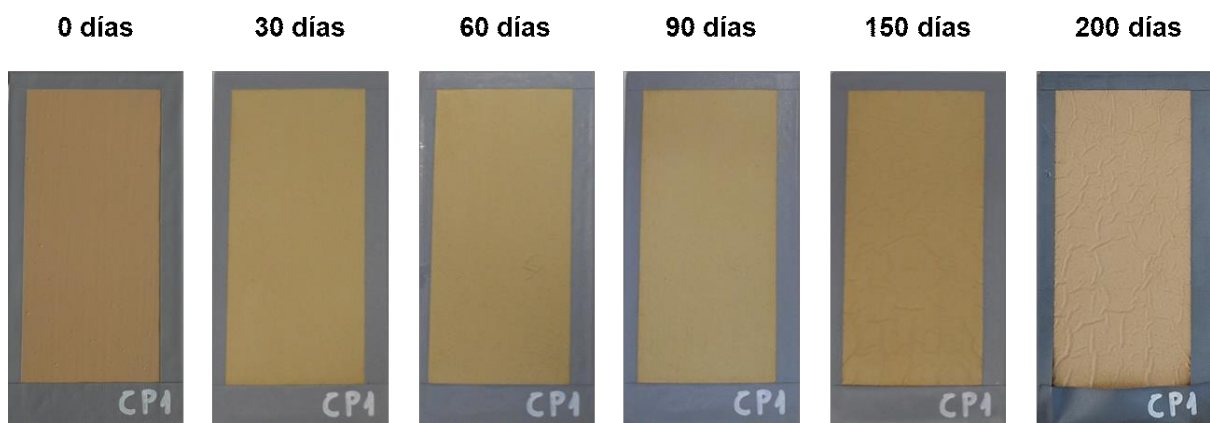


Fig. 8.47. Aspecto de los paneles iCAS al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

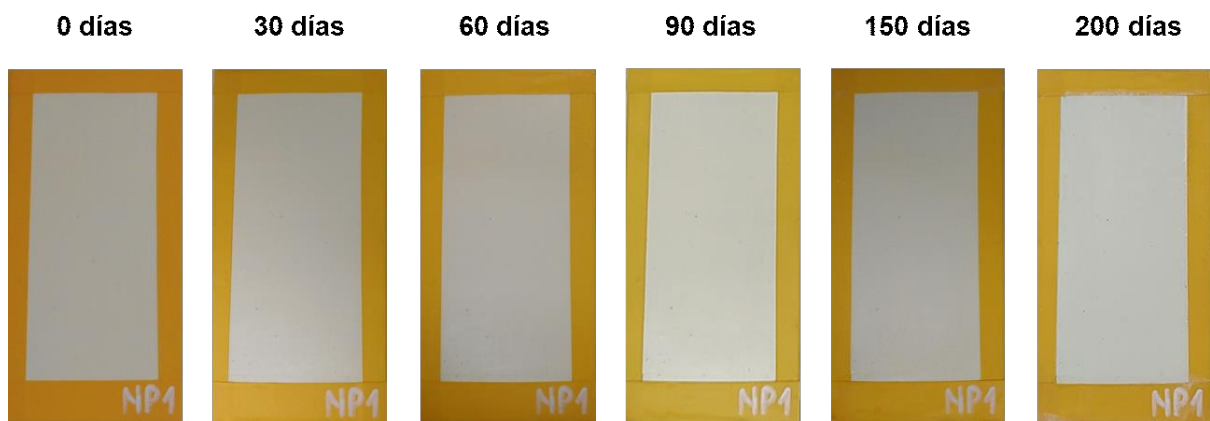


Fig. 8.48. Aspecto de los paneles iNUB al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

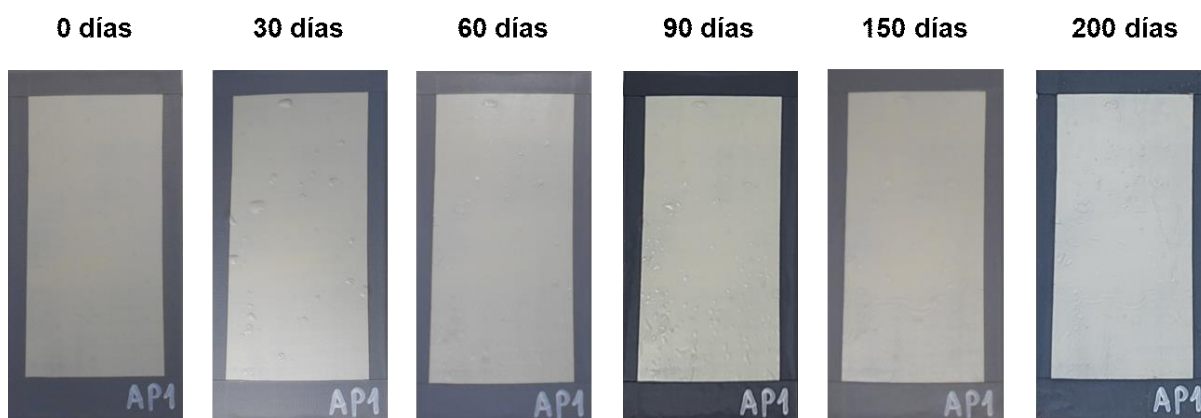


Fig. 8.49. Aspecto de los paneles iAGUA al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

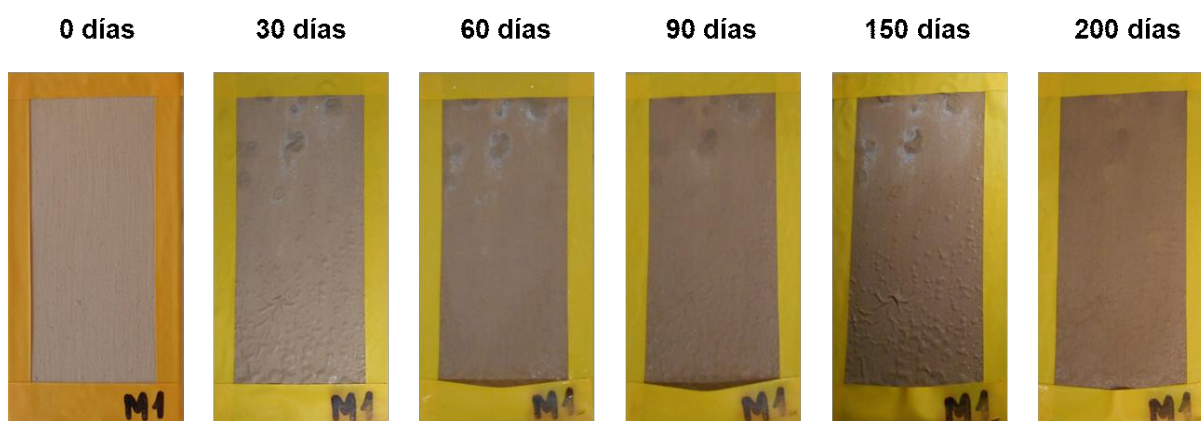


Fig. 8.50. Aspecto de los paneles fMIM al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

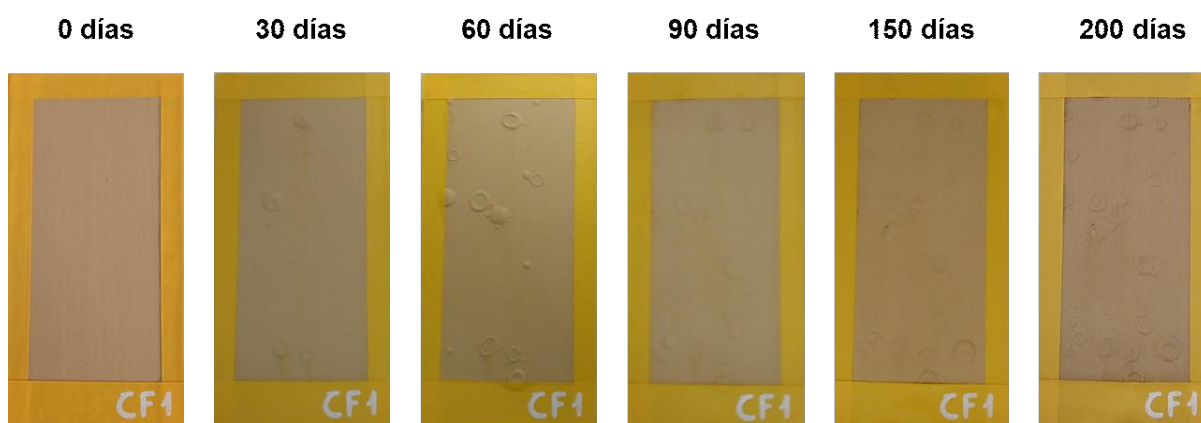


Fig. 8.51. Aspecto de los paneles fCAS al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

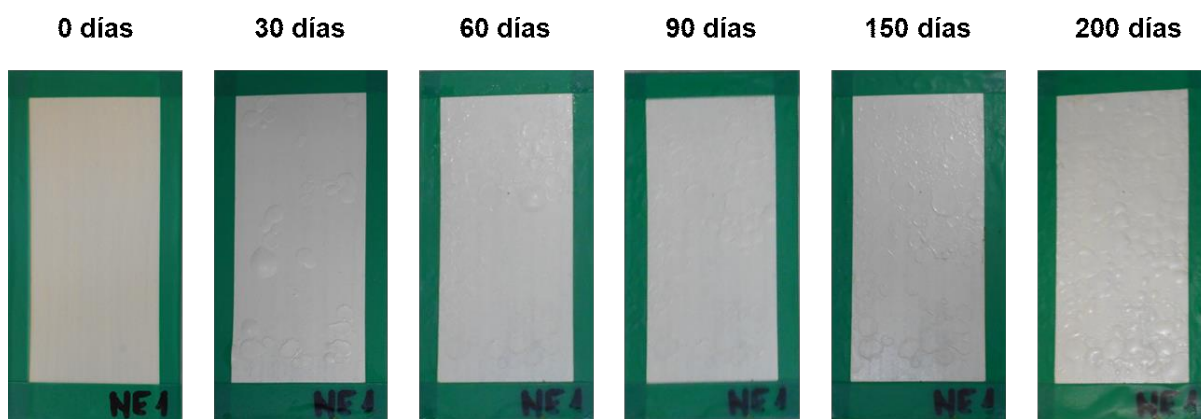


Fig. 8.52. Aspecto de los paneles fNUB al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

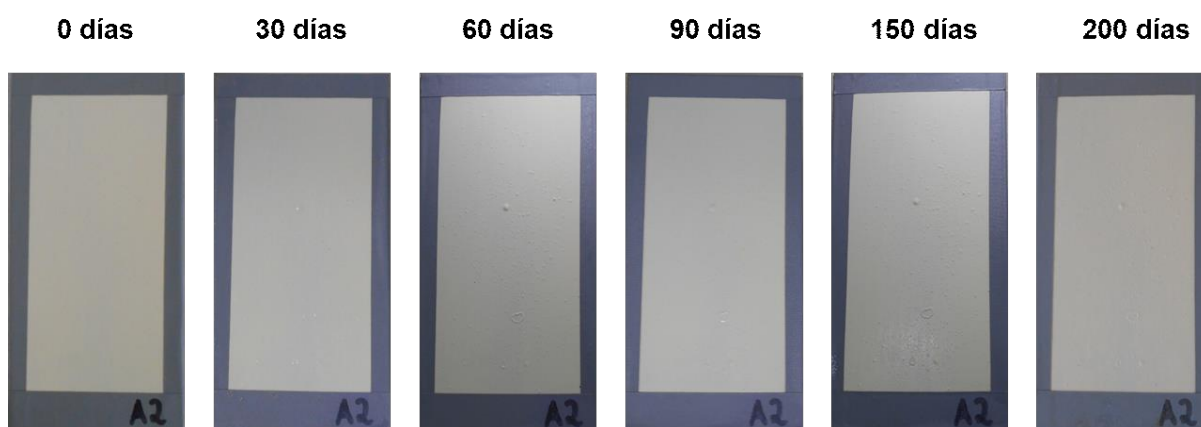


Fig. 8.53. Aspecto de los paneles fAGUA al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

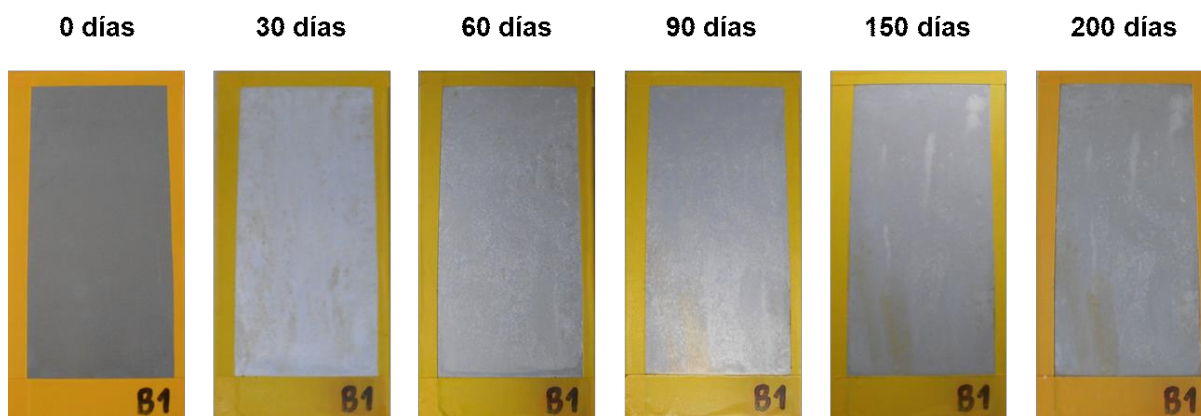


Fig. 8.54. Aspecto de los paneles BF al inicio y luego de 30, 60, 90, 150 y 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

El mecanismo responsable de la pérdida de adhesión de los recubrimientos tras largos tiempos de exposición al ambiente corrosivo de la cámara de niebla salina es el proceso de delaminación catódica [50, 51, 52]. Cuando el electrolito corrosivo alcanza la interfase recubrimiento/metal, la reacción de reducción del oxígeno en los sitios catódicos genera iones oxhidrilo, provocando un aumento local del pH que conduce a una pérdida de adhesión y una delaminación del recubrimiento [50]. Se han propuesto tres posibles mecanismos para explicar la pérdida de adhesión del recubrimiento debido a la presencia de los oxhidrilos generados catódicamente: (1) hidrólisis de los recubrimientos, (2) disolución de la capa de óxido y (3) rotura de las uniones adhesivas en la interfase recubrimiento/sustrato mediante hidrólisis inducida por álcalis [51]. La fuerte alcalinidad debajo del área delaminada puede comprobarse retirando el recubrimiento y adicionando gotas de una solución del indicador fenolftaleína [51, 52]. Este ensayo se llevó a cabo con los paneles imprimados, cuyos recubrimientos presentaron una adhesión muy pobre luego de los 200 días de exposición, de manera tal que se pudieron remover fácilmente con ayuda de una espátula (Fig. 8.55). El viraje de la fenolftaleína a un color rosado intenso indica un pH superior a 10, confirmando de este modo el desarrollo de un ambiente alcalino debajo de los recubrimientos [51, 52].

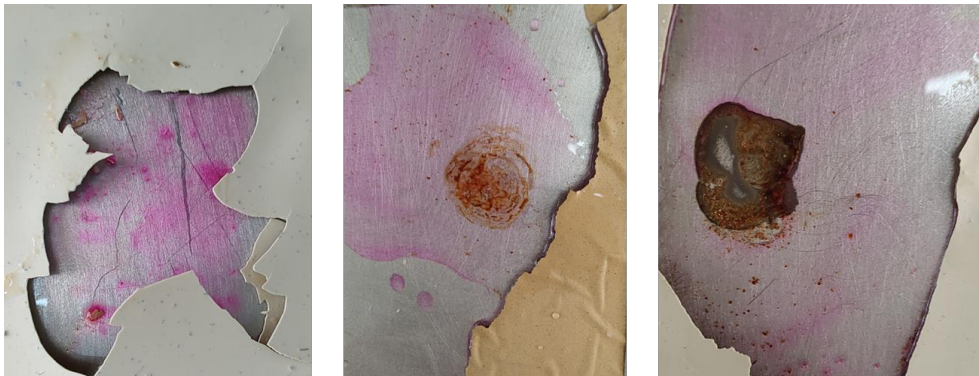


Fig. 8.55. Delaminación catódica. El viraje a rosado intenso del indicador fenolftaleína demuestra el desarrollo de un ambiente alcalino debajo del recubrimiento.

Resulta evidente que en el caso de los paneles imprimados la destrucción de las uniones adhesivas fue más significativa que en el caso de los recubrimientos epoxídicos aplicados sobre los paneles fosfatizados. Hagen estudió la delaminación catódica de la interfase polivinil butiral/óxido/acero, y concluyó que el avance de este proceso ocurre a través de la ruptura de enlaces en la interfase recubrimiento/sustrato, afectada tanto por el ambiente alcalino como por cambios estructurales relacionados con el hinchamiento del recubrimiento [52]. Este autor demostró asimismo que el aumento del área de contacto efectiva recubrimiento/sustrato mediante un entrelazado mecánico mejora la resistencia a la delaminación.

También es importante resaltar que en el caso de los paneles fAGUA, cuyo recubrimiento epoxídico no posee pigmento inhibidor, la pérdida de adhesión fue más prematura y más marcada que en el caso de los paneles fosfatizados conteniendo taninos o Nubirox 106, lo que se asocia a una mayor velocidad del proceso corrosivo que conduce a delaminación.

Evaluación del grado de ampollamiento

Con excepción de los paneles iNUB (Fig. 8.48), todos los paneles recubiertos exhibieron ampollado durante su exposición en la cámara de niebla salina (Tabla 8.8). En los paneles iCAS se observaron algunas ampollas pequeñas (calificación 8) durante los días 60 y 90, pero no se detectaron en la fase final del ensayo (Fig. 8.47). Por otro lado, los paneles fCAS presentaron en todas las inspecciones una escasa cantidad de ampollas de gran tamaño (Fig. 8.51). Los paneles iMIM, fMIM y fNUB también mostraron ampollas de gran tamaño durante toda la exposición, aunque en mayor número que en el caso anterior (Fig. 8.46, 8.50 y 8.52). En los paneles iAGUA se detectaron escasas ampollas desde el día 20 de inspección, con una calificación 6 al inicio y 4 durante el resto del ensayo (Fig. 8.49). Los paneles fAGUA, por su parte, presentaron ampollas relativamente más pequeñas, con una calificación 8 al inicio y 6 en el resto de las observaciones (Fig. 8.53).

Tabla 8.8. Grado de ampollamiento de los paneles recubiertos luego de diferentes tiempos de exposición en la cámara de niebla salina neutra

Esquema	Grado de ampollamiento (ASTM D 714)*							
	tiempo en cámara de niebla salina (días)							
	10	20	30	50	60	90	150	200
iMIM	6M	2MD	2MD	2MD	2MD	2MD	2MD	2MD
iCAS	10	10	10	10	8F	8F	10	10
iNUB	10	10	10	10	10	10	10	10
iAGUA	10	6F	4F	4F	4F	4M	4F	4F
fMIM	6M	2M	2M	2M	2M	2M	2M	2M
fCAS	4F	4F	2F	2F	2F	2F	2F	2F
fNUB	6F	2M	2M	2M	2MD	2MD	2MD	2D
fAGUA	8F	6F	6F	6F	6F	6F	6M	6M

*Tamaño: 10 indica ausencia de ampollas; 8, 6, 4 y 2 corresponden a ampollas cada vez más grandes. Frecuencia: densa (D), media densa (MD), media (M), escasa (F).

En el caso de la exposición al ambiente extremadamente corrosivo de la cámara de niebla salina, la generación de ampollas está ligada a un proceso de pérdida de adhesión en sitios catódicos localizados. El mecanismo de formación de estas ampollas, denominadas en la literatura *ampollas catódicas*, es similar al de la delaminación catódica [53]. La iniciación de estas ampollas siempre está asociada con algún tipo de defecto en los recubrimientos, como poros pequeños o microfisuras desarrolladas durante la exposición, que proporcionan canales directos para el transporte de iones desde el ambiente hacia la superficie del aluminio, donde se producen procesos de corrosión [51]. Mientras que la reacción anódica tiene lugar en el sitio del defecto, la reacción catódica de reducción de oxígeno se lleva a cabo en áreas debajo del recubrimiento localizadas alrededor del defecto, desencadenando una alcalinización local y una pérdida de adhesión entre el metal y el recubrimiento orgánico [53]. De este modo, las zonas debajo de los recubrimientos en donde ocurren las reacciones catódicas actúan como sitios de nucleación de las ampollas [51]. El crecimiento posterior de estas ampollas está ligado a la acción de un momento de flexión, resultante de un proceso osmótico o no osmótico. Esto ocasiona que el líquido en la ampolla se desplace lateralmente a lo largo de la interfase recubrimiento/sustrato, teniendo lugar por tanto una deformación del recubrimiento [51]. Aunque el ambiente alcalino debajo del recubrimiento puede abarcar toda la superficie de la ampolla, se detecta preferentemente en su periferia, donde la reacción de reducción de oxígeno ocurre con mayor facilidad. Esto se comprobó en varios de los paneles expuestos en la cámara de niebla salina, retirando el recubrimiento sobre las ampollas al final del ensayo con ayuda de una espátula y adicionando a continuación una solución de fenolftaleína (Fig. 8.56).



Fig. 8.56. Ampollamiento catódico. La reacción de reducción del oxígeno en la periferia de las ampollas da lugar a un pH alcalino que se detecta mediante el viraje del indicador fenolftaleína a un color rosado intenso.

Evaluación visual

Por otro lado, durante las distintas inspecciones los paneles fueron sometidos a un examen visual en búsqueda de cambios perceptibles en el recubrimiento o de signos de corrosión del sustrato (Tabla 8.9).

Tabla 8.9. Resultados de la evaluación visual de los paneles recubiertos luego de diferentes tiempos de exposición en la cámara de niebla salina neutra

Esquema	Examen visual							
	tiempo en cámara de niebla salina (días)							
	10	20	30	50	60	90	150	200
iMIM	DE	DE	DE	DE	DE	DE	DE, AD	DE, AD
iCAS	SC	SC	SC	SC	SC	SC	AD	DE, AD
iNUB	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	AD
iAGUA	SC	SC	SC	SC	SC	SC	AD	RO, AD
fMIM	DE	DE	DE	DE	DE	DE	DE	DE
fCAS	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
fNUB	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
fAGUA	SC	SC	SC	SC	SC	SC	AD	AD

*SC: sin cambios; DE: decoloración o cambio de coloración; RO: rotura o daño de la película; AD: agrietamiento o delaminación; CO: evidencia de corrosión bajo película

Los paneles fCAS y fNUB no presentaron cambios significativos durante toda la exposición. En los paneles iCAS se percibió agrietamiento de la película a partir del día 150 de exposición, y una decoloración al final del ensayo (Fig. 8.47). En el caso de los paneles iMIM y fMIM, se detectaron cambios de coloración muy marcados desde el día 30 de exposición (Fig. 8.46 y 8.50). Por otro lado, en los paneles iMIM, iNUB, iAGUA y fAGUA se pudieron observar algunas zonas con evidente delaminación hacia el final del ensayo. En los paneles iAGUA, además, se comprobó una rotura de la película al finalizar el experimento. Los paneles de aluminio fosfatizados y no recubiertos (BF) presentaron evidentes signos de ataque corrosivo desde los primeros días de ensayo, con el desarrollo de múltiples picaduras recubiertas con productos de corrosión de color blanco (Fig. 8.54).

Análisis por MEB-EDS del sustrato subyacente

La morfología de la superficie de los paneles BF y del sustrato subyacente en los distintos paneles recubiertos, luego de los 200 días de exposición en la cámara de niebla salina, se puede observar en las micrografías electrónicas de las Fig. 8.57 a 8.65. Asimismo, los datos correspondientes al análisis EDS de las superficies se reportan en la Tabla 8.10.

La superficie del panel de aluminio fosfatizado no recubierto (BF) se encontró completamente cubierta con productos de corrosión, agrupados en agregados de partículas o bien formando estructuras cristalinas (Fig. 8.57). El análisis EDS detectó la presencia de Al y O, correspondientes a los productos de corrosión formados, así como de Cl y Na procedentes del aerosol salino depositado sobre ellos. El análisis semicuantitativo demostró asimismo una relación Al/O superficial de 0,57, la cual coincide con la correspondiente a los hidróxidos de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ [54]. Esto se alinea con lo reportado en la literatura, que indica que la exposición del aluminio a ambientes húmedos ricos en iones cloruro conduce, en última instancia, a la formación de hidróxidos cristalinos, ya sea en forma de bayerita o gibbsita [54, 55, 56, 57].

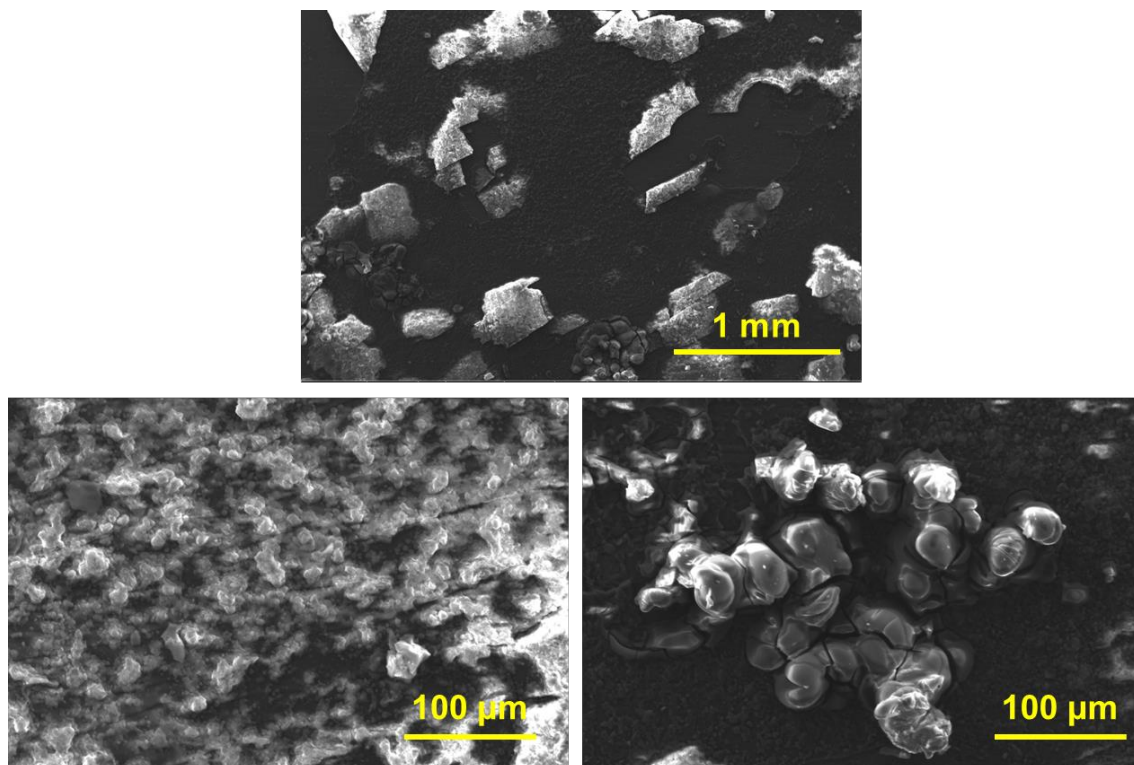


Fig. 8.57. Micrografías electrónicas de la superficie del panel blanco fosfatizado (BF) luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

Tabla 8.10. Análisis EDS del sustrato subyacente de los distintos paneles ensayados luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra

Paneles	Composición elemental (% p/p)										
	Al	O	Fe	C	P	Si	Cl	Na	Ti	Ca	Zn
iMIM	61,86	26,37	0,17	5,72	3,59	0,31	-	1,98	-	-	-
iCAS	64,58	25,54	-	4,08	3,17	-	0,90	1,73	-	-	-
iNUB	62,23	25,00	0,27	6,85	3,17	0,52	-	1,73	-	-	0,23
iAGUA	60,81	26,18	0,22	7,75	3,09	0,25	0,21	1,33	-	0,16	-
fMIM	58,36	34,44	0,11	6,7	0,07	-	0,22	-	0,1	-	-
fCAS	61,23	31,90	0,21	6,40	0,16	-	0,10	-	-	-	-
fNUB	54,59	37,95	0,24	4,92	0,35	-	0,92	0,59	-	-	0,44
fAGUA	34,64	35,45	0,14	28,45	0,18	0,24	0,28	-	0,62	-	-
BF	35,03	60,97	-	-	0,04	-	2,07	1,89	-	-	-

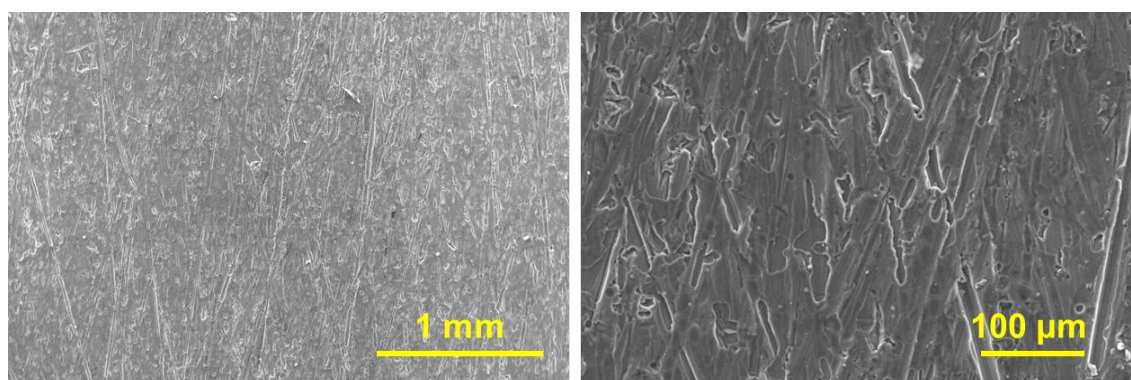


Fig. 8.58. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iMIM luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

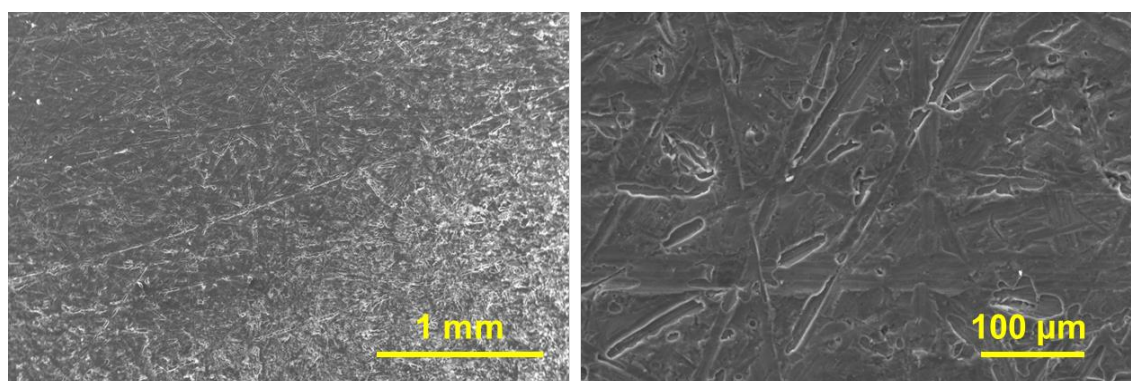


Fig. 8.59. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iCAS luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

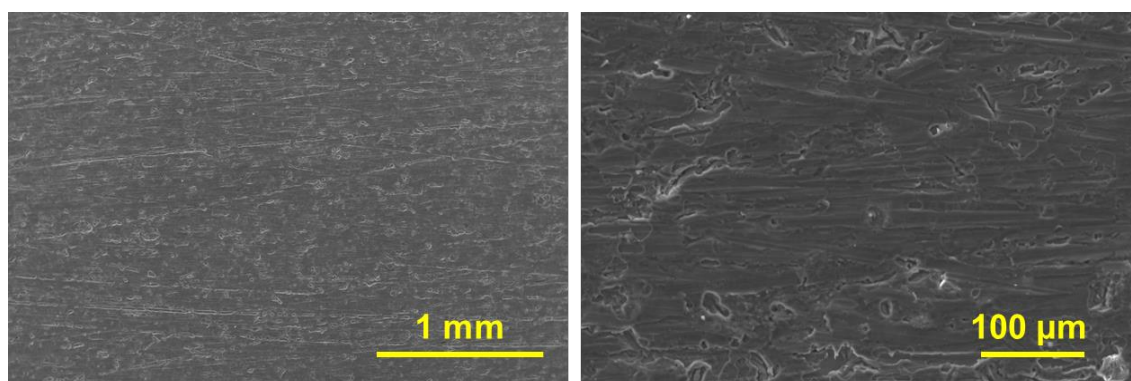


Fig. 8.60. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iNUB luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

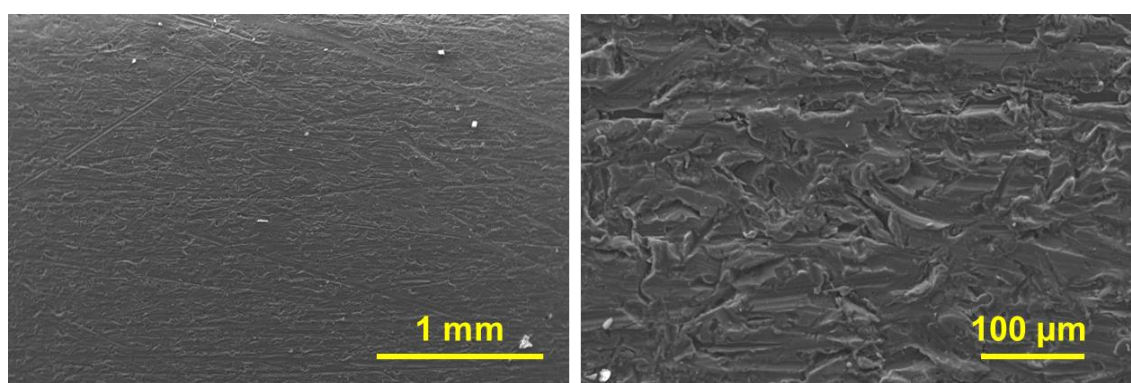


Fig. 8.61. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado iAGUA luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

Los paneles imprimados, iMIM, iCAS, iNUB e iAGUA, presentaron un sustrato de aluminio subyacente con un aspecto muy similar entre sí, y con características semejantes a las observadas tras la exposición en la cámara de humedad. En todos los casos se observó el desarrollo de películas alrededor de las rayas de lijado, dando lugar a una superficie de aspecto rugoso (Fig. 8.58, 8.59, 8.60 y 8.61). La relación Al/O superficial fue de 2,35; 2,53; 2,49 y 2,32 para iMIM, iCAS, iNUB e iAGUA, respectivamente. Esto sugiere una inhibición marcada de la formación de productos de corrosión oxigenados respecto de lo observado en el panel blanco. El análisis EDS demostró asimismo porcentajes significativos de carbono, el cual puede provenir de la resina PVB o del negro de humo de la imprimación en contacto con el sustrato, o bien del tanino de castaño lixiviado por la misma. También se detectaron en las superficies niveles de P del orden del 3%, indicando una conversión parcial de la superficie como resultado de la aplicación de la imprimación. Por otro lado, en los cuatro casos se detectó también la presencia de Cl y/o Na, confirmando que el electrolito corrosivo atraviesa los recubrimientos y alcanza la superficie metálica. Finalmente, en la superficie de los paneles

iNUB se detectaron pequeños niveles de Zn, provenientes de la lixiviación del pigmento Nubirox 106 presente en la pintura epoxídica.

En la superficie de los paneles fMIM se visualizaron algunas zonas compatibles con la presencia de pintura aún adherida, lo cual se confirma con la detección de Ti en el análisis EDS (Fig. 8.62). Las marcas de lijado solo se pudieron distinguir con dificultad. Se observaron también zonas circulares, algunas con un diámetro superior a 1 mm, que denotan la formación de ampollas en esas locaciones. La detección de Cl indica la llegada del electrolito corrosivo a la superficie metálica. La relación Al/O superficial fue de 1,69, lo que sugiere que, de todos los paneles con esquemas de pintado a base de taninos, los paneles fMIM fueron los que presentaron la mayor formación de productos de corrosión oxigenados en el sustrato de aluminio subyacente.

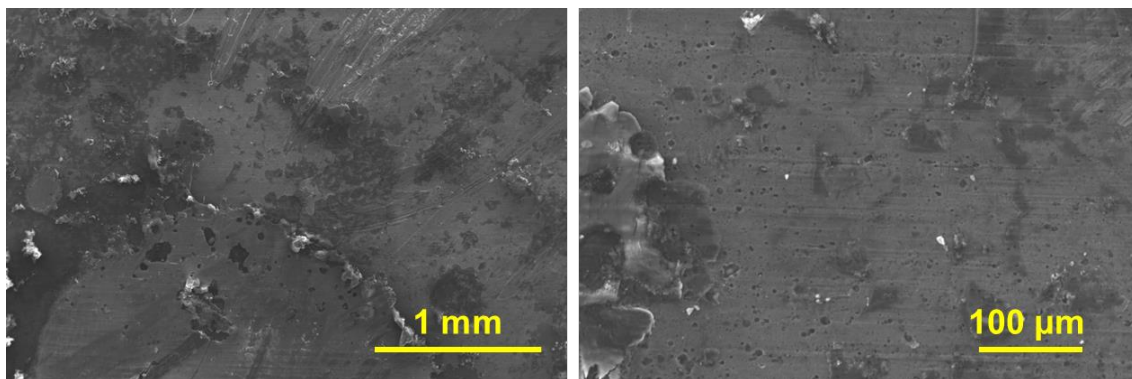


Fig. 8.62. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fMIM luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

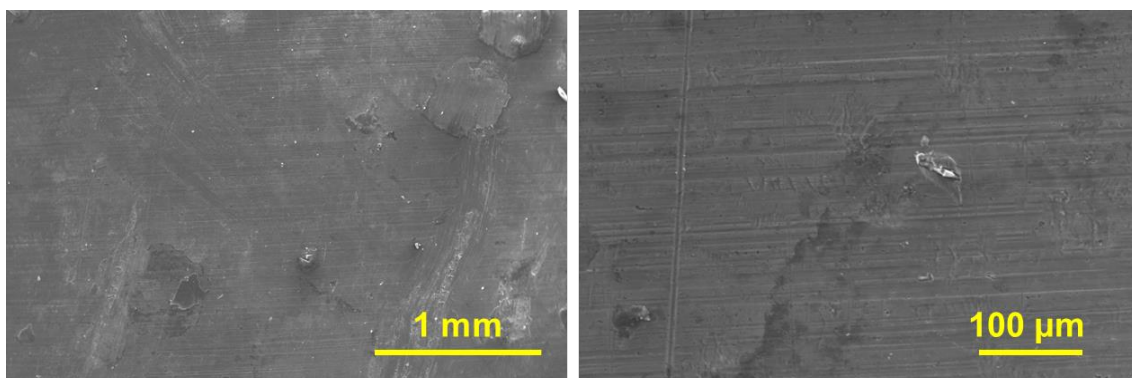


Fig. 8.63. Micrográficas electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fCAS luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

En los paneles fCAS el sustrato subyacente presentó una superficie lisa y homogénea, con las marcas de lijado claramente visibles y una escasa cantidad de partículas que probablemente correspondan a restos de pintura (Fig. 8.63). Se pudieron observar asimismo

algunas zonas circulares submilimétricas en donde la superficie tiene un aspecto diferente, que se corresponden con regiones del recubrimiento donde se desarrollaron ampollas. El análisis EDS reveló una relación Al/O de 1,92, sugiriendo una aceptable acción inhibitoria de la corrosión. Se demostró asimismo la presencia en la superficie de C, proveniente ya sea de la resina epoxídica o del tanino de castaño. Finalmente, el análisis también detectó la presencia de pequeños niveles de P, proveniente del pretratamiento de fosfatizado, y de Cl, proveniente de la niebla salina.

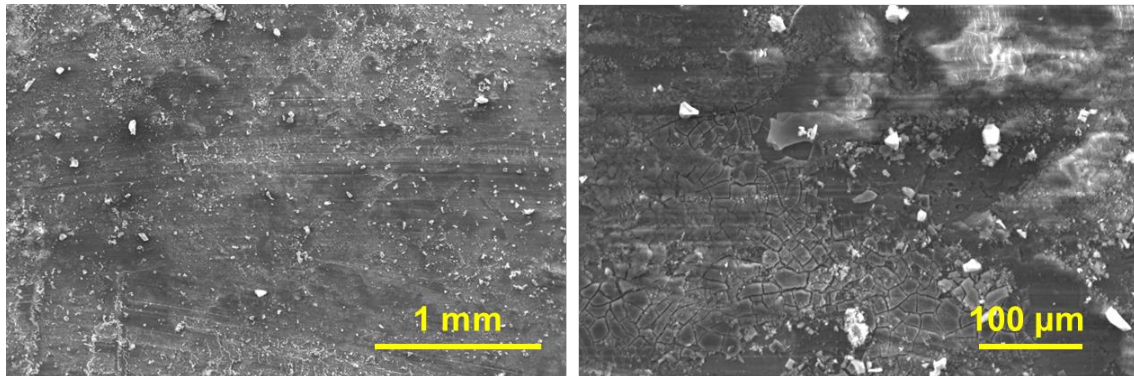


Fig. 8.64. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fNUB luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

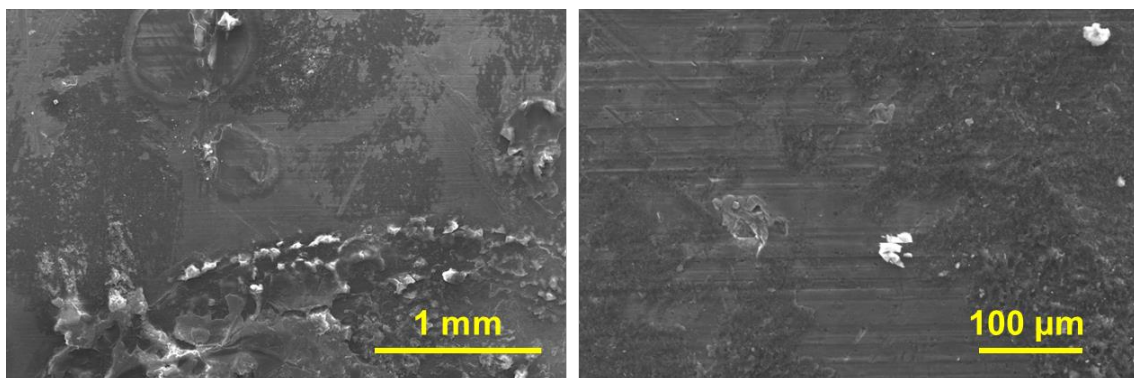


Fig. 8.65. Micrografías electrónicas del sustrato subyacente en el panel con esquema de pintado fAGUA luego de 200 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra.

En los paneles fNUB la superficie del sustrato subyacente se mostró totalmente recubierta con una gruesa película y numerosas agrupaciones de partículas y estructuras cristalinas, de manera tal que las marcas de lijado resultaron casi imperceptibles (Fig. 8.64). Por otro lado, el análisis EDS determinó una relación Al/O de 1,44, lo que sugiere una abundante formación de productos de corrosión oxigenados y por ende un deficiente rendimiento anticorrosivo. Este análisis también identificó la presencia en superficie de P, proveniente del pretratamiento

o del pigmento inhibidor, C, proveniente de la resina, Zn, derivado de la lixiviación del pigmento, y tanto Na como Cl, provenientes del electrolito corrosivo.

Las micrografías electrónicas del sustrato subyacente en los paneles fAGUA revelaron una superficie extensamente cubierta por productos de corrosión con estructura cristalina y también algunos restos de película de pintura (Fig. 8.65). Esto se confirmó por el bajo valor de la relación Al/O (0,98) y la detección de C y Ti en el análisis EDS. Se pudieron observar asimismo las huellas circulares dejadas por las ampollas. Finalmente, también se detectó P, proveniente del fosfatizado previo, y Cl, proveniente del ambiente salino.

8.2.3 Consideraciones finales sobre los esquemas de pintado ensayados

8.2.3.1 Sobre las pinturas epoxídicas de base acuosa

En general, se considera que las pinturas epoxídicas a base de agua sufren algunos inconvenientes en comparación con sus contrapartes a base de solventes: vida útil más corta, menor resistencia química y propiedades protectoras inferiores cuando se utilizan en recubrimientos anticorrosivos [58]. No obstante, las pinturas epoxídicas a base de agua continúan siendo una de las opciones más convenientes para recubrimientos curados a temperatura ambiente. Proporcionan excelentes propiedades decorativas y mecánicas, baja inflamabilidad y menor toxicidad en comparación con las pinturas a base de solventes, dada la menor emisión de compuestos orgánicos volátiles [58]. Asimismo, su resistencia es suficientemente buena para muchas aplicaciones en ingeniería civil y mantenimiento ligero [25].

Las pinturas epoxídicas ensayadas presentaron el inconveniente de una alta permeabilidad a las soluciones electrolíticas y una rápida formación de ampollas en ambientes de elevada humedad relativa. Sin embargo, también demostraron una muy buena adhesión tanto al aluminio fosfatizado como a la imprimación a base de polivinil butiral. A pesar de la temprana aparición del proceso corrosivo en todos los paneles durante la exposición a medios acuosos clorurados, la aplicación de las pinturas conteniendo taninos o Nubirox 106 ayudó a estabilizar la capa pasiva y a enlentecer las reacciones de deterioro durante un tiempo considerable.

8.2.3.2 Sobre los pretratamientos

Los paneles imprimados presentaron propiedades de barrera ligeramente superiores y un mejor desempeño anticorrosivo en comparación con los paneles fosfatizados, lo que se atribuye probablemente a un efecto sinérgico entre la acción anticorrosiva propia de la imprimación y el pigmento anticorrosivo presente en la pintura epoxídica. No obstante, la

labilidad de las uniones adhesivas de la resina PVB al sustrato de aluminio ocasionó que los paneles conteniendo la imprimación padecieran una pérdida de adhesión y delaminación durante la exposición prolongada a ambientes clorurados o de elevada humedad, fenómenos detectados tanto en las medidas de impedancia electroquímica como en los ensayos de intemperismo acelerado.

8.2.3.3 Sobre los pigmentos anticorrosivos

Los ensayos de intemperismo acelerado y las medidas de impedancia electroquímica demostraron que las pinturas epoxídicas acuosas a base de taninos presentan una acción anticorrosiva comparable y un efecto estabilizador de la capa pasiva de magnitud semejante respecto a la formulación que contiene el pigmento comercial Nubirox 106. Al comparar los taninos comerciales de castaño y de mimosa, el análisis revela resultados indiscutiblemente superiores para la pintura que incorpora los primeros.

8.2.3.4 Desempeño anticorrosivo global

De acuerdo con las medidas de impedancia electroquímica, los paneles iCAS exhibieron las mejores propiedades anticorrosivas tanto durante los primeros días como hacia el final de la exposición al electrolito corrosivo. Asimismo, los análisis mediante MEB-EDS realizados tras la exposición en las cámaras de humedad y niebla salina sugieren que estos paneles son los que presentaron la menor formación de productos de corrosión oxigenados. Además, es importante destacar que estos paneles soportaron 60 días (1440 h) de exposición en la cámara de niebla salina neutra sin presentar signos evidentes de ampollado, deterioro del recubrimiento, delaminación o pérdida de adhesión.

Los paneles iMIM demostraron un desempeño global inferior al de los iCAS, como lo indican los menores valores del parámetro R_2 en los ensayos de impedancia, la relación Al/O más baja tras los 200 días de exposición en las cámaras, y el elevado nivel de ampollado observado durante la exposición en la cámara de niebla salina.

En los ensayos de impedancia realizados entre los 10 y 150 días de exposición, los paneles iNUB fueron los que exhibieron los mejores valores de los parámetros relacionados con la acción anticorrosiva y la estabilización de la capa pasiva. Asimismo, estos paneles soportaron 60 días de exposición en la cámara de niebla salina neutra sin presentar signos pérdida de adhesión, y 200 días sin indicios evidentes de ampollado o deterioro del recubrimiento.

A diferencia de los paneles imprimados, los paneles fosfatizados fCAS, fMIM y fNUB mantuvieron una muy buena adhesión durante la prolongada exposición en las cámaras. No

obstante, tanto las medidas de impedancia y como el análisis por MEB-EDS de las superficies demostraron una acción anticorrosiva menos efectiva que la proporcionada por sus contrapartes imprimadas. En los ensayos de impedancia y niebla salina, los paneles fNUB fueron los paneles fosfatizados que mostraron el mejor desempeño en exposiciones cortas e intermedias. Sin embargo, también fueron los paneles recubiertos con pinturas anticorrosivas que mostraron la mayor corrosión en la superficie metálica tras 200 días de exposición en la cámara de niebla salina.

Bibliografía del Capítulo 8

- [1] Ambrósio J. D., *et al.* (2019). Characterization of flexible Poly(vinyl butyral)/wood flour composites. *Journal of Renewable Materials*, 175. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107118>
- [2] Weldon D.G. (2009). *Failure analysis of paints and coatings, Revised Edition*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [3] Schuster M., Schneider J., Nguyen T.A. (2020). Investigations on the execution and evaluation of the Pummel test for polyvinyl butyral based interlayers. *Glass Structures & Engineering*, 5, 371-396. <https://doi.org/10.1007/s40940-020-00120-y>
- [4] Tupý M., *et al.* (2013), Effect of water and acid–base reactants on adhesive properties of various plasticized poly(vinyl butyral) sheets. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 3474-3484. <https://doi.org/10.1002/app.37597>
- [5] Mirabedini S.M., Scantlebury J.D., Thompson G.E., Moradian, S. (2005). Adhesive strength of powder coated aluminium substrates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25, 484-494. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.01.005>
- [6] Desloir M., *et al.* (2019), Plasticization of poly(vinyl butyral) by water: Glass transition temperature and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 136, 47230. <https://doi.org/10.1002/app.47230>
- [7] Yasakau K.A., *et al.* (2021). A critical look at interpretation of electrochemical impedance spectra of sol-gel coated aluminium. *Electrochimica Acta*, 378, 138091. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138091>
- [8] Hu T.H., Shi H.W., Wei T., *et al.* (2019). Corrosion Protection of AA2024-T3 by Cerium Malate and Cerium Malate-Doped Sol–Gel Coatings. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 32, 913-924. <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0846-x>
- [9] Hu J., Zhang J., Cao C. (2003). Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance

spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 46, 273-279. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00010-9)

[10] Visser P., Terryn H., Mol J.M.C. (2019). Active corrosion protection of various aluminium alloys by lithium-leaching coatings. *Surf Interface Anal.*, 51, 1276-1287. <https://doi.org/10.1002/sia.6638>

[11] Shi H., *et al.* (2010). Corrosion behaviour of sol-gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 291-297. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.035>

[12] Minhas B., Dino S., Huang L., Wu D. (2022). Active corrosion protection by epoxy coating on Li₂CO₃-pretreated anodized aluminum alloy 2024-T3. *Front Mater.*, 8, 804328. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.804328>

[13] Kartsonakis I.A., *et al.* (2017). Advancement in corrosion resistance of AA 2024-T3 through sol-gel coatings including nanocontainers. *Manufacturing Rev.*, 4, 2 <https://doi.org/10.1051/mfreview/2017001>

[14] Suleiman R.K., *et al.* (2022). Anticorrosion Properties of a Novel Hybrid Sol-Gel Coating on Aluminum 3003 Alloy. *Polymers*, 14, 1798. <https://doi.org/10.3390/polym14091798>

[15] Chen X., *et al.* (2022). Effect of Cerium Tartrate on the Corrosion Resistance of Epoxy Coating on Aluminum Alloy and Its Mechanism. *Coatings*, 12, 785. <https://doi.org/10.3390/coatings12060785>

[16] Jokar M., Frankel G. S. (2022). Galvanostatic testing of coated aluminum alloy 7075-T6 galvanic assemblies: Effects of coating systems and environmental factors. *Materials and Corrosion*, 73, 1015–1033. <https://doi.org/10.1002/maco.202213049>

[17] Pławecka M., Snihirova D., Martins B., Szczepanowicz K., Warszyński P., Montemor M.D. (2014). Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvaneal substrates. *Electrochimica Acta*, 140, 282-293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.035>

[18] Song D., *et al.* (2020). A better understanding of failure process of waterborne coating/metal interface evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 142, 05558. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105558>

[19] Lamaka S.V., *et al.* (2007). High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, 52(25), 7231-7247. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.058>

[20] Le Pen C., Lacabanne C., Pébère N. (2003). Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 46(2), 77-83. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00213-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00213-8)

[21] Amirudin A., Thieny D. (1995) Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-Coated Metals. *Progress in Organic Coatings*, 26(1), 1-28. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00581-1](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00581-1)

- [22] Hsu C.H., Mansfeld F. (2001). Technical note: concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. *Corrosion*, 57(9), 747-748. <https://doi.org/10.5006/1.3280607>
- [23] Molina J., *et al.* (2016). Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. *Progress in Organic Coatings*, 97, 244-253. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.029>
- [24] Khatami R., *et al.* (2017). Effect of grain refinement on the passive and electrochemical behavior of 2024 Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 316-322. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.031>
- [25] Wegmann A. (1997). Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings. *Progress in Organic Coatings*, 32(1-4), 231-239. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00062-3)
- [26] Tang G., Ren T., Yan Z., *et al.* (2019). Corrosion resistance of a self-curing waterborne epoxy resin coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, 895-904. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-00166-2>
- [27] Lazarević Z. Ž., Mišković-Stanković V. B., Kačarević-Popović Z. M., Dražić D. M. (2005). The study of corrosion stability of organic epoxy protective coatings on aluminium and modified aluminium surfaces. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(1), 98-102. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000100015>
- [28] Mišković-Stanković V., Stanić M.R., Dražić D. M. (1999). Corrosion protection of aluminium by a cathodoretic epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 36(1-2), 53-63. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00024-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00024-7)
- [29] Deflorian F., Fedrizzi L. (1999). Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13(5), 629-645. <https://doi.org/10.1163/156856199X00154>
- [30] Li S., Bi H., Weinell C. E., Dam-Johansen K. (2024). Non-destructive evaluations of water uptake in epoxy coating. *J. Appl. Polym. Sci.*, 141(2), e54777. <https://doi.org/10.1002/app.54777>
- [31] Walter G.W. (1986). A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 26(9), 681-703. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90033-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90033-8)
- [32] Margarit-Mattos I.C.P. (2020). EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. *Electrochimica Acta*, 354, 136725. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136725>
- [33] Bratasyuk N.A., Latyshev A.V., Zuev V.V. (2024). Water in Epoxy Coatings: Basic Principles of Interaction with Polymer Matrix and the Influence on Coating Life Cycle. *Coatings*, 14(1), 54. <https://doi.org/10.3390/coatings14010054>

- [34] Morsch S., *et al.* (2022). The location of adsorbed water in pigmented epoxy-amine coatings. *Progress in Organic Coatings*, 173, 107223. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107223>
- [35] Bashir M.A., Li H., Farstad V.B. (2023). The effect of glass transition temperature of commercial epoxy-amine coatings on their performance in marine environment. *J Coat Technol Res*, 20, 919-933. <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00712-z>
- [36] Zhang J.T., *et al.* (2004). Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS. *Progress in Organic Coatings*, 51(2), 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.08.001>
- [37] Zargarneshad H., *et al.* (2022). Water transport through epoxy-based powder pipeline coatings. *Progress in Organic Coatings*, 168, 106874. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106874>
- [38] Dong Y., Zhou Q. (2014). Relationship between ion transport and the failure behavior of epoxy resin coatings. *Corrosion Science*, 78, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.017>
- [39] Li C., Gao J., Huang Y., *et al.* (2023). Interaction of interfacial debonding and under-film corrosion propagation at the edge of the blistering area of epoxy coating. *J Coat Technol Res*, 20, 457-468. <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00680-4>
- [40] Martin F.J., Cheek G.T., O'Grady W.E., Natishan P.M. (2005). Impedance studies of the passive film on aluminium. *Corrosion Science*, 47(12), 3187-3201. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.058>
- [41] Rodríguez M.T. (2004). The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating: Part II. Anticorrosion and economic properties. *Progress in Organic Coatings*, 50(1), 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.10.014>
- [42] Prosek T., *et al.* (2010). The role of stress and topcoat properties in blistering of coil-coated materials. *Progress in Organic Coatings*, 68(4), 328-333. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.03.003>
- [43] Funke W. (1981). Blistering of paint films and filiform corrosion. *Progress in Organic Coatings*, 9(1), 29-46. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80014-3](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80014-3)
- [44] Hoseinpoor M., *et al.* (2022). Novel approach to measure water vapor permeability in pre-painted metals using adapted cup method: Correlation between permeation rate and tendency to blistering. *Progress in Organic Coatings*, 169, 106917. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106917>
- [45] Roselli S., Lendvay-Györikb G., Mészárosb G., Deyá C., Romagnoli R. (2017). Anticorrosive water borne paints free from zinc and with reduced phosphate content. *Progress in Organic Coatings*, 112, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.023>

- [46] Ríos Morgat V. L., Calderón J. C., Byrne C., Deyá C., D'Alessandro O. (2019). Pinturas epoxi base agua con fosfatos comerciales como pigmentos anticorrosivos. *Investigación Joven*, 5(2), 9-12. <https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/5602>
- [47] Hart R K. (1957). The formation of films on aluminium immersed in water. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 1020-1027. <https://doi.org/10.1039/tf9575301020>
- [48] Alwitt R.S., Archibald L.C. (1973). Some observations on the hydrous oxide film on aluminium immersed in warm water. *Corrosion Science*, 13(9), 687-688. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(73\)80039-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(73)80039-3)
- [49] de la Fuente D., Otero-Huerta E., Morcillo M. (2007). Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere. *Corrosion Science*, 49(7), 3134-3148. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.006>
- [50] Sharifi Golru S., Attar M.M., Ramezanzadeh B. (2015). Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating. *Applied Surface Science*, 345, 360-368. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.148>
- [51] Chuang T.J., Nguyen T., Lee S. (1999). Micro-mechanic model for cathodic blister growth in painted steel. *Journal of Coatings Technology*, 71, 75-85 <https://doi.org/10.1007/BF02697925>
- [52] Hagen C.H.M., et al. (2020). Effect of laser structured micro patterns on the polyvinyl butyral/oxide/steel interface stability. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105766. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105766>
- [53] Prošek T. (2017). Mechanisms of degradation of organic coatings. *Koroze a ochrana materialu*, 61, 155-161. <https://doi.org/10.1515/kom-2017-0019>
- [54] Bengtsson Blücher D., et al. (2006). The influence of CO₂, AlCl₃·6H₂O, MgCl₂·6H₂O, Na₂SO₄ and NaCl on the atmospheric corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, 48(7), 1848-1866. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.027>
- [55] Bengtsson Blücher D., et al. (2003). The NaCl-Induced Atmospheric Corrosion of Aluminum: The Influence of Carbon Dioxide and Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), B93-B98. <https://doi.org/10.1149/1.1545456>
- [56] Díaz I., Fuentes M., de la Fuente D., Chico B., Jiménez J., Morcillo M. (2019). Corrosión del aluminio 1050 en atmósferas costeras. *Revista de Metalurgia*, 55(4), e153. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.153>
- [57] Ahnia F., Demri B. (2013). Evaluation of aluminum coatings in simulated marine environment. *Surface & Coatings Technology*, 220, 232-236. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.011>
- [58] Verkholtantsev V.V. (1996). Colloidal aspects of waterborne epoxy paints. *Journal of Coatings Technology*, 68(853), 49-57.

SECCIÓN D

CONCLUSIONES

Capítulo 9

Conclusiones generales

Tan pronto como el aluminio se expone a la atmósfera, se forma en su superficie una delgada y fuertemente adherente película o film de óxido nativo. Esta película está formada a su vez por dos capas superpuestas: a) una capa interna en contacto con el metal, compacta, y compuesta principalmente por alúmina amorfa, y b) una capa externa que crece sobre la primera, más gruesa, porosa y relativamente permeable, formada por compuestos hidratados como hidróxidos de aluminio, óxidos hidratados u oxihidróxidos. En soluciones acuosas con un pH entre 4 y 8,5, esta película de óxido nativo es termodinámicamente estable, por lo que el metal exhibe una alta resistencia a la corrosión. No obstante, cuando el aluminio se sumerge en soluciones aireadas de NaCl, la delgada capa nativa de óxido formada por el aire es atacada localmente de manera inmediata y, por lo tanto, el metal se corroe por picado. En estas soluciones la reacción catódica está dominada por la difusión y la reducción del oxígeno disuelto, mientras que la reacción anódica es la disolución del aluminio catalizada por iones cloruro. La acumulación de productos de corrosión sobre la superficie da lugar al desarrollo gradual de una capa pasiva tridimensional. La capa pasiva obtenida en soluciones que contienen cloruros es poco uniforme y poco adherente, y presenta además un elevado número de grietas y defectos. Cuando se adicionan taninos en estas soluciones neutras de NaCl, los estudios mediante MEB-EDS y XPS sugieren que en esas condiciones se desarrollan capas pasivas delgadas en las cuales los taninos pasan a formar parte de la estructura tridimensional. La presencia de múltiples grupos hidroxilo y anillos aromáticos en la estructura química de los taninos les permite establecer asociaciones entrecruzadas estables dentro de la estructura de los diversos productos de corrosión del aluminio. Los ensayos electroquímicos realizados indican que los cuatro taninos comerciales evaluados (quebracho colorado, tara, mimosa y castaño) actúan como inhibidores de tipo mixto, reduciendo las velocidades de las reacciones electroquímicas tanto catódicas como anódicas. Esto sugiere que la incorporación de taninos resulta en una capa pasiva menos porosa y con menos defectos en comparación con la obtenida en su ausencia. Esta mejora en la calidad de la capa pasiva dificulta la adsorción y el posterior ataque de los iones cloruro, lo que a su vez disminuye la reacción anódica de disolución del aluminio. Por otro lado, en presencia de taninos la capa pasiva muestra una conducción electrónica aún más deficiente que la obtenida en su ausencia, dificultando de esta manera el transporte de los electrones requeridos para la reducción del oxígeno.

Dada la notable acción inhibidora de la corrosión de los taninos ensayados, se prepararon imprimaciones de lavado a base de resina polivinil butiral conteniendo a estos taninos como

pigmento anticorrosivo. Su eficiencia anticorrosiva fue comparada con la de una imprimación de referencia conteniendo el pigmento anticorrosivo tradicional tetroxicromato de zinc, así como con la de otra imprimación en donde el pigmento anticorrosivo fue reemplazado por talco. Todas las imprimaciones ensayadas presentaron una alta permeabilidad al agua y una adhesión que se deterioró progresivamente durante la exposición a ambientes de alta humedad. Los ensayos EDS realizados tras la exposición en la cámara de humedad demostraron para los cuatro paneles recubiertos con imprimaciones a base de taninos una relación Al/O superficial considerablemente superior con respecto a la obtenida en el caso del aluminio no recubierto. Esto sugiere una menor formación de productos de corrosión oxigenados y, por lo tanto, una disminución en la velocidad de corrosión. Si bien los ensayos electroquímicos realizados en solución de NaCl demostraron una excelente eficiencia anticorrosiva para la imprimación conteniendo cromato, los paneles recubiertos con imprimaciones a base de taninos presentaron valores de resistencia a la polarización aceptables, con un rendimiento ligeramente superior en los casos de las imprimaciones con taninos de mimosa y castaño. Por lo tanto, teniendo en cuenta su aceptable desempeño anticorrosivo en los ensayos electroquímicos y en la cámara de humedad, y fundamentalmente su bajo impacto ambiental, puede proponerse el uso de taninos como alternativas no contaminantes, económicas y ecológicas que sustituyan a los cromatos en la formulación de imprimaciones temporarias para el aluminio.

Posteriormente, se formularon y prepararon pinturas epoxi/poliamidoamina de base acuosa con el objeto de formar parte de distintos esquemas de pintado. Un conjunto de paneles de aluminio fue recubierto con una imprimación a base de taninos de castaño, mientras que otro conjunto de paneles recibió un pretratamiento de fosfatizado mediante inmersión en una solución alcohólica de ácido fosfórico. Luego los dos conjuntos de paneles pretratados se pintaron alternadamente con cuatro pinturas epoxídicas: una que incluye taninos de castaño, otra que incorpora taninos de mimosa, una más formulada con el pigmento comercial Nubirox 106 (un fosfato de segunda generación), y finalmente otra sin incorporación de pigmento anticorrosivo. Los paneles recubiertos se ensayaron junto con una serie de placas de aluminio cuya superficie fue preparada mediante tratamiento con solución hidroalcohólica de ácido fosfórico, pero que no recibieron aplicación de pintura. Los paneles sometidos a los distintos esquemas de pintado se caracterizaron electroquímicamente mediante medidas de resistencia iónica, medidas de potencial de circuito abierto y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica. También se llevaron a cabo ensayos de exposición prolongada en las cámaras de humedad y niebla salina neutra, analizando el grado de ampollamiento, la adhesión y la apariencia de los recubrimientos tras distintos días de exposición. Para estudiar el nivel de corrosión experimentado por el sustrato de aluminio subyacente, luego de la exposición en las cámaras se seleccionó un panel representativo de cada tipo de esquema

para su evaluación posterior mediante MEB-EDS. Todas las pinturas epoxídicas ensayadas presentaron el inconveniente de una alta permeabilidad a las soluciones electrolíticas y una temprana formación de ampollas en medios de elevada humedad relativa, pero demostraron asimismo una muy buena adhesión tanto al aluminio fosfatizado como a la imprimación a base de polivinil butiral. A pesar de la temprana aparición del proceso corrosivo en todos los paneles durante la exposición a medios acuosos clorurados, la aplicación de las pinturas conteniendo taninos o Nubirox 106 permitió estabilizar la capa pasiva y enlentecer las reacciones de deterioro durante un tiempo considerable. La exposición prolongada en las cámaras de los paneles de aluminio no recubiertos dio lugar a la aparición en superficie de distintas fases polimórficas del hidróxido $Al(OH)_3$. Los paneles imprimados presentaron propiedades de barrera ligeramente superiores y un mejor desempeño anticorrosivo con respecto a los paneles fosfatizados, probablemente debido a un efecto sinérgico entre la acción anticorrosiva propia de la imprimación y el pigmento anticorrosivo presente en la pintura epoxídica. No obstante, la labilidad de las uniones adhesivas de la resina polivinil butiral al sustrato de aluminio ocasionó que los paneles conteniendo la imprimación padecieran una pérdida de adhesión y delaminación durante la exposición prolongada a ambientes clorurados o de elevada humedad, fenómenos detectados tanto en las medidas de impedancia electroquímica como en los ensayos de intemperismo acelerado. Finalmente, los ensayos de intemperismo acelerado y las medidas de impedancia electroquímica demostraron que las pinturas epoxídicas acuosas a base de taninos presentan una acción anticorrosiva comparable y un efecto estabilizador de la capa pasiva de magnitud semejante respecto a la formulación que contiene el pigmento comercial Nubirox 106. Al comparar ambas fuentes comerciales de taninos, el análisis indica resultados indiscutiblemente superiores para las pinturas epoxídicas conteniendo taninos de castaño.

ACTA DEFENSA DE TESIS DOCTORAL N° 2205

Siendo las 9:00 horas del día 05 de diciembre de 2024, se reúnen los integrantes del Jurado de Tesis del **Bqco. Christian Eduardo Byrne** de la Carrera de Doctorado, Área Química, de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, integrado por: la Dra. María Alejandra García, Dra. Sandra Gómez de Saravia y la Dra. Alicia Esther Ares.

Cumplimentada en el día de la fecha la defensa oral a cargo del **Bqco. Byrne**, los miembros del Jurado califican el trabajo de tesis denominado ***“Recubrimientos anticorrosivos ecoamigables para la protección del aluminio AA1050”***, realizado bajo la dirección de la Dra. Marta Cecilia Deyá y la co-dirección de la Dra. Oriana D'Alessandro, como **APROBADO CON MENCIÓN ESPECIAL**

DICTAMEN

El trabajo de tesis “Recubrimientos anticorrosivos ecoamigables para la protección de aluminio AA1050” presentado por el Bqco. Christian E. Byrne y realizado bajo la dirección de la Dra. Cecilia Deyá y la codirección de la Dra. Oriana D`Alessandro es original y de importancia para la disciplina.

La temática que aborda es relevante, actualizada y de gran importancia a nivel ambiental ya que constituye un avance en el control y prevención de la corrosión del aluminio utilizando taninos como inhibidores amigables con el medio ambiente, ecológicos y económicos.

La tesis está muy bien escrita, se ha organizado en cuatro secciones y presenta métodos de estudio y análisis rigurosos. Se nota, a través de la lectura de la Tesis, que las experiencias han sido cuidadosamente planeadas y ejecutadas y que el tratamiento de los resultados obtenidos, así como su discusión son excelentes. La presentación es muy buena y se destaca el esmero que el tesista ha tenido al respecto.

El tesista desarrolló una exposición oral ordenada y clara respetando el tiempo acordado, respondiendo con solvencia las preguntas y demostrando manejo de la temática. A partir de la exposición oral se logró una interpretación más integrada de las diferentes secciones que componen el trabajo de tesis.

Se ha abordado el tema con un enfoque multidisciplinario, contemplando tanto aspectos electroquímicos como espectroscópicos y tecnológicos. El aporte al conocimiento realizado, así como la posibilidad de la transferencia de los

resultados obtenidos al sector tecnológico son una de las principales fortalezas del presente trabajo de Tesis.



Dra. Alicia Esther Ares



Dra. Ma. Alejandra García



Dra. Sandra Gómez de Saravia