

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO INGENIERIA MATERIALES**

Profesores Patrocinantes
**Dr. Manuel Meléndrez
Dr. David Rojas Jara**



**Determinación del comportamiento corrosivo del
aluminio con recubrimientos con aditivos
polifenoles extraídos de Pino Radiata en ambientes
marinos**

Laura Stephanie Mora Toledo

Informe de Memoria de Título
para optar al título de
Ingeniero civil de Materiales

Octubre de 2018



UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
Facultad de Ingeniería
Departamento Ingeniería Materiales

Profesores Patrocinantes
Dr. Manuel Meléndrez
Dr. David Rojas Jara

Determinación del comportamiento corrosivo del aluminio con recubrimientos con aditivos Polifenoles extraídos de Pino Radiata en ambientes marinos

Laura Stephanie Mora Toledo

Informe de Memoria de Título para
optar al Título de
Ingeniero Civil de Materiales

Octubre de 2018

Sumario

Hoy en día uno de los problemas que producen la mayor cantidad de pérdidas en el ámbito industrial, son los daños estructurales producidos por el efecto de la corrosión, sobre todo en plantas industriales ubicadas en el borde costero por la alta concentración de iones cloruro en el ambiente. Por lo cual, el objetivo principal de esta tesis es evaluar el comportamiento de polifenoles incorporados a un recubrimiento tipo imprimante, que tiene como característica principal su química epóxica entrecruzada con poliamida, para analizar su efecto en cuanto a la resistencia a la corrosión en aleaciones de aluminio.

En sí, el aluminio es uno de los materiales más utilizado en las construcciones livianas industriales. Para proteger este material frente a la corrosión existen diferentes técnicas, tales como: la composición de la aleación, electrodeposición y recubrimientos. Cuando se protege el aluminio con recubrimientos, se emplea usualmente matrices poliméricas con aditivos como pigmentos anticorrosivos e inhibidores de corrosión, siendo estos últimos en la actualidad, los más utilizados para la protección del aluminio, pero con impactos medioambientales considerables. En este estudio se pretende evaluar el efecto de un inhibidor de corrosión orgánico de origen natural extraído del *Pinus Radiata* por medio de una técnica no destructiva en la aleación Aluminio Al-6061.

Este imprimante formulado en un estudio anterior se analiza en sustratos de aluminio estructural comercial Al-6061, el cual a pesar de su buena resistencia a la corrosión, en general en ambientes marinos en presencia de iones cloruros se produce corrosión por picado.

Durante la extracción de los taninos utilizados se obtuvieron dos fracciones una soluble en agua (hidrolizables) y la otra soluble en solvente (condensado), que en el caso de este estudio serán los denominados bajo peso molecular y alto peso molecular respectivamente.

La evaluación de los efectos producidos por estas dos fracciones de taninos se realizó mediante la técnica de EIS, el que es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y determina la respuesta en diagramas como los de Nyquist y Bode.

No sólo se analizaron las muestras mediante EIS, sino también con metalografías para analizar las capas formadas entre el aluminio y el recubrimiento, además de una inspección visual para evaluar el comportamiento superficial de las muestras.

Las propiedades entregadas por los taninos obtenidos del pino radiata son bastante aceptables, aumentando la adherencia entre el aluminio y la pintura anticorrosiva, la cual es la propiedad principal de un buen imprimante, así el polifenol con un mejor comportamiento ante el efecto de la corrosión resultó ser el de Bajo Peso Molecular.

Para la realización de este estudio se contó con el apoyo económico del proyecto FONDEF ID 16i10190.



Agradecimientos

A dios, por sus bendiciones y fortaleza que me ha dado en este largo camino, por darme la inteligencia para lograr una de mis grandes metas en mi vida.

En especial a mi Ela, que ya no se encuentra a mi lado pero espero que este donde este se sienta orgullosa de mi, por su apoyo incondicional y su compañía a lo largo de mi vida.

A mis padres, Jorge y Clara por su esfuerzo, apoyo y confianza incondicional a lo largo de este camino.

A mis hermanos, Jorge y Camilo, que siempre hemos estado unidos apoyándonos entre nosotros a pesar de todo lo que nos ha tocado vivir. Gracias por su apoyo y preocupación en este término de una etapa importante para mí.

A mis abuelos, Humberto y Doris, mis tíos y tías, primos y familiares que siempre han estado apoyándome a lo largo de mi etapa en la universidad.

Además, quiero agradecer a GMS empresa donde trabajo actualmente, ya que si su apoyo incondicional en la realización de esta tesis y hasta llamándome la atención para que la pueda finalizar, se han convertido cada una de las personas que me ha tocado compartir un pilar importante de ánimo y apoyo. Gracias por acompañarme y apoyarme en el término de este camino.

A mis compañeros de carrera por ser parte de todo este camino, días sin dormir otros pasándolo bien, y así cada uno realizando su propio camino.

A mi ingeniero asesor Felipe Montoya y Andres Jaramillo por toda la paciencia, tiempo dedicado y conocimientos que me sirvieron para realizar esta tesis.

A mis profesores, Dr. Manuel Meléndrez y Dr. David Rojas por formar parte de esta última etapa.

Al apoyo económico del proyecto FONDEF ID 16i10190, por los fondos asignados a este estudio.

Contenidos

Capítulo I	13
Introducción	13
Justificación del estudio	15
Hipótesis del estudio	15
Objetivo General	16
Objetivos Específicos	16
Capítulo II	17
Estado del Arte	17
Marco teórico	18
Antecedentes generales del aluminio	18
Medios Salinos	19
Corrosión	20
Tipos de Corrosión	21
Inhibidores de corrosión	21
Mecanismos de Inhibición	22
Pinturas como recubrimiento	24
Composición de las pinturas	25
Imprimante Anticorrosivo	26
Taninos	27
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	31
Condiciones básicas para el cumplimiento de las transformadas de Kramers-Kronig	34
Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas de corrosión	35
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizada en recubrimientos	36
Espectros típicos	39
Capítulo III	42
Diseño experimental	42
Metodología	42
Primera Etapa: Obtención y Caracterización de los Taninos	42
a) Extracción de taninos	43
b) Determinación del contenido de fenoles en el tanino	43

c) Determinación de la composición de extractos de taninos y su distribución de pesos moleculares	43
d) Determinación de la capacidad antioxidante	44
Segunda Etapa: Formulación del Primer	45
Tercera Etapa: Aplicación y análisis de los taninos en las probetas de aluminio en ambiente corrosivo acelerado.....	45
a) Preparación de Probetas	45
b) Ensayo de cámara niebla salina.....	46
c) Espectroscopia de impedancia electroquímica	47
d) Ensayo Metalográfico.....	50
Capítulo IV.....	51
Resultados y discusiones	51
Obtención y caracterización de los taninos	51
Formulación del Primer	53
Aplicación y Análisis de los taninos en las probetas de Aluminio en ambiente corrosivo acelerado	55
Muestras con el análisis en la línea 0 horas de exposición.....	71
Muestras con el análisis en la línea con 1000 horas de exposición	72
Capítulo V.....	77
Conclusiones	77
Capítulo VI.....	78
Referencias.....	78

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición Química Aluminio 6061.....	18
Tabla 2: Propiedades Mecánicas Aluminio 6061.....	19
Tabla 3: Propiedades Físicas Aluminio 6061.....	19
Tabla 4: Recursos vegetales empleados para la extracción de taninos.....	28
Tabla 5: Caracterización de los extractos de taninos obtenidos.....	51
Tabla 6: Formulaciones de recubrimientos.....	53
Tabla 7: Resultados formulaciones de recubrimientos base agua.....	54
Tabla 8: Resultados formulaciones de recubrimientos base solvente.....	55



Índice de Figuras

Figura 1: Mapa de Zonas de Estudio. Velocidad de Corrosión Promedio del Aluminio en el periodo de estudio.....	20
Figura 2: Clasificación de los tipos de corrosión.....	21
Figura 3: Gráfica de potencial de corrosión de inhibición anódica.....	22
Figura 4: Gráfica de potencial de corrosión de inhibición catódica.....	23
Figura 5: Gráfica de potencial de corrosión de inhibición catódica.....	23
Figura 6: Componentes de las pinturas.....	26
Figura 7: Monómero de Tanino Condensado.....	29
Figura 8: Estructuras posibles de los anillos A y B.....	30
Figura 9: Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.....	32
Figura 10: Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple.....	33
Figura 11: Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple.....	34
Figura 12: Ejemplo de circuitos equivalentes de Impedancia para un mismo caso.....	36
Figura 13: Diagrama de Impedancia de sistemas de recubrimientos.....	37
Figura 14: Clasificación de recubrimientos por Diagrama de Bode.....	38
Figura 15: Diagrama Nyquist para un sistema electroquímica simple.....	39
Figura 16: Diagrama Nyquist controlado por difusión.....	40
Figura 17: Diagramas de Nyquist con la presencia de pseudo-inductancias.....	40
Figura 18: Espectro de recubrimientos con alto deterioro.....	41
Figura 19a) Cámara de Niebla Salina donde se realizaron los ensayos de exposición en ambiente salino según norma ASTM B 117, b) Parte superior de la cámara salina indicando las probetas ensayadas en su interior.....	47
Figura 20:a) Equipo VersaSTAT 3, b) Celda electroquímica para análisis EIS.....	48
Figura 21: Diagrama de Nyquist.....	49
Figura 22: Diagrama de Bode.....	49
Figura 23: Muestras para ensayo metalográfico.....	50
Figura 24: a) Estructura Catequina, b) Estructura Taxifolin, c) Estructura Ácido Gálico, d) Estructura Ácido Elágico.....	52
Figura 25: a) Probeta de aluminio pulida, b) Probetas de aluminio con primera capa de recubrimiento, c) Probetas de aluminio con las dos capas aplicadas.....	56

Figura 26: Evolución de las Muestras de Aluminio (Prob-Al) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	57
Figura 27: Evolución de las Muestras de aluminio con pintura (Prob-AIP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	58
Figura 28: Evolución de las Muestras de aluminio con blanco (Prob-AIB) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	58
Figura 29: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de bajo peso molecular (Prob-AIBPM) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	59
Figura 30: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de alto peso molecular (Prob-AIAPM) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	59
Figura 31: Evolución de las Muestras de aluminio con blanco más pintura (Prob-AIBP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	60
Figura 32: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de bajo peso molecular más pintura (Prob-AIBPMP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	60
Figura 33: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de alto peso molecular más pintura (Prob-AIAPMP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición.....	61
Figura 34: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-Al en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-Al en tiempo 1000 horas.....	63
Figura 35: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIP en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIP en tiempo 1000 horas.....	64
Figura 36: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIB en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIB en tiempo 1000 horas.....	65
Figura 37: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPM en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPM en tiempo 1000 horas.....	66
Figura 38: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPM en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPM en tiempo 1000 horas.....	67
Figura 39: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBP en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBP en tiempo 1000 horas.....	68
Figura 40: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPMP en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPMP en tiempo 1000 horas.....	70
Figura 41: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPMP en tiempo 0 horas, p) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPMP en tiempo 1000.....	70
Figura 42: Diagrama de bode comparando recubrimientos aplicados 0 horas de exposición.....	72
Figura 43: Diagrama de bode comparando recubrimientos aplicados 1000 horas de exposición.....	73
Figura 44: Circuitos Equivalentes y sus modelos propuestos de la interface solución-recubrimiento-sustrato.....	75

Figura 45: Metalografía a muestras de aluminio y sus respectivos recubrimientos con aumento 20 X. a) Recubrimiento de Pintura Anticorrosiva; b) Recubrimiento imprimante Blanco; c) Recubrimiento Tanino de Bajo Peso Molecular; d) Recubrimiento Tanino de Alto Peso Molecular e) Recubrimiento imprimante Blanco con Pintura Anticorrosiva Industrial; f) Recubrimiento imprimante Tanino de Bajo de Peso Molecular con Pintura Anticorrosiva Industrial; g) Recubrimiento imprimante Tanino de Alto de Peso Molecular con Pintura Anticorrosiva Industrial.....76



Capítulo I

Introducción

Dentro de los metales no ferrosos más utilizados en la actualidad se encuentra el aluminio debido a su buena resistencia a la corrosión atmosférica, incluso expuesto a temperaturas relativamente altas y en algunos medios acuosos. Electroquímicamente es un material muy activo, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire. Esta capa pasiva es capaz de regenerarse rápidamente en muchos medios oxidantes. Este comportamiento anticorrosivo es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, las cuales tienden a ser catódicas con relación al aluminio. En conclusión, el metal de alta pureza es mucho más resistente a la corrosión que el metal de pureza comercial que, a su vez, es más resistente que las aleaciones de aluminio. Por lo cual ha surgido la necesidad de investigar métodos que mejoren la capacidad anticorrosiva de este metal que comúnmente se utiliza como aleación de aluminio [1].

La corrosión en los metales utilizados industrialmente es un problema que se intensifica con la exposición a determinadas atmósferas, disminuyendo la vida útil del metal o aleación, creando significativas pérdidas operativas en las plantas industriales tanto por las detenciones así como por reparaciones de los equipos, sobre todo en plantas cercanas a ambientes marinos (atmósfera salina) [2].

Debido a este incipiente problema industrial, es que se han investigado distintos tipos de métodos de protección para las aleaciones de aluminio. Actualmente el pretratamiento utilizado para estas aleaciones de aluminio es la cromatación, Sin embargo, el alto grado de protección contra la corrosión conferida a partir del cromo, este proceso no es el adecuado desde el punto de vista ambiental y de salud, ya que presenta características contaminantes y cancerígenas, siendo necesaria su sustitución por otros tratamientos más amigables con el medio ambiente [3]. Han surgido varias opciones para sustituir a los cromatos como pigmentos anticorrosivos, una alternativa atractiva y ecológicamente aceptable, es la utilización de pigmentos de intercambio iónico para la formulación de recubrimientos orgánicos. La aplicación de recubrimientos es uno de los métodos más comunes de protección en el aluminio, estos se pueden clasificar en: recubrimientos metálicos (metal más noble que el sustrato, metal más activo que el sustrato (protección catódica), recubrimientos inorgánicos (anodizados, electro depósitos) y los recubrimientos orgánicos (pinturas) [4].

Es en este punto donde aparecen las pinturas como una gran solución a este problema, ya que desde el punto de vista técnico-económico, constituyen el método más adecuado para la

protección de los distintos materiales empleados en la industria [5]. Un ejemplo claro de esto, es la industria de la minería, ya que más del 50% de sus estructuras es de algún tipo de metal con recubrimientos o pinturas de distinto tipo, el cual se ha convertido en un ítem a considerar en los presupuestos de las empresas, principalmente por los aspectos de seguridad y productividad asociados [6].

Las pinturas utilizadas en la industria como recubrimientos están constituidas por sólidos finamente particulados y dispersos en un medio fluido (sustancia filmógena o aglutinante) dispuesta en un solvente al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificante.

Es necesario considerar como aspecto importante en la evaluación de los recubrimientos, su comportamiento frente a la corrosión. Uno de los métodos empleados es Espectroscopia de impedancia electroquímica, esta técnica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y obteniéndose una respuesta correspondiente al comportamiento del material [7].

El presente estudio tiene como objetivo principal evaluar la eficiencia de los extractos de polifenoles de Pino radiata en la inhibición de la corrosión de aluminio.

El objetivo de esta investigación es analizar el comportamiento anticorrosivo del aluminio en un medio salino simulado, además de analizar el comportamiento anterior con el aluminio reforzado con recubrimientos inhibidores de la corrosión, los cuales serán en base epóxica potenciada con taninos de alto y bajo peso molecular.

Se realizarán mediciones a la aleación de aluminio, con un imprimante blanco, con un imprimante de cada Tanino correspondiente y además con estos imprimantes reforzados por una pintura anticorrosiva industrial común.

El desarrollo de tecnologías y/o alternativas de este tipo para la prevención y control de la corrosión presente en estructuras y equipos de plantas industriales, será de mucha utilidad en la octava región, y en todo Chile en general, debido a la salinidad marítima de las costas del Océano Pacífico.

Justificación del estudio

En la actualidad, luego de varias investigaciones se han ido descubriendo que en la naturaleza existe una gran variedad de compuestos polifenólicos, entre algunos se encuentran los taninos, los cuales no se aprovechan como agentes anticorrosivos pero sí como suplementos antioxidantes alimenticios. Estos compuestos se pueden encontrar en varios elementos de la naturaleza como lo son: frutas, árboles, legumbres, algas, etc.

Este proyecto se basará en el estudio del comportamiento del aluminio con recubrimientos inhibidores de la corrosión en base a taninos tales como tanino de alto peso molecular y taninos de bajo peso molecular y comparar sus resultados con el comportamiento de una pintura anticorrosiva industrial común.

El impacto que presenta este estudio es técnico-económico ya que por un lado, al aumentar la resistencia a la corrosión del aluminio y sus aleaciones comerciales cuando están expuestos en un ambiente salino, se disminuirían las pérdidas de producción presentes en equipos expuestos a este medio agresivo por detenciones debido a reparaciones derivadas de la corrosión. Por otra parte, se otorgará un valor agregado al Pino Radiata de donde se extraerán los taninos estudiados. La extracción de estos taninos no es tan elevada por lo cual disminuye los costos de fabricación del recubrimiento, además de mencionar que no posee ningún contaminante que produzca un impacto medioambiental ni toxicidad, ya que los taninos no se evaporan.

Hipótesis del estudio

El estudio realizado estuvo enfocado en las siguientes hipótesis:

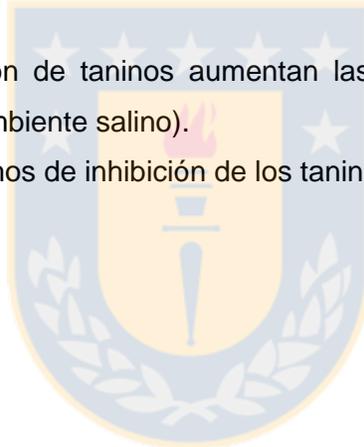
1. Los taninos de alto o bajo peso molecular obtenidos de la corteza de pino radiata se pueden usar como aditivos en una formulación de pintura anticorrosiva sin alterar propiedades de pintado tales como: buena resistencia al agua y baja adsorción, resistencia a la transferencia al vapor de agua, resistencia al pasaje de iones, entre otras.
2. Las formulaciones a base de tanino evitan la corrosión del aluminio en ambientes corrosivos salinos.

Objetivo General

Determinar la capacidad inhibidora de la corrosión de los polifenoles naturales agregados al recubrimiento en base de resina epóxica en aleación de aluminio en un ambiente salino.

Objetivos Específicos

1. Realizar un diseño experimental para la incorporación de taninos en formulaciones anticorrosivas epóxicas.
2. Determinar las propiedades de pintado de las formulaciones anteriores tales como tiempo de secado, espesor de depósito, etc.
3. Determinar el real efecto de la inclusión de taninos en la protección del aluminio estructural (Al-6061).
4. Determinar si la inclusión de taninos aumentan las propiedades del recubrimiento en ambientes corrosivos (ambiente salino).
5. Determinar los mecanismos de inhibición de los taninos en el aluminio.



Capítulo II

Estado del Arte

Actualmente se han desarrollado variados estudios para encontrar alternativas más amigables con el medio ambiente para la protección del aluminio sobre todo en ambientes altamente corrosivos mostrando buenos resultados a la hora de ser empleados como inhibidores [8].

En el año 2013 Prabhu y Rao realizaron estudios sobre las características de inhibición de la corrosión del extracto de semillas de *Coriandrum Sativum* L. para el control de la corrosión del aluminio en una solución de 1 M de ácido fosfórico utilizando técnicas de polarización potenciodinámica y EIS. Los resultados obtenidos fueron que la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica obedeció a la isoterma de Langmuir y las mediciones de polarización mostraron que el extracto actuó como inhibidor mixto (actúa sobre cátodos y ánodos).

Por otro lado en el año 2012 Obi, et al estudiaron la inhibición del aluminio en ácido sulfúrico 0,5 M por extractos de *Spondias Mombin* L. utilizando gravimetría estándar entre 30-60°C. En esta investigación se estudió la eficiencia de inhibición en relación a la temperatura para analizar el mecanismo de inhibición. Como resultado de estos análisis se obtuvo que la eficiencia de inhibición del extracto aumentó en relación con la concentración, pero disminuyó con la temperatura.

En el mismo año, Shuduan y Xianghong estudiaron la acción inhibidora de los extractos de *Jasminum nudifloru* sobre el aluminio en solución ácida de HCl, la cual se atribuyó a la adsorción de sus componentes, entre los cuales se encuentran: Jasmoside, Jasminyroside, Jasminin. Los máximos valores de eficiencia se alcanzaron a altas concentraciones del extracto, baja concentración de ácido clorhídrico y en un tiempo máximo de inmersión de 20 horas. En las pruebas realizadas por estos investigadores el *Jasminum nudifloru* actúa como inhibidor catódico [9].

Oguzie (2007) estudió la acción inhibidora de los extractos de hojas de *Sansevieria trifasciata* en la corrosión del aluminio en soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, utilizando técnicas gasométricas como curvas de corrosión vs tiempo. En este estudio se identificaron en el extracto, en presencia de alcaloides, taninos, saponinas y flavonoides. La adsorción de los compuestos sobre la superficie de aluminio reduce el área superficial disponible para la corrosión.

El-Etre (2003) evaluó la capacidad inhibidora de los extractos del Tallo *Opuntia* (Nopal) en aluminio por pruebas de pérdidas de peso, termometría, evolución de hidrógeno y técnicas de polarización. Este estudio dio como resultado que estos extractos son eficientes como inhibidores pero sólo

hasta una temperatura de exposición de 70°C.

Todo lo mencionado anteriormente son algunos de los estudios realizados en el último tiempo sobre el efecto inhibitor de corrosión de algunos extractos vegetales y se centran principalmente en probar técnicas y materias primas nuevas para sustituir sustancias químicas que son más nocivas para la salud y para el medio ambiente [9].

Marco teórico

Antecedentes generales del aluminio

El aluminio es el tercer elemento más explotado de la corteza terrestre y se ha convertido en uno de los metales más importantes tras el hierro. El aluminio puro sobresale por su bajo peso atómico, sus elevadas conductividades eléctrica y térmica y su resistencia a la corrosión. El aluminio puro químicamente es muy reactivo y al estar en contacto con aire se forma una capa de óxido adherente y compacto en su superficie, la cual posee una alta resistencia a un gran número de ambientes corrosivos debido a que actúa como una barrera protectora para el aluminio subyacente.

Este metal posee una combinación de propiedades que lo hacen muy útil en ingeniería de materiales, tales como su baja densidad (2700 kg/m³) en comparación por ejemplo, con el acero (7850 kg/m³) y su alta resistencia a la corrosión. Mediante aleaciones adecuadas se puede aumentar sensiblemente su resistencia mecánica (hasta los 690 MPa) [10].

En la tabla 1 se puede observar la composición química de la aleación de aluminio que se utilizó en este estudio (aluminio 6061). En la tabla 2 se presentan las características a la tracción del aluminio 6061 y en la tabla 3 se pueden observar las buenas propiedades físicas del aluminio estructural, como su módulo elástico, conductividad térmica, etc.

Tabla 1: Composición Química Aluminio 6061

%/Elemento	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Otros Elementos
Min	-	0.40	-	0.15	-	0.80	0.04	-	-	-
Max	Resto	0.80	0.70	0.40	0.15	1.20	0.35	0.25	0.15	0.05

Tabla 2: Propiedades Mecánicas Aluminio 6061

Características a la Tracción					
Carga de Ruptura(N/mm ²)	Limite Elástico (N/mm ²)	Alargamiento	Límite de Fatiga (N/mm ²)	Resistencia de Cizalle (N/mm ²)	Dureza Brinell (HB)
125	55	27	120	85	30

Tabla 3: Propiedades Físicas Aluminio 6061

Modulo Elástico (N/mm ²)	Peso Específico (g/cm ³)	Intervalo de Fusión (°C)	Coficiente de Dilatación Lineal (1/10°K)	Conductividad Térmica (W/m K)	Resistividad Eléctrica a 20° C (μΩcm)	Conductividad Eléctrica (%IACS)	Potencial de Disolución (V)
70000	2.70	580-650	23.3	155-166	4.0-4.3	40-43	-0.83

Medios Salinos

A nivel mundial, gran cantidad de empresas se encuentran ubicadas en sitios costeros, como es el caso de Chile, debido a las ventajas que esto trae al momento de importar o exportar productos y materias primas. Sin embargo, la preferencia a este tipo de lugares las expone al indeseado fenómeno de la corrosión, la cual representa un serio problema que ocasiona millonarias pérdidas económicas al año. La presencia de dicho fenómeno se debe principalmente a las características del medio en el que se encuentran localizadas; por lo general, en las zonas costeras la humedad es muy elevada y produce corrosión en la infraestructura, la cual se ve acelerada por la alta presencia de iones cloruro que se encuentra allí presente (medios salinos). Cabe resaltar que no solo se encuentran sales en el ambiente, sino diferentes tipos de impurezas que también interactúan con los metales utilizados, aumentando así la velocidad de corrosión [9].

En Chile existen marcadas diferencias geográficas, demográficas e industriales, lo cual promueve la aparición de este fenómeno, por lo cual se ha hecho necesario elaborar mapas de agresividad ambiental y de corrosividad, cuya información permitirá la selección adecuada de los materiales a utilizar en distintos ambientes, uno de estos mapas se puede observar en la figura 4 donde se muestran las zonas de estudios a nivel nacional sobre la corrosión atmosférica producida en el aluminio durante 12 meses y a su derecha se observa las zonas estudiadas junto a su velocidad de corrosión sobre el aluminio [2].

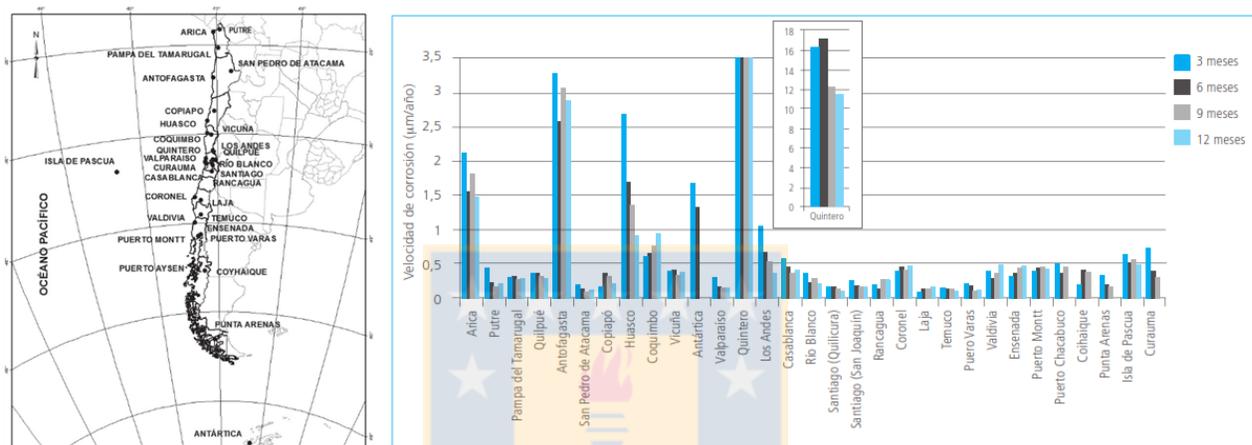


Figura 1: Mapa de Zonas de Estudio. Velocidad de Corrosión Promedio del Aluminio en el periodo de estudio

Corrosión

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por un medio en el que se encuentra expuesto. De forma más general, se entiende como la tendencia que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.

Este fenómeno es espontáneo, pues todos los metales presentan una tendencia a perder electrones (oxidarse), regresando así su estado estable termodinámicamente.

La corrosión es una reacción química de óxido-reducción en la que intervienen factores tales como: la pieza manufacturada, ambiente corrosivo y agua [9].

Tipos de Corrosión

Los tipos de corrosión presentes en cada pieza dependen de varios factores tales como, el medio, el material y la reacción que se lleva a cabo (oxidación o reducción). La clasificación de los tipos de corrosión se realiza en base a tres factores muy importantes (ver figura 2): naturaleza o medio, mecanismo de corrosión, apariencia de la superficie [9].

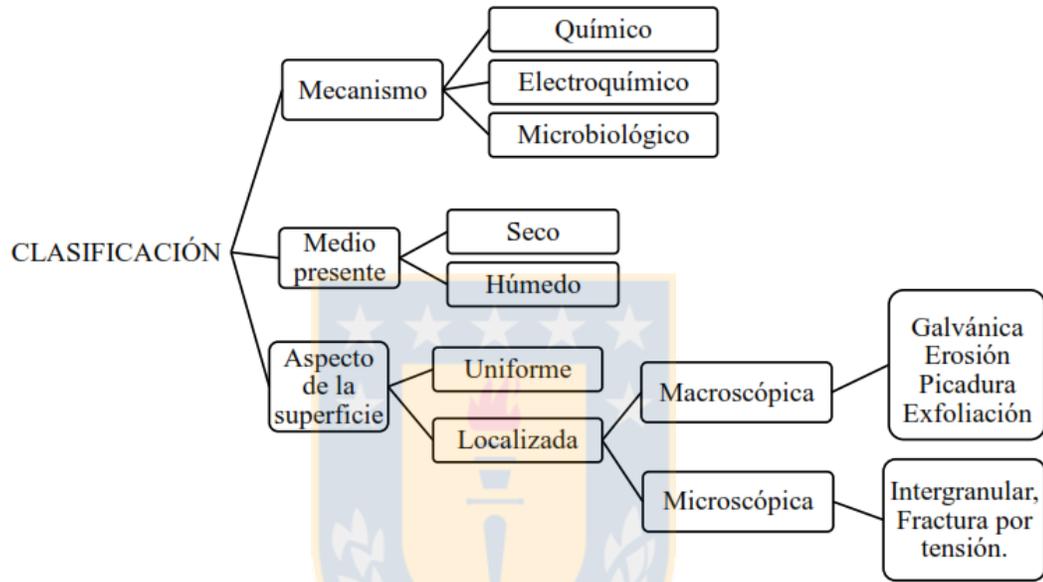


Figura 2: Clasificación de los tipos de corrosión

Inhibidores de corrosión

Un inhibidor es una sustancia química que al adicionarse en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo, disminuye considerablemente la velocidad de corrosión debido a que proporciona una película protectora, modificando así la cinética de las reacciones anódicas y/o catódicas, ya que generalmente son catalizadores de retardo. Los inhibidores que existen son de varios tipos tales como de adsorción, los cuales forman una película protectora y los inhibidores barrederos que eliminan oxígeno. La mayoría de los inhibidores son agentes químicos que son añadidos a la solución del electrolito y emigran hacia la superficie del ánodo o cátodo lo cual genera una polarización por concentración o resistencia [11].

Mecanismos de Inhibición

Considerando el carácter electroquímico de una corrosión acuosa, se puede afirmar que se produce una reducción de la velocidad de corrosión mediante los siguientes mecanismos de inhibición:

- a) **Inhibición anódica:** Se caracteriza por la polarización de una reacción parcial anódica con reducción de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores más positivos. Uno de los tipos más comunes es el inhibidor pasivante, que es capaz de producir el desplazamiento del potencial de corrosión hasta la zona pasiva del metal (ver figura 3) [11].

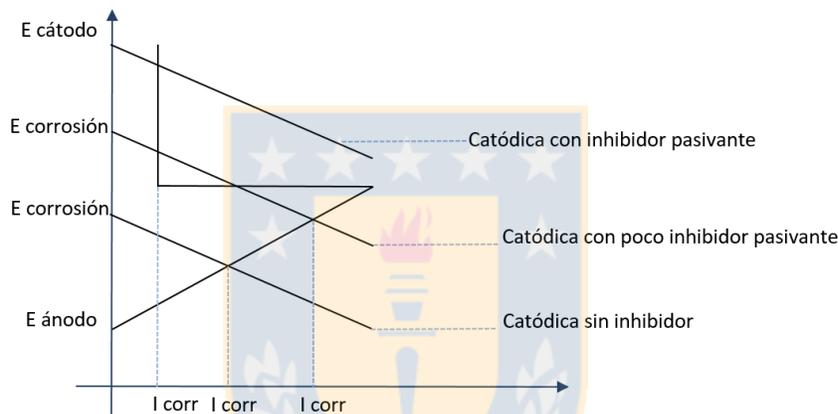


Figura 3: Gráfica de potencial de corrosión de inhibición anódica

- b) **Inhibición catódica:** la inhibición catódica se puede producir debido a dos efectos, uno es la disminución de velocidad de la reacción catódica y el otro efecto posible es la restricción de especies reducibles en el cátodo. Como resultado se obtiene un aumento de la polarización con disminución de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores negativos (figura 4) [11].

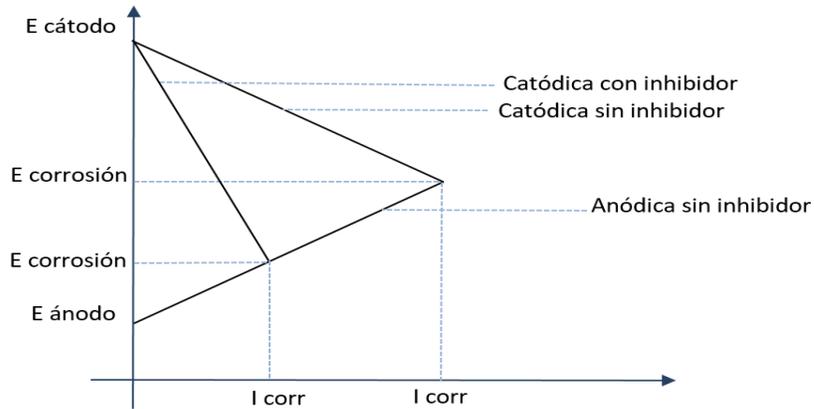


Figura 4: Gráfica de potencial de corrosión de inhibición catódica

- c) **Inhibición mixta:** Ocurre cuando un inhibidor modifica la curva catódica y anódica y el desplazamiento del potencial es casi nulo (figura 5) [11].

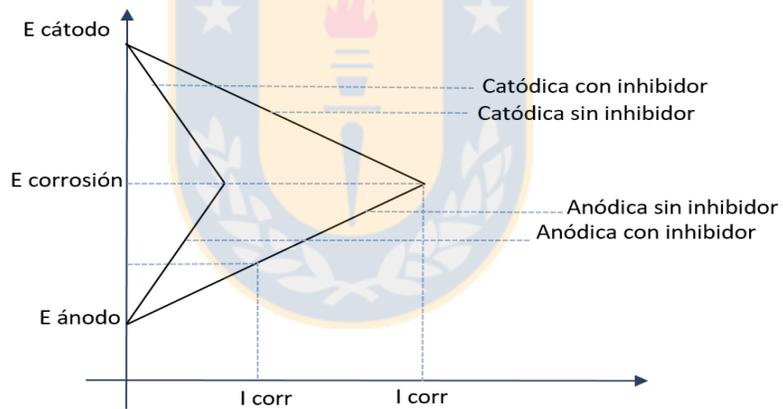


Figura 5: Gráfica de potencial de corrosión de inhibición catódica

Además, estos inhibidores se pueden clasificar de acuerdo a su origen en:

- a) **Inhibidores químicos:** provienen de sustancias químicas, por medio de una mezcla de componentes solubles entre sí. Este tipo de inhibidores a su vez se clasifican en orgánicos e inorgánicos.

a.1) Inhibidores químicos orgánicos: consisten en moléculas carboxílicas, de naturaleza polar por lo que son atraídos donde se crean los pares galvánicos originarios de la corrosión. Estos son adsorbidos química o físicamente sobre la superficie del metal, presentándose más frecuentemente la quimisorción la cual involucra la transferencia de carga entre la molécula orgánica y el metal. Este proceso de inhibición consta de dos etapas, primero el compuesto orgánico se fija a través de sus grupos polares a la superficie del metal y luego se da la formación de iones complejos, polimerización o formación de precipitados sobre la superficie.

b) **Inhibidores orgánicos:** estos inhibidores son pasivantes, es decir agentes oxidantes que pueden reducirse y actúan entre pH 6-9. Forman un óxido pasivante asociado con la formación de hidróxidos. Estos inhibidores son tóxicos, muy costosos y su utilización está restringida [9].

Pinturas como recubrimiento

Una pintura líquida, desde el punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituida generalmente por sólidos finamente particulados y dispersos en un medio fluido denominado vehículo. Este último está basado en una sustancia aglutinante, dispuesta en un solvente o mezcla solvente al cual se le incorporan aditivos y en algunas ocasiones plastificantes.

Resulta oportuno mencionar que algunas pinturas líquidas están exentas de solventes ya que el propio material formador de película es líquido como es el en caso de los taninos de bajo peso molecular. Los pigmentos se dispersan en ese medio fluido altamente viscoso. Las pinturas líquidas exentas de solventes se aplican con espátulas especiales sobre superficies que permanecen en contacto con productos alimenticios dado que no eliminan solventes contaminantes. La formación de la película involucra reacciones de curado entre los dos componentes del sistema.

Por otra parte hay que considerar las emulsiones, que desde un punto de vista fisicoquímico, son sistemas conformados por una fase continua líquida y otra dispersa también líquida.

En general, las pinturas se aplican en capas delgadas sobre un soporte y tienen la propiedad de transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación del solvente y, en algunos casos, además por transformaciones químicas de la sustancia formadora de película. Finalizado el proceso de secado/curado se puede lograr una película brillante, semibrillante o mate con el fin de proteger y mejorar además el aspecto del sustrato.

Se tiene que los componentes fundamentales de una pintura son el aglutinante, los pigmentos, los aditivos y eventualmente la mezcla solvente.

La formulación de una pintura eficiente requiere conocer las propiedades intrínsecas de los diferentes componentes involucrados y además establecer las reacciones o interacciones que tienen lugar entre los mismos tanto durante la elaboración y almacenamiento del producto como un servicio luego de la aplicación sobre una superficie [5].

Composición de las pinturas

Las pinturas en sí cubren una gran variedad de materiales y se formulan siguiendo los mismos principios conteniendo todos o algunos de los tres componentes principales:

- **Pigmento:** es la parte sólida de la pintura distribuida en pequeñas partículas insolubles en suspensión en el vehículo. Tienen la función de dar color y opacidad a la pintura, disminuir la permeabilidad de la película y contribuir a la protección anticorrosiva.
- **Vehículo (aglutinante + disolvente):** es la parte líquida de la pintura y está compuesto por un aglutinante y un disolvente. El aglutinante constituye la parte no volátil del vehículo y es la responsable de la adherencia de la pintura al sustrato. El disolvente es la parte volátil del vehículo y se encarga de mantener en disolución al aglutinante y transformarlo en líquido con la viscosidad adecuada. El disolvente se evapora durante la aplicación de la pintura y la posterior formación de la película seca, por lo que tienen una gran importancia sobre las propiedades de aplicación, el tiempo de secado y el punto de inflamación.
- **Aditivos:** son sustancias solubles en la pintura que se añaden en pequeñas cantidades para mejorar determinadas propiedades puntuales de las pinturas como la facilidad de la producción, mejora la estabilidad, reducción del tiempo de secado y disminución de la tendencia al goteo. Suelen representar entre el 0,001% y el 5% de la composición de la pintura y pese a ello, tienen una gran influencia sobre sus propiedades físicas y químicas [12].

A continuación en la figura 6 se muestra una representación esquemática de los componentes básicos de formulación de las pinturas en general:

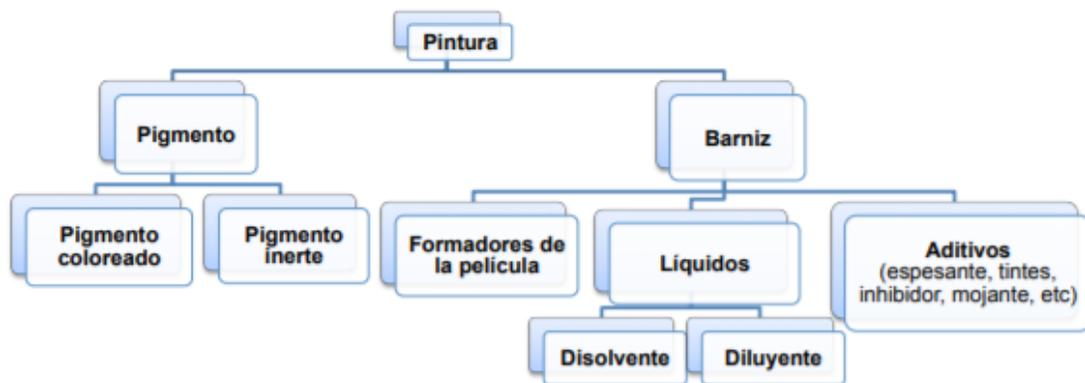


Figura 6: Componentes de las pinturas

Imprimante Anticorrosivo

Estos productos se incluyen en un sistema protector para mejorar la adhesión de la pintura de terminación (sistemas heterogéneos) o bien para reducir sensiblemente la permeabilidad de la película seca (controlar el acceso del medio electrolítico y sustancias agresivas a la interfase sustrato/recubrimiento). Existen varios tipos de capas imprimantes dentro de los cuales se encuentran:

- **Pinturas de protección temporaria (“Shop-primers”)**: Se destinan a la protección del acero durante el periodo de construcción de una estructura. En general, presentan buena resistencia a la intemperie a pesar de los reducidos espesores de película seca especificados (20/25µm) usualmente.
Las formulaciones comerciales incluyen ligantes de diferente naturaleza química y pigmentación diversa. Se aplican con soplete, generalmente tienen un secado rápido y no interfieren en la eficiencia de los procesos de soldadura y oxicorte; además no liberan humos ni vapores tóxicos durante el calentamiento ni frente a la acción del fuego.
- **Imprimaciones de lavado (“Wash-primers”)**: Estos productos, generalmente de naturaleza vinílica, se diseñan y elaboran para su aplicación sobre sustratos metálicos previamente arenados o granallados. 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 en forma previa a su aplicación. Generalmente se indica un tiempo de inducción (reacciones de neutralización) y el tiempo de vida útil de la mezcla (“pot life”).

Se deben aplicar en una sola capa; los espesores de película seca son muy reducidos (aproximadamente $5/8 \mu\text{m}$). Estas imprimaciones de lavado sirven de base para la aplicación del fondo anticorrosivo, el que eventualmente puede no incluirlos [5].

Taninos

Los taninos químicamente son metabolitos secundarios de las plantas, fenólicos, no nitrogenados, solubles en agua y no en alcohol ni solventes orgánicos. Abundan en las cortezas de algunos árboles. Estos son polímeros complejos producidos en las plantas como compuestos secundarios y que tienen la capacidad de formar complejos con proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, esteroides, etc. Se han identificado cerca de 500 especies de plantas que contienen cantidades significativas de taninos, entre las especies más utilizadas destacan las acacias, encinas, y algunos pinos que habitan en distintos bosques (ver tabla 4) [13].

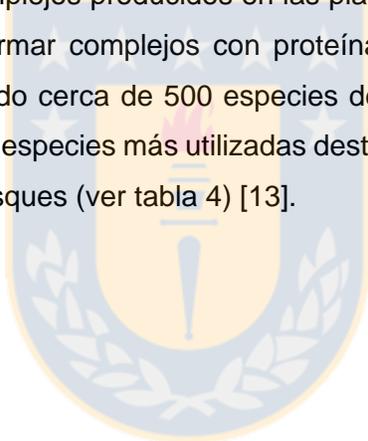


Tabla 4: Recursos vegetales empleados para la extracción de taninos

Parte de la Planta	Nombre común	Nombre científico	Tipo de tanino
Madera	Castaño	Castanea sativa	Hidrolizable
	Alcomoque	Quercus suber	
	Roble	Quercus pedunculata	Hidrolizable
	Quebracho	Schinopsis balansae	Condensado
	Mimosa	Acacia mollinima	Condensado
Corteza	Pino	Pinus hapelensis	Condensado
		Pinus radiata	
	Encina	Quercus ilex	Condensado
		Quercus pedunculata	
	Roble	Quercus robur	Hidrolizable
		Quercus suber	
Zumaque	Rhus coriaria	Hidrolizable	
Mirto	Myrtus comunnis	Hidrolizable	
Hojas	Aliso	Alnus glutinosa	Hidrolizable
		Alnus jorulensis	
	Tara	Caesalpine spinosa	Hidrolizable
		Caesalpine tinctoria	
Divi-divi	Caesalpine coriarea	Hidrolizable	
Frutos y vainas	Valonea	Quercus robur	
		Quercus suber	
	Mirabolano	Terminalis oblonga	Hidrolizable
		Terminalis catappa	
Raíces	Badan	Saxifraga magellanica	Hidrolizable
	Ratania	Krameria trianda	Condensado

El contenido de estos taninos en cada vegetal depende de varios factores tales como: la edad, estación del año y el lugar geográfico [13].

Hay dos categorías de taninos, clasificados según su vía de biosíntesis y sus propiedades químicas: los taninos condensados (taninos utilizados en esta investigación) y los taninos hidrolizables.

- Los **taninos hidrolizables** son polímeros heterogéneos formados por ácidos fenólicos, en particular ácido gálico, y azúcares simples. Son más pequeños que los taninos condensados y son hidrolizados con más facilidad, sólo basta ácido diluido para lograrlo. La mayoría tiene una masa molecular entre 600 y 3000 Da [14].
- Los **taninos condensados** son polímeros de un flavonoide llamado antocianidina. Es común encontrarlos en la madera de las plantas leñosas. Este tipo de tanino es el resultado de la polimerización del monómero flavan-3-ol como la catequina (ver figura 7), epicatequina o la leucocianidina unidos mediante enlaces carbono-carbono y sin un núcleo glucídico. Existen cuatro grupos representativos de taninos condensados los cuales son: procianidinas, proantocianidinas, prodelfinidinas y fisetinidinas. Este tipo de taninos han sido los más estudiados en el último tiempo respecto a su actividad antioxidante y se ha mostrado que son captadores efectivos de radicales libres, que inhiben, que inhiben la oxidación de tejidos mejor que los distintos tipos de vitaminas.

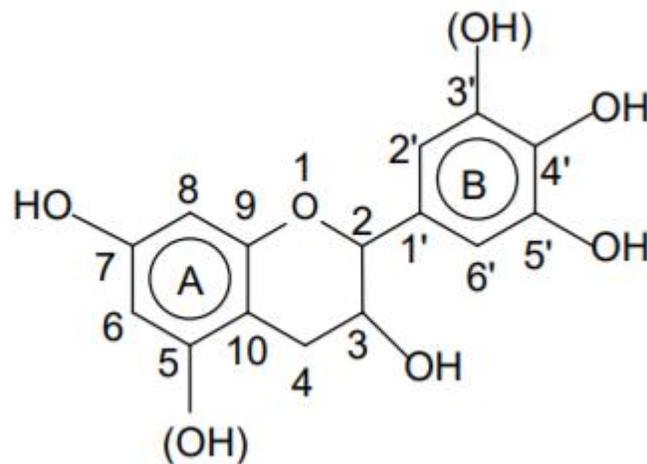


Figura 7: Monómero de Tanino Condensado

Por medio de distintos análisis se ha realizado una diferenciación de cuatro estructuras básicas habituales en los taninos que se diferencian por su grupo hidroxilo presente en el anillo A y B. Estas estructuras son: profisetinidina (resorcinol y catedol), prorobinetinidina (resorcinol y pirogalol), procianidina (fluroglucinol y catedol) y prodelfinidina (fluroglucinol y pirogalol). Es así como las características de cada tanino dependen directamente de su estructura.

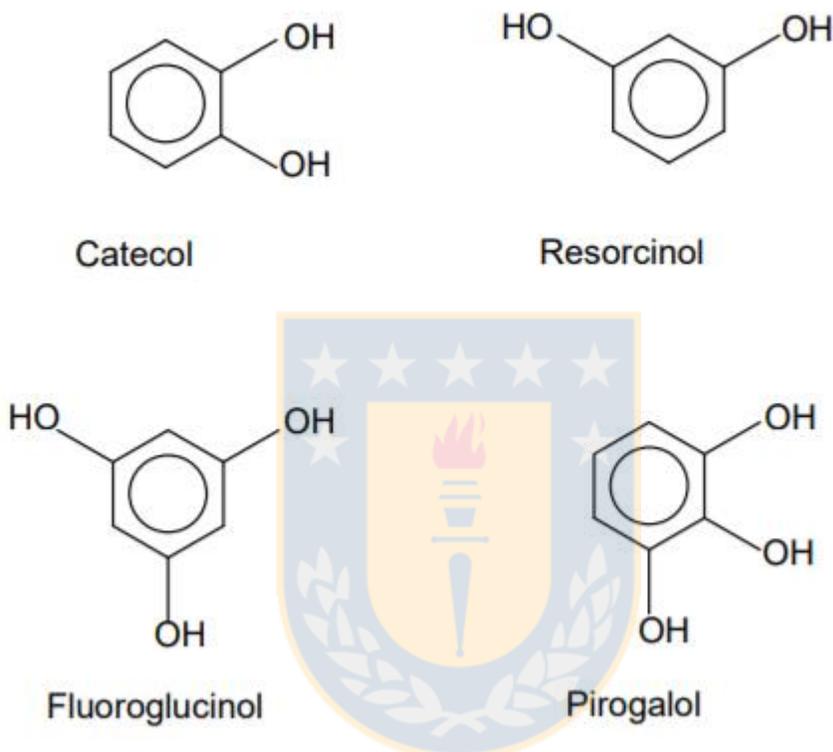


Figura 8: Estructuras posibles de los anillos A y B

Si bien, las propiedades que se encuentran en los taninos dependen entre ellos principalmente de su composición química, presentan algunas propiedades comunes, la mayoría son compuestos no cristalizables, coloidal, propiedades astringentes, solubles en agua y alcohol, se degradan, en combinación con las proteínas se convierten en insolubles, en solución se oxidan en el aire, sus soluciones son precipitadas por diversas sustancias básicas como los alcaloides.

Dependiendo de la parte de la planta que se extraen los taninos es el tipo de este que se obtiene como se puede observar en la figura 8 [14].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para la evaluación de la corrosión en distintos metales se utilizan diversas técnicas, dentro de las cuales se tiene la técnica de Resistencia de Polarización (RP), que consiste en hacer pasar a través de un determinado metal una cierta cantidad de corriente directa mediante una fuente de poder externa y observar el cambio de potencial con respecto a un electrodo de referencia, que se registrará mediante un voltímetro. Entonces por analogía con la Ley de Ohm, el cambio observado es igual a la resistencia de polarización. Esta técnica brinda información sobre la velocidad con que se lleva a cabo el fenómeno de corrosión.

Otra técnica electroquímica es la del Ruido Electroquímico (RE), la cual se ha estado utilizando en forma creciente durante los últimos veinte años para el seguimiento y control de procesos de corrosión. Su uso se ha extendido debido a su bajo costo de implementación y a que es una técnica no destructiva, ya que a diferencia de otras técnicas electroquímicas, no requiere de una perturbación externa para analizar la señal de salida provocada por el proceso de corrosión [16].

Por otra parte la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método electroquímico no destructivo utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y determina la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias [7].

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancia en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en uno de los ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos [16].

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados Circuitos eléctricos Equivalentes [5].

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica:

1. **Diagrama de Nyquist:** se representa la componente imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros. En sistemas reales los datos de Espectroscopia de impedancia electroquímica, son representados en un diagrama de Nyquist como se puede ver en la figura 9, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociado a fenómenos tales como: diseño de la celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varias etapas.

En este tipo de diagrama se pueden obtener parámetros tales como: R_Ω resistencia eléctrica del electrolito de trabajo, R_p : resistencia de polarización, C_p : capacitancia de la doble capa electroquímica. A partir de estos parámetros se pueden efectuar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

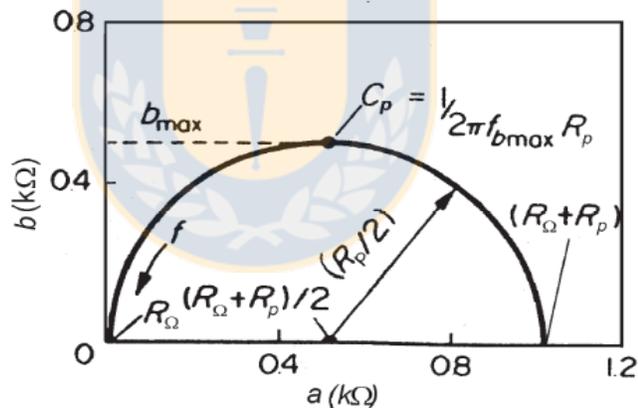


Figura 9: Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple

2. **Diagrama de Bode:** se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación como se puede ver en la figura 10 va encaminada sobre todo al comportamiento del material en función de la frecuencia. De esta representación se puede obtener las regiones que son denominadas por elementos de resistencia R_{Ω} : resistencia eléctrica del electrolito de trabajo, R_p : resistencia de polarización ambas con pendiente cero, y las regiones con elementos capacitivos (C_p : capacitancia de la doble capa electroquímica) con pendiente -1.

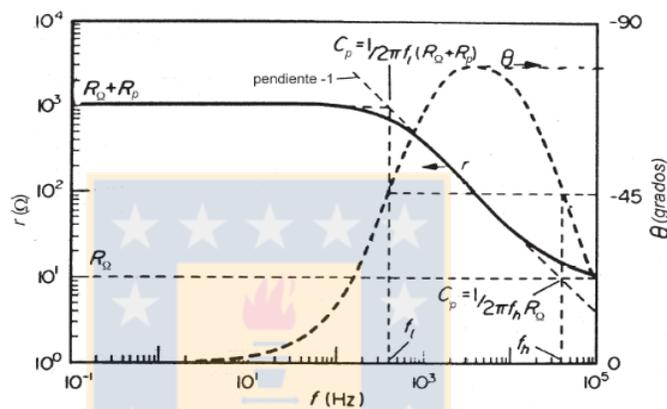


Figura 10: Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple

A su vez existen varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

1. **Mediante un planteamiento teórico**, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo.

2. **Mediante un modelo experimental**, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento posterior. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa, es así como si se comprueba que el sistema es lineal se puede describir en una secuencia de circuitos simples como en el caso de la figura 11 donde se obtienen una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con R_s [17].

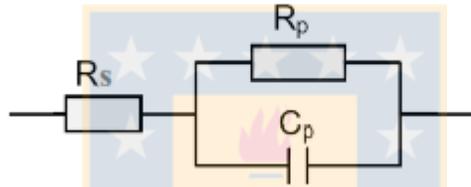


Figura 11: Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple

Condiciones básicas para el cumplimiento de las transformadas de Kramers-Kronig

El empleo de las transformadas de Kramers-Kronig para probar la congruencia de espectros de impedancia se debe a que la validez de las ecuaciones anteriores está condicionada al cumplimiento de las siguientes condiciones básicas:

1. **Linealidad:** La relación perturbación-respuesta del sistema debe estar descrita por un conjunto de leyes diferenciales lineales, por lo que sólo la respuesta de primer orden debe estar presente en la impedancia. De manera práctica, esto requiere que la respuesta de impedancia no dependa de la amplitud de la perturbación aplicada al sistema.
2. **Causalidad:** Toda respuesta obtenida del sistema debe ser provocada únicamente por la perturbación aplicada. Esto significa que el sistema no genere respuestas independientes de la señal aplicada.

3. **Estabilidad:** La respuesta del sistema a una misma perturbación no debe variar con el tiempo ni permanecer oscilando después de terminada la perturbación.
4. **Impedancia finita:** El sistema debe producir valores definidos de impedancia para cada frecuencia, incluyendo las frecuencias cero e infinita [18].

Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas de corrosión

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión.

Quando el análisis de los datos de espectroscopia de impedancia electroquímica se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito, como es el caso de la figura 12 donde se obtuvieron dos circuitos equivalentes para un mismo caso. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito equivalente, suelen utilizarse elementos de fase constante. Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos.

En la actualidad, existen varios programas de computación que permiten simular y ajustar datos experimentales de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos complejos de manera sencilla, mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión, con relativa sencillez [5].

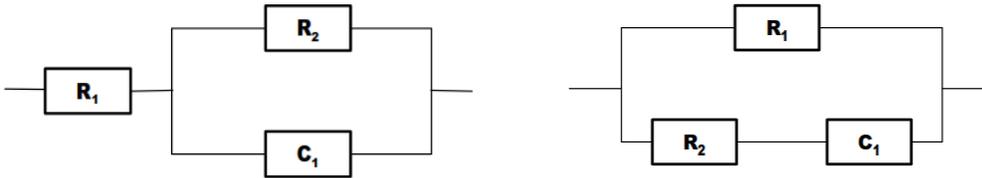


Figura 12: Ejemplo de circuitos equivalentes de Impedancia para un mismo caso

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizada en recubrimientos

En cuanto a la aplicación de esta técnica para la evaluación de recubrimientos, se puede decir que esta es una técnica adecuada para la investigación de la protección contra la corrosión con recubrimientos orgánicos. La respuesta de impedancia obtenida en un sistema con un recubrimiento expuesto a un medio corrosivo es la generación de cambios muy rápidos en el espectro de impedancia a altas frecuencias debido a la formación de una interfase entre el metal-polímero debido a la incursión de la solución por las porosidades de la película polimérica. La incorporación de agua por la película polimérica produce cambios por el incremento de la capacitancia y la resistencia de la película disminuye por la incursión iónica de la solución, formando un semicírculo comprimido por la acción de una constante de tiempo. Conforme progresa el tiempo de exposición, la pérdida dieléctrica se incrementa debido a la incursión de agua e iones, lo cual se manifiesta en la curvatura de la respuesta de impedancia por la disminución de las propiedades dieléctricas del recubrimiento. Eventualmente puede aparecer la influencia del fenómeno de difusión, lo cual aparece en la muy baja frecuencia, indicando la presencia de transporte de especies a través de la interfase metal-polímero, esto sucede en los sistemas de metales recubiertos, por ejemplo cuando el mecanismo de tipo barrera de los recubrimientos funciona para la protección del sustrato metálico, como se muestra en la figura 13, en cambio cuando se presenta el fenómeno de corrosión la respuesta de impedancia exhibe semicírculos con constantes de tiempo RC individuales. El comportamiento capacitivo de los recubrimientos es más claramente observado en películas de espesor alto y particularmente en sistemas multi-capas, donde las imperfecciones en el recubrimiento llamadas áreas D se extienden regularmente hasta alcanzar el

sustrato metálico. Para películas delgadas con un buen número de imperfecciones, el comportamiento capacitivo usualmente se observa sólo por un corto tiempo después de la inmersión, al incrementarse la permeabilidad del recubrimiento la difusión se hace presente en la región de bajas frecuencias, la cual es originada por los efectos del transporte de especies electroactivas sobre la interfase a través de las canalizaciones desarrolladas en el recubrimiento, como se muestra en la figura 13 [19].

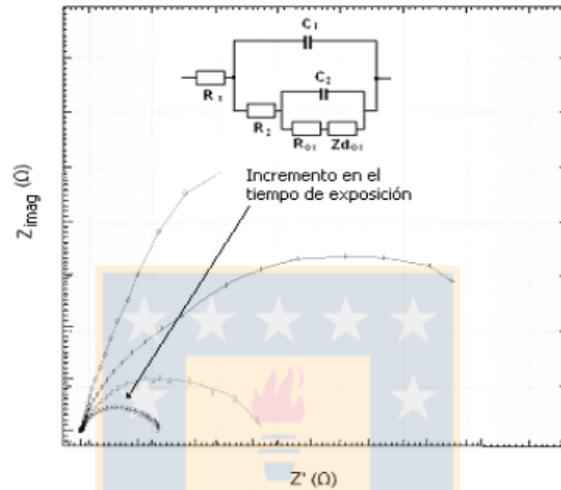


Figura 13: Diagrama de Impedancia de sistemas de recubrimientos

Otro aspecto importante con los estudios de impedancia es que se puede obtener una clasificación de varios tipos de recubrimientos gracias a que la resistencia eléctrica que se puede obtener de las medidas de impedancia nos puede servir como un indicador de comportamiento. Recubrimientos que tengan valores de resistencia superiores a $10^8 \Omega cm^2$ se pueden clasificar como de excelente protección, mientras que aquellos que tengan valores por debajo de $10^6 \Omega cm^2$ se clasifican como de pobre protección, este análisis es a bajas frecuencias. Uno de los diagramas que nos permiten visualizar mejor este comportamiento es el diagrama de Bode que se encuentra en la figura 14 [20].

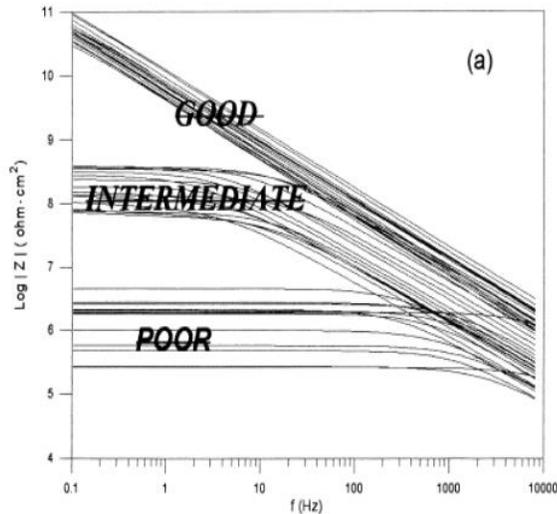


Figura 14: Clasificación de recubrimientos por Diagrama de Bode

Ventajas

- Se obtiene una visión más completa del proceso del deterioro de un recubrimiento aplicado y además permite distinguir efectos que están ocultos o enmascarados en otras pruebas.
- Obtiene datos cuantitativos precisos que juzgan el comportamiento del recubrimiento, dado que los datos obtenidos con algunas otras pruebas son muy subjetivos.

Limitaciones

- Algunas investigaciones señalan que una limitación de la técnica es que esta no puede distinguir entre los varios recubrimientos aplicados sobre un sustrato, si la respuesta obtenida es del imprimante, el intermedio o el acabado. Sin embargo se considera que al realizar un análisis más riguroso de los espectros y de los respectivos circuitos equivalentes puede incluso llevar a encontrar diferencias del desempeño entre capas.
- Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan la duración del ensayo [17].

Espectros típicos

Los espectros de impedancia de metales pintados se caracterizan por diferentes respuestas, que dependerán del estado del recubrimiento.

El diagrama de Nyquist para un proceso de corrosión simple, también es conocido como diagrama de impedancia en plano complejo y son curvas semicirculares como se puede ver en la figura 15 o funciones de varios semicírculos. En este caso se gráfica el componente imaginario de la impedancia (Z'') contra el componente real de la impedancia (Z') para cada frecuencia a la que se aplicó la señal sinusoidal de voltaje, dando como resultado una semicircunferencia sobre el eje de la resistencia [19].

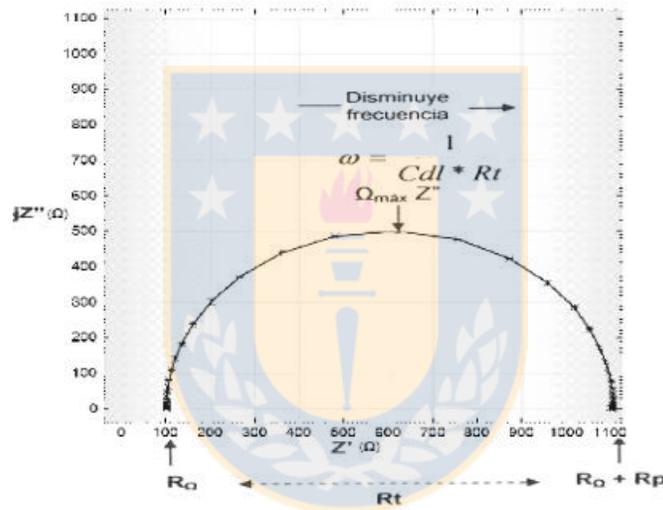


Figura 15: Diagrama Nyquist para un sistema electroquímica simple

Para el caso de un proceso complejo el diagrama de Nyquist cambia, según los procesos que ocurran en el sistema. Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece una impedancia de Warburg como lo muestra la figura 16 en este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente igual a uno [19].

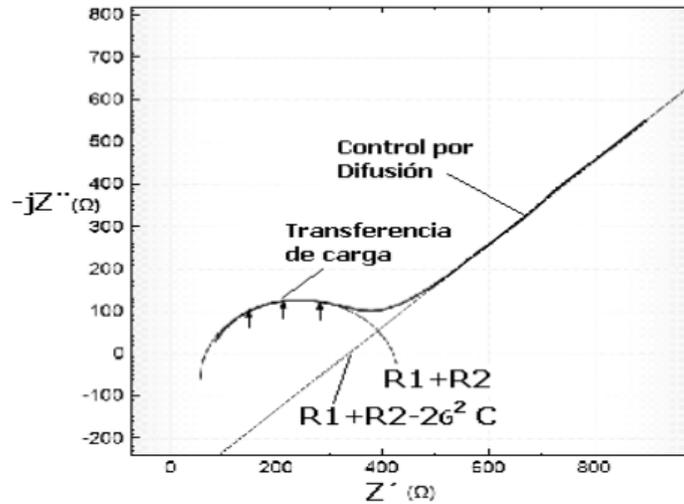


Figura 16: Diagrama Nyquist controlado por difusión

Si el proceso del electrodo lleva consigo la formación de una película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudo-inductancia, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial, donde se pueden obtener tres tipos de diagramas, uno con la conexión de cables o limitación electrónica, el segundo con la producción de una reacción superficial o modificación química superficial y la última opción la adsorción superficial de reactivos (ver figura 17) [19].

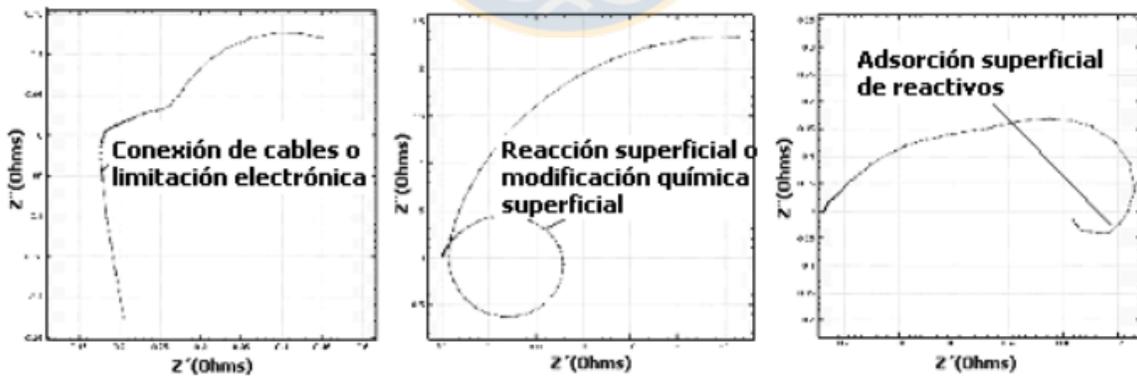


Figura 17: Diagramas de Nyquist con la presencia de pseudo-inductancias

Usualmente los semicírculos se encuentran achatados (es decir su centro no está sobre el eje real de la impedancia), esto es debido a las heterogeneidades en la superficie o a productos de corrosión sólidos del sustrato avanzando en los defectos del recubrimiento. Esto es comprobado por la observación de que un recubrimiento intacto casi no posee depresión, pero luego esta depresión aumenta con el deterioro del recubrimiento.

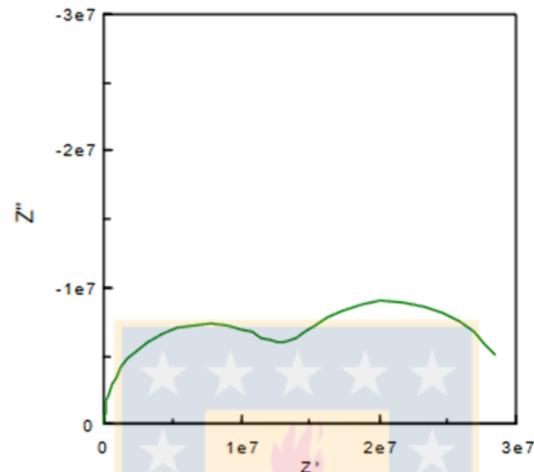


Figura 18: Espectro de recubrimientos con alto deterioro

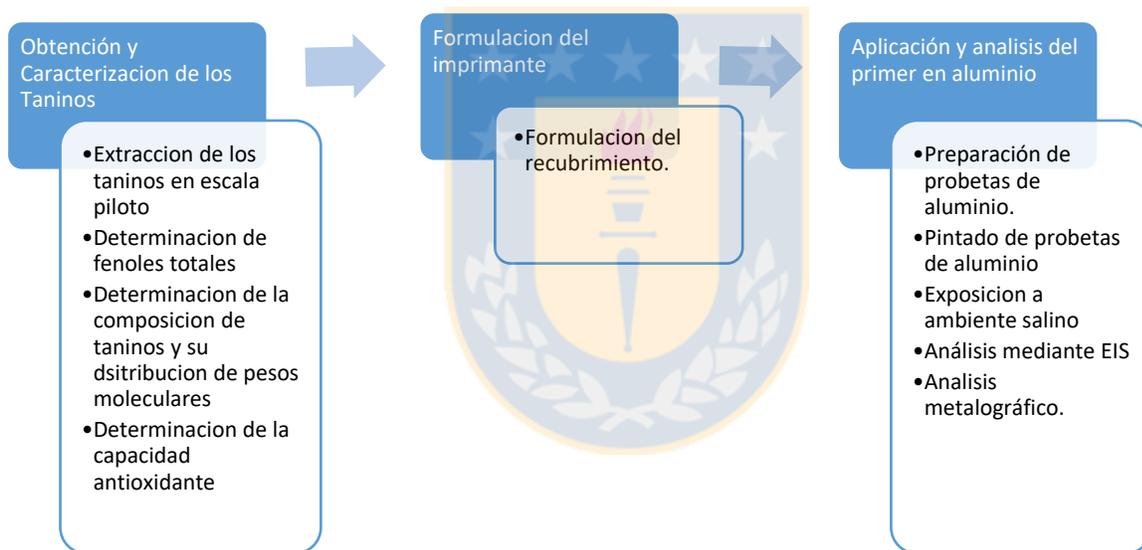
Si el recubrimiento muestra más de un semicírculo, usualmente es el de alta frecuencia el que muestra la información del recubrimiento, mientras que el semicírculo de baja frecuencia contiene la información acerca de los procesos relacionados con las reacciones en la superficie del electrodo (ver figura 18) [19].

Capítulo III

Diseño experimental

Metodología

Este proyecto se basa en realizar un estudio sobre el comportamiento de recubrimientos con tipo primer utilizando taninos de bajo y alto peso molecular sobre la aleación de Aluminio 6061. El proceso experimental consta de tres etapas: la primera es la obtención y caracterización de taninos, la segunda es formulación de la pintura y la tercera etapa es la aplicación y análisis del imprimante en probetas de aluminio.



Primera Etapa: Obtención y Caracterización de los Taninos

Para realizar la obtención y caracterización de los inhibidores de corrosión estudiados en este trabajo se usaron las siguientes técnicas: espectroscópicas, cromatográficas y EPR. Esta obtención se realizó mediante las siguientes etapas:

a) Extracción de taninos

Como los taninos extraídos solo se utilizaron a pequeña escala, esta se realizó a escala piloto en un reactor con capacidad de 4 m³ de volumen. Para la extracción se utilizaron 100 Kg de corteza de pino en seco, la cual luego fue mezclada con una solución de etanol más agua (1:20 p/v) por 120 minutos a una temperatura fija de 120° C. Luego de obtener el extracto húmedo este se expone a un proceso de secado a una presión de vacío de 5 KPa a temperatura ambiente, esto se realizó con el objetivo de evaporar el etanol de la solución utilizada anteriormente [21].

b) Determinación del contenido de fenoles en el tanino

En la determinación del contenido total de fenoles se realizó una modificación al método utilizado en estudios anteriores [21]. La primera solución realizada (BPM) está compuesta por 0,1 g/L de extracto y se utilizó agua más dimetilsulfóxido (DMSO) [22], luego se toman 0,5 ml de esta solución y se mezcla con 2,5 ml de Folin-Ciocalteu diluido al 10% con 2 ml de carbonato de sodio (75 g/L), después la mezcla obtenida se incubó por 15 minutos a 45°C de temperatura para finalmente realizar una lectura de 465 nm. Las siguientes soluciones de control fueron preparadas al igual que la primera pero reemplazando los extractos de corteza por 2,5 ml de agua Molli-QTM. Así el contenido total de fenoles de cada extracto fue expresado en gramos de ácido gálico equivalente por gramo de extracto seco (gr ácido gálico equivalente /gr extracto seco).

c) Determinación de la composición de extractos de taninos y su distribución de pesos moleculares

En esta etapa se utilizó una técnica llamada cromatografía líquida de alto rendimiento de fase inversa acoplado a un detector de matriz de diodos y espectrómetro de masas. Este procedimiento fue adaptado para el tratamiento de ambos extractos (BPM y APM) modificando así el tiempo de análisis y el gradiente de la fase móvil se acuerdo al procedimientos utilizado en otros estudios [21]. Para la determinación del contenido fenólico total, contenido de taninos y fenol se realizó un análisis de la variación del rendimiento de extracción y composición química por RP-HPLC-DAD-MS y GPC equipado con una bomba binaria, y una columna de núcleo fundido (100 mm x 4,6 mm x 2,6 µm). Por medio de un filtro Phenex-RC de 15 mm se filtraron 10 µl de muestra de acetonitrilo en fase B con un flujo de 0,8 ml/min. La fase móvil utilizada fue programa según el método utilizado en estudios realizados anteriormente. [21]. Finalmente los extractos obtenidos fueron identificados

por técnica de análisis UV y datos MS y cuantificados por un detectos DAD. Esta cuantificación fue realizada de acuerdo a curvas de calibración de catequina y taxifolin.

Por otra parte luego de realizado los estudios mencionados anteriormente se procede a la determinación de la distribución de pesos moleculares de los extractos de taninos obtenidos, a cual se realizó por medio de la técnica cromatografía de permeación en gel (GPC) [23], esta técnica se realizó permitiendo la mezcla de moléculas que se desean separar para que así interacciones con un medio o una matriz de soporte llamada fase estacionaria. La segunda fase utilizada es móvil y es inamisible con la fase estacionaria, por la cual se hace fluir la primera fase para diluir las moléculas en la muestra requerida.

Luego, se prepararon las siguientes soluciones: 1g/l en tetrahidrofurano de estándares de poliestireno con pesos moleculares de: 162, 266, 370, 570, 1920, 4330, 6140, 9830, 59300, 245000 y 458000 g/mol. Esto se realiza para poder obtener patrones de calibración en un GPC YL HPLC Young Lin Instrument, con un arreglo de columnas PSS SDV 100 Å 5 µm 8x300 mm, 500 Å 5 µm 8x300 mm y 5 µm 8x300 mm, la temperatura de la columna es de 23°C, el tiempo de inyección 40 minutos, flujos de gases de 10 ml/min, la longitud de onda de 245 nm, la inyección de 20 µl y finalmente la presión de trabajo de 1200 Psi (8273 KPa).

Para poder realizar este análisis en ambos extractos, las muestras se acetilaron antes de ser inyectada al equipo, para evitar los daños que se pueden producir en las columnas, para este proceso se pesó 1mg de muestra diluida en DMSO, para luego agregar 1 ml de piridina-anhidrido acético en razón 1:1. La mezcla se dejó a temperatura ambiente por 12 horas en constante agitación. Después de ese tiempo se evaporan los solventes de la muestra para luego ser enrazada a 10 ml con THF, se realiza agitación de esta mezcla, luego se filtran y se inyectaron inmediatamente en el equipo.

d) Determinación de la capacidad antioxidante

En esta etapa se utilizó la técnica de espectroscopia de UV-VIS usando como compuesto 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazolin-6-sulphonic ácido (ABTS) [24,25]. Este compuesto se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno para obtener ABT^+ , esto es debido a su función como indicador, ya que cambia desde un color azul a un color verde debido a la presencia de antioxidantes en el medio, esta concentración varía de acuerdo a la concentración de antioxidantes presentes en el medio, estas lecturas se realizaron a 660 nm.

Segunda Etapa: Formulación del Primer

En esta etapa se realizó la formulación de 3 tipos de recubrimientos: el tanino con alto peso molecular, el tanino con bajo peso molecular y un blanco sin ningún tipo de extracto o aditivo inhibidor de corrosión. En los recubrimientos formulación se utilizaron los siguientes compuestos: resina epóxica base solvente derivado del bisfenol A, endurecedor a base de amidas, como solvente diluyente acrílico, dióxido de titanio grado R1, mica, alúmina silicato calcinada, dispersante de pigmento, sílice pirogénica y agente nivelante de película. Estos recubrimientos fueron formulados con una relación de la concentración volumétrica de pigmento y concentración crítica volumétrica de pigmento de 0,85 (6/7) [26,27].

A cada recubrimiento formulado se le determinó la viscosidad dinámica con un viscosímetro tipo stormer según norma ASTM D562 [28] y viscosidad cinemática según norma ISO 2884-2 [29].

Cabe destacar que la primera y segunda etapa del desarrollo de la investigación fueron realizadas en trabajos anteriores, por lo cual en este estudio solo se utilizó como referencia a los recubrimientos utilizados en los análisis.

Tercera Etapa: Aplicación y análisis de los taninos en las probetas de aluminio en ambiente corrosivo acelerado.

En este estudio se utilizaron probetas de aleación de aluminio estructural 6061 que posee la composición química que se mostró en la tabla 1, como también sus propiedades mecánicas y físicas en la tabla 2 y 3 correspondientes.

a) Preparación de Probetas

En esta etapa se cortaron probetas donde se aplicaron los recubrimientos para luego ser analizadas, bajo la norma ASTM B117, de cámara de niebla salina, la cual determina que las dimensiones de estas deben ser de 10cm x 15cm. Se prepararon 8 placas de Aluminio, con el objetivo de someterlas a 1000 horas de exposición en cámara de niebla salina al 3,5 % de NaCl, las cuales fueron retiradas de esta a los siguientes tiempos: 24 horas, 192 horas, 528 horas, 864 horas y 1000 horas. Se pulieron según normas SSPC SP1, SSPC SP6, lo que significa que se limpiaron con solventes y se decaparon abrasivamente.

Recubrimientos a utilizar:

- Blanco como imprimante
- Tanino de bajo peso molecular como imprimante
- Tanino de alto peso molecular como imprimante
- Pintura anticorrosiva como segunda capa de recubrimiento

Se aplicó el recubrimiento sobre las probetas mediante pistola para pintar, la cual está conectada a un compresor de 1,5 Hp, aplicada uniformemente y se da un tiempo de secado de 48 horas, para ser sometidas a la prueba en la cámara de niebla y realizar el resto de los estudios. El espesor de cada recubrimiento aproximado es de 100 μm . Las probetas preparadas son las siguientes:

- Prob-Al: Aluminio.
- Prob-AIP: Aluminio con recubrimiento de pintura anticorrosiva industrial.
- Prob-AIB: Aluminio con imprimante blanco.
- Prob-AIBPM: Aluminio con imprimante con tanino de bajo peso molecular.
- Prob-AIAPM: Aluminio con imprimante con tanino de alto peso molecular.
- Prob-AIBP: Aluminio con imprimante blanco con pintura anticorrosiva industrial.
- Prob-AIBPMP: Aluminio con imprimante con tanino de bajo peso molecular con pintura anticorrosiva industrial.
- Prob-AIBPMP: Aluminio con imprimante con tanino de bajo peso molecular con pintura anticorrosiva industrial.

b) Ensayo de cámara niebla salina

Una vez preparadas las muestras, estas se expusieron en la cámara de niebla salina para simular el ambiente marino y analizar el comportamiento anticorrosivo de estas, estas exposiciones se realizaron a distintos tiempos de exposición: 24 horas, 192 horas, 528 horas, 864 horas y hasta llegar a 1000 horas, esta exposición se realiza según la norma ASTM B117 [30].

Para simular un ambiente salino es necesario contar con una cámara especial de niebla salina, en la cual se depositaron las muestras en su interior para luego ser cerrada, donde una solución salina de 3.5 % en peso de NaCl se atomiza por medio de una boquilla de pulverización. Es así, como se simula el ambiente corrosivo para el análisis de las muestras.

Para asegurar la confiabilidad del estudio realizado en la cámara de niebla salina, existen distintos estándares internacionales. Los más usados son el ISO 9227 y el ASTM B117. Estos describen las condiciones de operación en las cuales debe operar el equipo.

En este caso el funcionamiento de esta estuvo regido por la norma ASTM B117:“Práctica para Operar aparato con sal spray (niebla)”.

Este ensayo se utiliza para producir información relativa a la resistencia a la corrosión de especímenes de metales y metales revestidos expuestos en un entorno estandarizado corrosivo.

La reproducibilidad de los resultados de la exposición a la niebla salina depende del tipo de muestras sometidas a ensayo y del criterio de evaluación seleccionado, así como el control de las variables de funcionamiento (ver figura 19).

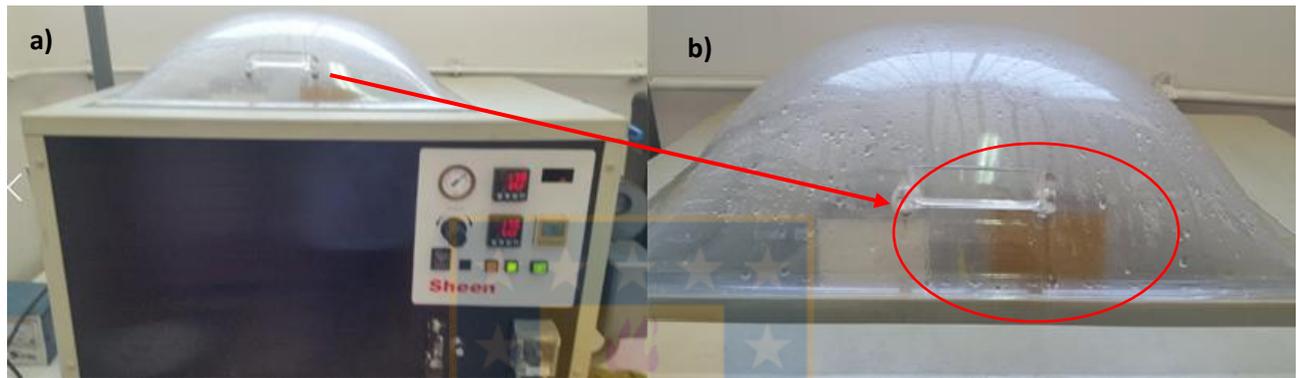


Figura 19a) Cámara de Niebla Salina donde se realizaron los ensayos de exposición en ambiente salino según norma ASTM B 117, b) Parte superior de la cámara salina indicando las probetas ensayadas en su interior

En este estudio se utilizan los parámetros dictados por la norma ASTM B117, y se encontraron las probetas a 1000 horas de exposición en total, retirándolas a 24 horas, 192 horas, 528 horas, 864 horas y 1000 horas para su análisis.

c) Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para el análisis de las muestra expuestas al ambiente salino se utilizó la técnica de impedancia electroquímica (EIS) utilizando un controlador computarizado del tipo VersaSTAT 3 (Princeton Application Research) y su programa de análisis VersaStudio® 2.49.2 (ver figura 20 a) , por el cual es posible obtener las gráficas de Impedancia Electroquímica. Este programa consta de cuatro tipos de módulos que a su vez contienen sus propias técnicas de análisis. Estos módulos son: Voltamperometría, Corrosión, Energía, Impedancia.

Se realizó ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electromagnética a todas las muestras por duplicado cada vez que sean retiradas de la cámara de niebla salina para analizar la evolución de las muestras en distintos tiempos de exposición hasta completas las 1000 horas (ver figura 20 b)). Además, se obtuvieron los circuitos equivalentes mediante la utilización del software ZsimpWin® 3.60 a cada sistema de las muestras evaluadas para analizar las resistencias obtenidas de cada capa de recubrimiento aplicado y su efecto sobre el Aluminio.

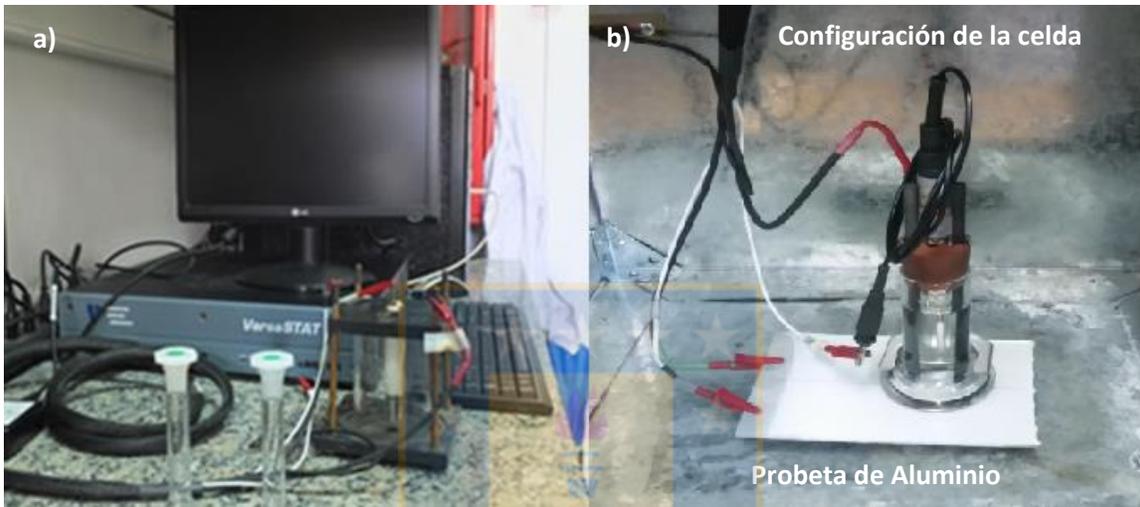


Figura 20:a) Equipo VersaSTAT 3, b) Celda electroquímica para análisis EIS

Los ensayos de impedancia electroquímica se realizaron a todas las muestras de aluminio en distintos tiempos de exposición en cámara de niebla salina, además se realizaron una línea en el centro de estas para poder realizar el ensayo en un material que ya presenta una fractura, y así obtener resultados en duplicado de cada muestra.

El programa de análisis EIS no da como resultado gráficas de análisis como lo son el Diagrama de Nyquist (figura 21) y el de Bode (figura 22) los cuales se analizarán más adelante en detalle.

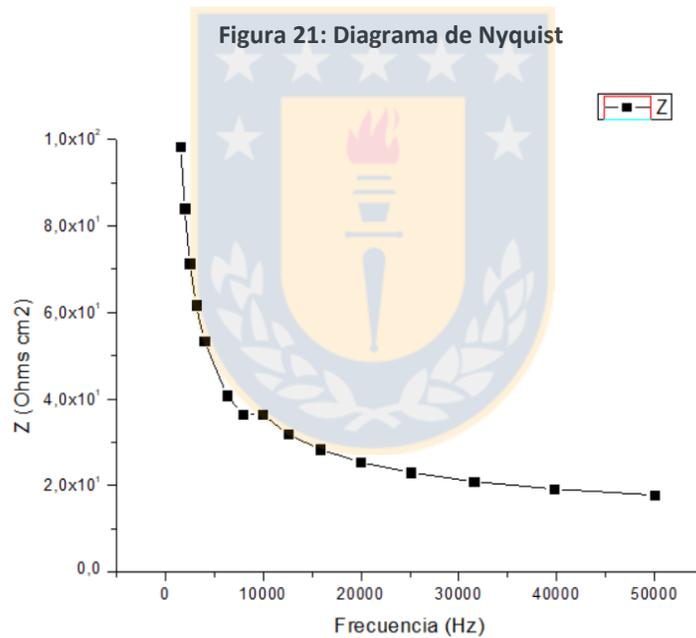
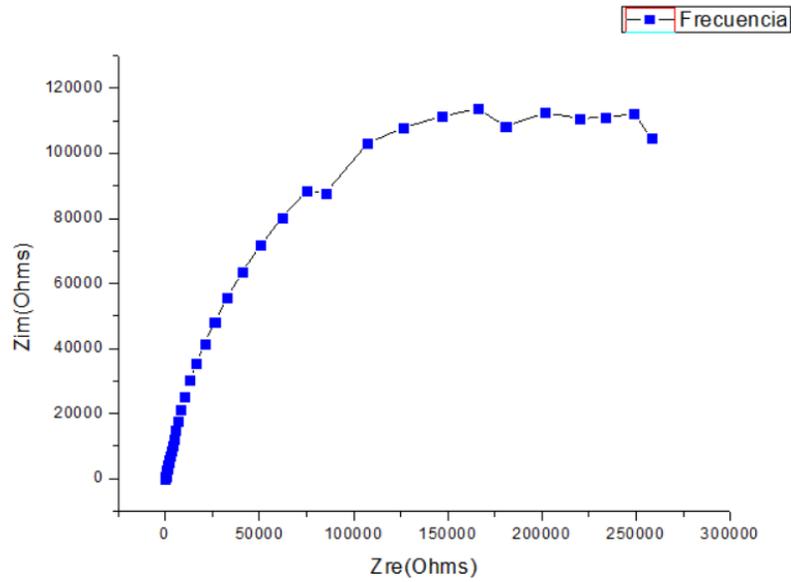


Figura 22: Diagrama de Bode

Estas gráficas se obtienen luego de un tratamiento de los datos obtenidos en relación al área de la celda electrolítica obteniendo el siguiente ajuste en el programa VersaStudio® 2.49.2:

- Fase (grados) = $\text{Arctg} \frac{Z_{img}}{Z_{real}} * \frac{180}{\pi}$
- Z real corregido (ohm*cm²) = Z real * área de la celda
- Z img. Corregido (ohm*cm²) = Z img. * (-1) área de la celda

- $|Z|$ corregido ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$) = $\sqrt{Z_{\text{real correg.}}^2 + Z_{\text{img. correg.}}^2} \cdot \text{area de la celda}$
- Fase corregida ($\text{grados} \cdot \text{cm}^2$) = $\text{Arctg} \frac{Z_{\text{img correg.}}}{Z_{\text{real correg.}}} \cdot \frac{180}{\pi}$

d) Ensayo Metalográfico

Se prepararon extractos de las muestras de 1,5 cm x 1,5 cm en forma transversal hasta obtener una superficie apta para ser analizadas (ver figura 23). La idea de realizar este ensayo es analizar las capas protectoras que se forman entre el aluminio puro y los distintos recubrimientos aplicados. Este ensayo se realiza luego de finalizado el tiempo de exposición en la cámara de niebla salina. Este procedimiento se basa básicamente en los siguientes pasos:

- Extracción
- Preparación de la muestra (desbaste grueso, desbaste final, pulido)
- Observación en microscopio.



Figura 23: Muestras para ensayo metalográfico

Capítulo IV

Resultados y discusiones

Obtención y caracterización de los taninos

En la realización de la caracterización de los taninos obtenidos se consideraron los siguientes parámetros: contenido de fenoles totales, capacidad antioxidante, actividad anti radical y la concentración de catequina y taxifolin. Los resultados de la caracterización obtenida se puede observar en la tabla N°5.

Los valores obtenidos de fenoles totales, catequina y taxifolin en los extractos de taninos ya sea en el de bajo peso molecular (BPM) y en el de alto peso molecular (APM) representan claramente la clasificación que se les ha dado en estudios anteriores a los taninos que son: taninos hidrolizables, taninos condensados, florotaninos y los taninos complejos (solo se analizaron los dos taninos mencionados primeramente).

Tabla 5: Caracterización de los extractos de taninos obtenidos.

Variable	BPM	APM
Fenoles Totales ($g_{acido\ galico}/g_{extracto}$)	0,528 ± 0,003	0,603 ± 0,002
Capacidad antioxidante (%)	68,77 ± 0,11	21,22 ± 0,36
Actividad anti radical (%AA)	83,97 ± 0,35	38,05 ± 0,40
Catequina ($mg/g_{extracto}$)	44,9 ± 2,6	15 ± 0,15
Taxifolin ($mg/g_{extracto}$)	19,5 ± 1,9	21 ± 0,17
Distribución % PM	25.783 - 600	66.867 - 1.384

Es así, como los taninos condensados son el resultado de la polimerización de unidades de flavan-3-ol como lo es la catequina (ver figura 24 a) y el taxifolin obtenida en la caracterización de los extractos utilizados, la epicatequina o la leucocianidina unidos por medio de enlaces C-C y carentes de un núcleo glucídico. Por otra parte los taninos hidrolizables están compuestos de ésteres de ácido gálico (ver figura 24 b) o el ácido elágico (ver figura 24 c) unidos a una unidad central de carbohidrato [15].

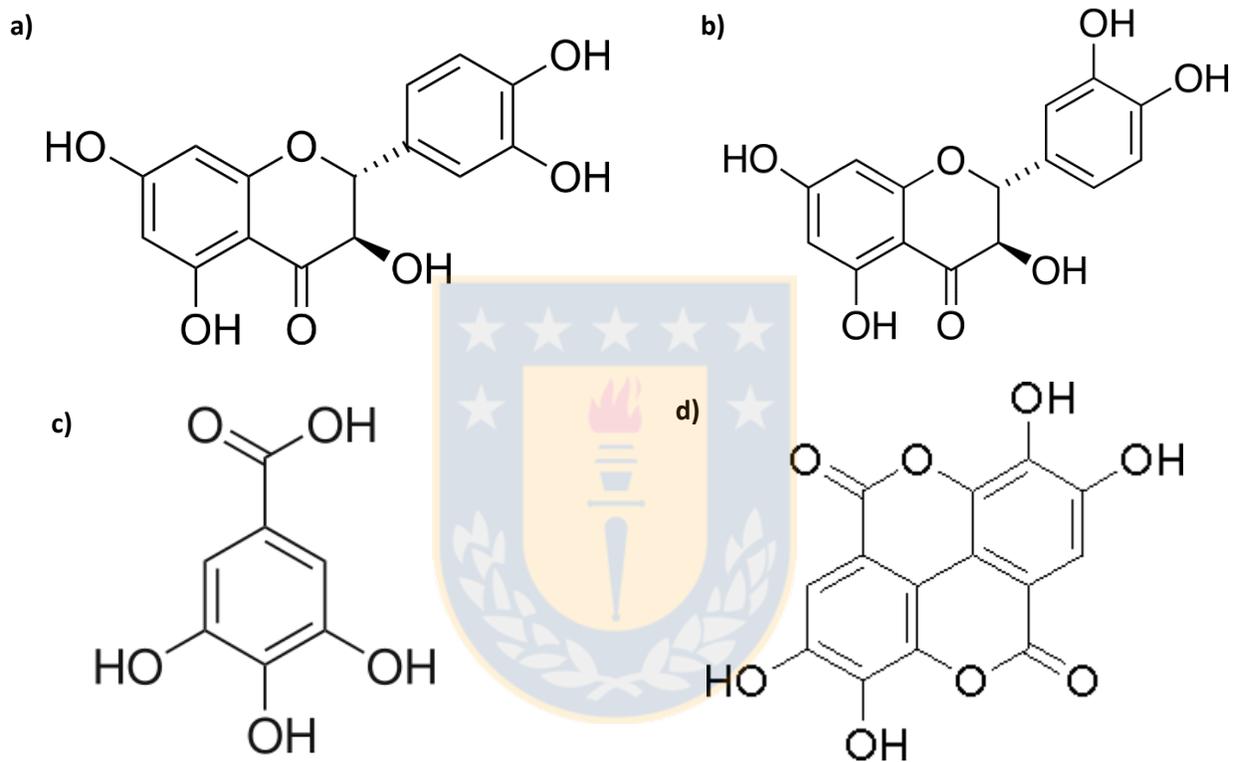


Figura 24: a) Estructura Catequina, b) Estructura Taxifolin, c) Estructura Ácido Gálico, d) Estructura Ácido Elágico

Respecto a la utilización de taninos y sus propiedades a lo largo de la historia, los estudios se han centrado en sus propiedades antioxidantes para usos medicinales pero no para el área industrial ni relacionados con la inhibición de la corrosión, como lo es en este estudio.

En los análisis de determinación de la capacidad antioxidante se obtuvieron 68,77 % para el tanino de bajo peso molecular y 21,22% en el tanino de alto peso molecular. Por otra parte también se tiene que la actividad antiradical es mayor en el BPM con respecto al de APM con una diferencia de 45,92%.

Finalmente la distribución de pesos moleculares de los extractos obtenidos, es coincidente con la clasificación de taninos existente, con fracciones de taninos hidrolizables superior al rango típico entre 500 a 20000 g/mol (81,25% de la fracción contenía entre 600 a 25783 g/mol) en el tanino de bajo peso molecular. Por otro lado, el tanino de alto peso molecular contenía un 83,84% de compuestos, con un peso molecular entre 1348 a 66867 g/mol. Los resultados obtenidos de peso molecular corresponden a la clasificación de taninos condensados, los cuales poseen pesos moleculares mayores a 20000 g/mol [31].

Formulación del Primer

Luego de tener la caracterización de los extractos obtenidos unidos a la información teórica del sustrato, en este caso aluminio estructural, se procede a la realización de dos formulaciones (una en base agua y otra en solvente) de recubrimientos con composiciones como las descritas en la tabla 6.

Tabla 6: Formulaciones de recubrimientos

Formulación en Base Agua		Formulación en Base Solvente	
Componente	%	Componente	%
R. Epóxica BA	17,30	R. Epóxica BA	35,22
<i>TiO₂</i>	42,66	<i>TiO₂</i>	44,02
Dispersante	0,07	Dispersante	0,22
Polifenol	0,34	Polifenol	0,34
Agua	39,64	Agua	20,20
Aditivos	0,01-5,0	Aditivos	0,01-5,00
Total	100	Total	100
Entrecruzantes	1:1	Entrecruzantes	4:1
PVC	30,65	PVC	30,77
λ	0,85	λ	0,85

Luego de las formulaciones propuestas se realizó una evaluación de las propiedades referentes a los recubrimientos en estudio para analizar si la formulación propuesta es la correcta. Para la formulación de ambos recubrimientos se utilizaron resinas epóxica entrecruzadas con poliamidas como agentes formadores, debido a los resultados obtenidos en estudios y experiencias anteriores [5,32], donde se muestra el buen desempeño de polímeros de hetero polimerización y su amplia disponibilidad en el mercado. La alta resistencia al agua presente, a los agentes químicos y resistencia mecánica dependen directamente del agente entrecruzante utilizado, por esto en este estudio se utilizaron catalizadores con grupos amino.

Es así como los resultados obtenidos inicialmente en la formulación en base agua como se observan en la tabla N°7 muestran inconvenientes en algunas de sus propiedades, como lo son el aumento de la viscosidad y la baja adherencia con el tanino de bajo peso molecular. En el caso de alto peso molecular la adherencia se encuentra demasiado baja para ser expuesta industrialmente, el único recubrimiento que cumpliría con todas las condiciones comerciales en la formulación en base agua es el blanco.

Por otra parte los resultados obtenidos en la formulación en base solvente (ver tabla 8) se asemejan bastante bien a las referencias comerciales investigadas [33]. Se debe tener en cuenta que las formulaciones realizadas con taninos son para ser utilizadas como primera capa de protección o sea como imprimante ya que para la protección de sustratos metálicos se utilizan tres capas de protección: imprimante, pintura anticorrosiva y la capa de terminado.

Tabla 7: Resultados formulaciones de recubrimientos base agua

Propiedad	Referencia Comercial	APM	BPM	Blanco
Estabilidad en el tiempo	Sin incrementos de viscosidad, sedimentación ni sinéresis.	Cumple	No Cumple	Cumple
Contenido de sólidos (%)	45 - 65	60,1 ± 0,1 (cumple)	61,03 ± 0,2 (cumple)	58,2 ± 0,2 (cumple)
Espesor en seco (µm)	85 - 120	90 ± 1 (cumple)	90 ± 1 (cumple)	90 ± 1 (cumple)
Adherencia (MPa)	1,5 - 3	0 ± 1,1 (no cumple)	0,2 ± 1,2 (no cumple)	1,9 ± 1,1 (cumple)

Tabla 8: Resultados formulaciones de recubrimientos base solvente

Propiedad	APM	BPM	Blanco
Tiempo de secado (min)	340 ± 2	320 ± 3	300 ± 2
Viscosidad cinemática (KU)	124,9 ± 0,9	97,3 ± 0,9	113,5 ± 0,8
Viscosidad dinámica (50 rpm, aguja n°5, Cp)	4368 ± 1	2552 ± 1	5096 ± 1
Adherencia (MPa)	6,97 ± 1	8,10 ± 1,1	10,42 ± 1,1

El recubrimiento llamado blanco sólo se utilizó como referencia para analizar los resultados obtenidos en los otros dos recubrimientos formulados, ya que si se compara el recubrimiento de APM con el blanco se obtiene que el tiempo de secado aumenta en 40 minutos, lo que impide la posibilidad de ser replicado industrialmente, en la viscosidad cinética aumenta en 11,40 (KU) en la viscosidad dinámica disminuye en 728 (50 rpm, aguja n°5, Cp), estos resultados pueden resultar en desprendimiento en el momento de la aplicación lo que explicaría la disminución de la adherencia. Todas estas variaciones respecto al blanco se pueden explicar por la afinidad iónica que posee el tanino de alto peso molecular con los solventes apolares utilizados como solventes en la formulación.

Aplicación y Análisis de los taninos en las probetas de Aluminio en ambiente corrosivo acelerado

Para realizar el análisis del funcionamiento de los recubrimientos formulados, se prepararon 8 probetas de aluminio de 10 x 15 cm bajo norma ASTM B117 [18] (como se puede observar en la figura 25 a) con pulido según normas SSPC SP1, SSPC SP6, lo que significa que se limpiaron con solventes y se decaparon abrasivamente, luego se aplicaron los recubrimientos formulados de la siguiente forma (ver figura 25 b y c):

- Prob-AI: Aluminio.
- Prob-AIP: Aluminio con recubrimiento de pintura anticorrosiva industrial.
- Prob-AIB: Aluminio con imprimante blanco.
- Prob-AIBPM: Aluminio con imprimante con tanino de bajo peso molecular.
- Prob-AIAPM: Aluminio con imprimante con tanino de alto peso molecular.
- Prob-AIBP: Aluminio con imprimante blanco con pintura anticorrosiva industrial.
- Prob-AIBPMP: Aluminio con imprimante con tanino de bajo peso molecular con pintura

anticorrosiva industrial.

- Prob-AIBPMP: Aluminio con imprimante con tanino de bajo peso molecular con pintura anticorrosiva industrial.

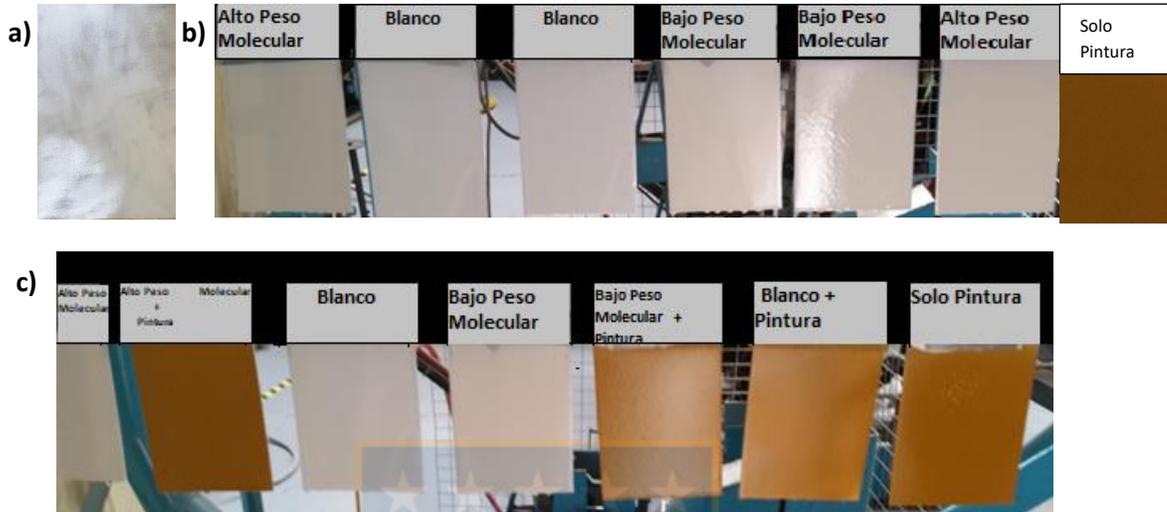


Figura 25: a) Probeta de aluminio pulida, b) Probetas de aluminio con primera capa de recubrimiento, c) Probetas de aluminio con las dos capas aplicadas

Luego de preparadas las probetas fueron expuestas a un ambiente corrosivo acelerado en la cámara de niebla salina por tiempos de 24, 192, 528, 864, 1000 horas, donde se realizaron inspecciones visuales en los tiempos mencionados anteriormente. En cada probeta con algún tipo de recubrimiento se le realizó una línea vertical para simular la exigencia del material en terreno, ya que en estas situaciones el material está expuesto a daños producidos por factores internos y externos de la pieza.

Al finalizar las 1000 horas de exposición en ambiente salino todas las probetas inspeccionadas presentan ampollamiento y en el caso del aluminio (ver figura 26) un poco de herrumbre debido a la pequeña presencia de hierro en su composición. Por otro lado la probeta que presentó el mejor comportamiento fue la con dos capas de recubrimiento la primera formulada con tanino de bajo peso molecular y la segunda con pintura anticorrosiva comercial (ver figura 32), por otro lado y como fue de esperarse la probeta con el peor comportamiento es la del aluminio ya que no posee ningún tipo de protección frente al ambiente corrosivo. Hay que aclarar que a pesar que esta prueba nos da un indicio sobre los resultados finales obtenidos solo refleja resultados cualitativos y no representa comportamientos finales.

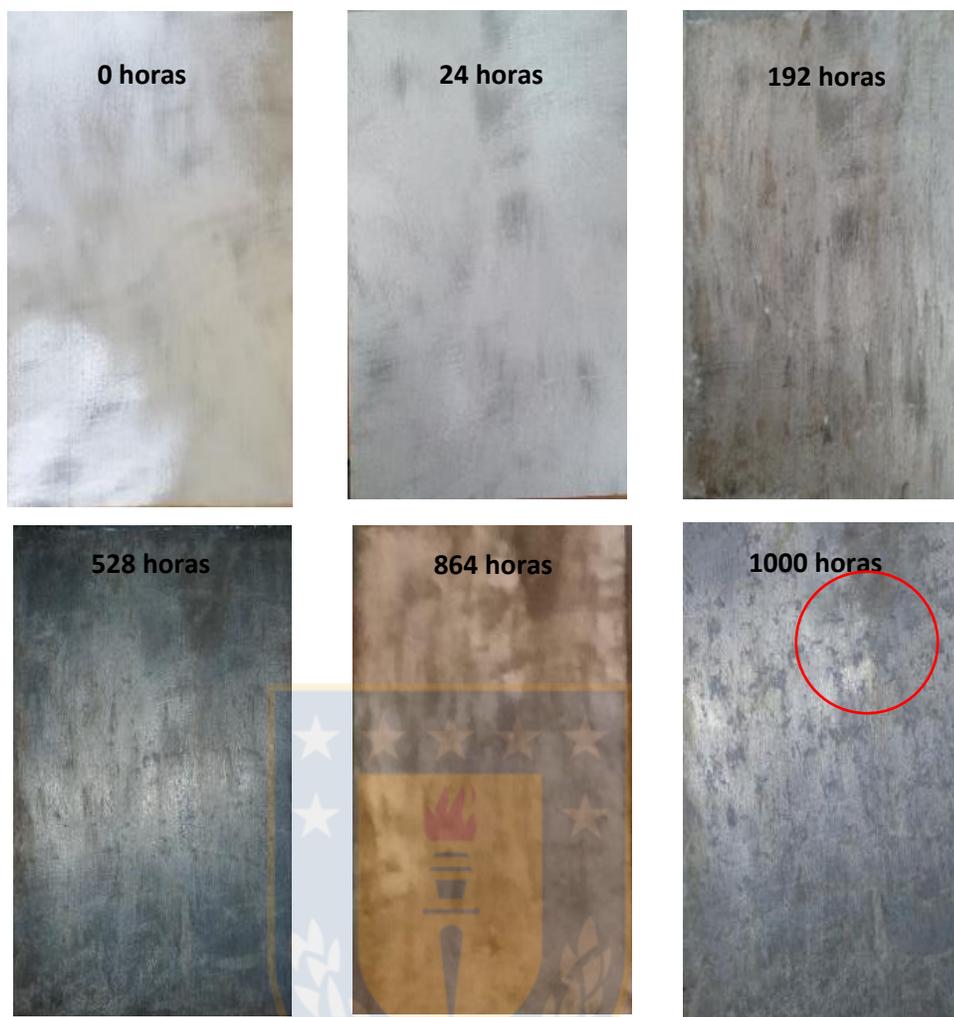


Figura 26: Evolución de las Muestras de Aluminio (Prob-AI) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición

Las probetas con una capa de recubrimiento presentan un comportamiento aceptable, aunque la probeta con mejor comportamiento es la alto peso molecular (ver figura 30) en comparación con las muestras que solo están recubiertas con pintura (ver figura 27), con solo blanco (ver figura 28) y tanino de bajo peso molecular (ver figura 29).

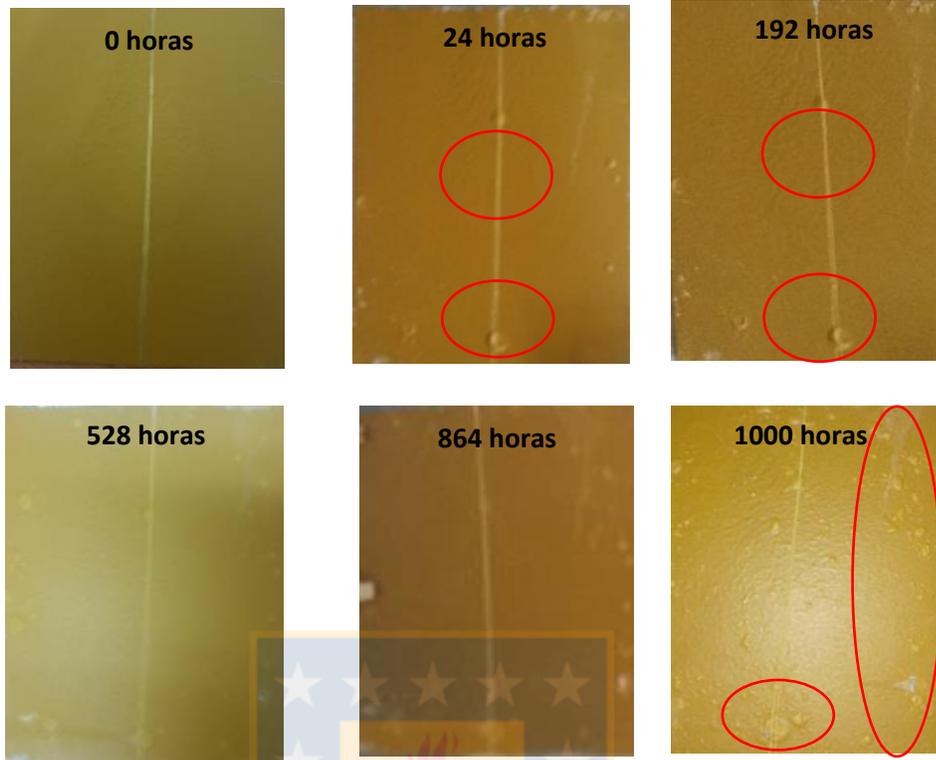


Figura 27: Evolución de las Muestras de aluminio con pintura (Prob-AIP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición



Figura 28: Evolución de las Muestras de aluminio con blanco (Prob-AIB) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición

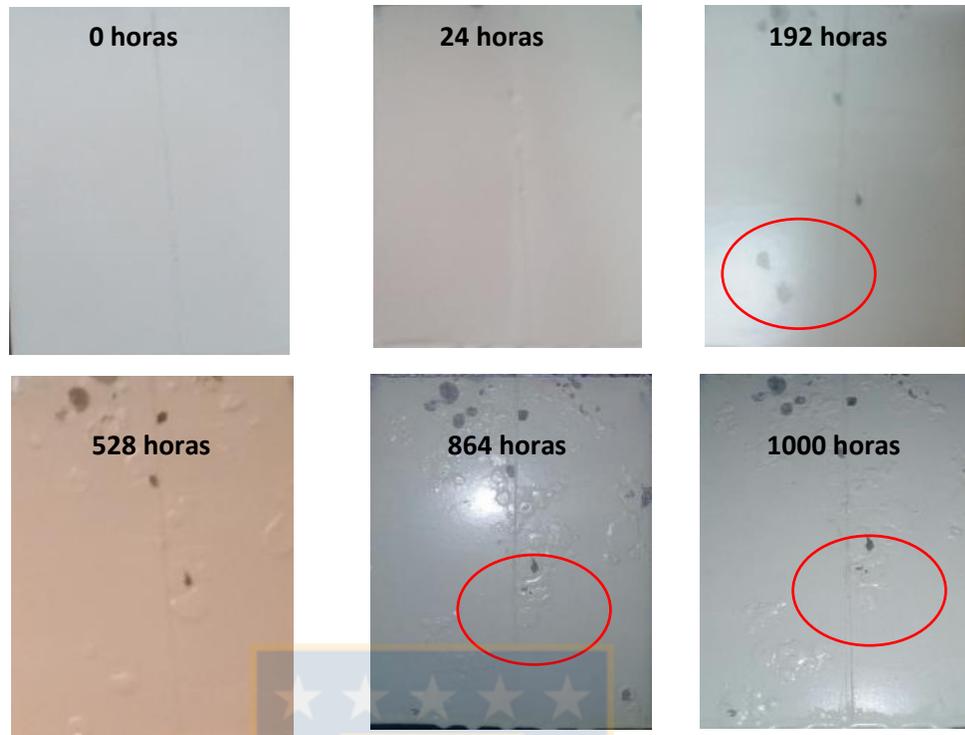


Figura 29: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de bajo peso molecular (Prob-AIBPM) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición



Figura 30: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de alto peso molecular (Prob-AIAPM) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición

Realizando la comparación entre las probetas con dos capas la que presentó un pero comportamiento fue la con blanco más la pintura (ver figura 31) y el mejor comportamiento fue la de tanino con bajo peso molecular con pintura (ver figura 32), y la probeta con tanino de alto peso molecular tiene un comportamiento intermedio (ver figura 33).

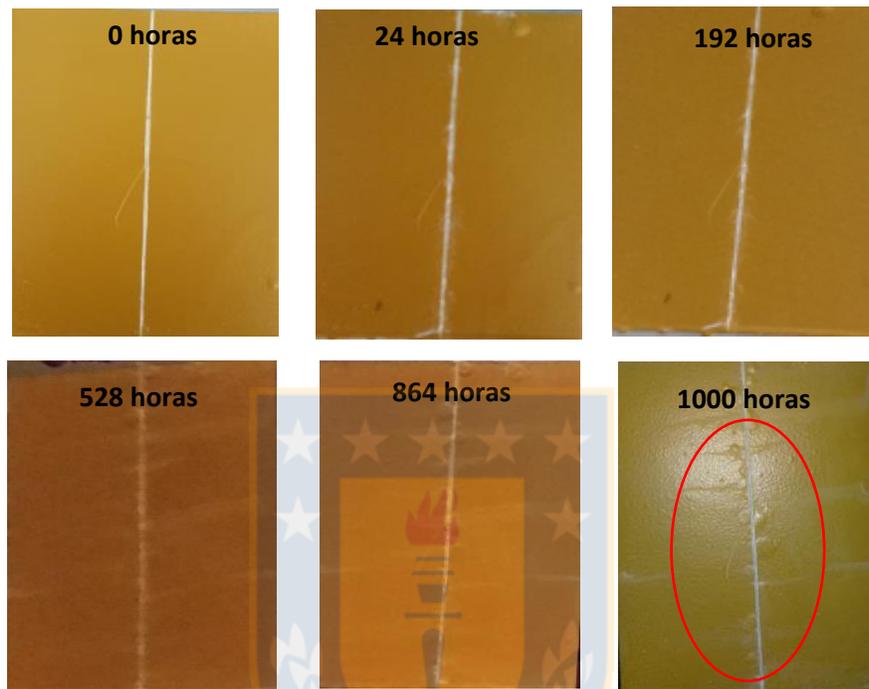


Figura 31: Evolución de las Muestras de aluminio con blanco más pintura (Prob-AIBP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición

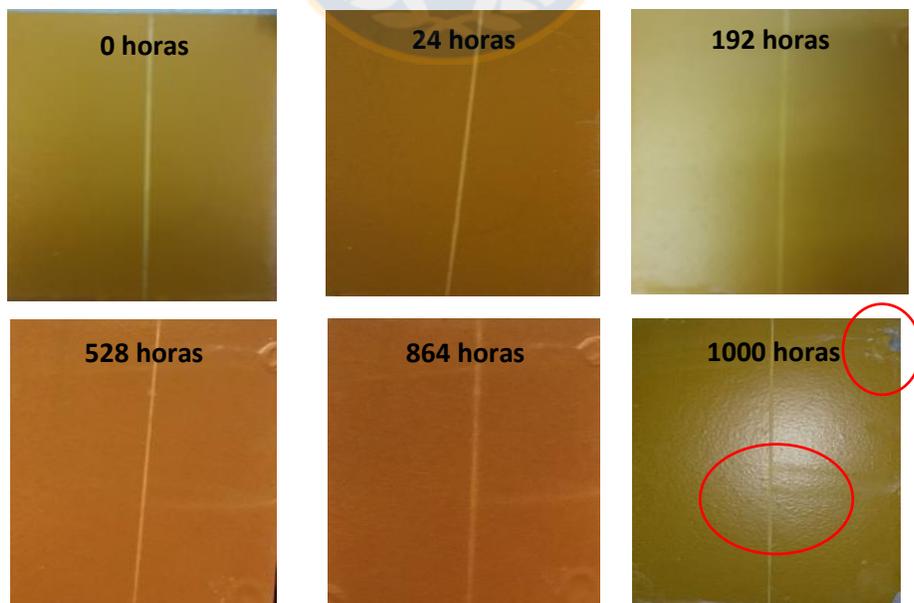


Figura 32: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de bajo peso molecular más pintura (Prob-AIBPMP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición

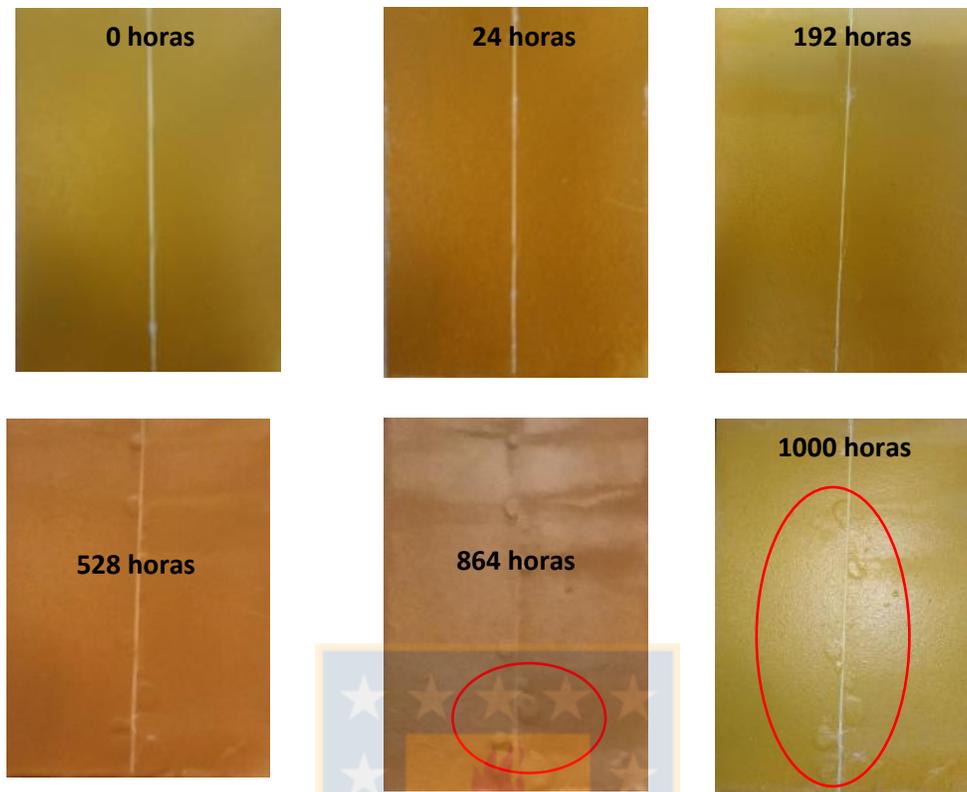


Figura 33: Evolución de las Muestras de aluminio con tanino de alto peso molecular más pintura (Prob-AIAPMP) en Cámara Salina en los distintos tiempos de exposición

Luego para confirmar el comportamiento de las probetas cada vez que se sacaron las probetas de la cámara de niebla salina se analizaron mediante la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica considerando la propuesta de clasificación propuesta por Lee y Mansfeld [20].

Como en el común de los casos de análisis de datos existen variadas formas de representar los resultados obtenidos después de realizado el ensayo, es así como en la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica se pueden considerar dos tipos de análisis:

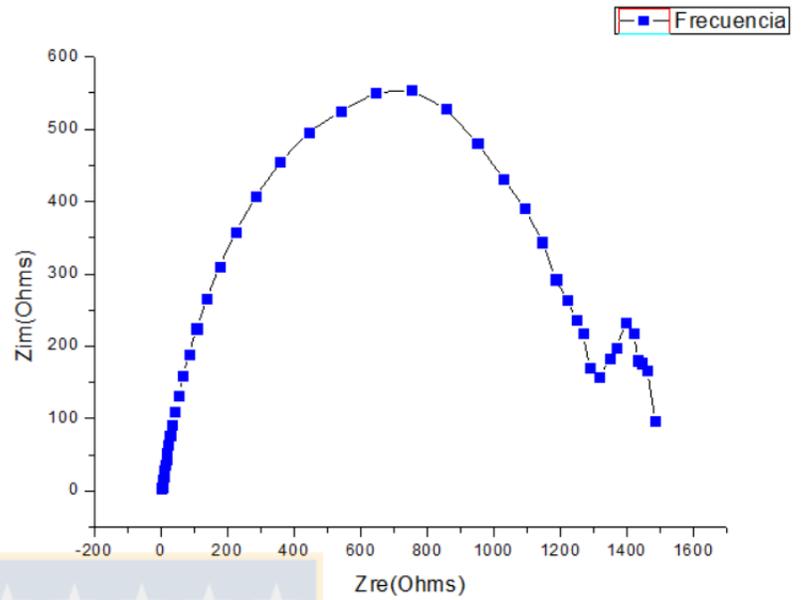
- Gráficos de Nyquist y de Bode
- Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

En este caso se realizaron ambos análisis para describir el comportamiento de los recubrimientos en todas las probetas expuestas al ambiente corrosivo. En la realización de estos análisis hay que considerar los posibles errores que se pueden presentar como lo es el ruido electromagnético, la no linealidad e inestabilidad del sistema y las limitaciones propias del equipo. Es por esta razón que los resultados obtenidos en este análisis se validaron aplicando las transformadas de Kramers - Kroning [18].

Esta prueba de validación establece que si las transformadas aplicadas a cada gráfica experimental se ajustan a los datos experimentales, entonces el sistema cumple con las cuatro condiciones establecidas y son validados. Para el caso de este estudio se utilizó integración directa de los datos experimentales mediante el programa ZSimWim versión 3.60 licencia LUMONTCO.

Así, una vez validados los resultados experimentales se procedió a graficar las curvas de Nyquist para todas las probetas en los tiempos de 0 horas de exposición y 1000 horas de exposición, para así realizar la comparación del comportamiento de los recubrimientos con el sustrato de aluminio. Estas gráficas se realizaron considerando la componente imaginaria de la impedancia versus la componente real de la impedancia obtenidas a frecuencias entre 50000Hz a 0,0125 Hz como se puede observar en las figuras 34 a) y b). En la figura 34 a) se puede observar la formación de dos semicírculos de radios distintos, que de acuerdo a los obtenido en la literatura representan la formación de dos capas protectoras. En el caso del aluminio al descubierto sería la pequeña capa de alúmina formada por la exposición al ambiente y la otra la propia del metal, este comportamiento se observó también en las probetas con una capa de blanco a 0 horas (figura 36 d)), con tanino de bajo peso molecular a 1000 horas (ver figura 37 b)) y en el aluminio con dos capas una de blanco y luego pintura a 0 horas (ver figura 39 a). Por otra parte en la figura 34 b) se puede observar la formación de un semicírculo de radio pequeño producido por la incorporación de agua por la película de protección natural de aluminio que produce un incremento en la capacitancia, la resistencia disminuye por la incursión iónica de la solución y una línea recta de pendiente aproximada a 1, lo cual se explica por el fenómeno de difusión que aparece a bajas frecuencias (capacitancia pura), indicando el transporte de especies a través de la interfase aluminio-alúmina. Este comportamiento de difusión de especies se presenta además en las probetas con solo una capa de pintura a cero horas de exposición (ver figura 35 a)), en la que posee tanino de alto peso molecular a 1000 horas (ver figura 38 b)) y en la probeta con una capa de tanino de bajo peso molecular más la capa de pintura anticorrosiva comercial a 1000 horas (ver figura 40b)), la cual presenta el mejor comportamiento anticorrosivo [17].

a)



b)

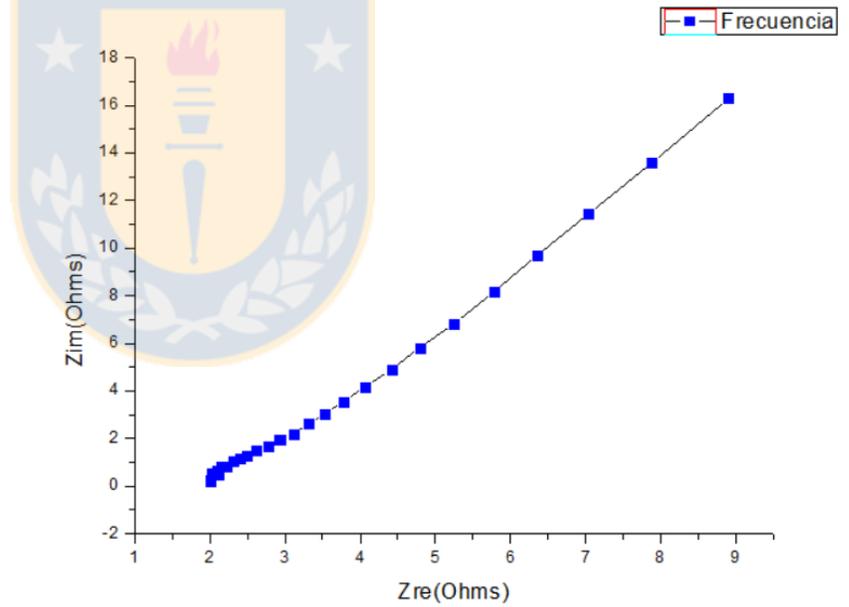
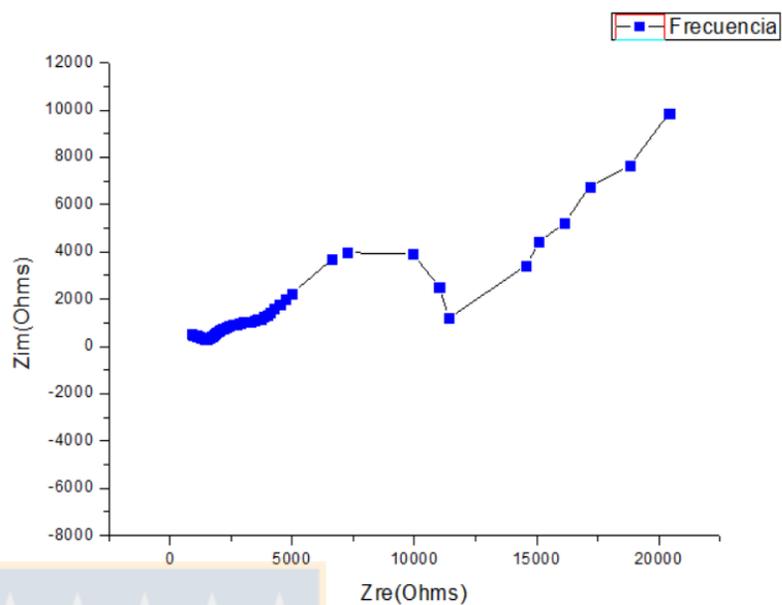


Figura 34: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-Al en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-Al en tiempo 1000 horas

a)



b)

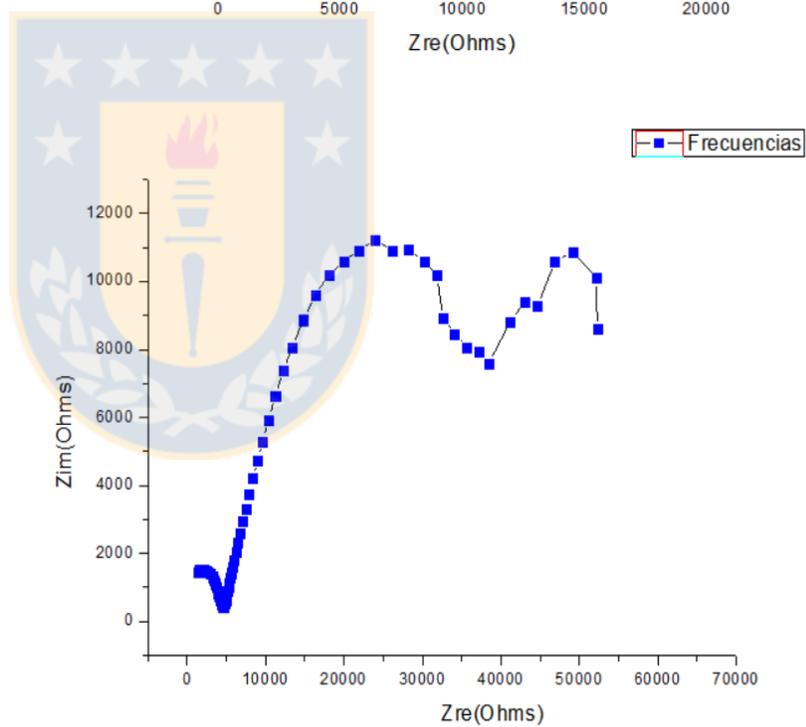
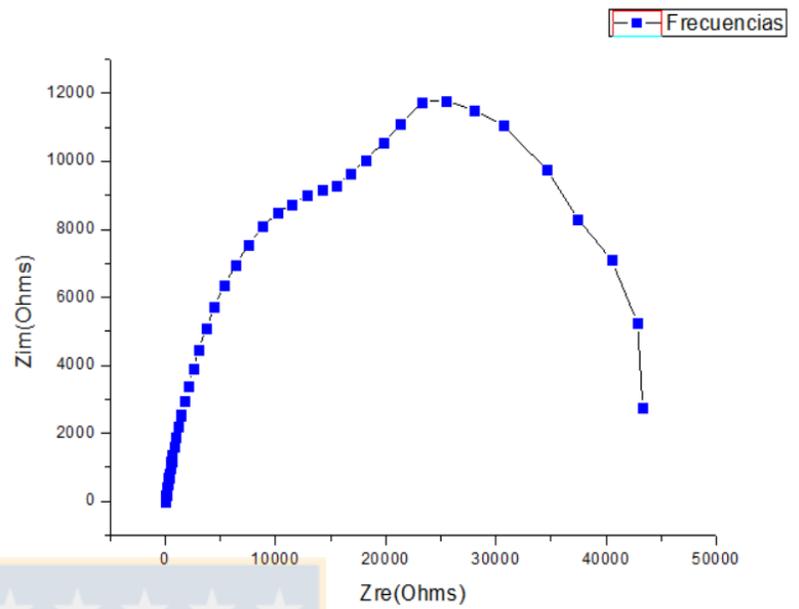


Figura 35: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIP en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIP en tiempo 1000 horas

a)



b)

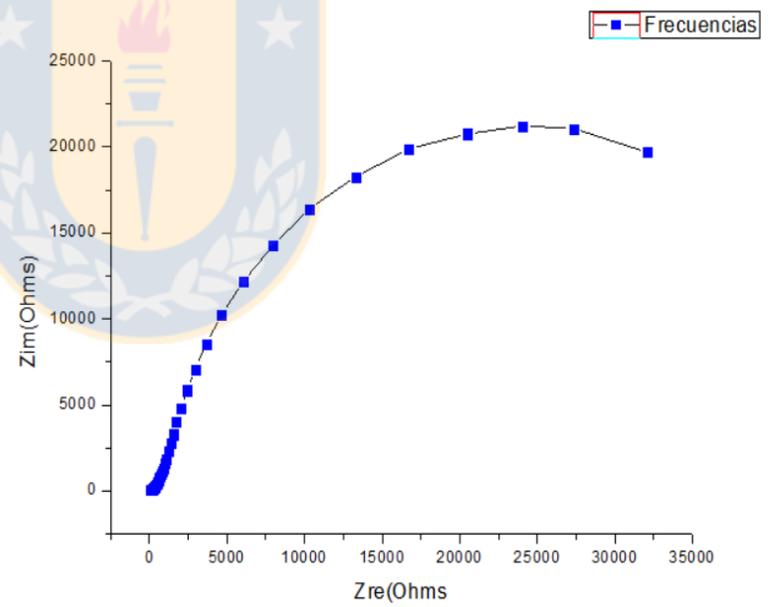
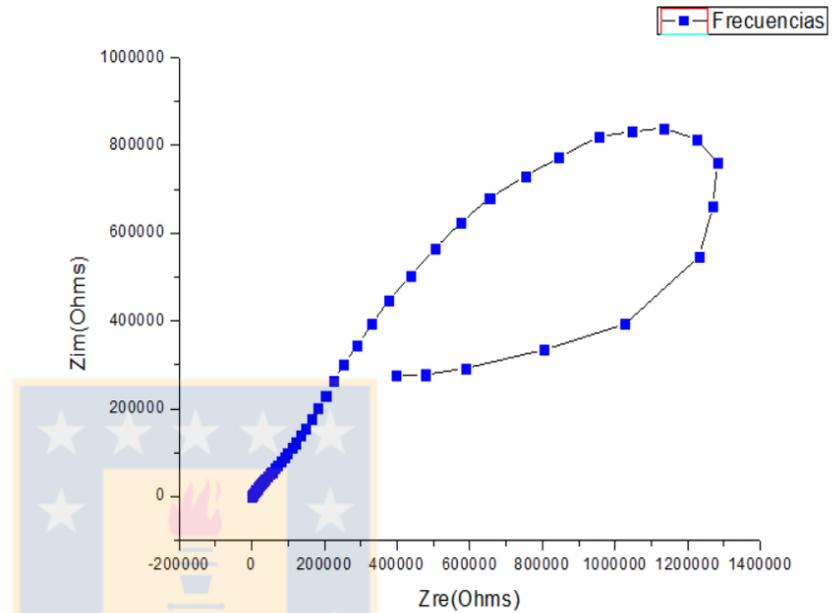


Figura 36: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIB en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIB en tiempo 1000 horas

En las probetas con recubrimiento de alto peso molecular se puede observar la formación de dos semicírculos por las capas protectoras presentes, ya sea solo con una capa de este (figura 37) o como capa imprimante en la probeta de tanino de alto peso molecular más pintura (figura 41) donde no se observa un transporte de carga que permita un buen comportamiento de protección contra la corrosión.

a)



b)

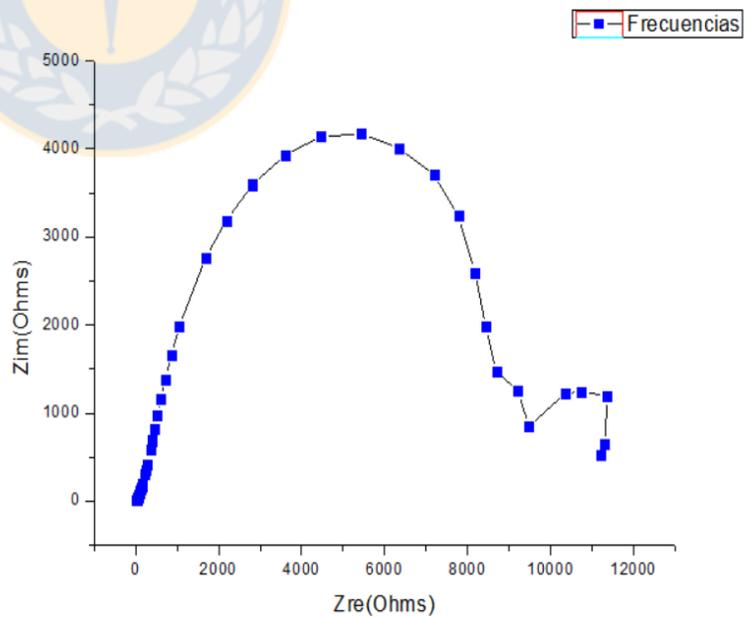
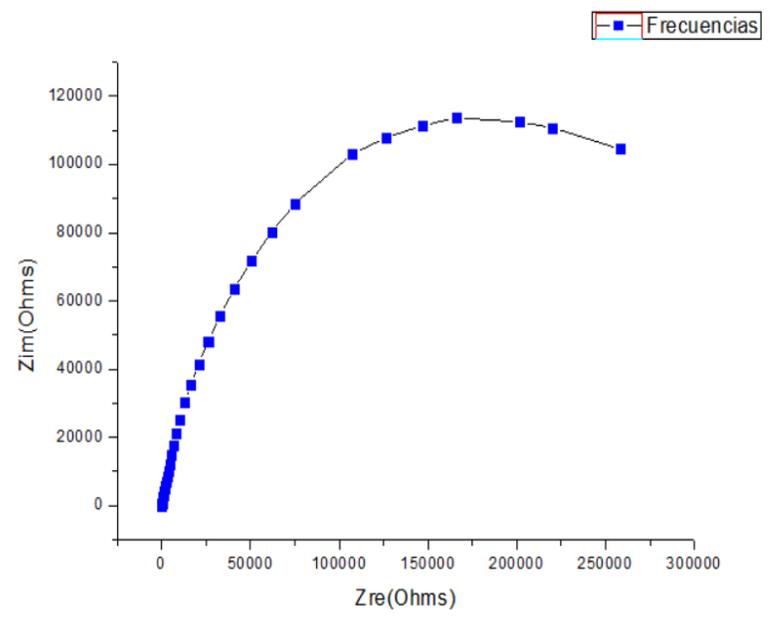


Figura 37: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPM en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPM en tiempo 1000 horas

a)



b)

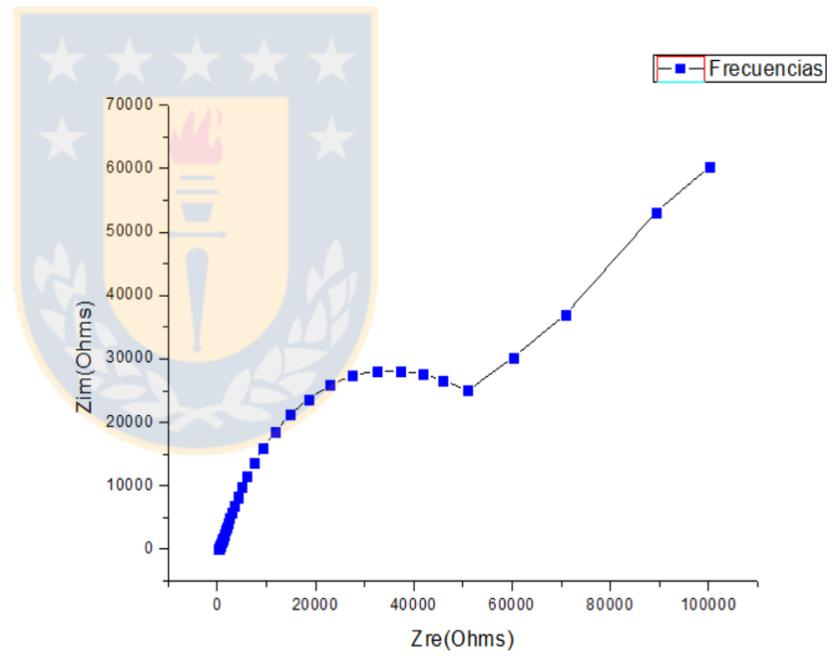


Figura 38: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPM en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPM en tiempo 1000 horas

En el caso de las probetas con recubrimiento blanco se presentó un comportamiento estable entre la aplicación de la capa de pintura anticorrosiva, representando dos constantes de tiempo (figura 39), los cuales representan dos mecanismos, uno es el proceso activacional a bajas frecuencias y el segundo es el proceso generado por la película de blanco a altas frecuencias [34].

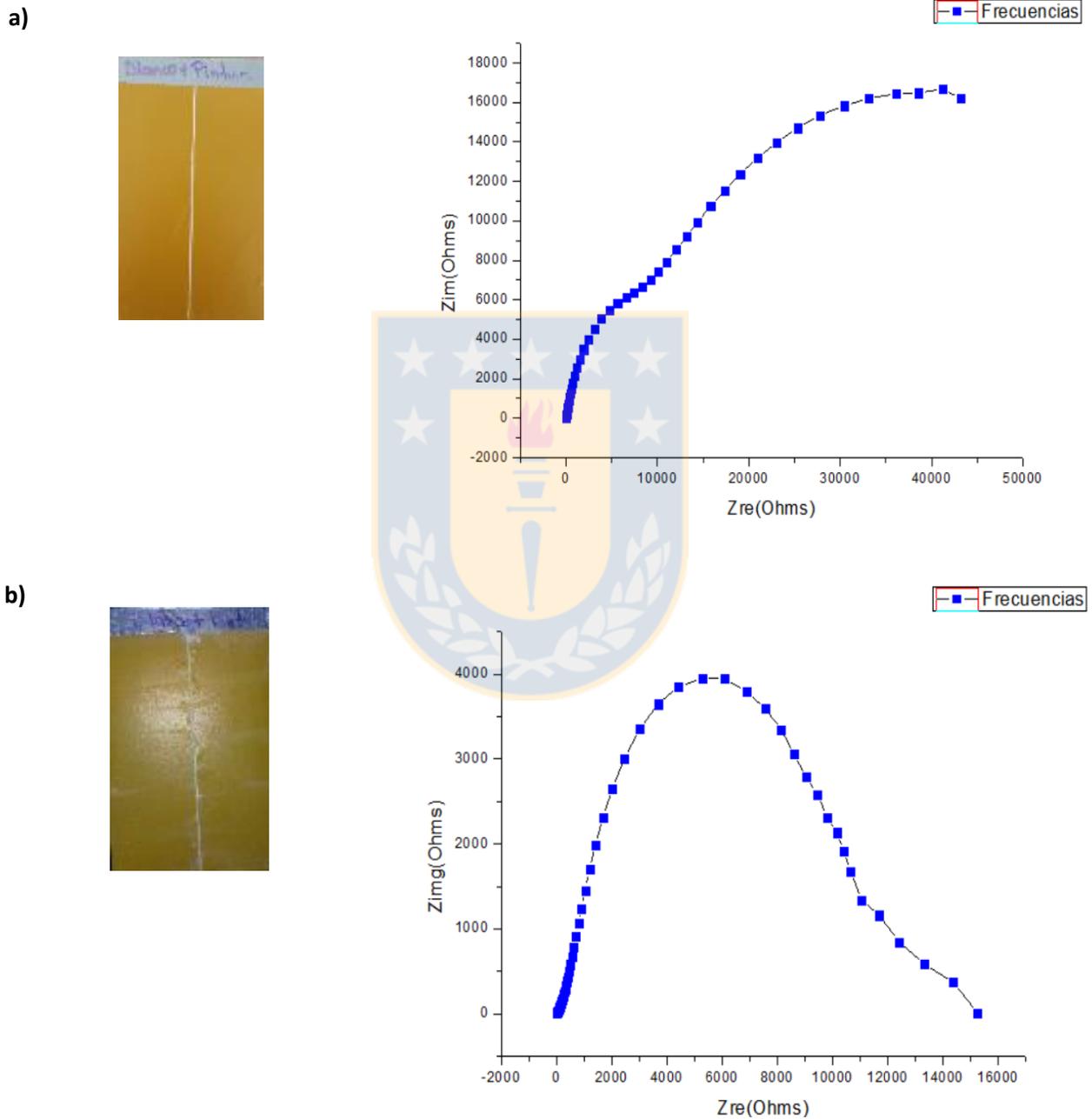
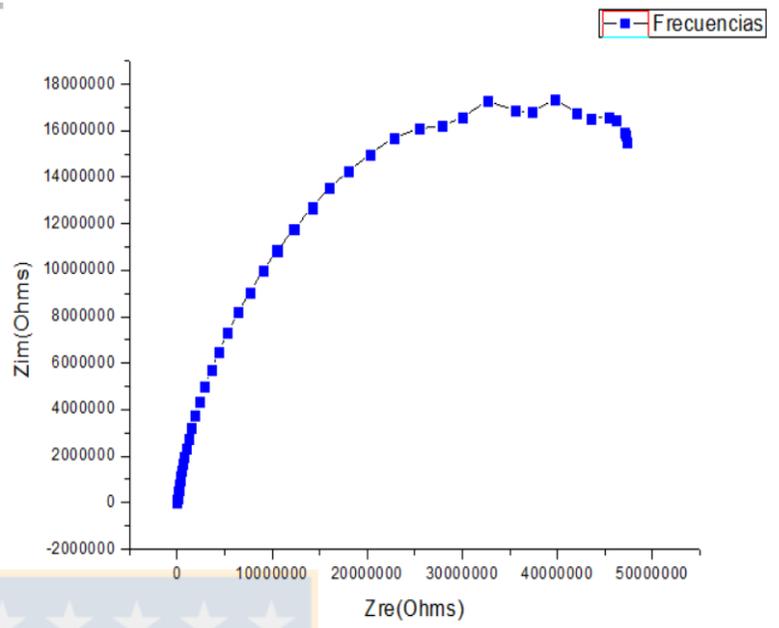


Figura 39: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBP en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBP en tiempo 1000 horas

a)



b)

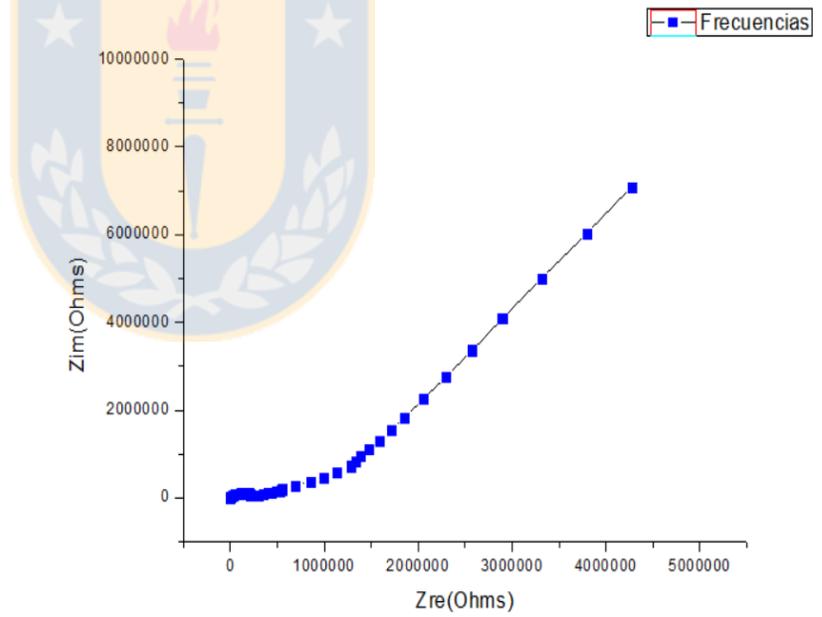


Figura 40: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPMP en tiempo 0 horas, b) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIBPMP en tiempo 1000 horas

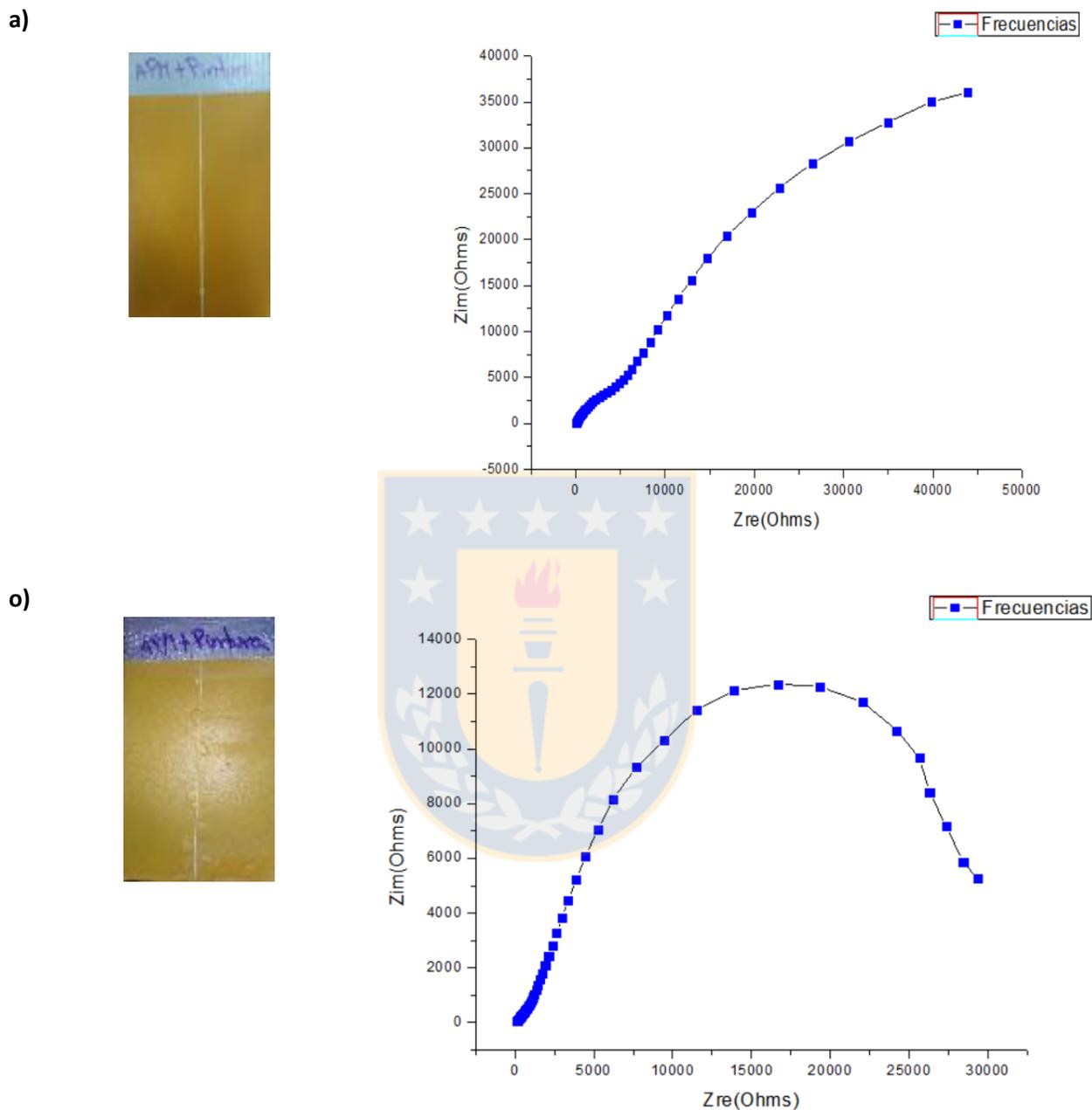


Figura 41: a) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPMP en tiempo 0 horas, p) Diagrama de Nyquist de probeta Pro-AIAPMP en tiempo 1000 horas

Como se mencionó anteriormente mediante análisis del Diagrama de Bode determinó el comportamiento de protección en comparación a los estudios realizados por Lee y Mansfeld [20], y la descripción grafica realizada por el autor (ver figura 42) como sigue:

Muestras con el análisis en la línea 0 horas de exposición

En este caso se presenta una tendencia diferente en comparación al caso anterior en el ordenamiento, ya que ahora la muestra que presenta el mayor valor de impedancia es la que posee un recubrimiento con tanino de bajo peso molecular con un orden de magnitud de 10^7 , lo cual está considerado como un recubrimiento de protección intermedia. Ahora bien, comparado con el aluminio que posee una impedancia del orden de 10^3 se puede decir que el recubrimiento aumenta la vida útil considerablemente disminuyendo así la velocidad de corrosión [20]. Es así como se puede observar, que existe una diferencia entre los valores obtenidos en el diagrama sin la línea y en la línea, ya que como se realizó la línea en el centro de cada muestra para simular una falla y analizar mejor el efecto del NaCl en las muestras analizadas, esta disminuye la resistencia y así aumenta la velocidad de corrosión con respecto a las muestras sin línea.

Es así como se observó claramente el efecto de la exposición en el ambiente salino de las muestras por lo que se presenta un cambio en los resultados , así, se tiene que la muestra que posee un mejor comportamiento anticorrosivo es la que posee un imprimante alto peso molecular más la pintura anticorrosiva debido a que posee un módulo de Z de 10^8 , junto con la muestra que posee un imprimante con tanino de bajo peso molecular más la pintura anticorrosiva que representan un buen comportamiento anticorrosivo, por otro lado la muestra que solo posee un imprimante de bajo peso molecular presenta un comportamiento intermedio (10^6) y el que posee el peor comportamiento obviamente es el aluminio (10^3), estas comparaciones se realizaron de acuerdo a los estudios de Lee y Mansfeld que exponen que el comportamiento de los recubrimientos se evalúa en las frecuencias bajas (ver figura 42) [20].

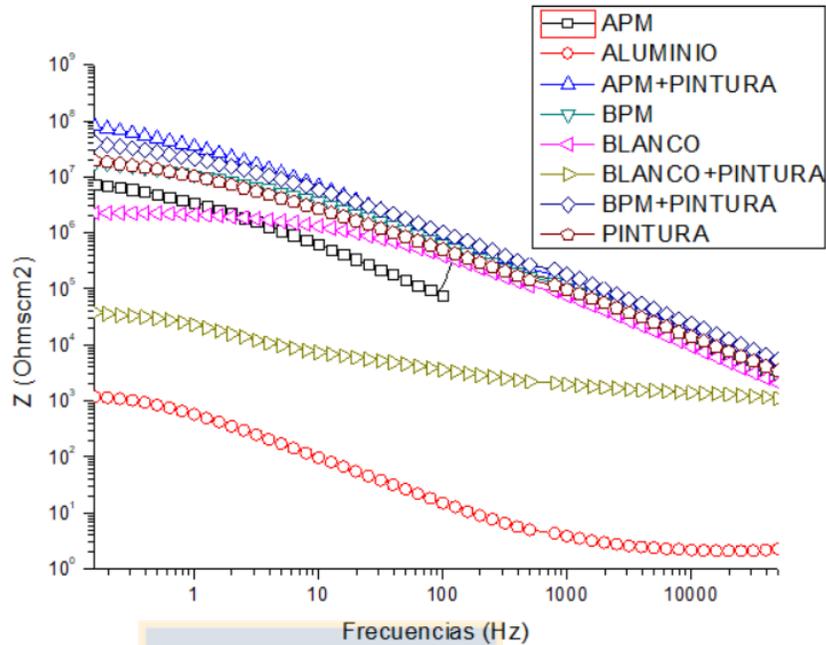


Figura 42: Diagrama de bode comparando recubrimientos aplicados 0 horas de exposición

Muestras con el análisis en la línea con 1000 horas de exposición

En este caso al igual que en el anterior se puede observar claramente el efecto de la exposición en el ambiente salino de las muestras por lo que se presenta un cambio en los resultados , así, se tiene que la muestra que posee un mejor comportamiento anticorrosivo es la que posee un imprimante de bajo peso molecular más la pintura anticorrosiva debido a que posee un módulo de Z de 10^8 , que presenta un buen comportamiento anticorrosivo, por otro lado la muestra que posee solo imprimante con tanino de alto peso molecular aun presenta un buen comportamiento de protección (10^7) y el que posee el peor comportamiento obviamente es el aluminio (10^3) (ver figura 43) [20].

El aumento de las propiedades en los recubrimientos con taninos ya sea de bajo o alto peso molecular se debe a la interacción de este con el medio acuoso, ya que absorben cationes de la superficie con sus grupos OH, es por lo cual no solo producen un efecto barrera, como ocurre en el caso del imprimante blanco sino que también un sistema de protección química.

Todos los resultados mostrados anteriormente mediante las gráficas de Nyquist y Bode, respectivamente dan indicios del recubrimiento que presenta una mayor resistencia a la corrosión, todo esto validado por el resultado obtenido con valores del orden de 10^7 que según lo planteado por Lee y Mansfeld [20].

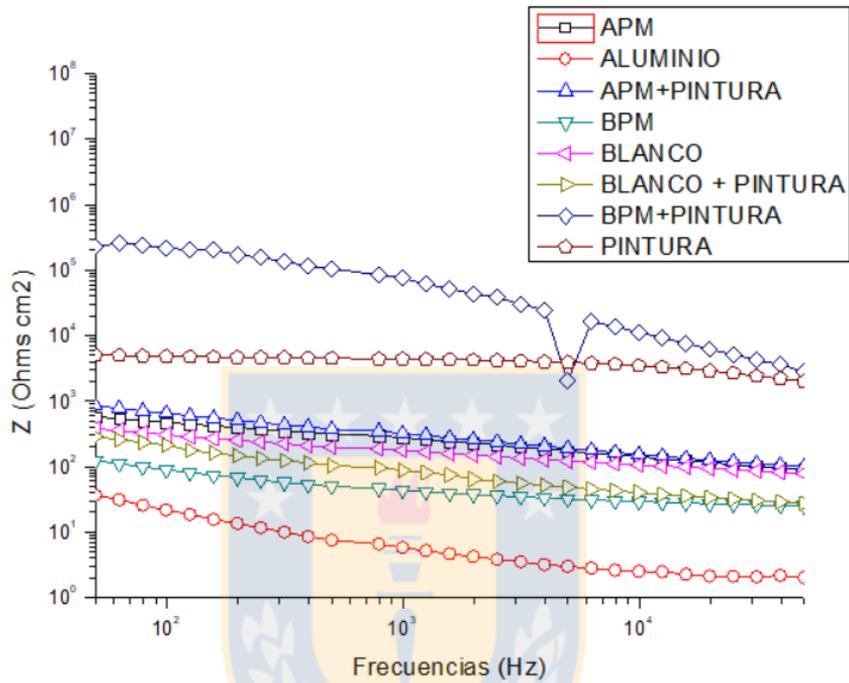


Figura 43: Diagrama de bode comparando recubrimientos aplicados 1000 horas de exposición

Para poder explicar los fenómenos producidos no es suficiente el análisis realizado anteriormente por lo que se procede a realizar el análisis de los datos obtenidos por medio de circuitos equivalentes.

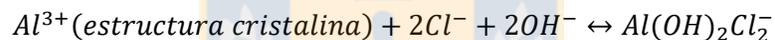
En la figura 44 a) se muestra el circuito representativo del comportamiento del aluminio con el recubrimiento de pintura anticorrosiva industrial, el aluminio con recubrimiento blanco y el aluminio con recubrimiento de tanino de alto peso molecular más la pintura anticorrosiva industrial, en esta figura se pueden observar tres circuitos en paralelo que muestran el comportamiento de las distintas superficies presentes: imprimante o pintura, capa entre el imprimante o pintura con el sustrato y el sustrato. Dos de los elementos se encuentran representados por capacitores que corresponden a la capa de imprimante y capa del sustrato, luego la capa intermedia es representada por un elemento de fase constante.

Luego, en la figura 44 b) se puede observar el circuito que muestra el comportamiento del aluminio con recubrimiento de tanino de bajo peso molecular y el aluminio con imprimante blanco más pintura anticorrosiva industrial. En este caso se observan tres circuitos en paralelo pero al contrario del caso anterior los elementos en su mayoría son representados por elementos de fase constante (sustrato y la capa entre imprimante y sustrato) y un capacitor que representa al imprimante.

Como para los casos del aluminio con recubrimiento de tanino de alto peso molecular y aluminio con recubrimiento de tanino de alto peso molecular más pintura no se logró ajustar a los circuitos mostrados anteriormente, este se representa mediante el circuito de la figura 44 c), en el cual se integra un elemento de Warburg, el cual a diferencia de otros elementos explica el fenómeno de procesos difusivos, tanto del sustrato como de elementos del imprimante. En estudios anteriores autores como Halambek J. et al. [35] muestran procesos de difusión en sustratos de aluminio y aceite de *Laurus Nobilis L.* en soluciones de NaCl al 3%, en el caso de este trabajo se utilizó una solución de 3,5%, proponiendo el siguiente mecanismo producido:

1- Adsorción de haluros de cloro (Cl^-) en la superficie de óxido de aluminio.

2- Formación de una especie soluble entre Cl^- y Al^{3+} produciendo la siguiente reacción:



3- Difusión de especies solubles lejos de la superficie que produce una pérdida de espesor de la película protectora de óxido

4- La superficie del metal sin recubrimiento luego de la difusión reacciona con el electrolito

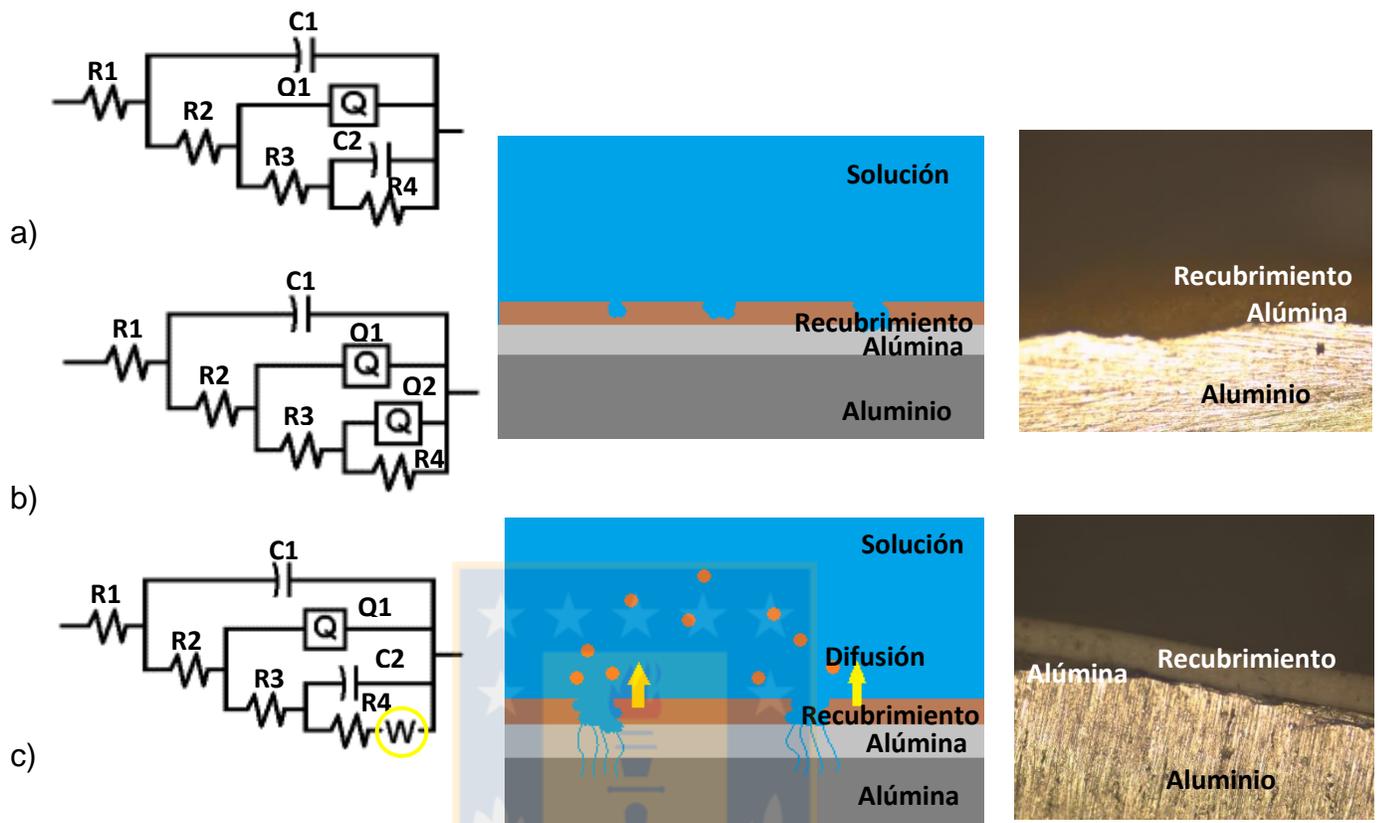


Figura 44: Circuitos Equivalentes y sus modelos propuestos de la interface solución-recubrimiento-sustrato

Por medio del mecanismo propuesto en la figura 44 c) se podrían dar explicación a la formación de ampollas en la probeta de aluminio con recubrimiento de tanino de alto peso molecular como se puede observar en la figura 45 d) donde se muestra en mayor profundidad mediante ensayo metalográfico el comportamiento de las capas protectoras mostrando el reordenamiento de las cargas en el recubrimiento para ceder espacio a las especies solubles formadas. Es así como complementado este resultado con los obtenidos en la inspección visual y diagrama de Bode a las 1000 horas se puede concluir que el mejor imprimante a utilizar es el tanino de bajo peso molecular (figura 45 c y e), ya que presenta capas compactas que recién a las 1000 horas inician la formación de ampollas en lugares donde se han realizados las fallas.

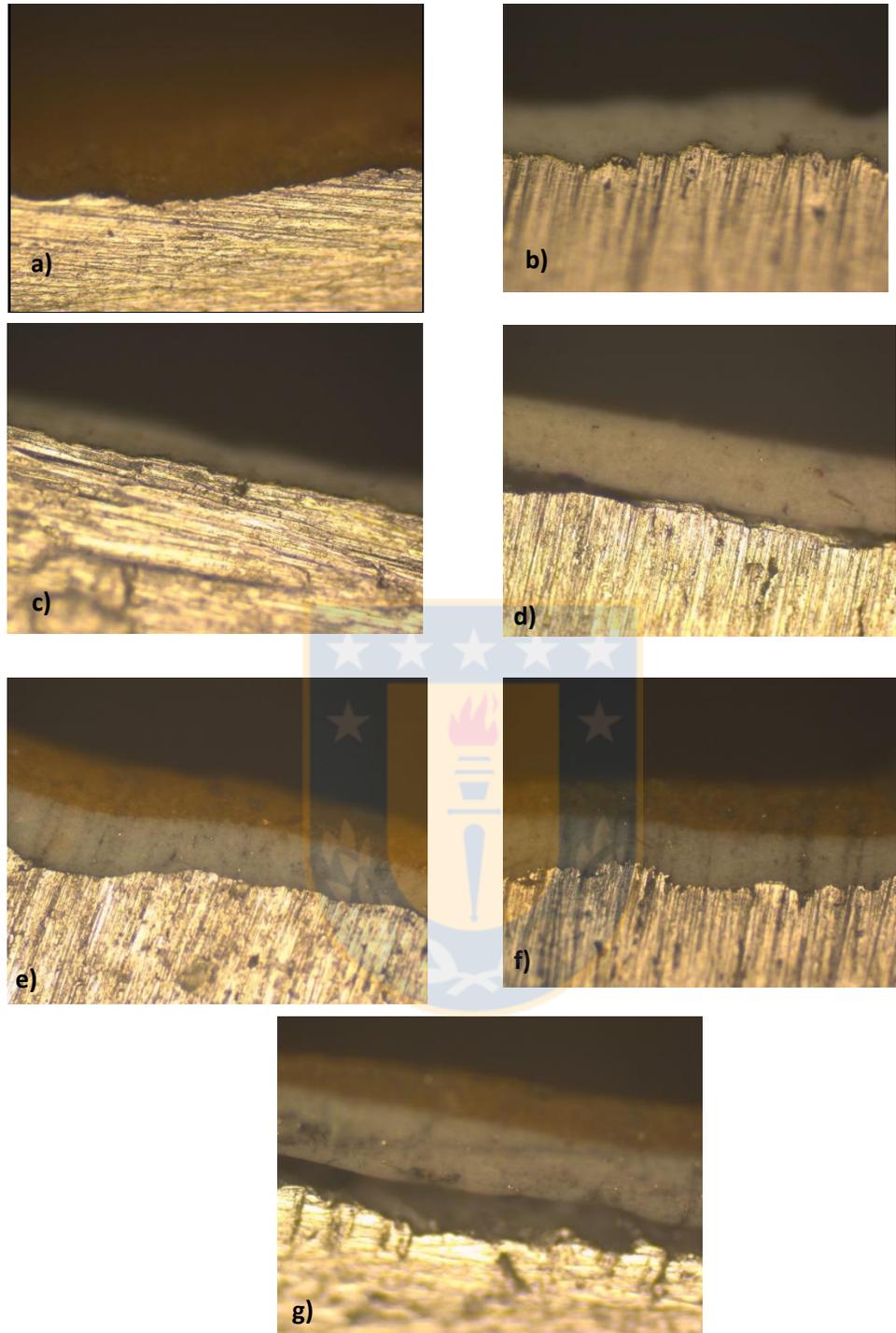


Figura 45: Metalografía a muestras de aluminio y sus respectivos recubrimientos con aumento 20 X. a) Recubrimiento de Pintura Anticorrosiva; b) Recubrimiento imprimante Blanco; c) Recubrimiento Tanino de Bajo Peso Molecular; d) Recubrimiento Tanino de Alto Peso Molecular e) Recubrimiento imprimante Blanco con Pintura Anticorrosiva Industrial; f) Recubrimiento imprimante Tanino de Bajo de Peso Molecular con Pintura Anticorrosiva Industrial; g) Recubrimiento imprimante Tanino de Alto de Peso Molecular con Pintura Anticorrosiva Industrial

Capítulo V

Conclusiones

- Por los resultados obtenidos en la exposición a niebla salina se comprueba que el aluminio si se corroe en exposición a ambientes salinos.
- La aplicación de taninos al imprimante aportan resistencia a la corrosión, propiedades que van disminuyendo a medida que avanza el tiempo de exposición en el ambiente corrosivo debido a la capacidad de atraer cationes del ambiente corrosivo proporcionando una saturación de estos, disminuyendo sus propiedades esto se comprobó con los resultados obtenidos por la técnica de análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- La utilización de los taninos en un imprimante, el cual va hacer utilizado como primera capa antes de la pintura anticorrosiva, lo cual significa que la transferencia de cationes no es directa y no afectaría a la resistencia a la corrosión.
- Las propiedades entregadas por los taninos analizados del pino radiata son bastante aceptables, aumentando la adherencia entre el aluminio y la pintura anticorrosiva, la cual es la propiedad principal de un buen Imprimante.
- En relación a los objetivos de este estudio, se puede concluir que la inclusión de taninos al imprimante aumentan las propiedades anticorrosivas y de adherencia del aluminio en un ambiente salino de exposición. La mejor resistencia obtenida fue en el tanino de bajo peso molecular que presento la mejor adherencia al aluminio lo que se mostró en los valores de resistencia obtenidos.
- De acuerdo a la hipótesis planteada y los resultados de los análisis realizados se tiene que: recubrimientos que no poseen taninos en su formulación como el recubrimiento nombrado como Blanco posee menor resistencia a la corrosión en comparación a los recubrimientos que poseen taninos ya sea de bajo o alto peso molecular; Las muestra que poseen como imprimante un recubrimiento con tanino presentan un mejor comportamiento anticorrosivo que la muestra que solo posee pintura anticorrosiva industrial.

Capítulo VI

Referencias

- [1] MB CMMEM, “Estudio del Comportamiento del aluminio frente a la corrosión”
- [2] Vera, R.; Puentes, M. et al, “Mapa de corrosión atmosférica de Chile: resultados después de un año de exposición”, Revista de la Construcción, vol.11 no.2 Santiago ago. 2012.
- [3] A. Camargo, W. Aperador, A. Rios, C.Ortiz, E. Vera, “Caracterización mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Películas Anódicas crecidas sobre AL 2024-T3”, Revista Colombiana de Fisica, vol. 41, No. , Abril 2009.
- [4] J. Vega, “Mecanismos de protección anticorrosiva del aluminio mediante recubrimientos de pintura formulados con pigmentos de intercambio iónico”, 2011.
- [5] Giudice,C; “Tecnología de pinturas y Recubrimientos”, universidad tecnológica nacional, Buenos Aires, 2009.
- [6] Grupo editorial Editec, “Pinturas y revestimientos industriales: Productos que alargan la vida útil”, Santiago, 2016.
- [7] Mendoza,J; Durán,R; Genescá,J. “Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión”, Instituto Mexicano de Petróleo, México.
- [8] L. Tejeda, P. Meza, E. Altamiranda, etc., “Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión”, 2014.
- [9] Loaiza y Vidales; “Evaluación de la capacidad inhibidora de la corrosión de los extractos del árbol de neem (azadirachta indica) en medio salino”, universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, 2013.
- [10] Ficha técnica aluminio estructural, catálogo de ventas, chile, 2018.
- [11] Raúl Pizarro, “Protección contra la corrosión mediante el empleo de inhibidores”, Instituto de Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2006.
- [12] Carolina Arranz Aguado, “Estudio de la aplicación de la polianilina modificada con plastificante como aditivo anticorrosivo”, Barcelona, 2012.
- [13] Cristina Peña, “Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensados e hidrolizables”, Donostia San Sebastián, 2007.
- [14] Marcela Robayo, “Fenoles Naturales”, Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ciencias Químicas, Escuela de Bioquímica y Farmacia, Química Orgánica II.
- [15] F. Olivas, A. Wall, G. Gonzalez, etc., “Taninos hidrolizables; bioquímica, aspectos nutricionales y analíticos y efectos en la salud”, Universidad Autónoma de ciudad de Juárez,

México, 2014.

- [16] Q. René Antaño López, “Aplicación de un algoritmo basado en un “Modelo de Medición” para la detección de errores en las medidas experimentales de Impedancia”, Universidad Autónoma Metropolitana –IZTAPALAPA División de Ciencias Básicas e Ingeniería, 1997.
- [17] José Luis Vázquez Gutierrez, “Empleo de la Técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de Biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo”, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [18] Q. René Antaño López, “Aplicación de un algoritmo basado en un “Modelo de Medición” para la detección de errores en las medidas experimentales de Impedancia”, Universidad Autónoma Metropolitana –IZTAPALAPA División de Ciencias Básicas e Ingeniería, 1997.
- [19] José Luis Ramírez Reyes, Jorge Uruchurtu Chavarín, “Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión, Impedancia Electroquímica”, Universidad Veracruzana, Veracruz, 2010.
- [20] I.Q. Andrés Alberto Guzmán Rosas, “Evaluación de la resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica”, Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2011.
- [21] C. Bocalandro, V. Sanhueza, A.M. Gómez-Caravaca, J. González-álvarez, K. Fernández, M. Roeckel, M.T. Rodríguez-Estrada, Comparison of the composition of Pinus radiata bark extracts obtained at bench- and pilot-scales, *Ind. Crops Prod.* 38 (2012) 21–26. doi:10.1016/j.indcrop.2012.01.001.
- [22] M. Polovka, EPR spectroscopy: A tool to characterize stability and antioxidant properties of foods, *J. Food Nutr. Res.* 45 (2006).
- [23] Romina Romero C., Tesis doctoral Desarrollo de un sistema Fenton heterogeneo soportado en tanino insoluble de corteza de Pinus radiata y su evaluacion como proceso de oxidacion avanzada en sistema modelo.
- [24] M.S. Al-Otaibi, a. M. Al-Mayouf, M. Khan, a. a. Mousa, S. a. Al-Mazroa, H.Z. Alkhatlan, Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, *Arab. J. Chem.* 7 (2012) 340–346. doi:10.1016/j.arabjc.2012.01.015.
- [25] E. Akbarinezhad, M. Bahremandi, H.R. Faridi, F. Rezaei, Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 356–363. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.029.
- [26] W.K. Asbeck, M. Van Loo, Critical Pigment Volume Relationships., *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1470–1475. doi:10.1021/ie50475a042.

- [27] S. Palraj, M. Selvaraj, K. Maruthan, Corrosion and wear resistance behavior of nano-silica epoxy composite coatings, *Prog. Org. Coatings*. 81 (2015) 132–139. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.01.005.
- [28] ASTM International, Standard Test Method D562-10 for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer 1, 2017. doi:10.1520/D0562-10R14.2.
- [29] I. Standard, ISO 2884-2 Paints and varnishes-Determination of viscosity using rotary viscoeters, 2003.
- [30] I. Standard, B 117-16 Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2017.
- [31] Jose Isaza M., Estructura molecular y aplicaciones de polifenoles vegetales, 2014.
- [32] C. Bockenheimer, B. Valeske, W. Possart, Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment, *Int. J. Adhes. Adhes.* 22 (2002) 349–356. doi:10.1016/S0143-7496(02)00014-3.
- [33] J.J. Gracenea, J.J. Saura, J.J. Suay, The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating Part II. Anticorrosion and economic properties, *Prog. Org. Coatings*. 50 (2004) 68–74. doi:10.1016/j.porgcoat.2003.10.014.
- [34] Nancy Rosario, “Análisis electroquímico del proceso de corrosión del composito TiC/Alx-Cuy”, Boca del Rio, Junio 2015.
- [35] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, Laurus nobilis L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 788–795. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.09.066.