



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Química -Programa de Química

## **Acción Anticorrosiva De Aditivos Orgánicos Tipo Polifenoles De Corteza De Pino En Recubrimientos De Pinturas Industriales**



Tesis para optar al grado de doctor en ciencias con mención en química

LUIS FELIPE MONTOYA RENDÓN  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2018

Profesor Guía: David Contreras Pérez  
Dpto. de Química inorgánica, Facultad de Química  
Profesor Co-Guía: Manuel Meléndrez Castro  
Dpto. de ingeniería de materiales, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a mi madre Lucia, y hermanos, Juan Esteban y Santiago, que estuvieron en todos los momentos de esta etapa de mi vida.

Agradezco a mis profesores Manuel Meléndrez, David Contreras, David Rojas y todos los que me apoyaron en mi formación, ya que ellos me enseñaron a valorar los estudios y a superarme cada día.

Agradezco a la familia que me hizo parte de ella cuando llegue a Chile, la familia Barra, a Joa, Nancy, Leo, Sergio y todos los demás. Sin ellos el primer invierno en Chile hubiera sido el más frío.

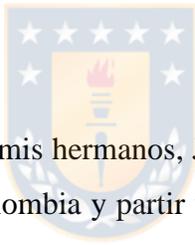
Agradezco a todos los amigos que conocí en esta nueva etapa, Andrés, Myli, Carla, Nancy, Rodolfo y tantos mas que tuvimos interminables jornadas de estudio por meses, pero que ahora rinden su fruto.

Agradezco a mis compañeros de trabajo, que creyeron en mi, y que ahora me permiten proyectarme en un sin numero de proyectos.

Agradezco a la mujer que fue pilar fundamental en este proceso, mi amada Catalina.

## **Dedicatoria**

Dedico esta tesis a mi madre Lucia Elena y mis hermanos, Juan Esteban y Santiago, por apoyarme en la tan difícil decisión de dejar una vida en Colombia y partir una nueva en Chile, país que me acogió con especial cariño, y me presento nuevas personas muy importantes para mi nueva vida, Joa, Nancy, Leo, Sergio y todos los integrantes de la familia Barra, y en especial, dedico este trabajo a la mujer que me dio la fuerza para continuar cada día en este nuevo reto, Catalina Barrías, agradezco tu incondicional apoyo y amor que me diste en toda esta odisea.



# Tabla de contenido

Lista de Tablas .....	v
Lista de Figuras .....	vi
Abreviaciones .....	viii
Resumen .....	ix
Abstract .....	x
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. Formulación de recubrimientos .....	8
1.1.1. Agentes formadores de película, resina epóxica .....	8
1.1.2. Solventes.....	9
1.1.3. Pigmentos y cargas .....	10
1.1.4. Aditivos .....	10
1.1.5. Parámetros de formulación .....	14
1.2. Caracterización de recubrimientos.....	16
1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO: .....	21
1.4. Objetivos:.....	21
<b>2. Metodología.....</b>	<b>22</b>
2.1. Preparación y caracterización de los extractos de corteza de pino.....	22
2.1.1. Extracción de polifenoles (Escala Piloto) .....	22
2.1.2. Determinación de contenido total de fenoles.....	22
2.1.3. Determinación de la composición de extractos de polifenoles.....	23
2.1.4. Determinación de actividad antiradical.....	23
2.1.5. Determinación de la capacidad antioxidante .....	23
2.1.6. Determinación de la distribución de masa molecular (Mw) de los extractos .....	24
2.2. Caracterización de sustratos metálicos .....	24
2.3. Formulación del recubrimiento y determinación de propiedades de película y de envasado o <i>in-can</i> .....	25
2.4. Prueba de corrosión acelerada.....	25
2.5. Medición del desempeño de los recubrimientos .....	25
2.6. Isotermas de adsorción .....	26
2.7. Espectroscopia Raman.....	27
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>28</b>
3.1. Caracterización de los extractos de tanino de corteza de pino.....	28
3.2. Caracterización de los sustratos metálicos.....	33
3.3. Propiedades de película y de envase o <i>in-can</i> de los recubrimientos .....	34
3.4. Pruebas de corrosión aceleradas.....	38
3.5. Desempeño de los recubrimientos.....	44

3.6.	Isotermas de adsorción .....	68
3.7.	Espectroscopia Raman.....	72
<b>4.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>77</b>
<b>5.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>79</b>
<b>6.</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>88</b>
6.1.	Anexo A.....	88
6.2.	Anexo B.....	89
6.3.	Anexo C.....	93
6.4.	Anexo D.....	97



## Lista de Tablas

Tabla 1 Métodos de protección contra la corrosión .....	4
Tabla 2 Caracterización de los extractos.....	28
Tabla 3 Caracterización de los sustratos metálicos ( $\pm 0.002\%$ ).....	33
Tabla 4 Formulaciones de recubrimientos .....	36
Tabla 5 Resultados formulaciones de recubrimientos base agua .....	36
Tabla 6 Propiedades de película e in-can del imprimante base solvente .....	37
Tabla 7 Isotermas de adsorción .....	69
Tabla 8 Valores de los diferentes modelos de adsorción para el sistema TBP en acero .....	71
Tabla 9 Valores de los diferentes modelos de adsorción para el sistema TAP en aluminio .....	72
Tabla 10 Asignación de RAMAN a los espectros del complejo de tanino-hierro y acero de la Figura 42.....	74



## Lista de Figuras

Figura 1 Mapa corrosión Chile para 3 meses de exposición de acero estructural (Vera et.al).....	2
Figura 2 Esquema de pintura Fuente: Elaboración propia .....	6
Figura 3 Estructura de una resina epóxica líquida básica (Diglicidil éter del bisfenol A) Fuente: Elaboración propia .....	9
Figura 4 Clasificación de los inhibidores de corrosión Fuente: Elaboración propia.....	11
Figura 5 Diagrama polarización potencioestática, comportamiento electroquímico de un metal en una solución con inhibidor anódico a. versus sin inhibidor b.(Dariva et.al) .....	12
Figura 6 Esquema de acción de un inhibidor inorgánico anódico (Dariva et.al) .....	12
Figura 7 A. Diagrama de polarización potencioestática con inhibidor (a.) y sin inhibidor (b.) B. Esquema de acción de un inhibidor inorgánico catódico. (Dariva et.al).....	13
Figura 8 Diagrama teórico de polarización potencioestática: comportamiento electroquímico de un inhibidor orgánico (a.) versus sin inhibidor (b.) (Dariva et.al) .....	13
Figura 9 Mecanismo de actuación de un inhibidor orgánico(Dariva et.al) .....	14
Figura 10 Morfología del film en función del PVC (W.K. Asbeck et.al).....	15
Figura 11 Efecto del PVC en las propiedades de la película (W.K. Asbeck et.al).....	16
Figura 12 Representación de Nyquist (Lee and Mansfeld).....	18
Figura 13 Representación de Bode (Lee and Mansfeld).....	19
Figura 14 A. Montaje celda electroquímica para evaluación de recubrimientos B. Jaula de Faraday C. Montaje técnica electroquímica para pinturas Fuente: Elaboración propia.....	26
Figura 15 Montaje celda Avesta Fuente: Elaboración propia .....	27
Figura 16 (a) ácido gálico, (b) ácido hexahidroxidifenilo, (c) catequina, (d) taxifolin Fuente: Elaboración propia .....	29
Figura 17 Estructura de un tanino condensado (M.S. Al-Otaibi).....	30
Figura 18 Reacción de reducción del hierro con taninos, estructura química de un tanato de hierro Fuente: Elaboración propia .....	31
Figura 19 a) Señal característica del DPPH en el EPR, b) Señal detectada en el EPR para la reacción tanino DPPH, c) variación de la señal de DPPH en el tiempo en combinación de la fracción TAP y TBP Fuente: Elaboración propia .....	32
Figura 20 Metodología de trabajo Fuente: Elaboración propia.....	35
Figura 21 Desempeño de los recubrimientos en ambientes salinos aplicados sobre acero Fuente: Elaboración propia.....	39
Figura 22 Potenciometría de recubrimientos pintados sobre acero Fuente: Elaboración propia .....	40
Figura 23 Desempeño de los recubrimientos en ambientes salinos aplicados sobre aluminio Fuente: Elaboración propia .....	41
Figura 24 Desempeño de las diferentes formulaciones de imprimantes en conjunto de un anticorrosivo industrial Fuente: Elaboración propia.....	42
Figura 25 Estudios de adición de aditivos inhibidores de corrosión en matriz epóxica, EP, epóxico; EP/PAni-ES, epóxico entrecruzado con PAni dopado con esmeraldita; EP/PAni -EB, epóxico entrecruzado con PAni y dopado con EB; EP/PAni-ES/cb, composite con negro de carbón; [59] .....	43
Figura 26 Ecuaciones usuales de Kramer-Kronig en EIS .....	45
Figura 27 Clasificación propuesta por Lee and Mansfeld[60] sobre el desempeño de los recubrimientos empleando la técnica EIS .....	46
Figura 28 Representación de Nyquist y Bode, respectivamente, usando como sustrato acero luego de 24 horas de exposición en cámara de niebla salina, Blanco, pintura sin ningún tipo de aditivo, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular. Fuente: Elaboración propia .....	47
Figura 29 Representación de Nyquist del acero luego de ser expuesto 24 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con taino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin ningún aditivo. Fuente Elaboración propia .....	49
Figura 30 Representación de Nyquist del acero luego de ser expuesto 1000 hrs A, componente real de la impedancia Vs imaginaria. B, componente real e imaginaria de la impedancia Vs la frecuencia. TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin ningún aditivo. Fuente: Elaboración propia.....	50
Figura 31 Representación de Nyquist y Bode, respectivamente, para acero expuesto a 1000 horas de cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin ningún aditivo. Fuente Elaboración propia .....	52
Figura 32 Circuitos equivalentes y sus modelos propuestos de interface electrolito-recubrimiento-acero. Fuente: Elaboración propia.....	54
Figura 33 Representación de la resistencia de la sub-capa tanino-metal. Fuente Elaboración propia .....	55

Figura 34 Imágenes SEM del corte transversal de las probetas luego de 1000 h de exposición en cámara de niebla salina A. Blanco B. Pintura con PSB C. Acero y D. Pintura con TBP. Fuente Elaboración propia .....	57
Figura 35 Modelo del proceso de inhibición en la interface metal-película-solución. Fuente Elaboración propia .....	58
Figura 36 Representación de Nyquist para sustrato de aluminio expuesto 24 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin aditivos. Fuente: Elaboración propia .....	60
Figura 37 Representación de Bode para sustrato de aluminio expuesto 24 horas en cámara de niebla salina. Fuente: Elaboración propia.....	61
Figura 38 Representación de Nyquist para sustrato de aluminio expuesto 1000 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con taino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin aditivo. Fuente: Elaboración propia.....	63
Figura 39 Representación de Bode para sustrato de aluminio expuesto 1000 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin aditivo. Fuente: Elaboración propia.....	65
Figura 40 Circuitos equivalentes y sus modelos propuestos de interface electrolito-recubrimiento-aluminio: Fuente Elaboración Propia.....	66
Figura 41 Seguimiento resistencia del aluminio. Fuente: Elaboración Propia.....	67
Figura 42 SEM de una ampolla en sustrato de aluminio. Fuente: Elaboración propia .....	68
Figura 43 a) Espectros Raman de acero raspado bajo la capa de tanino y catequina pura (flavonoides); b) espectro Raman del complejo tanino-Fe; c) placa de acero al carbono recubierta con imprimación de tanino; y d) Espectro Raman de los puntos negros (complejos de taninos) formados en b). Fuente: Elaboración propia .....	73
Figura 44 Mecanismo propuesto para la formación del complejo tanino-Fe del TBP. Fuente: Elaboración propia.....	75
Figura 45 Mecanismo propuesto formación de complejo tanino-Fe. Fuente Elaboración propia.....	77



## Abreviaciones

2K	Pintura de dos componentes	WE	Electrodo de trabajo
AA	Actividad antiradical	WPE	<i>Weight per epoxy</i>
AC	Corriente alterna	Z	Impedancia
ACHCORR	Asociación chilena de la corrosión	Z'	Componente real de la impedancia
AISI	American Iron and Steel Institute	Z''	Componente imaginaria de la impedancia
ASTM	American Society for Testing and Materials	Z	Magnitud de la impedancia
C	Capacitor		
CPC	Capa de productos de corrosión		
CPVC	Concentración volumétrica de pigmento crítica		
DC	Corriente directa		
DG <sup>°</sup> <sub>ads</sub>	Energía libre de Gibbs de adsorción		
DMSO	Dimetil sulfóxido		
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidracil		
E	Potencial		
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica		
EPR	Espectroscopia paramagnética electrónica		
GPC	Cromatografía de permeación en gel		
i	Corriente		
IC	Inhibidor de corrosión		
ICC	<i>International corrosion council</i>		
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>		
K-K	Kramers-Kroning		
KU	Unidades Krebs, unidades de medida de viscosidad		
λ	PVC/CPVC		
NACE	National Association of corrosion engineers		
OCDE	Organización para la cooperación y el desarrollo económico		
OES	Espectroscopia de emisión óptica		
PIB	Producto interno bruto		
PVC	Concentración volumétrica de pigmento		
Q	Elemento de fase constante		
θ	Angulo de fase		
R	Resistencia		
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>		
SCE	Electrodo de referencia de calomel saturado		
SEM	Microscopia electrónica de barrido		
TAP	Tanino de alto peso molecular		
TBP	Tanino de bajo peso molecular		
ω	Frecuencia (Hz)		



## Resumen

La corrosión es la causa más frecuente de deterioro que sufren los materiales y sus aleaciones, la gran mayoría de las construcciones, estructuras y piezas metálicas se encuentran expuestas al medio ambiente. En esas condiciones, ocurre reacciones químicas y electroquímicas que producen un ataque acelerado y destructivo del material, provocando en algunos casos pérdida en sus propiedades mecánicas que, en el tiempo, se traduce en la disminución de la vida útil del metal, creando deficiencias operativas en las plantas industriales, baja producción, elevados costos de reparación y accidentes que pueden cobrar víctimas humanas. Frente a esta problemática existen distintos métodos para combatir la corrosión, de los métodos más usados se encuentran las nuevas aleaciones y/o súper aleaciones, los recubrimientos y protecciones por corriente impresa. Este trabajo presenta una nueva alternativa de recubrimientos que incorporan inhibidores de corrosión orgánicos extraídos de desechos de la industria maderera y papelera, evitando el uso de compuestos como el cromato de cinc o fosfatos, compuestos altamente contaminantes para el ambiente y la salud humana. Los inhibidores son extraídos de la corteza del *Pinus radiata*, por procesos de extracción por solventes, esta metodología logró obtener dos fracciones que se diferenciaron por su polaridad, una fracción es soluble en agua (TBP) la cual corresponde a productos de bajo peso molecular, bajo contenido de taxifolin y catequina; la segunda fracción insoluble en agua (TAP) posee elevados valores de peso molecular, mayor concentración de catequina y taxifolin. Ambas fracciones tienen propiedades antioxidantes, pero con diferentes velocidades de reacción, según resultados obtenidos por medio de EPR, estas propiedades se pudieron traspasar a formulaciones de recubrimientos epóxicos dos componentes base solvente, como aditivos inhibidores de corrosión, tipo imprimante; logrando desempeños de  $|Z|$  del orden de  $10^9$  y  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , para acero y aluminio, respectivamente. La fracción TBP presentan una acción combinada de protección, adsorción-efecto barrera. Los recubrimientos desarrollados tienen la propiedad de ser compatibles con otros recubrimientos industriales tipo anticorrosivos generando un efecto sinérgico, que logra sustituir imprimantes tradicionales, el mecanismo de protección que presenta la fracción TBP sobre el acero es por medio de la quimisorción, con valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  superiores a los  $-20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , el producto obtenido es un complejo de tanato de hierro, que se pueden apreciar como elementos de coloración negra que se depositan en el sustrato. En el caso de la fracción TAP, el mecanismo de protección es por medio de la fisorción sobre aluminio con valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  inferiores a los  $-20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en este caso no se forman complejos con el tanino, pero si forma una película protectora que sufre procesos difusivos en el tiempo.

## Abstract

Corrosion is the most frequent cause of deterioration of materials and their alloys, the vast majority of buildings, structures, and metal parts are exposed to the environment. Under these conditions, chemical and electrochemical reactions produce an accelerated and destructive attack of the material, in some cases, produced loss of mechanical properties, in the time, this translate into decrease in the useful life of the metal, creating operational deficiencies in the industrial plants, low production, high cost of repair and accidents that can claim human victims. Faced with this problem, exist different methods to combat the corrosion, the most common methods used are new alloys and/or superalloys, coatings and protections by the printed current. This work presents a new alternative of coatings that incorporate organic corrosion inhibitors extracted from wood and paper industry waste, avoiding the use of compounds such as zinc chromate or phosphates, highly polluting compounds for the environment and human health. The inhibitors are extracted from the bark of *Pinus radiata*, by solvent extraction processes, this methodology managed to obtain two fractions that were differentiated by their polarity, one fraction is waterborne (TBP) which corresponds to low molecular weight products, low content of taxifolin and catechin; The second fraction is solvent-borne (TAP) has high values of molecular weight, with a higher concentration of catechin and taxifolin than TBP. Both fractions have antioxidant properties, but with different reaction rates, according to results obtained by means of EPR, these properties could be transferred to epoxy coating formulations two solvent-based components, as corrosion inhibiting additives, primer type; achieving performances of  $|Z|$  of the order of  $10^9$  y  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , for steel and aluminum, respectively. The TBP fraction presents a combined action of protection, adsorption-barrier effect. The developed coatings have the property of being compatible with other anticorrosive industrial coatings, generated a synergic effect, which manages to replace traditional primers, the protection mechanism that presents the TBP fraction on steel is by means of chemisorption, with values of  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  higher than  $-20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , the product obtained is a complex of iron tannate, which can be seen as elements of black coloration that are deposited on the substrate. In the case of the TAP fraction, the protection mechanism is by means of fisisorción on aluminum with values of  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  less than  $-20 \text{ KJmol}^{-1}$ , in this case, no complexes are formed with the tannin, but if it forms a film protective that undergoes diffusive processes over time

## 1. Introducción

La corrosión es la causa más frecuente de deterioro que sufren los materiales y sus aleaciones. La gran mayoría de las construcciones, estructuras y piezas metálicas se encuentran expuestas al medio ambiente. En esas condiciones, ocurren reacciones químicas y electroquímicas que producen un ataque acelerado y destructivo del material, provocando en algunos casos pérdida en sus propiedades mecánicas que en tiempo se traduce en la disminución de la vida útil del metal, creando deficiencias operativas en las plantas industriales, baja producción, elevados costos de reparación y accidentes que pueden cobrar víctimas humanas [1,2]. En diversos países se han realizado rigurosos estudios en los cuales se discuten los enormes costos que acarrea la corrosión, en ellos se señalan que aproximadamente un 20 a 25% de estos costos se podrían evitar si se emplearan los métodos adecuados de protección. En países industrializados como Estados Unidos, Japón y los países de la Unión Europea tienen cuantificado el costo de la corrosión, el cual asciende hasta un 5% del producto interno bruto (PIB) cada año, esto implica 276 billones de dólares solo para Estados Unidos [3]. Más del 80% de las superficies metálicas se encuentran expuestas al aire libre, es de esperar que la corrosión atmosférica represente entre el 30 y 50% de dichos costos, mientras se leen estas líneas 760 Kg se han corroído en el mundo [3–5]. Por tanto, cualquier medida tendiente a la prevención del fenómeno de corrosión, aunque se obtengan solo éxitos parciales, puede suponer el ahorro de cuantiosas sumas de dinero.

Uno de los materiales con mayor corrosión es el acero, cuya producción anual está en 1500 millones de toneladas, de las cuales 300 millones de toneladas se corroe anualmente (25%). Países miembros de la organización para la cooperación y el desarrollo económico (OCDE) la cual agrupa a 35 países alrededor de todo el mundo. Estimaron que la corrosión les cuesta anualmente entre el 3-5% del producto interno bruto (PIB), dependiendo del grado de industrialización. En el 2013 Colombia reportó el 4% del PIB asociado a la corrosión y en Perú los gastos ascendieron al 5%. Un estimativo de los costos directos e indirectos debido a la corrosión en América Latina desde 1986 hasta el 2001 estimó una tendencia de alrededor del 3% según el PIB de cada país. Estudios realizados por EEUU indican que los gastos asociados a la corrosión tenderán a subir el 20% en los próximos 10 años, esto debido al aumento de la industrialización y a la saturación de agentes de polución atmosférica que llevaría a aumentar la agresividad de la corrosión. Es importante considerar que un gasto directo o indirecto del 3% del PIB de un país es una problemática que hay que abordar [3,6,7].

El aluminio no es ajeno a este fenómeno, hasta el 2015, la producción mundial de aluminio primario, ascendió a 1.229 millones de toneladas, dos tercios de su consumo anual proviene de la producción

original del mismo y un tercio del proceso de reciclaje. Pero esta cifra se espera que aumente en los próximos años a un 3.8%. El consumo veloz de este material responde a una sociedad que se está preocupando por el consumo energético, el aluminio es el material preferido para los componentes de la industria del transporte, especialmente cuando la reducción del peso y del consumo de energía se a convertido en un factor crucial para la nueva era de la locomoción eléctrica y uso eficiente de los recursos[8].

Diferentes organizaciones alrededor del mundo se han constituido para combatir esta problemática, está la National Association of Corrosion Engineers (NACE) y la International Corrosion Council (ICC). Chile, al ser un país con 4.300 Km de costa no es ajeno a este fenómeno y fundó la Asociación Chilena de Corrosión (ACHCORR), la última cifra reportada en Chile sobre costos asociado a la corrosión fue hace 30 años con \$400 millones CLP, cifra que ha aumentado cada año. Todas estas asociaciones tienen como objetivo desarrollar tecnología que prolongue la vida útil de piezas, equipos o estructuras metálicas, y una mayor seguridad en su operación y servicio [6]. El comportamiento de los metales y aleaciones en términos de corrosión atmosférica, dependen principalmente de las variables meteorológicas de la zona, tales como temperatura, humedad relativa, tiempo de humidificación, lluvia ácida, dirección y velocidad de los vientos, radiación solar, entre otros, además de los contaminantes presentes en la atmosfera (cloruros, dióxido de azufre, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno), el uso de normas internacionales permite clasificar la agresividad del ambiente, esto permite desde el diseño de ingeniería, estimar el grado de deterioro que sufrirá el material. En este contexto, desde hace tiempo, los científicos estudiosos del tema de la corrosión y los técnicos responsables del diseño de sistemas de protección y del mantenimiento de estructuras metálicas expuestas a la



Figura 1 Mapa corrosión Chile para 3 meses de exposición de acero estructural (Vera et.al)

atmosfera, han apreciado la necesidad de disponer de mapas y una amplia gama de materias primas enfocadas a estas necesidades.

Vera *et.al*, a nivel local han reunido esfuerzos para desarrollar un mapa de la corrosión atmosférica en Chile, país que se caracteriza por tener una diversidad de climas propensos a la corrosión, por ser costero (contaminación de cloruros) y por sus zonas industriales, con contaminación por dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) gas que en presencia de humedad, origina lluvia ácida. Los autores encontraron en sus estudios que la velocidad de corrosión a los 3, 6, 9 y 12 meses para el acero al carbón en 30 estaciones de monitoreo a lo largo de Chile, presentan diferentes velocidades de corrosión, en la Figura 1 se ilustran las diferentes ambientes agresivos para el acero al carbón expuesto a 3 meses, en donde C1 indica zonas de menor velocidad de corrosión y C5 las zonas con la mayor agresividad. Se destaca la zona de Quintero y Coronel con los mayores índices de corrosividad (C5) [6].

Los datos anteriores manifiestan que la investigación aplicada en la protección anticorrosiva de materiales metálicos es altamente relevante, más aun, con el aumento de la polución atmosférica que conlleva a incrementar la velocidad de corrosión en el tiempo. Por lo tanto, la suma de esfuerzos para solucionar en parte la problemática que se discute, está llena de recompensas intelectuales, tecnológicas y económicas para los países que les apuesten a estos desarrollos. Por tanto, la protección de materiales metálicos frente a la corrosión siempre va hacer un nicho de investigación, cualquier avance tecnológico en el área se traduce en ahorro de dinero y desarrollo de productos más amigables con el ambiente.

Frente a esta problemática existen distintos métodos para la protección de los materiales frente a la corrosión, hay que resaltar que cualquier método de protección tiene como objetivo disminuir la velocidad de corrosión, ya que nunca se podrá detener el ciclo natural del deterioro de materiales. En la Tabla 1 se encuentran algunos de los métodos más usados en la protección de materiales metálicos frente a la corrosión [9].

Tabla 1 Métodos de protección contra la corrosión

<b>Método de protección anticorrosivo</b>	<b>Mecanismo de protección</b>	<b>Ventajas y/o Desventaja</b>
Uso de materiales de gran pureza	Diseño de materiales	Alto costo en el proceso de producción del material
Tratamientos térmicos especiales para homogenizar soluciones sólidas, como alivio de tensiones	Diseño de materiales	Alto gasto energético
Presencia de compuestos en materiales como agentes aleantes	Diseño de materiales	Complicaciones en el proceso de elaboración de la aleación. Alto costo de los elementos aleantes
Inhibidores. Se adicionan a soluciones corrosivas, para disminuir sus efectos, ejemplos, inhibidores inorgánicos, cromatos, fosfatos, etc.	 Protección química	Altamente contaminantes
Recubrimientos superficiales como pinturas, capas de oxido o recubrimientos metálicos	Efecto barrera	<p>Aplicación sencilla y factible en configuraciones muy complejas; las fallas pueden ser reparadas en el lugar del montaje.</p> <p>Es posible combinar la aplicación de pinturas con otros métodos de protección anticorrosiva, por lo que puede aplicarse al material en condiciones más severas que las permisibles</p> <p>Elevados costos de ejecución y mantenimiento- efecto a largo plazo sobre la adherencia</p>

Protección catódica	Método electroquímico de protección	Simple y efectivo en presencia de un buen electrolito. Requiere de contacto permanente con el medio conductor de electricidad Puede usarse en combinación con otros métodos de protección, ánodos de sacrificio o recubrimientos
Sobredimensionamiento	Diseño	Alto costo inicial por el exceso de material empleado en el sobredimensionamiento. Fácilmente contaminantes y corrohibles

Las pinturas, desde un punto de vista técnico-económico, constituyen el método más adecuado para la protección de los materiales empleados en la construcción y en la industria, es por esto que casi el 95% de las empresas utilizan este sistema [10]. Los estudios realizados sobre grandes estructuras, particularmente en carenas de buques y tanques de la industria del petróleo, han concluido que en general las pinturas más económicas requieren luego del primer año una preparación de superficie no inferior al 20% del total y que después de 4 o 5 años es necesaria una completa reaplicación del sistema. Por su parte las pinturas más eficientes y de mayor costo no necesitan preparación de superficie luego de un año y solo un 5 al 10% debe ser arenado o granallado después de 5 años, la vida útil estimada oscila en general entre 8 y 10 años, lapso después del cual debe repintarse la totalidad de la superficie [11].

Para lograr esta protección eficiente se necesita de una correcta formulación de las pinturas junto con un esquema adecuado de aplicación, esto último consiste en adicionar una serie de capas sucesivas de pintura las cuales tienen una función en específico (Figura 2), la selección de un esquema de pintado debe contemplar el empleo de materiales de bajo costo con repintado frecuente o bien la especificación de productos más costosos con una mayor vida útil en servicio. La evaluación de costos debe considerar las dimensiones de la estructura, las condiciones operativas, la preparación de la superficie, las pinturas, la mano de obra, el recambio de área corroídas, intervalos de repintado, seguros e impuestos [12].



*Figura 2 Esquema de pintado Fuente: Elaboración propia*

Resumiendo, el análisis de los costos a los factores preparación de superficie, mano de obra de aplicación y materiales (pinturas y derivados) se observa que tienen en forma estimada una incidencia del 50/55, 25/30 y 20/25% respectivamente, dependiendo del tipo de estructura, tamaño, forma y ubicación. Esto obliga a concentrar los esfuerzos en la investigación de nuevos productos [13].

Una pintura líquida, considerado desde un punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso, el cual está constituido generalmente por sólidos finamente particulados y dispersados en un medio fluido denominado vehículo. Este último está basado en una sustancia filmógena o aglutinante, también llamado agente formador de película o ligante, dispuesta en un solvente o mezcla de solventes al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes, el modo en que los recubrimientos poliméricos protegen al metal frente a la corrosión se compone de tres efectos fundamentales [10]:

- Efecto barrera: El cual dificulta el acceso del oxígeno y del agua en la superficie metálica, con la cual inhiben el proceso catódico, y con ello el anódico, es decir, la disolución del metal. Este efecto, sin embargo, está limitado por el hecho de que todas las películas orgánicas son permeables en cierto grado a los agentes químicos causantes de la corrosión que no solo se difunden a través de los poros o defectos de la película polimérica, sino también a través de su propia masa.
- Efecto de protección catódica: ciertas pinturas contienen pigmentos metálicos que actúan como ánodo de sacrificio, en beneficio del metal al que protege, que actúa como cátodo.
- Efecto Inhibidor: Siendo uno de los métodos más modernos para combatir la corrosión, son por lo general compuestos que se adicionan como aditivos en la pintura, y su función es disminuir la velocidad de corrosión, algunos de los requisitos que debe cumplir son: existencia de

compatibilidad con el sistema a proteger, estabilidad térmica a las condiciones de operación, fácil manipulación y almacenamiento, económicos y no debe alterar el proceso del sistema a proteger [14].

Un recubrimiento protector está constituido principalmente por las siguientes capas de pintura, enlistadas según el orden de aplicación (Figura 2).

- Imprimante: Estas composiciones tienen como función fundamental controlar el fenómeno de corrosión para prolongar la vida útil del sustrato. Una propiedad esencial es la adhesión al metal, la cual es función del material formador de película; su naturaleza depende de la pintura anticorrosiva o de terminación seleccionada según las exigencias del medio ambiente. Las principales características de las pinturas anticorrosivas son el bajo brillo para facilitar la adhesión de la capa posterior; la reducida permeabilidad para controlar el proceso de corrosión y evitar simultáneamente la formación de ampollas; óptima adhesión al sustrato de base y finalmente una elevada eficiencia del pigmento o aditivos inhibidores de la corrosión [15].
- Anticorrosivo: Estos productos se incluyen en un sistema protector para la mejora de 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 o sustancias abrasivas a la interface sustrato/recubrimiento) [16].
- Terminación (top coat): la película de esta pintura protege las capas de imprimante y anticorrosivo del medio externo; se pueden diseñar con materiales formadores de película de diferente naturaleza química. Se formulan en general con bajos niveles de pigmentos y cargas o extendedores con el fin de generar una película brillante para facilitar su limpieza y de mínima permeabilidad para evitar el acceso de sustancias agresivas [12].

Los recubrimientos se pueden clasificar en cuatro grupos, según la forma como estos fallen, el primer grupo son los recubrimientos que actúan como barrera dieléctrica, fallan por la penetración de electrolitos en la película difusa. El segundo grupo incluye recubrimientos que tiene vías conductivas donde se da un contacto inmediato entre el metal y el electrolito. Usualmente se dan estas vías por la evaporación del solvente al momento del secado y por la exposición al ambiente. El tercer grupo incluye los recubrimientos porosos, fisurados y con avanzada degradación de la película. El cuarto grupo está constituido por algunos sistemas con vehículos hidrocarbonados, de naturaleza hidrofílica que fallan muy rápidamente cuando son expuestas a electrolitos. Ahora bien, si se tiene la habilidad de predecir el comportamiento del

recubrimiento frente a un ambiente corrosivo se puede tener confianza de que todos los detalles necesarios y relevantes del sistema estarían incluidos en la fabricación.

## **1.1. Formulación de recubrimientos**

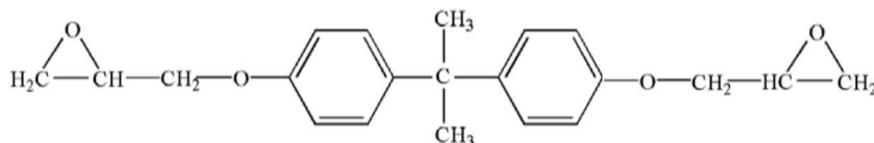
### **1.1.1. Agentes formadores de película, resina epóxica**

La química de los recubrimientos está íntimamente ligada a las sustancias filmógenas, ya que constituyen el componente fundamental en la formulación para obtener productos con propiedades pre-establecidas con el fin de satisfacer las condiciones que determinan el sustrato y el medio ambiente. Los materiales formadores de película también llamados ligantes, son polímeros o bien pre-polímeros que forman una película cohesiva sobre un sustrato y que tienen como función aglutinar adecuadamente los pigmentos y extendedores luego del secado/curado. El ligante a aglutinante se selecciona, desde un punto de vista técnico económico, considerando las características del sustrato (naturaleza química, estado de la superficie, etc.), la acción agresiva del medio de exposición (acidez, o alcalinidad, radiación UV, etc.) las exigencias físico-mecánicas de la película (dureza, resistencia a la erosión y a los impactos, etc.), los requerimientos de preparación de la superficie previos (grado de limpieza, rugosidad, etc.), las condiciones de aplicación y secado / curado (humedad relativa, temperatura, etc.) la expectativa de comportamiento en servicio (vida útil con mínimo o nulo mantenimiento, costo de materiales y mano de obra involucrada, etc.)

Las resinas epóxicas se pueden adquirir con diferentes grados de polimerización; su peso molecular varia ampliamente desde productos prácticamente monoméricos en estado líquido hasta polímeros sólidos de varios miles de unidades de masa. Se caracterizan por poseer en su estructura el grupo oxirano; el anillo epóxico puede estar presente como grupo glicidilo o como anillo intramolecular en algunas resinas.

La mayor producción se obtiene a partir del bisfenol A (difenilol propano) (Figura 3) por reacción con la epiclorhidrina; se obtiene así una molécula con grupos funcionales óxido de etileno generalmente en los extremos y eventualmente grupos hidroxilo que confieren polaridad y capacidad para entrecruzarse en la cadena. El grado de polimerización determina el tipo de resina, así, por ejemplo, las líquidas y semisólidas presentan bajo peso molecular, reducido punto de fusión y alta solubilidad en aromáticos; por su parte, las sólidas exhiben muy alto peso molecular, elevado punto de fusión y baja solubilidad en productos oxigenados muy activos.

El empleo de las resinas líquidas es fundamentalmente para pisos, espacios confinados como por ejemplo interiores de tanque, ya que no requieren solventes para su aplicación; las de alto peso molecular usualmente se usan para las superficies de mayor exigencia como cascos de barcos, tuberías o estructuras expuesta a ambientes agresivos. Por otro lado, existen también resinas epóxicas avanzadas las cuales poseen dos grupos reactivos, los epóxico (dos por molécula) y los hidroxilo, en cantidad creciente a medida que aumenta el peso molecular.



*Figura 3 Estructura de una resina epóxica líquida básica (Diglicidil éter del bisfenol A) Fuente: Elaboración propia*

La propiedad de este tipo de resinas radica en su peso epóxico (WPE, weight per epoxy), es decir los gramos de resina por grupo funcional. Habitualmente esta información es informada en las fichas técnicas, así, por ejemplo, se puede encontrar un WPE de 300, esto se traduce en un grupo epóxico por cada 300 g de resina.

### **1.1.2. Solventes**

Este tipo de material tiene como objetivo en la pintura dar una viscosidad óptima según el método de aplicación que se debe utilizar. Los solventes se utilizan además para solubilizar las resinas y regular la velocidad de evaporación. La utilización de co-solventes, los cuales no solubilizan al ligante es frecuente en la formulación de pinturas como materia prima para disminuir los espesores secos de película, pero sin alterar la viscosidad final del producto. Dependiendo del uso final de los recubrimientos se debe seleccionar cuidadosamente la mezcla de solventes que balancee el proceso de formación de película nivelado, libre de imperfecciones en la superficie. Para esto, los hidrocarburos alifáticos se pueden utilizar solamente en una cantidad muy limitada; por su parte el tolueno o el xileno son buenos disolventes de resinas epóxicas de bajo peso molecular mientras que las cetonas, ésteres y éteres de glicol son convenientes para las resinas epóxicas de pesos moleculares intermedios. En lo referente a las cetonas, ésteres y éteres de glicol se emplean usualmente para resinas con elevado grado de polimerización.

### **1.1.3. Pigmentos y cargas**

Las resinas epóxicas puras tienen un reducido índice de acidez y en consecuencia presentan una baja reactividad con los pigmentos normalmente usados. Incluyendo los óxidos de cinc y otros pigmentos fuertemente básicos. Sin embargo, resulta oportuno mencionar que en general la dispersión de los pigmentos en el vehículo de naturaleza epoxi presentan dificultades debido a que no humectan en forma adecuada la superficie de las partículas.

### **1.1.4. Aditivos**

Son productos que se dosifican en pequeñas cantidades para facilitar el proceso de fabricación de la pintura, aportan características concretas a la pintura luego de ser aplicada, crean las condiciones adecuadas para el secado y para estabilizar la pintura en el periodo de almacenamiento, dentro de este grupo de productos encontramos humectantes y dispersantes para facilitar el mojado de los pigmentos y cargas, y su posterior dispersión y estabilización; espesantes, que se utilizan para obtener una consistencia determinada; agentes reológicos, para dar perfiles pseudoplásticos y/o tixotrópicos; inhibidores de corrosión, que tiene como objetivo proteger el sustrato donde se aplica la pintura, y un sin número de productos que todos los días se están generando para incrementar el desempeño de los recubrimientos.

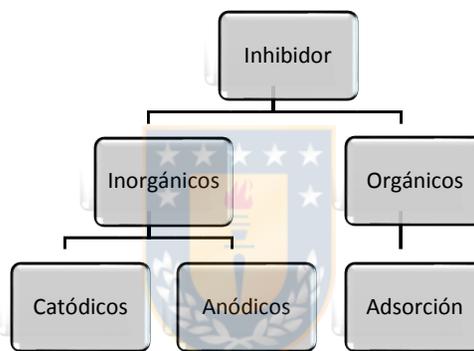
El presente proyecto se concentra en los aditivos inhibidores de corrosión adicionados en el imprimante. Estos productos en general pueden ser, cualquier constituyente de una fase cuya presencia no es esencial para que suceda un proceso electroquímico, pero que produce un retardo del mismo, modificar el estado superficial del material metálico, se denomina inhibidor de corrosión (IC) [17], La inhibición de la corrosión se logra al controlar la velocidad de corrosión de un metal por la adición de pequeñas cantidades de una sustancia inhibidora dispersa en la pintura que disminuye o previene la reacción del sustrato metálico con los iones agresivos del medio corrosivo. Para inhibir la corrosión de las partes metálicas a causa de los medios ácidos presentes en la industria del petróleo, por poner un ejemplo, se han desarrollado diferentes tipos de inhibidores, desde su primera generación en los años 40's, que fueron del tipo inorgánicos hasta los más ampliamente usados actualmente de tipo orgánicos, el consumo de IC en los últimos años se ha incrementado de manera drástica, por ejemplo en Estados Unidos el consumo fue de aproximadamente \$600 millones en 1982 y de USD\$1,1 mil millones para 1998, mientras que en México fue de aproximadamente USD\$70 millones en el 2002. Estudios recientes estiman que E.U. tendrá una

demanda de IC de USD\$2.5 billones en el 2017 de los cuales el 26.6% será por parte de las refinerías de petróleo, 16,9% en producción de gas y aceite, 15,3% en la industria química, 9,5% en la producción de metales, 7,1% en pulpa y papel y 8% en los demás sectores productivos, según estudios realizados en el 2013 [18].

Los inhibidores de corrosión pueden ser sintéticos o naturales, y se pueden clasificar por:

- Naturaleza química ya sea orgánica o inorgánica
- Mecanismo de acción, anódico, catódico o mixto (anódico-catódico) y por adsorción
- Oxidantes o no oxidantes

En general, los inhibidores inorgánicos tienen una acción catódica o anódica y los orgánicos ambos comportamientos, catódico y anódico con la propiedad de ser a adsorbidos por el sustrato. En la Figura 4. se ilustra esta clasificación.



*Figura 4 Clasificación de los inhibidores de corrosión Fuente: Elaboración propia*

Los inhibidores inorgánicos anódicos, llamados también como inhibidores de pasivación, actúan en las reacciones de oxidación del ánodo, bloqueándolas y promoviendo la pasivación de la superficie metálica, estos compuestos forman una capa fina que es absorbida por el sustrato, resultando en un film cohesivo e insoluble que desplaza el potencial de corrosión a valores positivos, como se ilustra en la Figura 5. en los diagramas de polarización potencioestática de un inhibidor anódico en solución

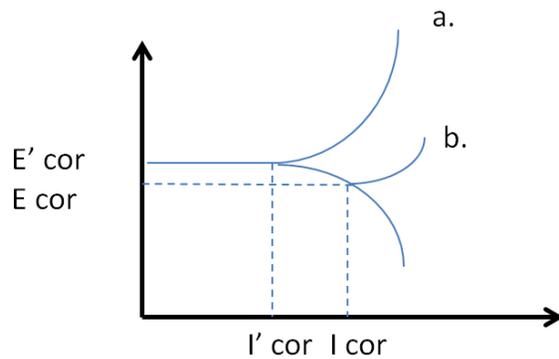


Figura 5 Diagrama polarización potencioestática, comportamiento electroquímico de un metal en una solución con inhibidor anódico a. versus sin inhibidor b. (Dariva et.al)

Los inhibidores anódicos reaccionan con iones metálicos  $Me^{n+}$  producidos en el ánodo, formando generalmente hidróxidos insolubles, que se depositan en la superficie del metal como película insoluble impermeable a los iones metálicos, creando un film insoluble e impermeable de iones metálicos. A partir de la hidrólisis de los inhibidores se generan grupos  $OH^-$  en el medio, este mecanismo se ilustra en la Figura 6.

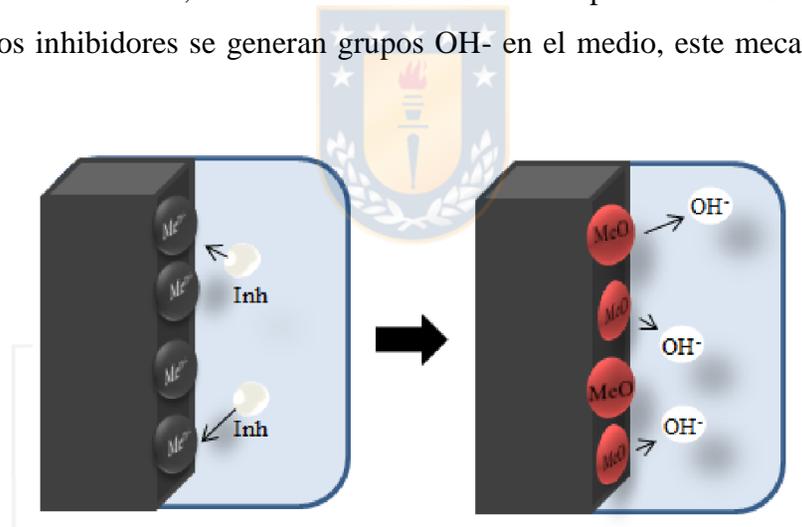


Figura 6 Esquema de acción de un inhibidor inorgánico anódico (Dariva et.al)

La concentración del inhibidor es de vital importancia ya que si hay insuficiencia del IC la película insoluble será porosa dando lugar a la corrosión localizada, y si hay un exceso de este, el IC acelerará el proceso de corrosión por la diferencia de potencial químico en la superficie.

Lo mismo ocurre con los inhibidores inorgánicos catódicos, en este caso se forma una película insoluble e impermeable en el cátodo, normalmente constituida de hidróxidos metálicos como  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  entre otros, dependiendo del tipo de inhibidor utilizado. En la Figura 7. se ilustra el mecanismo de acción del inhibidor y el diagrama de polarización potencioestática.

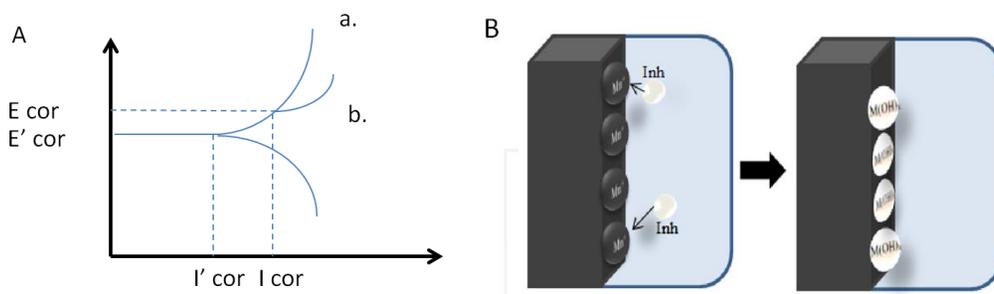


Figura 7 A. Diagrama de polarización potencioestática con inhibidor (a.) y sin inhibidor (b.) B. Esquema de acción de un inhibidor inorgánico catódico. (Dariva et.al)

Los inhibidores orgánicos tienen una particularidad, algunos tienen comportamiento anódico otros catódicos y en ocasiones comportamiento mixto, pero esto no se puede asegurar para todo tipo de inhibidores, estudios realizados por C. Dariva *et al* [19]. indican que lo único que se puede afirmar es que los inhibidores orgánicos forman una película hidrofóbica sobre la superficie metálica la cual puede interactuar ya sea por quimisorción o fisorción, en la Figura 8 se ilustra cómo es el comportamiento teórico potenciométricos de estos IC.

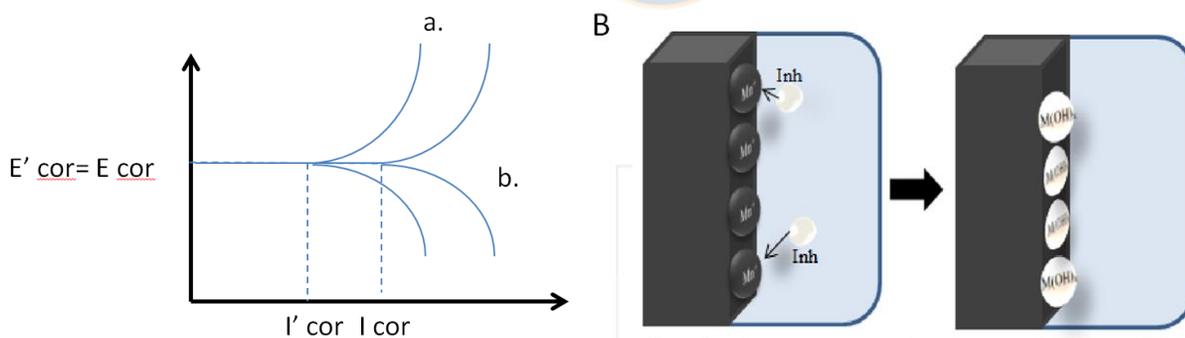


Figura 8 Diagrama teórico de polarización potencioestática: comportamiento electroquímico de un inhibidor orgánico (a.) versus sin inhibidor (b.) (Dariva et.al)

Nótese la curva teórica de polarización potencioestática de ambos casos, sin y con inhibidor, tiene el mismo potencial de corrosión ( $E_{\text{cor}}$ ) pero la corriente decrece de  $I_{\text{cor}}$  a  $I'_{\text{cor}}$ . En la Figura 9 se ilustra el mecanismo de actuación del inhibidor orgánico cuando es absorbido por la superficie metálica en forma de una capa protectora.

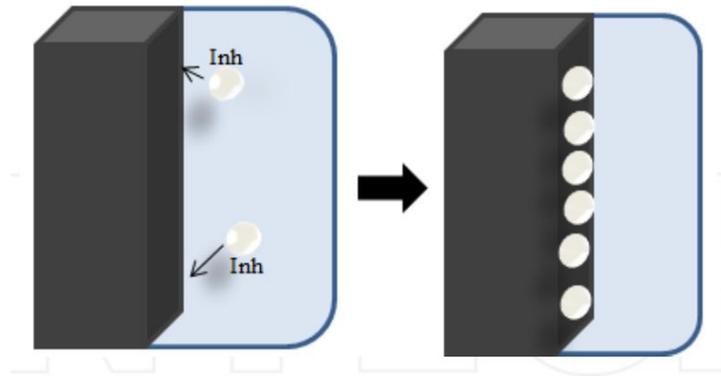


Figura 9 Mecanismo de actuación de un inhibidor orgánico(Dariva et.al)

La eficiencia de un inhibidor orgánico depende de [20]:

- Estructura química y tamaño de la molécula orgánica
- Aromaticidad y/o enlaces conjugados
- Tipo y número de enlaces atómicos o grupos en la molécula (si son  $\pi$  o  $\theta$ )
- Naturaleza, carga de la superficie metálica y modo de interactuar con ella (quimisorción o fisisorción)
- Capacidad para formar una capa compacta o reticulada
- Tipo de electrolitos en solución

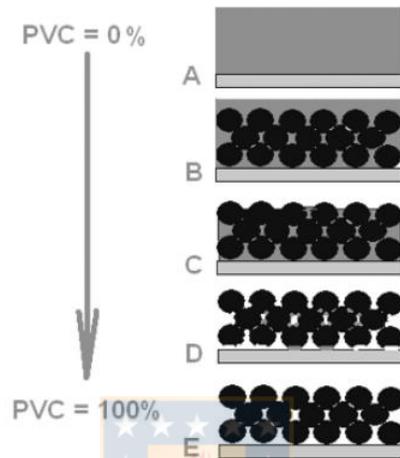


### 1.1.5. Parámetros de formulación

En cualquier formulación existe una relación entre pigmento y resina, que puede expresarse en distintas formas. La relación puede ser en peso o en volumen o puede expresarse en forma de concentración de uno de los elementos sobre el total de la formulación. Así mismo, estas relaciones se pueden expresar en referencia a la pintura líquida o el film seco. Cada una de estas posibilidades permite tener una idea de cómo será el producto formulado. Normalmente se determinan dos relaciones, pigmento/resina y concentración de pigmento en volumen (PVC). La relación PVC (por sus siglas en inglés pigment volumen concentration), nos da una información importante sobre la composición física del film seco. La concentración de pigmento expresada en volumen calculada sobre el total del film seco se puede establecer en porcentaje mediante la fórmula:

$$PVC = \frac{\text{Volumen de pigmento}}{\text{Volumen de pigmento} + \text{Volumen de resina}} \times 100$$

En la Figura 10 se ilustra la morfología del film seco en función del PVC, en el siguiente esquema se supone todas las partículas de pigmento son de la misma medida y de forma esférica. En el caso donde el PVC es igual a cero, se observa que solo existe una película de resina, mientras que en un PVC igual a 100%, solo hay pigmento, en el caso D la resina es la justa para mantener unidas las partículas de pigmento, en C la resina ha llenado los espacios ocupados inicialmente por el aire y en B existe un excedente de resina que esta sobrante.



*Figura 10 Morfología del film en función del PVC (W.K. Asbeck et.al)*

Cada visión conlleva a una serie de características de la pintura que se esquematiza en la Figura 11, a nivel organoléptico, el punto E de la Figura 10 la principal característica del recubrimiento sería un alto poder cubriente, el cual implica la capacidad de cubrir las imperfecciones del sustrato en con determinado espesor, pero con un tizado al momento de estar en contacto con otro sustrato o manipulación, esto se refleja como una superficie polvorienta, C es una película cohesionada, ya que se han llenado todos los intersticios del recubrimiento, en cuanto a brillo puede ser entre una sensación mate o satinada) y B, además de cohesionada, tendrá brillo debido a su exceso de resina que forma una superficie uniforme capas de reflejar la luz.

El parámetro de PVC es ampliamente utilizado en el rubro de las pinturas, dependiendo de su valor se pueden tener especulaciones de su desempeño en condiciones establecidas de operación. En el caso de los imprimantes el mejor desempeño se observa cuando se logra una película con comportamiento membrana, con capacidad de ser permeable al vapor de agua para evitar a formación de ampollas con almacenamiento de electrolitos, pero a su vez con la capacidad de ser impermeable a los agentes externos. Los mejores valores obtenidos de PVC para un imprimante se encuentran entre un 30 y 40% según el tipo de ligante y pigmento utilizado.

Una vez calculado el valor del PVC del recubrimiento es muy importante determinar el valor óptimo, esto se logra por medio de la relación  $\lambda$  ( $\lambda = \text{PVC} / \text{CPVC}$ ), la cual se determina por medio de la concentración crítica volumétrica de pigmento (CPVC), dicha relación se puede identificar como el punto D de la Figura 10, y que justo coincide con el punto de inflexión (línea punteada) de varias propiedades señaladas en la Figura 11.

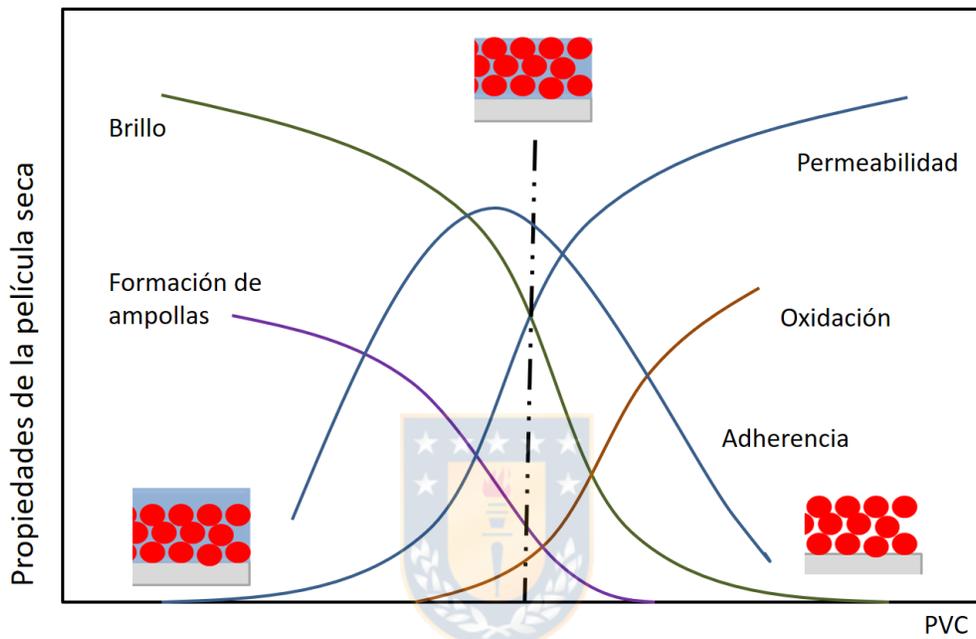


Figura 11 Efecto del PVC en las propiedades de la película (W.K. Asbeck et.al)

El CPVC varía en función del grado de dispersión del sistema pigmentario, cuando aumenta el grado de dispersión aumenta también el valor del CPVC debido a que el volumen de intersticios es menor.

## 1.2. Caracterización de recubrimientos

Como cualquier producto manufacturado las pinturas deben ser sometidos a un control que asegure la calidad y las prestaciones para las que han sido concebidas. Cada pintura o recubrimiento debe cumplir unas características concretas, distintas en cada caso, que son las que se definieron al momento del diseño. Las características de control de calidad más usuales se separan en dos grupos, las primeras corresponden al control de la fabricación del producto, estas indican si durante el proceso ocurre algún tipo de desviación y permite realizar modificaciones necesarias para que las características del producto estén dentro de los límites que se han establecidos previamente. En el segundo grupo se exponen las

características que corresponden al desempeño del recubrimiento o pintura al momento de ser aplicada o puesta en servicio. Las propiedades habitualmente determinadas son, finura de molienda, la cual se encarga de terminar la distribución media de tamaños de partícula del material sólido presente en la pintura. Viscosidad, este parámetro estará directamente ligado a las propiedades de facilidad de molienda, tipo de aplicación, rendimiento, estabilidad de las diferentes fases presentes en la pintura y adherencia. Densidad, poder cubriente, secado, estabilidad en el envase, adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a la corrosión.

La determinación de esta última propiedad, se ha vuelto un estudio, debido a la complejidad de los sistemas (metal-recubrimiento), frente a la corrosión se han implementado hasta hace unos años atrás, técnicas cualitativas como niebla salina, humedad, rocío, exposición, pruebas de inmersión y además métodos electroquímicos de corriente continua CC (tiempo de potencial, resistencias CC, curvas de polarización, entre otras). Pero el potencial y las limitaciones de estos métodos, no dejan claros los resultados de diferentes pinturas, ya que son subjetivas, dependiendo en la mayoría de los casos en la habilidad del inspector. Algunas técnicas electroquímicas, calorimétricas, mecánicas o químicas son usadas. Sin embargo, los resultados obtenidos en los diferentes métodos no son en algunos casos comparables. Afortunadamente rápidos avances en la teoría electroquímica y tecnología electroquímica han dado progreso en métodos electroquímicos, como es el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica, o EIS, conocido también por sus siglas en inglés. Es una técnica para estudiar sistemas difíciles y complejos, no destructiva y rápida, útil para evaluaciones del desempeño de un metal desprotegido o protegido por un recubrimiento frente a la corrosión.

Durante un largo periodo de tiempo la EIS, se centró en lo que estaba sucediendo en el metal, como se corroía y solo tenía en cuenta al recubrimiento si afectaba los mecanismos de corrosión. La atención estaba centrada más en el metal y su composición, que, en las medidas de las propiedades del sistema, antes de una falla por corrosión en la interface del sistema. En los recubrimientos, la impedancia genera datos cuantitativos de la calidad de este cuando es aplicado a un metal. Puede indicar cambios en el recubrimiento antes de que sean visibles los daños en el sistema (metal-recubrimiento) y caracteriza dos fenómenos básicos: deterioro del recubrimiento por acción de un electrolito y el incremento de la velocidad de corrosión en el sustrato, ya sea por el deterioro del recubrimiento o por la acción del electrolito.

Los resultados de la EIS, para sistemas recubrimiento-metal se muestra en dos tipos diferentes de diagramas llamados Nyquist y Bode. A fin de obtener estos diagramas se varía la frecuencia de una señal

sinusoidal de corriente eléctrica dentro de un amplio intervalo para el caso de corrosión en metales, determinándose la impedancia  $Z$  para los distintos valores de frecuencia. Por esta razón, se dice que esta técnica es espectroscópica, ya que se produce el espectro de un intervalo amplio de frecuencias, usualmente de 0.001 Hz a  $10^5$ Hz.

En la representación de Nyquist, Figura 12, la expresión es compuesta por una parte real en el eje de las abscisas y otra imaginaria en el eje de las ordenadas. Cada punto de este gráfico representa un vector impedancia con frecuencia ( $\omega$ ), de módulo  $|Z_0|$  y ángulo de fase  $\theta$  (ángulo entre el vector y el eje x). Esta representación posee el inconveniente de que la frecuencia medida debe ser asociada a cada punto en el gráfico, pues esta variable no hace parte de los ejes de las abscisas, y tampoco del eje de las ordenadas.

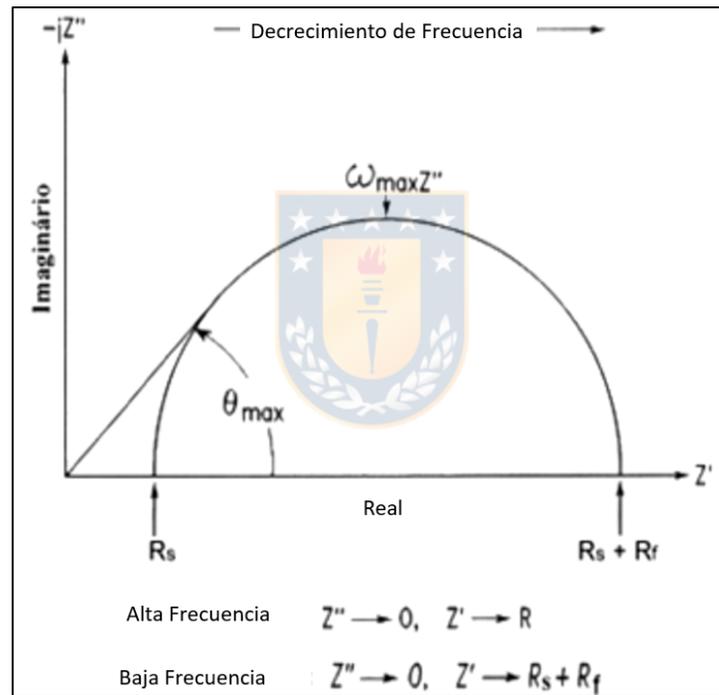


Figura 12 Representación de Nyquist (Lee and Mansfeld)

En la representación de Bode, Figura 13, se grafica  $\text{Log}(\omega)$  en las abscisas y módulo y ángulo de fase en las ordenadas, permitiendo identificar la frecuencia en cada punto del gráfico. Este diagrama suministra información en casos más complejos, por ejemplo, cuando sobre el electrodo tiene lugar más de una reacción y esta no puede ser detectada claramente en los diagramas de Nyquist, A partir de este diagrama también es posible determinar los valores de resistencia del electrolito y de resistencia a la polarización e indirectamente de la resistencia de transferencia de carga, en el caso de recubrimientos, la resistencia de poro o de película de pintura, leyendo en  $\log |Z|$ .

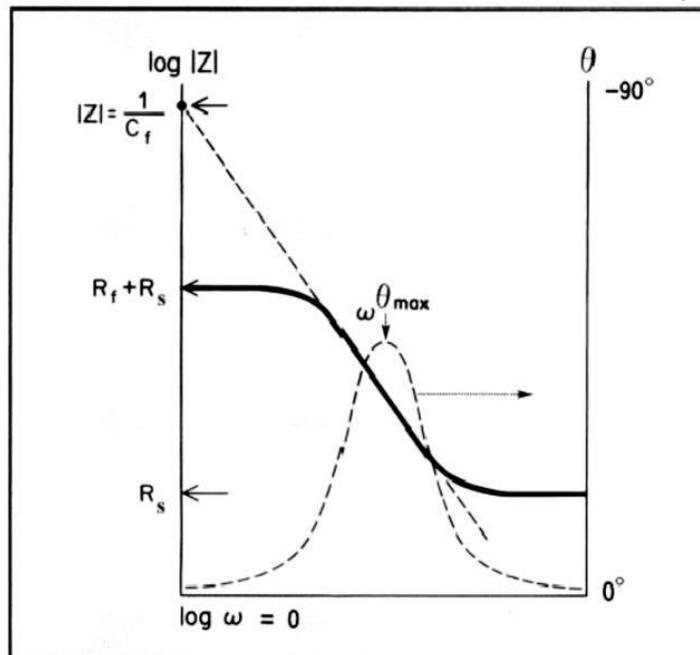


Figura 13 Representación de Bode (Lee and Mansfeld)

Las medidas de impedancia están influenciadas por la geometría de la celda electroquímica, de la parte eléctrica del sistema, el espesor de la pintura y va ser dependiente del tipo de recubrimiento que se estudie y las reacciones de corrosión que se presenten. Un espectro de impedancia puede estar dividido en dos zonas, la primera zona, de altas frecuencias, se representa las propiedades de barrera de un recubrimiento y la zona de bajas frecuencias, que representa las reacciones ocurridas en los poros de la película. La impedancia se describe como un circuito eléctrico equivalente, construido con elementos eléctricos como resistencias o capacitores, que permiten la evaluación de las propiedades de los recubrimientos con diferentes defectos como poros, ampollas, áreas afectadas, cada modelo tiene su propósito. De manera más precisa se puede definir la impedancia,  $Z$ , como una medida de la tendencia de un circuito a resistir o impedir el flujo de una corriente eléctrica alterna. Al hablar de impedancia es necesario mencionar que esta tiene una magnitud que es conocida como el módulo y tiene unidades de  $\text{ohm}/\text{cm}^2$  y una fase,  $\theta$ , que es expresada en unidades de grados.

Como toda técnica de ayuda para poder comprender fenómenos, esta presenta algunas limitaciones en su uso, una de estas limitaciones radica en no tener un completo conocimiento del mecanismo de reacción que se pueda estar dando, lo cual influye directamente en la selección de un adecuado circuito eléctrico equivalente que represente el fenómeno físico que está ocurriendo y que habitualmente hace necesario el

uso de otras técnicas complementarias, de lo contrario, se podría estar perdiendo información. Otra limitación es la reproducibilidad en estudios continuos de envejecimiento, esto se debe a la heterogeneidad de la película del recubrimiento y a la naturaleza química que pueda tener el vehículo que lo conforma, ya que en algunos casos puede interferir en las medidas de impedancia que se tomen en el tiempo. Además, la técnica no puede distinguir entre varios recubrimientos aplicados sobre el sustrato (imprimante, anticorrosivo, acabado, etc.). Para uso de estas técnicas no destructivas se necesita equipos electroquímicos específicos, lo cual crea en algunos casos limitaciones para su uso.

Aunque existen muchos trabajos sobre IC preguntas como ¿Cuál es el fenómeno de transporte del inhibidor en la interface metal/solución?, ¿Cuáles son las especies que interactúan sobre la superficie del metal? Y ¿Cuál es la influencia de las condiciones químicas del sistema sobre la funcionalidad de los grupos polares del inhibidor?, que hoy en día, siguen en discusión y son imprescindible contestar para comprender el proceso de inhibición de nuevas alternativas en inhibidores amigables con el medio ambiente. Con el avance que se han logrado en los últimos años en las técnicas de análisis superficiales como es la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS), de masa e infrarrojo, entre otras, además de los alcanzados en el campo de la microscopia y computación, el estudio de los inhibidores se ha vuelto más preciso en años recientes.

Este trabajo presenta nuevas alternativas de inhibidores orgánicos extraídos de desechos de la industria maderera y papelera, además la combinación de técnicas de caracterización, que hacen más eficiente el proceso de formulación. Los inhibidores son extraídos de la corteza del *Pinus radiata*, especie altamente cultivada en la octava región de Chile, decimo país con mayor producción de madera en el mundo según estadísticas reportadas por el instituto forestal INFOR en el 2014. La tecnología empleada logró obtener diferentes fracciones de inhibidores, uno soluble en agua (TBP) y otro insoluble (TAP) [21]. Los inhibidores obtenidos de la extracción fueron incorporados en imprimante base solvente dos componentes (2K) siguiendo parámetros de formulación como la concentración volumétrica de pigmento (PVC) y concentración crítica volumétrica de pigmento (CPVC), con el objetivo de mantener las propiedades de película y de envasado o *in-can*, mayoritariamente nombradas por la industria. Para evaluar el desempeño de dichos compuestos inicialmente se caracterizaron implementando nuevas metodologías en resonancia paramagnética electrónica (EPR) y cromatografía. Para caracterizar y evaluar el desempeño de los recubrimientos se utilizaron técnicas electroquímicas, microscopia electrónica de barrido (SEM) y las demás evaluaciones exigidas por la industria de los recubrimientos bajo normatividad ASTM e ISO.

### **1.3.HIPÓTESIS DE TRABAJO:**

El presente trabajo estuvo orientado para responder las siguientes hipótesis:

1. El efecto antioxidante de los polifenoles extraídos de productos naturales, evita la corrosión electroquímica del acero al carbono y aluminio estructural cuando son usados en formulaciones de recubrimientos tipo imprimante.
2. Los polifenoles presentan una inhibición anticorrosiva conjugada adsorción-efecto barrera.
3. Los polifenoles empleados en el imprimante tienen un efecto sinérgico con la capa anticorrosiva.

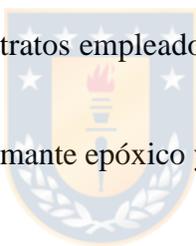
### **1.4.Objetivos:**

#### **General:**

Proponer el mecanismo de inhibición corrosiva de polifenoles extraídos de productos naturales, empleándolo como aditivo en un imprimante epóxico para la protección de aleaciones comerciales.

#### **Específicos:**

1. Caracterizar los polifenoles y los sustratos empleados en las evaluaciones (Acero al carbón 1020 y aluminio estructural).
2. Incorporar los polifenoles en el imprimante epóxico y determinar sus propiedades de película y de envasado.
3. Determinar el tipo de inhibición de los polifenoles y velocidad de corrosión de los sustratos en ambientes cargados iónicamente.
4. Construir isotermas de adsorción para determinar el tipo de interacción metal-polifenol
5. Determinar grupos funcionales característicos de la interacción metal-polifenol por medio de técnicas de espectroscopia Raman y/o EPR
6. Proponer mecanismo de inhibición corrosiva de los polifenoles.
7. Evaluar efecto sinérgico primer-anticorrosivo en cámara de niebla salina



## 2. Metodología

Para caracterizar los nuevos inhibidores de corrosión, se utilizaron técnicas espectroscópicas, cromatográficas y EPR. Posteriormente, a partir de los extractos obtenidos se formularon diversos recubrimientos tipo imprimante, donde se evaluó el desempeño de estos mediante diferentes pruebas *in-can* y de película seca, simulando ambientes costeros con soluciones de NaCl al 3.5%. A continuación, se describe la metodología empleada.

### 2.1. Preparación y caracterización de los extractos de corteza de pino

#### 2.1.1. Extracción de polifenoles (Escala Piloto)

La extracción a escala piloto se realizó en un reactor de 4 m<sup>3</sup> de volumen. En la extracción se trabajó con 100 kg (peso seco) de corteza la cual fue mezclada con una solución de etanol/agua en una relación de 1:20 (P/V) por 120 min a temperatura constante de 120°C. Una vez el extracto fue obtenido, este se secó con vacío (5 kPa) y a temperatura ambiente para remover el etanol usado [21]. Luego se procede con una decantación en agua para obtener una fracción de polifenoles soluble en agua (TBP) y otra fracción insoluble en agua (TAP). Por último, se realizó una liofilización para su almacenamiento y conservación.

#### 2.1.2. Determinación de contenido total de fenoles

Para determinar el contenido total de fenoles de las fracciones, se modificó la metodología propuesta por los autores [21]. Se prepararon soluciones de extracto al 0.1 g/L, para el TBP se usó agua y dimetilsulfóxido puro (DMSO) [22], proveído por Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). Para el TBP, se toman 0.5 mL de dichas disoluciones y se mezcla con 2.5 mL del compuesto Folin-Ciocalteu (2 mol equiv./L) diluido al 10% con 2 mL de carbonato de sodio de 75g/L, luego, esta mezcla se incubó a 45°C por 15 min para su posterior lectura a 765 nm (Techcomp instruments UV2300, Shanghai, China), las soluciones de control fueron preparadas siguiendo la metodología anteriormente descrita pero reemplazando los extractos por 2.5 mL de agua Molli-QTM, la curva de calibración fue construida usando 0-60 mg/L de disoluciones acuosas estándares de ácido gálico. El contenido total de fenoles de cada extracto fue expresado en gramos de ácido gálico equivalente por gramo de extracto seco.

### **2.1.3. Determinación de la composición de extractos de polifenoles**

Para determinar la composición de los extractos se utilizó la técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento de fase inversa (RP-HPLC) acoplado a un detector de matriz de diodos (DAD) y espectrómetro de masas (MS). Para adaptar el procedimiento para ambos extractos, se modificó el tiempo de análisis y el gradiente de la fase móvil. Se usó un RP-HPLC-DAD-MS equipado con una bomba binaria, y una columna de núcleo fundido, Kinetex™ C18 (100mm x 4.6 mm x 2.6 μm). Se filtraron 10μL de muestra por un filtro Phenex-RC de 15 mm de diámetro. Se hicieron pasar 2 mL usando una fase móvil de ácido acético al 1% (fase A) y acetonitrilo (fase B) con un flujo de 0.8 mL/min. La fase móvil fue programada de acuerdo con la metodología del autor [21], este procedimiento se realizó por triplicado. Los compuestos de los extractos fueron identificados por medio de UV y base de datos del MS, la cuantificación se realizó por medio de un detector DAD. Las curvas obtenidas fueron comparadas con curvas de calibración de catequina (0.10-1.00 g/L) y taxifolin (0.06-1.00 g/L)

### **2.1.4. Determinación de actividad antiradical**

La actividad antiradical se define como la cantidad de antioxidante necesaria para que la concentración inicial de un marcador, baje un 50%, para los extractos fue determinada por medio de la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR), técnica sensible a los electrones desapareados de una molécula, utilizando el radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) como marcador. Se tomaron 0.3 mL de una solución de extracto en DMSO (0.8 g/L), y se mezcló con 2 mL de una solución de DPPH (marcador) en DMSO ( $3.005 \times 10^{-5}$  M). Luego se inyecta rápidamente en un tubo capilar de vidrio al EPR (Bruker ESP 300), donde se realizaron las mediciones continuas de la intensidad del campo magnético característico del DPPH cada 2 segundos a 3520 Gauss, con un módulo de amplitud  $g=4$ , a temperatura ambiente [23].

### **2.1.5. Determinación de la capacidad antioxidante**

La capacidad antioxidante fue determinada mediante el método de radicales libres, en donde se hace una reacción redóx, el radical actúa como agente oxidante que capta electrones que le dona el antioxidante, este método se hace por medio de la técnica de espectroscopia de UV-VIS utilizando el compuesto 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazolin-6-sulphonic acido (ABTS) [24,25]. El ABTS se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno hasta obtener  $ABTS^+$ . Se utiliza el radical  $ABTS^+$  debido a su función de indicador, este pierde su color azul original cambiando a un color verde característico debido la presencia de

antioxidante en el medio. La intensidad del color varía de acuerdo a la concentración de agentes antioxidantes presentes en el medio. Las lecturas se realizaron a 660 nm.

### **2.1.6. Determinación de la distribución de masa molecular (Mw) de los extractos**

La determinación de la distribución de masa molecular de los extractos obtenidos, se realizó por medio de la técnica cromatográfica de permeación en gel (GPC), se realizó permitiendo que la mezcla de moléculas que se desea separar, interaccione con un medio o matriz de soporte denominada fase estacionaria. Un segundo medio (la fase móvil); que es inmiscible con la fase estacionaria, se hace fluir a través de esta para diluir a las moléculas en la muestra.

Se prepararon soluciones 1 g/L en tetrahidrofurano (THF) de estándares de poliestireno PSS (Polymer Standards Service) con masa moleculares (Mw) 162, 266, 370, 570, 1920, 4330, 6140, 9830, 59300, 245000, 458000 g/mol. Para generar patrones de calibración en un GPC YL HPLC Young lin instrument, con un arreglo de columnas PSS SDV 100Å 5 µm 8\*300 mm, 500Å 5 µm 8\*300 mm, 5 µm 8\*50 mm, temperatura de la columna, 23°C, tiempo de inyección 40 minutos, flujo de gases 10 mL/min, longitud de onda, 245 nm, inyección de 20 µL y presión de trabajo 1200 psi.

Para el análisis de los dos extractos, inicialmente se acetilaron las muestras antes de ser inyectadas al equipo, para evitar daños en las columnas, para ello se pesó 1 mg de muestra disuelta en DMSO, luego se agrega 1 mL de una mezcla de piridina-anhídrido acético (1:1), se dejó por 12 horas a temperatura ambiente y agitación. Luego a la muestra se le evaporaron los solventes utilizados para luego ser enrazada a 10 mL con THF, se agitaron, filtraron y se inyectaron inmediatamente en el equipo. Ambos procedimientos anteriormente descritos fueron realizados por triplicado con doble lectura.

### **2.2. Caracterización de sustratos metálicos**

Se caracterizaron los sustratos metálicos por medio de espectroscopía de emisión óptica (OES), se empleó el equipo ESPECTROMAXx, con detectores SMA10 para cuantificar la composición del acero y el SMA 11 para el aluminio, las señales fueron analizadas por medio del software SPECTRO la cual posee una amplia base de datos de elementos para su determinación.

### **2.3. Formulación del recubrimiento y determinación de propiedades de película y de envasado o *in-can***

Se formularon 3 tipos de recubrimientos, con TAP, TBP y un blanco, sin ningún tipo de extracto ni aditivo inhibidor de corrosión. En todos los recubrimientos se utilizó resina epóxica base solvente derivado del bisfenol A, endurecedor a base de amidas, diluyente acrílico como solvente, dióxido de titanio grado R1, mica, alúmina silicato calcinada, dispersante de pigmento, sílice pirogénica y agente nivelante de película. Los recubrimientos fueron formulados con un  $\lambda$  de 0.85, considerando  $\lambda$  como la relación de la concentración volumétrica de pigmento (PVC) y concentración crítica volumétrica de pigmento (CPVC).[26,27]

Se cortaron probetas de 10 x 15 x 0.3 cm de acero 1020 y aluminio estructural, el esquema de preparación de superficie se realizó siguiendo la normativa propuesta por la SSPC (siglas del inglés que representan a la organización americana The Society for Protective Coatings), los procedimientos utilizados fueron, SP5 y SP1 (ver anexo A). Posteriormente, se pintaron las probetas con cada una de las pinturas por aspersion, empleando pistola con aire de alta presión hasta obtener un espesor promedio de 100  $\mu\text{m}$  [28].

A cada recubrimiento se le determinó viscosidad dinámica con un viscosímetro tipo stormer, según norma ASTM D562 [29], viscosidad cinemática según norma ISO 2884-2 [30], tiempo de secado según ASTM D5895 [31], adherencia según norma ASTM D4541 [32] y dureza según norma ASTM D2240 [33].

### **2.4. Prueba de corrosión acelerada**

Se ingresaron 4 tipo de probetas a la cámara de niebla salina por sustrato, pintadas con TAP, TBP, recubrimiento sin extracto (blanco) y sustrato sin pintar. Las probetas fueron evaluadas, siguiendo la norma ASTM B-117 [34] pero con una solución de NaCl al 3.5 wt.%, por un periodo de 1000 h (42 días) [28,35].

### **2.5. Medición del desempeño de los recubrimientos**

Para evaluar el desempeño de los recubrimientos se muestreó al inicio de la prueba de cámara de niebla salina, a las 0, 24, 72, 168, 336, 504, 672, 840 y 1000 hrs. Cada probeta muestreada fue sometido a espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), usando un controlador computarizado tipo VersaSTAT 3 (Princeton Application Research), la probeta era el electrodo de trabajo (WE) con un área expuesta de 8.55  $\text{cm}^2$ , un contra electrodo de grafito, el cual posee un área de exposición en la solución

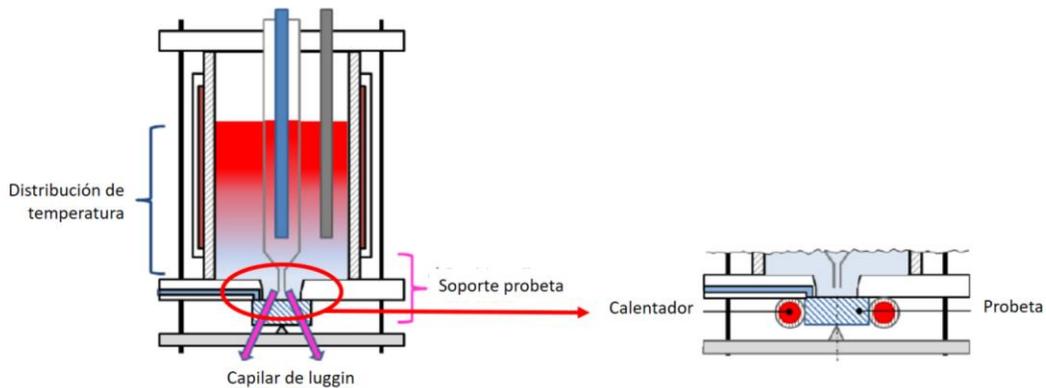
superior a los 85 cm<sup>2</sup> y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), el montaje empleado es el ilustrado en la Figura 14. Todo el montaje se instala dentro de una jaula de Faraday para bloquear señales parasito que puedan provenir del exterior, como celulares o líneas eléctricas. Para todas las probetas se buscó potencial de circuito abierto estable, los parámetros de medición del EIS fueron en un rango de frecuencia entre 1 mHz y 50 kHz realizando 10 mediciones por década, con una amplitud 10 mV. Toda la información fue analizada por medio del software VersaStudio® 2.49.2 y ZsimpWin® 3.60 [36,37].



Figura 14 A. Montaje celda electroquímica para evaluación de recubrimientos B. Jaula de Faraday C. Montaje técnica electroquímica para pinturas Fuente: Elaboración propia

## 2.6. Isotermas de adsorción

Para construir las isotermas de adsorción se empleó potenciometría, se cortaron probetas de 2x2 cm de los diferentes sustratos, luego se montó en una celda Avesta (Figura 15), en donde se fija una área de exposición de 0.78 cm<sup>2</sup>, se realizan barridos potenciométricos desde -0.2 a 0.2 V con respecto al potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 0.166 mV/s, la solución utilizada en la celda fue de NaCl al 3.5% y diferentes concentraciones de extractos y temperaturas.



*Figura 15 Montaje celda Avesta Fuente: Elaboración propia*

## 2.7. Espectroscopia Raman

Los experimentos se realizaron usando las dos fracciones de tanino (TBP y TAP). El revestimiento de los extractos de tanino sin aditivos se colocó en una placa de acero 1020 (10 x 15 x 0,3 cm), con un esquema de preparación de superficie según los estándares SSPC SP5 y SP1, formando así una película continua. Las muestras se colocaron en una cámara ambiental a 25 ° C, con una humedad relativa del 60% y pH de 7, durante períodos de 12 hrs, 24 hrs y 48 hrs. Posteriormente, los espectros de Raman se adquirieron utilizando un microscopio confocal de alta resolución LabRamHR Evolution Horiba Jobin Yvon, con una fuente de excitación de línea Edge láser de 633 nm con una potencia de 13,3 mW. La mancha láser se enfocó en la muestra utilizando una cámara óptica Objective Olympus 100x VIS y NUV (B / S UV 50/50+lente F125 D25)

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización de los extractos de tanino de corteza de pino

Para la caracterización de los extractos de taninos se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: i) contenido de Fenoles totales, ii) capacidad antioxidante y iii) actividad antiradical, además de la determinación de taxifolin y catequina. Los resultados de la caracterización son mostrados en la Tabla 2.

*Tabla 2 Caracterización de los extractos*

<b>Variable</b>	<b>TBP</b>	<b>TAP</b>
Fenoles totales (g <sub>gallic acid</sub> /g <sub>extract</sub> )	0.528±0.003	0.603±0.002
Capacidad antioxidante (%)	68.77 ± 0.11	21.22 ± 0.36
Actividad antiradical (%AA)	83.97 ± 0.35	38.05 ± 0.40
Catequina (mg/g <sub>extract</sub> )	44.9 ± 2.6	15 ± 0.15
Taxifolin (mg/g <sub>extract</sub> )	19.5 ± 1.9	21 ± 0.17
Distribución Mw 80% (g/mol)	25-600	66-1384

Se observa que el contenido de fenoles totales fue de 0.528±0.003 y 0.603±0.002 (g<sub>ácido gálico</sub>/g<sub>extracto</sub>) para TBP y TAP, respectivamente. Seguidamente se caracterizan los grupos representativos de cada fracción, catequina y taxifolin. Con esta cuantificación se logra observar diferencias significativas entre ambos extractos, en el caso de la catequina se obtiene 44.9 ± 2.6 mg/g<sub>extract</sub>, para la fracción TBP y 15 ± 0.15 mg/g<sub>extract</sub> para la fracción TAP. En el caso del taxifolin, 19.5 ± 1.9 mg/g<sub>extract</sub> para la fracción TBP y 21 ± 0.17 mg/g<sub>extract</sub> para la fracción TAP.

Estos valores se explican siguiendo las clasificaciones de taninos que han propuestos diferentes autores, los clasifican en dos grupos, el primero es nombrado como taninos hidrolizados y el segundo como taninos condensados, el ácido gálico, Figura 16 (a), y el ácido hidroxidifenilo Figura 16 (b), representan la parte polifenólica en las moléculas de taninos hidrosolubles.

Los taninos condensados en cambio están principalmente constituidos por proantocianidinas, compuestos con unidades de flavan-3-ol unidos a grupos C4-C6 o C4-C8 (Figura 17) [38]. Siendo la catequina y el taxifolin uno de estos flavonoles característicos de las coníferas (Figura 16c y Figura 16d respectivamente) [39–41].

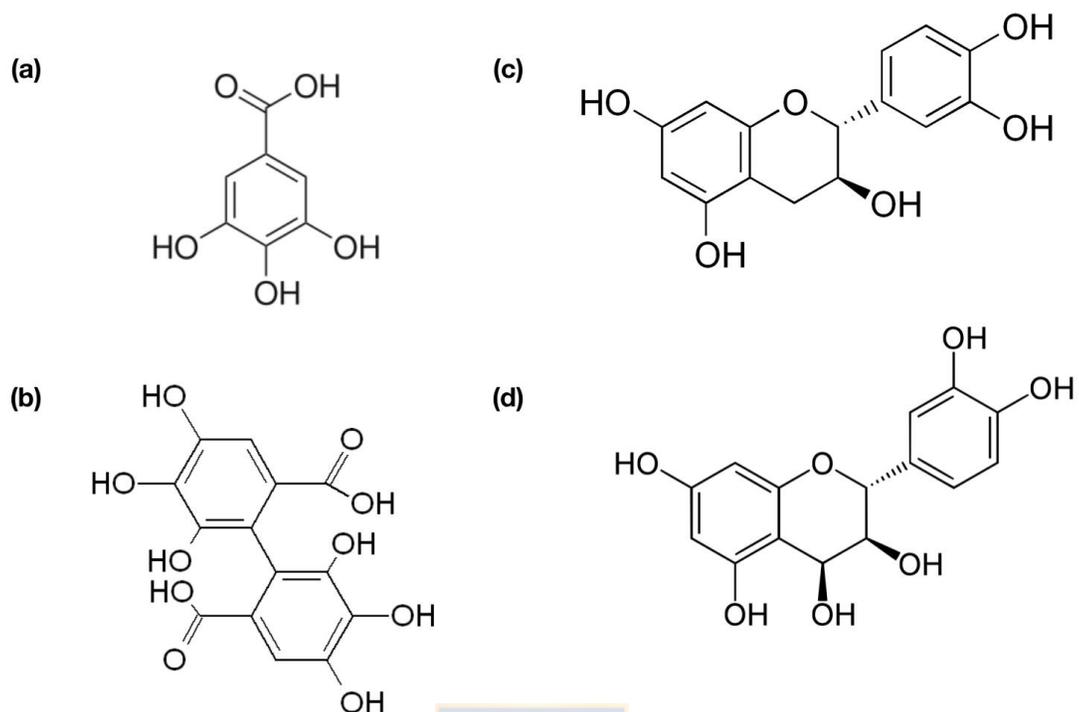
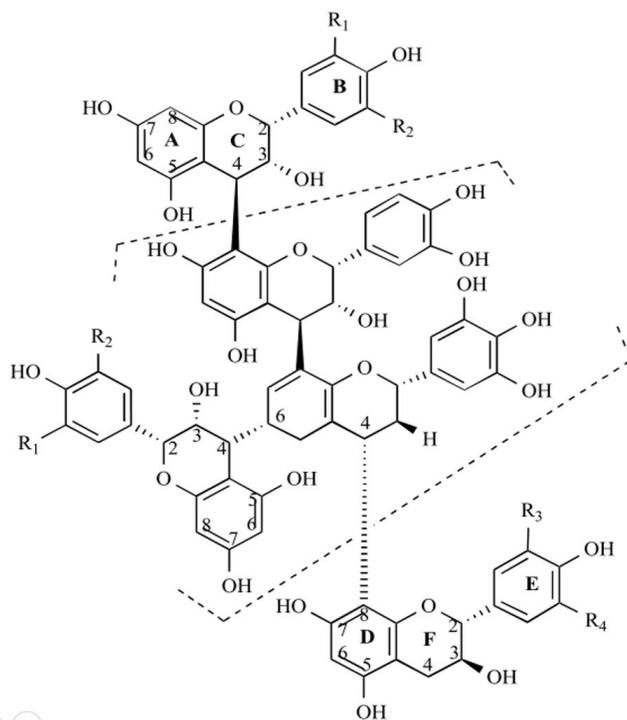


Figura 16 (a) ácido gálico, (b) ácido hexahidroxidifenilo, (c) catequina, (d) taxifolin Fuente:  
Elaboración propia

Determinar diferencias significativas en los extractos, permitieron explicar en los próximos capítulos los fenómenos de inhibición de la corrosión.

Estas metodologías son elaboradas y necesitan de equipamientos y pericia por parte del analista, por consiguiente, se procede con la determinación de otras propiedades, en esta ocasión, buscando valores que logren dilucidar el desempeño de inhibidores de corrosión derivados de compuestos orgánicos. Se procede con la determinación de la capacidad antioxidante y antirradical de los extractos.



**Extensiones de las unidades ABC:**

- Epicatequina :  $R_1=OH, R_2=H$
- Epigalocatequina :  $R_1 = R_2 =OH$
- Epiafzelequina :  $R_1 = R_2 =H$

**Unidades terminales DFE:**

- Catequina :  $R_1=OH, R_2=H$
- Galocatequina :  $R_1 = R_2 =OH$
- Afzelequina :  $R_1 = R_2 =H$

Figura 17 Estructura de un tanino condensado (M.S. Al-Otaibi)

Diferentes autores han realizado estas determinaciones para aplicaciones médicas, pero nunca para asociar su capacidad antioxidante con su capacidad anticorrosiva [24]. Lo cual es el objetivo del presente trabajo. Se encontró que la capacidad antioxidante de las fracciones TBP y TAP fueron alrededor de 68.77 y 21.22%, respectivamente. Esto indica que hay una diferencia porcentual de 47.55%, este valor puede dar indicios de cuál de los dos extractos puede ser más efectivo como inhibidor. De igual forma, el TBP presentó mayor capacidad antiradical (83.97%) que el TAP (38.05%) [38,42].

A nivel industrial, el objetivo es reducir la velocidad de corrosión de los materiales, es por esto, que se hace pertinente plantear y/o adaptar una metodología o técnica que informe la capacidad de formar complejos. Investigaciones previas de Rahim *et al*, [38] en donde estudia la interacción de taninos con hierro y acero en ambientes ácidos, plantea la formación de complejos de tanatos de hierro (Figura 18), el autor plantea la reducción de la geotita (FeO(OH)), actuando el tanino como agente reductor del hierro.

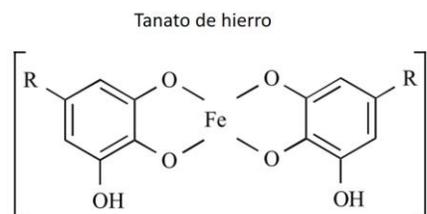
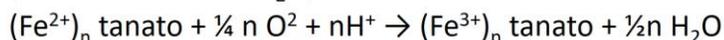
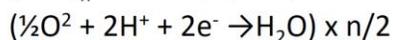
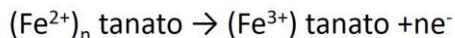
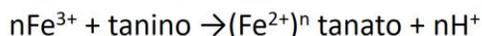
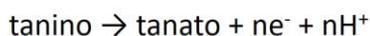
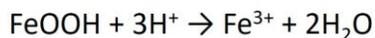


Figura 18 Reacción de reducción del hierro con taninos, estructura química de un tanato de hierro

Fuente: Elaboración propia

Con base a estos estudios se propuso entonces, determinar cuál de los dos extractos tiene mayor velocidad y capacidad de reaccionar con radicales metálicos u óxidos metálicos, para ello se empleó el 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH) como compuesto con capacidad de formar complejos fácilmente, para seguir dicha reacción, se empleó la técnica espectroscópica de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Realizando una variación del procedimiento de Gust and Wawer [23]. El procedimiento consistió en detectar inicialmente la señal característica del DPPH en el EPR (Figura 19 a). Luego se mezcló con el DPPH con el tanino y se repitió el procedimiento anteriormente descrito, la señal característica de estos dos compuestos se ilustra en la Figura 19 b. Una vez se logró detectar ambas señales para los diferentes extractos, se le hizo seguimiento en el tiempo (Figura 19 c). Los resultados obtenidos indicaron que los extractos con mayor cantidad de grupos fenol hidroxilo se pueden diferenciar por la velocidad con la cual extinguen la señal de DPPH en el EPR [22].

En la Figura 19 c se observa como la fracción TBP reduce rápidamente la señal del DPPH, a los 1670 segundos la señal desaparece por completo. Mientras la fracción PSB igual tiene la capacidad de absorber radicales, como se determinó anteriormente, pero al momento de seguir su desempeño con el DPPH, se observó que su velocidad es mucho menor comparado con el TBP, el TAP tarda 2410 segundos, 48% más que el TBP.

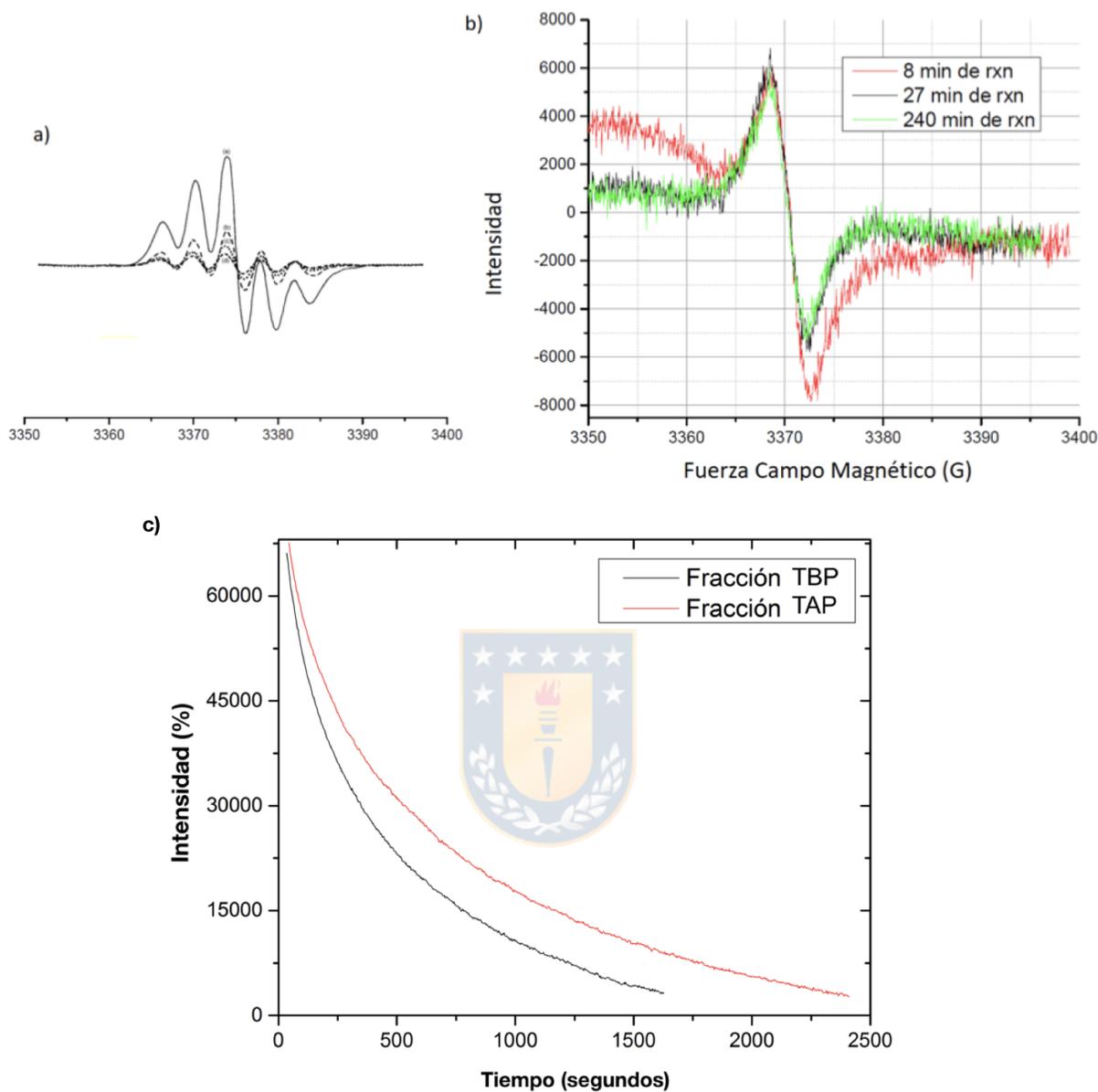


Figura 19 a) Señal característica del DPPH en el EPR, b) Señal detectada en el EPR para la reacción tanino DPPH, c) variación de la señal de DPPH en el tiempo en combinación de la fracción TAP y TBP

Fuente: Elaboración propia

La determinación de la distribución de la masa molecular (Mw) de los diferentes extractos, coincide con la clasificación anteriormente mencionada, las fracciones hidrosolubles habitualmente se encuentran en rango de Mw de 500 a 20,000 g/mol, la fracción TBP obtuvo como resultado, el 81.25% de la fracción contenía compuestos con un rango de Mw de 600 a 25783 g/mol el porcentaje restante contenía rangos de

Mw de 319 a 581 g/mol. La fracción TAP contenía el 83.84% con compuestos de Mw de 1348 a 66867 g/mol, el porcentaje restante Mw de 490 a 1,317 g/mol. lo cual permite calificarlos dentro el grupo de los taninos condensados, los cuales están constituidos habitualmente con compuestos de Mw superiores a los 20.000 g/mol.

Estos resultados en conjunto con los cromatográficos se pueden utilizar como criterio de selección para inhibidores orgánicos de corrosión, estas técnicas combinadas pueden anticipar el desempeño de los extractos, al momento de ser incorporados en la formulación de imprimantes y ponerlos a prueba frente ambientes corrosivos.

### 3.2. Caracterización de los sustratos metálicos

El análisis mediante de espectroscopia de emisión óptica, es una técnica que permite obtener información elemental del haz de luz generado, esta técnica permite identificar y cuantificar elementos presentes en muestras sólidas, generalmente metales, los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 3

Tabla 3 Caracterización de los sustratos metálicos ( $\pm 0.002\%$ )

Aluminio	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
Comp (%)	0.603	0.641	0.0519	0.0712	0.515	0.0577	0.0256	0.0728	0.0116	97.9

Acero	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Fe
Comp (%)	0.195	0.130	0.262	0.0195	0.0143	0.0194	0.0048	0.0237	99.2

Era de vital importancia conocer la composición de las aleaciones usadas en esta investigación para determinar más adelante posibles interferentes en los análisis posteriores y/o elementos que intervendrían en los mecanismos de reacción. En nuestro caso, los resultados obtenidos según el *Instituto Americano del hierro y el acero* (con sus siglas en ingles, AISI) y la *Sociedad de Ingenieros Automotores* (con sus siglas en ingles, SAE), clasifican los sustratos trabajados en acero 1020 y aluminio 6061. Esta clasificación se basa en la concentración de aleantes presentes en el material, que confieren propiedades mecánicas y químicas específicas. Estas aleaciones se seleccionan para trabajar en la presente investigación por ser mayoritariamente utilizados en la industria marítima.

### 3.3. Propiedades de película y de envase o *in-can* de los recubrimientos

Una vez caracterizados los extractos naturales como el sustrato que se someterá a evaluación, se procedieron con la propuesta de dos formulaciones de recubrimientos, las formulaciones iniciales son ilustradas en la Tabla 4. El esquema de trabajo (Figura 20) consistió en evaluar inicialmente todas las propiedades referentes a recubrimientos, si alguna de las propiedades no se ajustaba a los parámetros industriales, se replanteaba la formulación. En ambos casos se utilizaron como agentes formadores de película resinas epóxicas entrecruzadas con poliamidas, se seleccionó este tipo de polímero por los resultados y experiencias reportados por diferentes autores y la industria [10,11,43–47] en donde reportan el desempeño de polímeros de hetero polimerización, su amplia gama de productos en el mercado permite seleccionar productos monoméricos en estado líquido hasta polímeros sólidos de varios miles de unidades de masa. Su alta resistencia al agua, a los agentes químicos y exigencias mecánicas, se ve muy dependiente del agente entrecruzante empleado, para efectos de este trabajo se usan catalizadores con grupos amino, los recubrimientos epoxi-poliamida presentan en general, con respecto a otros agentes de curado (ejemplo, poliaminas) películas con mejor balance de dureza/flexibilidad y mayor resistencia al agua, incluyendo aguas de baja concentración de oxígeno y bajas temperaturas. La única limitante de este tipo de polímeros es su baja resistencia a la luz ultravioleta (UV), pero para efectos de este trabajo y para las exigencias del mercado, siempre se formulan imprimantes epóxicos, ya que son la primera capa de un esquema en general que tiene como mínimo 2 capas, siendo la última capa la que protegerá de la radiación.

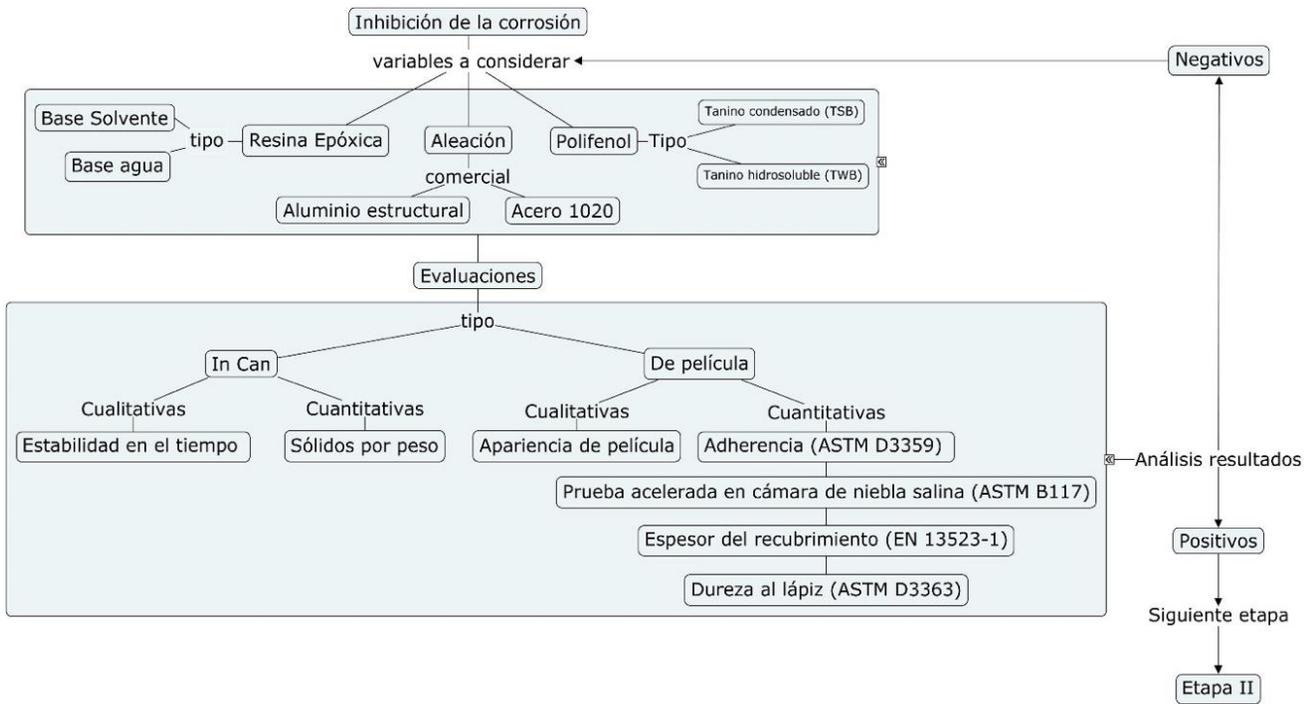


Figura 20 Metodología de trabajo Fuente: Elaboración propia

Los solventes requeridos para este tipo de recubrimientos son de especial consideración, por ejemplo los solventes alifáticos derivados de los hidrocarburos, se pueden utilizar solo en una cantidad limitada, por su parte, el tolueno, xileno y en general solventes aromáticos, son buenos disolventes de resinas epoxi de bajo peso molecular, mientras que las mezclas de hidrocarburos aromáticos conformadas por cetonas y éteres de glicol son convenientes para resinas de pesos moleculares intermedios. En lo referente a las cetonas, éteres de glicol, su empleo esta especificado para productos con elevado grado de polimerización, para efectos de este trabajo se usan mezclas de cetona, esterres y éteres que fueron llamados disolvente acrílico.

Tabla 4 Formulaciones de recubrimientos

Formulación Base Agua		Formulación Base Solvente	
Componente	%	Componente	%
R. epoxica BA	17.30	R. epoxica BS	35.22
TiO <sub>2</sub>	42.66	TiO <sub>2</sub>	44.02
Dispersante	0.07	Dispersante	0.22
Polifenol	0.34	Polifenol	0.34
Agua	39.64	Agua	20.20
Aditivos	0-01-5.00	Aditivos	0.01-5.00
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>
Entrecruzante	1:1	Entrecruzante	4:1
PVC	30.65%	PVC	30.77%
$\lambda$	0.85	$\lambda$	0.85

Los resultados iniciales obtenidos para las formulaciones base agua (Tabla 5), ilustran inconvenientes en varias de sus propiedades, entre ellas, el incremento de la viscosidad en el tiempo y la baja adherencia de la formulación con TBP, en el caso de las formulaciones con TAP, la adherencia está muy por debajo de las exigencias industriales.

Tabla 5 Resultados formulaciones de recubrimientos base agua

Propiedad	Referencia comercial	TAP	TBP	Blanco
Estabilidad en el tiempo	Sin incrementos de viscosidad, ni sedimentación ni sinéresis	Cumple	No cumple	Cumple
Contenido de sólidos (%)	45-65	60.1±0.1	61.03±0.2	58.2±0.2
Espesor seco (µm)	85-120	90±1	90±1	90±1
Adherencia (MPa)	1.5-3	0±1.1	0.2±1.2	1.9±1.1

Con respecto a las formulaciones base solvente, se tuvo como base un  $\lambda$  de 0.85, relación ampliamente utilizada en la industria [48,49]. La relación pigmento/resina permite definir los aditivos y el grado de

exposición de los pigmentos, para que estén en contacto con el sustrato, pero a su vez protegidos de agentes externos. Se debe tener presente que este imprimante responde a la primera capa de un esquema de pintado que se constituye por tres tipos de recubrimientos, imprimante, anticorrosivo y capa de terminación. Este estudio se concentra en la primera capa y busca asemejarse a las propiedades físicas de película e *in-can* de productos comerciales [47]. En la Tabla 6 se presentan las propiedades de los tres tipos de recubrimientos formulados en esta investigación.

*Tabla 6 Propiedades de película e in-can del imprimante base solvente*

<b>Propiedad</b>	<b>Blanco</b>	<b>TBP</b>	<b>TAP</b>
Tiempo de secado (min)	300±2	320±3	340±2
Viscosidad cinemática (KU)	113.5±0.8	97.3±0.9	124.9±0.9
Viscosidad dinámica (50 rpm, aguja #5, cP)	5096±1	2552±1	4368±1
Dureza (Shore A)	42.4±0.3	38.4±0.3	38.5±0.3
Adherencia (Mpa)	10.42±1.10	8.10±1.10	6.97±1.00

El imprimante formulado sin la adición de ningún tipo de polifenol (Blanco), se utilizó como recubrimiento de referencia para observar los cambios que genera la incorporación de extractos naturales dentro de los recubrimientos. En todos los casos se mantuvo constante la relación (m/m) peso de los extractos dentro de la formulación, con el objetivo de analizar la protección del material frente a la corrosión. En lo anterior la relación  $\lambda$  se mantuvo siempre constante. Ahora, el imprimante formulado con la fracción TAP mostró un incremento en el tiempo de secado de 40 min en relación al blanco. Este tiempo se considera excesivo para su aplicación a nivel industrial.

Por otra parte, el imprimante con la fracción TBP disminuyó significativamente la viscosidad dinámica y cinemática. Esta disminución puede causar problemas de descuelgue al momento de aplicar y de estabilidad en el envase como sinéresis y/o sedimentación. Estas variaciones se pueden atribuir a la afinidad iónica que tiene la fracción TAP con los solventes no polares, usados dentro de la formulación como disolventes del recubrimiento. Lo anterior se demostró, realizando una prueba básica de solubilidad de ambas fracciones en acetato de etilo a 20°C, la fracción TBP fue insoluble en este solvente, en el caso de la fracción TAP se obtuvo una solubilidad de 2.25 g/L. A diferencia de la viscosidad y el tiempo de secado, la dureza Shore A de los imprimantes elaborados con las fracciones TBP y TAP no presentaron

diferencias significativas en comparación con los resultados del recubrimiento sin extractos. Ambos imprimantes se comportaron de forma similar frente al recubrimiento, una diferencia de 4 unidades de dureza Shore A, no son significativos si se considera que estos imprimantes son aplicados en superficies metálicas que no están sometidas a fuerzas de compresión constantes [33,50,51].

La adherencia de los imprimantes con la fracción TAP decayó en 3.45 Mpa, este valor junto con las variaciones de tiempo de secado y viscosidad, se pueden explicar por la solubilidad que presenta el extracto frente a los solventes de la formulación. Esta fracción soluble impide la correcta distribución de las cargas y pigmentos dentro del recubrimiento, dejando sin soporte los intersticios dentro de la película entrecruzada, estos espacios sin soporte se traducen posteriormente en fallas de película [52].

### **3.4. Pruebas de corrosión aceleradas.**

En la Figura 21 se muestran las probetas que se ingresaron en la cámara de niebla salina con los diferentes tipos de recubrimientos aplicados sobre el sustrato de acero, este procedimiento se realizó según norma ASTM B117. En las imágenes se observa la cruz de Evans realizada en la probeta, esta marca tiene como finalidad incrementar la exigencia del recubrimiento, cuando este está sometido a un daño, ya sea por el uso habitual de la pieza o por el desgaste por agentes externos. Se realizaron inspecciones visuales en los siguientes tiempos de tratamiento acelerado: 0, 500 y 1000 horas.

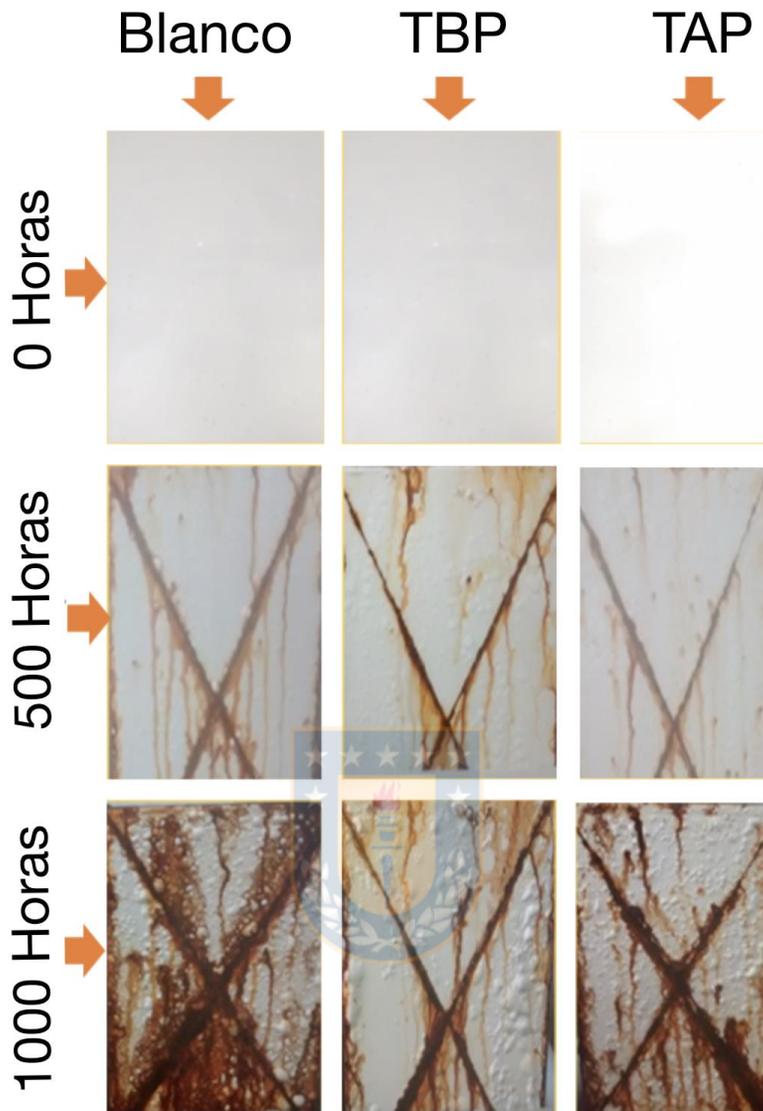


Figura 21 Desempeño de los recubrimientos en ambientes salinos aplicados sobre acero Fuente:  
Elaboración propia

Luego de 1000hrs de exposición a niebla salina, se evidenció que todos los imprimantes presentaron ampollamiento y herrumbre (llamado también en el medio como *rust*), sin embargo, el imprimante con la fracción TBP fue el que mejor comportamiento presentó frente a esta prueba acelerada. Se resalta que este tipo de pruebas para un imprimante que no estará en exposición directa con los agentes externos de la atmosfera es una prueba muy agresiva. La prueba realizada bajo la norma ASTM B117 es cualitativa y por tanto no es suficiente para diferenciar el desempeño frente a la corrosión de los extractos TBP y TAP, usados en esta investigación. Por esta razón, se realizaron técnicas potenciométricas (Figura 22) a los diferentes recubrimientos, con el fin de determinar el tipo de inhibición de la corrosión que presentan los

extractos frente a un ambiente agresivo de NaCl. Realizando un barrido desde -1 hasta 1 V, a 5 mV/s, empleando como electrodo de referencia calomel saturado y contraelectrodo platino.

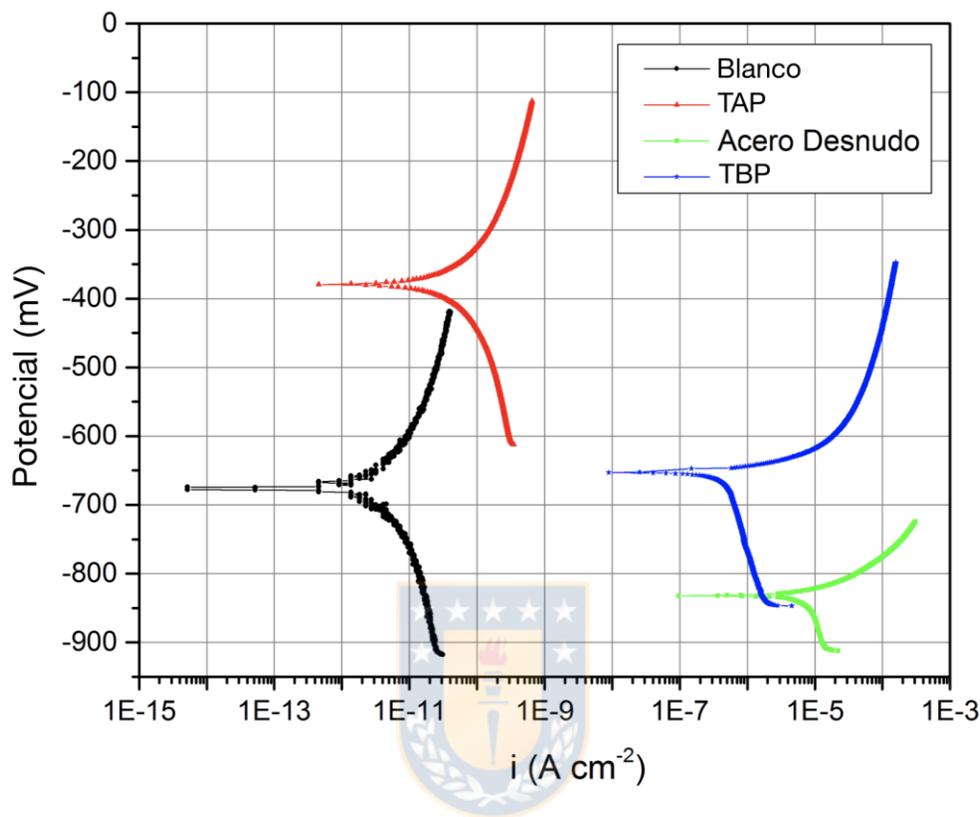


Figura 22 Potenciometría de recubrimientos pintados sobre acero Fuente: Elaboración propia

Diferentes autores reportan mecanismos de inhibición anódicos y mixto cuando se trabaja con extractos naturales [40,53,54]. La Figura 22, que para ambas fracciones el mecanismo de protección se presenta en la región anódica en relación al acero desnudo, clasificando a los extractos TBP y TAP como inhibidores de corrosión anódicos, según la Figura 5; esta información es valiosa para los usuarios finales de los recubrimientos, ya que les permite determinar qué tipo de técnica se pueden combinar para la protección del sustratos, casos típicos de técnicas combinadas son, protección catódica por corriente impresa en combinación de protecciones por barrera, como el caso de los recubrimientos.

Con este ensayo es erróneo determinar la velocidad de corrosión, resistencia a la polarización, pendiente anódica y catódica, debido a la alta resistencia que posee el sistema evaluado, esto se traduce en caídas óhmicas elevadas [55]. Por esto, se propuso usar técnicas electroquímicas con corriente alterna (a.c.) para mayor precisión[56] (Figura 23), en este caso los defectos de película son más complejos, ya que habitualmente se evidencian defectos del tipo, ampolla, cuarteamiento o desprendimiento. En el caso del

recubrimiento que incorporó taninos de bajo peso molecular (TBP), presenta defectos desde las 500 horas de exposición, las patologías que presento son del tipo ampollamiento junto con desprendimientos de la pintura. Autores como U.Raiz *et.al.* [46], atribuyen esta disminución de adherencia a la formación de capas de óxidos formadas debajo de la película de pintura, promovidas por compuestos con facilidad de transferir electrones a compuestos metálicos, una de nuestras hipótesis serían los taninos que forman complejos con el hierro presente en la aleación del aluminio, que para las aleaciones de aluminio 6061, según análisis elemental (Tabla 2) poseen el 0.64%. este fenómeno no ocurre en las pinturas formuladas con los taninos de alto peso molecular y sin aditivo inhibidor de corrosión. Otros autores como Riccardis, M y Virginia F. [57] proponen que las partículas de tanino promovieron la formación de óxidos que implica el transporte de electrones sobre el sustrato, aumentando la porosidad de este, lo que proporciona una baja adherencia y resistencia a la corrosión.

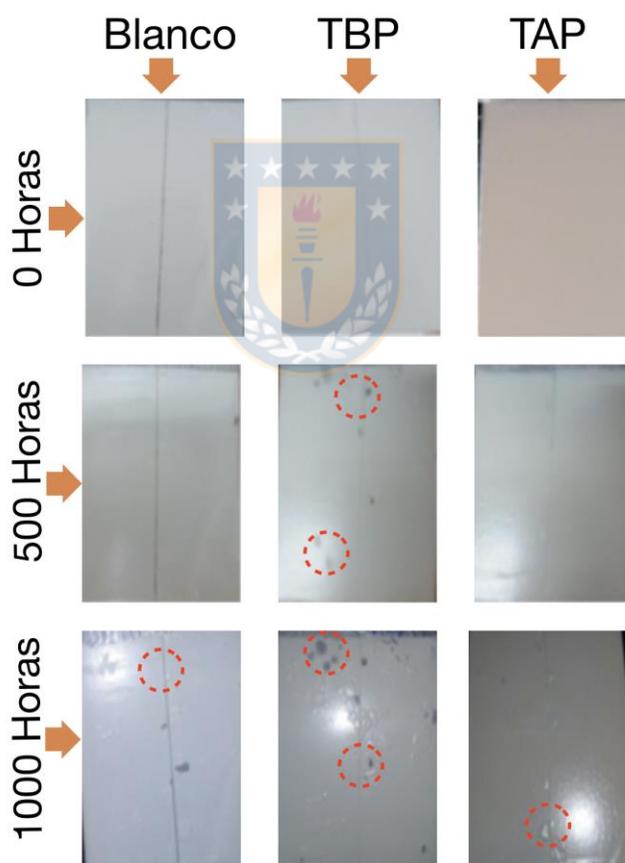
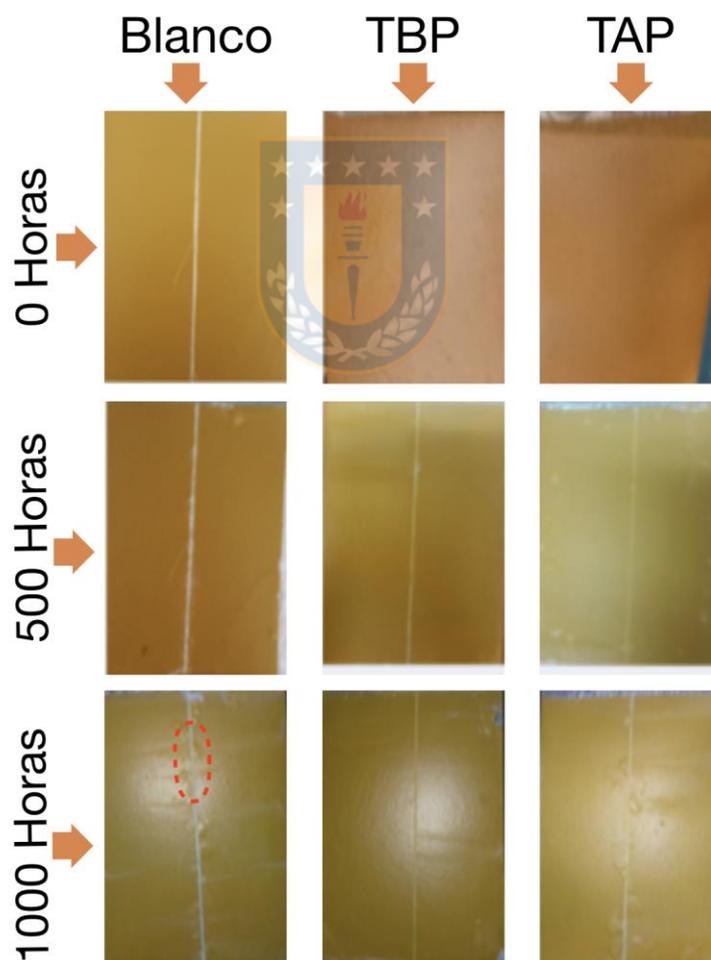


Figura 23 Desempeño de los recubrimientos en ambientes salinos aplicados sobre aluminio Fuente:

Elaboración propia

A partir de la experiencia obtenida en las mediciones de potenciometría, se obviaron las lecturas de este sistema, para todos los casos la caída óhmica fue demasiado alta para poder hacer interpretaciones correctas. Por medio de la norma ASTM B117 también se evaluó la compatibilidad de capas sucesivas; para los esquemas tradicionales de recubrimientos se recomienda el uso de pinturas anticorrosivas, como pinturas de sacrificio frente a la corrosión, en la Figura 24 se observa el desempeño de las diferentes formulaciones aplicadas como imprimante de un anticorrosivo epóxico dos componentes (2K), rico en pigmentos de óxido de hierro amarillo, como partículas de sacrificio. En ninguno de los casos se observa patologías típicas de incompatibilidad de recubrimientos, ejemplo de estas incompatibilidades son las cabezas de alfiler, ojos de pescado, desprendimiento, cuarteamiento y/o lixiviación. En el único caso que se observa es el ampollamiento, pero esta patología responde netamente a desempeños de las formulaciones.



*Figura 24 Desempeño de las diferentes formulaciones de imprimantes en conjunto de un anticorrosivo industrial Fuente: Elaboración propia*

Estudios visuales se han reportado anteriormente por autores, Armelin E. *et. al*, [58] ilustran el desempeño de inhibidores derivados del carbón y compuestos cíclicos que contienen grupos oxígenos, poli (3,4-ethilenodioxitiofeno) dopado, designado en la Figura 25 como Pani-EB. En este estudio se puede apreciar como una formulación con un  $\lambda=0.55$  y un CPVC=48.98, se deteriora al pasar las horas con defectos de desprendimiento y corrosión. En este caso el recubrimiento no logra satisfacer los estándares industriales que dictan desempeños pasadas las 1000hrs de recubrimientos sin ampollas, ni desprendimientos, ni corrosión o herrumbre que puede comprometer el desempeño mecánico del sustrato.

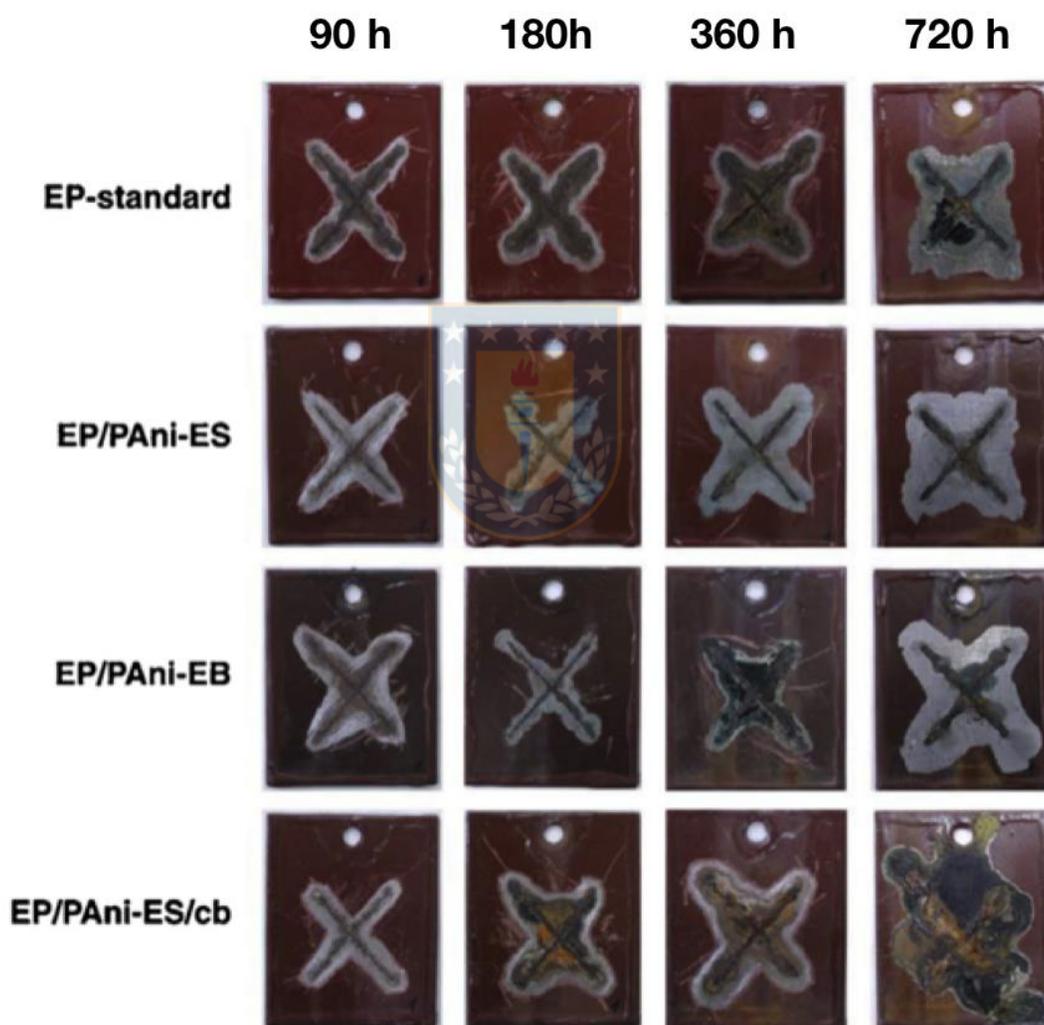


Figura 25 Estudios de adición de aditivos inhibidores de corrosión en matriz epóxica, EP, epóxico; EP/PAni-ES, epóxico entrecruzado con PAni dopado con esmeraldita; EP/PAni-EB, epóxico entrecruzado con PAni y dopado con EB; EP/PAni-ES/cb, composite con negro de carbón; [59]

### 3.5. Desempeño de los recubrimientos

Se evaluó el desempeño de los imprimantes empleando la técnica EIS y se consideró la clasificación de los recubrimientos propuesta por Lee and Mansfeld [60]. En los ensayos se consideraron las probetas de las fracciones TBP y TAP, además del acero desnudo y el blanco. La técnica de EIS es muy susceptible a la introducción de errores, las principales fuentes de ellos, son el ruido electromagnético, la no linealidad del sistema, las limitaciones del equipo y la inestabilidad del sistema. Con el propósito de evaluar la consistencia de los datos obtenidos por la técnica de EIS, se validaron con el uso de las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) [61].

Estas transformadas son expresiones de integrales que relacionan los componentes reales con los componentes imaginarios de la impedancia. Por medio de las cuales se pueden calcular un conjunto de dichas componentes a partir del otro conjunto. Las expresiones de las transformadas de Kramers-Kronig más comunes empleadas en electroquímica (Figura 26). Donde  $Z_{re}(\omega)$  y  $Z_{im}(\omega)$  son las componentes reales e imaginarias respectivamente, de la impedancia a una frecuencia dada;  $\omega$  y  $x$  son frecuencias angulares;  $Z_{re}(\omega)$  y  $Z_{im}(\omega)$  son relaciones que expresan la variación de las componentes de la impedancia en función de la frecuencia angular;  $Z_{re}(0)$  y  $Z_{im}(\infty)$ , es la componente real a frecuencia cero e infinita [61–63],  $|Z(x)|$  es el módulo y  $\theta(\omega)$  es el ángulo de fase. Las condiciones básicas para poder aplicar las transformadas son las siguientes.

**Linealidad:** La relación perturbación-respuesta del sistema debe estar descrita por un conjunto de leyes diferenciales lineales, por lo que solo la respuesta de primer orden debe estar presente en la impedancia.

**Casualidad:** 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.

**Estabilidad:** La respuesta del sistema a una misma perturbación no debe variar con el tiempo ni permanecer oscilando después de terminada la perturbación.

**Impedancia finita:** El sistema debe producir valores definidos de impedancia para cada frecuencia, incluyendo las frecuencias cero e infinita.

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z_{im}(x) - Z_{im}(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad 1$$

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad 2$$

$$Z_{im}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad 3$$

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad 4$$

*Figura 26 Ecuaciones usuales de Kramer-Kronig en EIS*

El proceso de prueba de confiabilidad de las mediciones establece que, si las transformadas reproducen correctamente los datos experimentales (Figura 26), entonces el sistema cumple con las condiciones inherentes de estas transformadas. El cálculo de las transformadas en esta investigación se realizó mediante integración directa por medio del ajuste de polinomios que van desde orden 4 a orden 6. Se obtuvo un valor de  $10^{-3}$  de chi-cuadrado ( $X^2$ ) de bondad de ajuste de los datos obtenidos. Este análisis se hizo implementando el software ZSimWim versión 3.60, licencia LUMONTCO.

Luego de haber validado los datos obtenidos, se procede a graficar las representaciones de Bode y Nyquist de las placas sometidas a 24 horas de exposición en cámara de niebla salina, Figura 28 y Figura 29 respectivamente. Los análisis mostraron desempeños cercanos a bueno, para el recubrimiento sin ningún tipo de extracto y para el formulado con la fracción TBP, el recubrimiento con la fracción TAP tuvo un desempeño pobre según la clasificación propuesta por Lee and Mansfeld (Figura 27) [60]. El autor propone la siguiente clasificación de recubrimientos con base a la representación de bode, en específico con la magnitud de la impedancia ( $|Z|$ ) a bajas frecuencias, los mejores desempeños de los recubrimiento (según gráfico, good) se ubican en magnitudes de impedancia del orden de  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  o superior, según la experiencia y las realidades del mercado, alcanzar una magnitud del orden de  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  se considera excelente, son recubrimientos que confieren excelentes propiedades barrera y/o químicas que protegen al sustrato; seguido están los recubrimientos con clasificación intermedia (según gráfico, intermediate), son los recubrimientos que tienen órdenes de magnitud de impedancia entre  $1 \times 10^7$  y  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , y por último

están los recubrimientos con desempeños pobres (según gráfico, poor) que se ubican en ordenes de magnitud de impedancia de  $1 \times 10^5$  y  $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

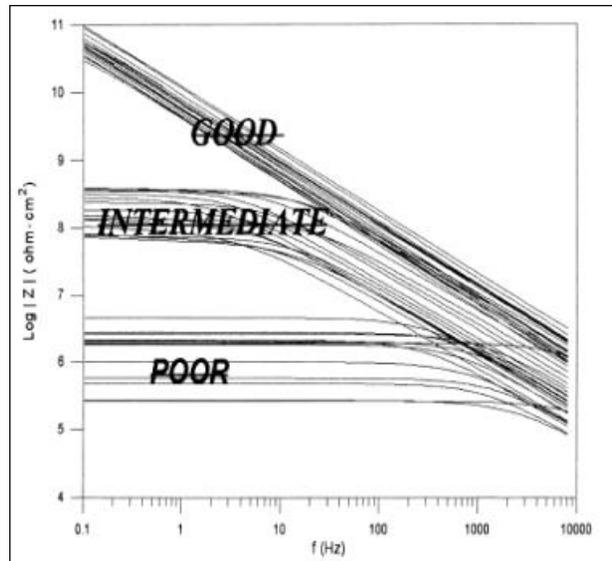


Figura 27 Clasificación propuesta por Lee and Mansfeld[60] sobre el desempeño de los recubrimientos empleando la técnica EIS

Para los gráficos de Nyquist, se realizaron las representaciones de la componente imaginaria de la impedancia Vs la real (Figura 29A), y la representación de ambas componentes Vs la frecuencia (Figura 29B). Los patrones que son observados en ambos tipos de gráficos, permite deducir comportamientos físicos de los recubrimientos y/o el sistema, en este caso, para la Figura 29A, los recubrimientos con fracción TAP y sin ningún tipo de aditivo, blanco, completan un semicírculo que inicia y cierra en el eje de las abscisas, esto indica que los sustratos de ambas probetas fueron alcanzados por el electrolito, completando el circuito de corrosión del sistema, lo cual da inicio a la oxidación del metal, este comportamiento no necesariamente implica que los recubrimientos no cumplieron su objetivo en 24 hora de exposición; pero si puede dar indicios cuál de los dos tendrá mejor desempeño, al momento de comparar sus diámetros. En este caso el blanco supera al recubrimiento con fracción TAP. El recubrimiento TBP demuestra un patrón diferente a los demás, esta fracción no completa el semicírculo, lo cual es una excelente señal de desempeño, en este caso, el recubrimiento ofrece un efecto barrera frente a los agentes externo, como el electrolito junto con los cloruros. Esta mayor capacidad protectora también se observa en la Figura 29B, el cual exhibe los máximos de impedancia en ambas componentes, a bajas frecuencias. Este efecto barrera se puede asociar a una estructura compacta del recubrimiento. para confirmar esta

hipótesis se hace indispensable terminar los ensayos de cámara de niebla salina junto con EIS y combinarlos con técnicas microscópicas (SEM).

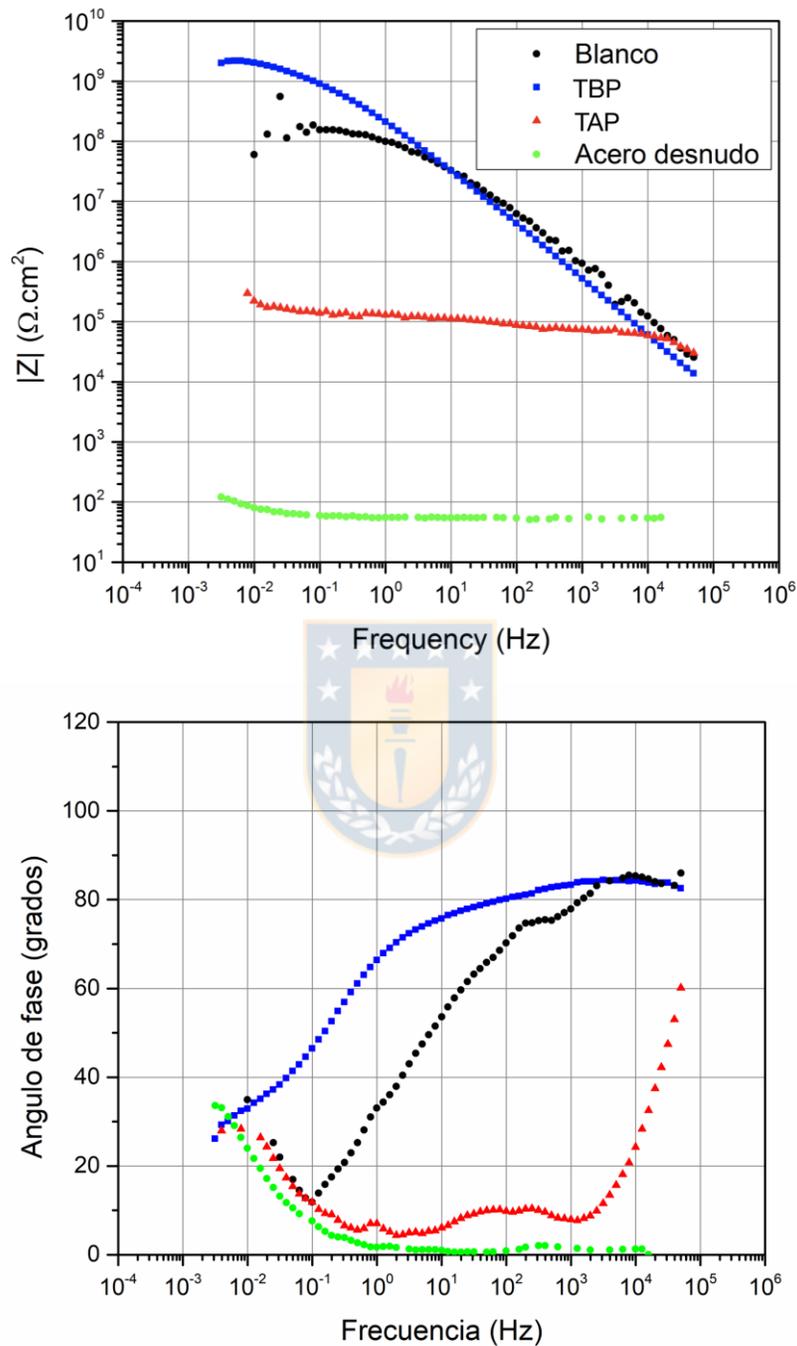


Figura 28 Representación de Nyquist y Bode, respectivamente, usando como sustrato acero luego de 24 horas de exposición en cámara de niebla salina, Blanco, pintura sin ningún tipo de aditivo, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular.

Fuente: Elaboración propia

Este análisis se repitió para cada muestreo hasta llegar a las 1000 horas de exposición, para los gráficos de Nyquist, se realizaron las representaciones de la componente imaginaria de la impedancia Vs la real (Figura 30A), y la representación de ambas componentes Vs la frecuencia (Figura 30B), con la primera figura se puede apreciar la formación de dos semicírculos, correspondiente a la presencia de dos capas sobre el sustrato, la primera corresponde a la inflexión que se observa en la gráfica. En la zona de los  $2.0 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ , esto corresponde al sistema metal antes de ser alcanzado por el electrolito, en esta primera etapa, se logra apreciar que existe una diferencia marcada entre recubrimientos, siendo los que se encuentran con aditivos los que presentan un mayor diámetro, físicamente, esto se explica como la resistencia del recubrimiento a ser dañado por el electrolito o agentes externos.

Esta diferencia no se aprecia fácilmente en el diagrama de Bode luego de 1000 horas de exposición (Figura 31). Luego se encuentra un segundo semicírculo en donde los diámetros tienen diferencias notorias, la fracción TBP tiene el mayor desempeño por poseer el mayor diámetro, con un valor de  $Z'$  cercano de  $8.0 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ , físicamente, este segundo semicírculo se asocia a elementos presentes en la interface metal recubrimiento, habitualmente reconocidos como óxidos.

Este análisis no es suficiente para explicar el fenómeno, es así, como se profundiza con el análisis de la Figura 30B, en este caso se logra apreciar en el rango de las frecuencias intermedias (10-100 Hz) para la impedancia real ( $Z'$ ) pendientes negativas, para todos los recubrimientos, este comportamiento se asocia cuando un metal es inerte respecto a la disolución en que está inmerso, habitualmente por la formación de capas de óxido estable en la interface; esta estabilidad se puede representar por medio de elementos de circuitos eléctricos, específicamente capacitores, en donde sus valores le darán una explicación numérica a esta resistencia. adicionalmente, para el mismo gráfico analizando la impedancia imaginaria ( $Z''$ ) Vs frecuencia, se aprecia un pico en el mismo rango de frecuencia, esto confirma la presencia de elementos externos que están interviniendo en el sistema, en nuestro caso, recubrimientos, pero en especial el incremento de magnitud en el eje de las  $Z''$ , se puede asociar a la incorporación de aditivos inhibidores de la corrosión, con naturalezas químicas similares en específico grupos funcionales, en donde la fracción TBP es la que posee más de estos, por ser la que presenta mayor altura en su pico.[56,63–66].

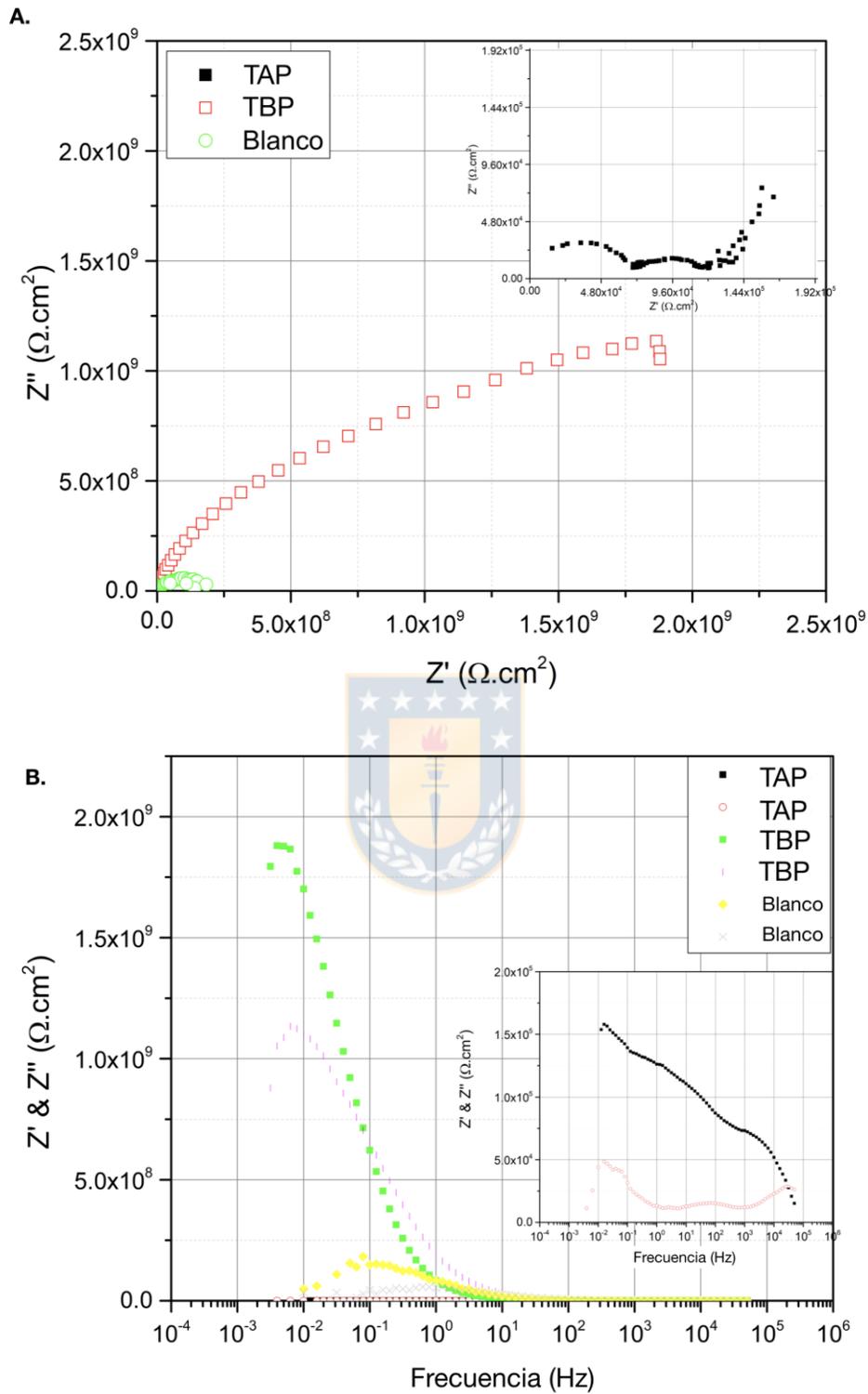


Figura 29 Representación de Nyquist del acero luego de ser expuesto 24 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con taino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin ningún aditivo. Fuente Elaboración propia

En este punto se detecta una tendencia en las representaciones de Nyquist y Bode, que tanto el recubrimiento sin extracto como el que tiene TBP bajan su desempeño hasta igualar al recubrimiento con la fracción TAP. Los tres recubrimientos luego de las 1000 horas solo exhiben un mecanismo de protección por el efecto barrera que genera el material polimérico que forma la película y los demás componentes incluidos en ella.

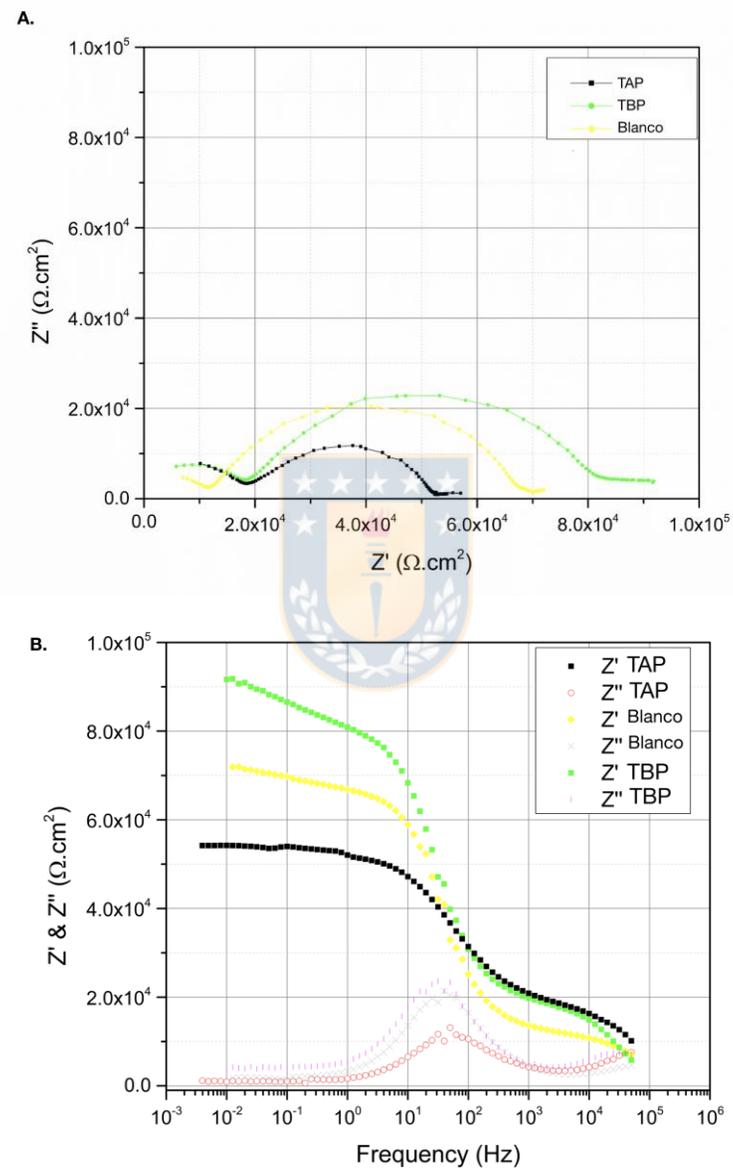


Figura 30 Representación de Nyquist del acero luego de ser expuesto 1000 hrs A, componente real de la impedancia Vs imaginaria. B, componente real e imaginaria de la impedancia Vs la frecuencia. TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin ningún aditivo. Fuente: Elaboración propia

Con la información extraída de las representaciones de Bode y Nyquist, se proponen los circuitos equivalentes para los diferentes sistemas (Figura 32A y Figura 32B). Un circuito se considera válido cuando tiene la capacidad de simular el 90% o más los datos de impedancia vs frecuencia de las mediciones realizadas a las probetas en todo el rango de tiempo de exposición. Con esta condición base, se observa que el recubrimiento sin extracto y con fracción TAP, se ajusta al circuito equivalente 1 (Figura 32A), propuesto ya por diferentes autores [47,67], el cual se resume con la codificación  $(R_1(R_2(C_1(R_4C_3))))$ . En este circuito la primera resistencia corresponde a la solución ( $R_1$ ), la segunda zona representa al recubrimiento, el cual está constituido por una resistencia ( $R_2$ ) y un capacitor ( $C_1$ ) para compensar desviaciones en los datos simulados, por último, está la zona que representa al acero, que está constituida por una resistencia ( $R_4$ ) y un capacitor ( $C_3$ ) [36].

Considerando la información de los análisis anteriores, es posible suponer un modelo de la interface metal-productos de corrosión-solución, la degradación de metales pintados está caracterizado por muchos procesos parciales que ocurren conjuntamente, como puede ser la permeabilidad de agua, oxígeno e iones a través de la película de pintura, pérdida de color y brillo y cambios en la adhesión de la película. Se hace complejo considerar la película de pintura como una membrana impermeable cuando es posible medir un potencial de corrosión después de tan solo transcurrir varios minutos de su inmersión en una disolución que contiene iones cloruro.



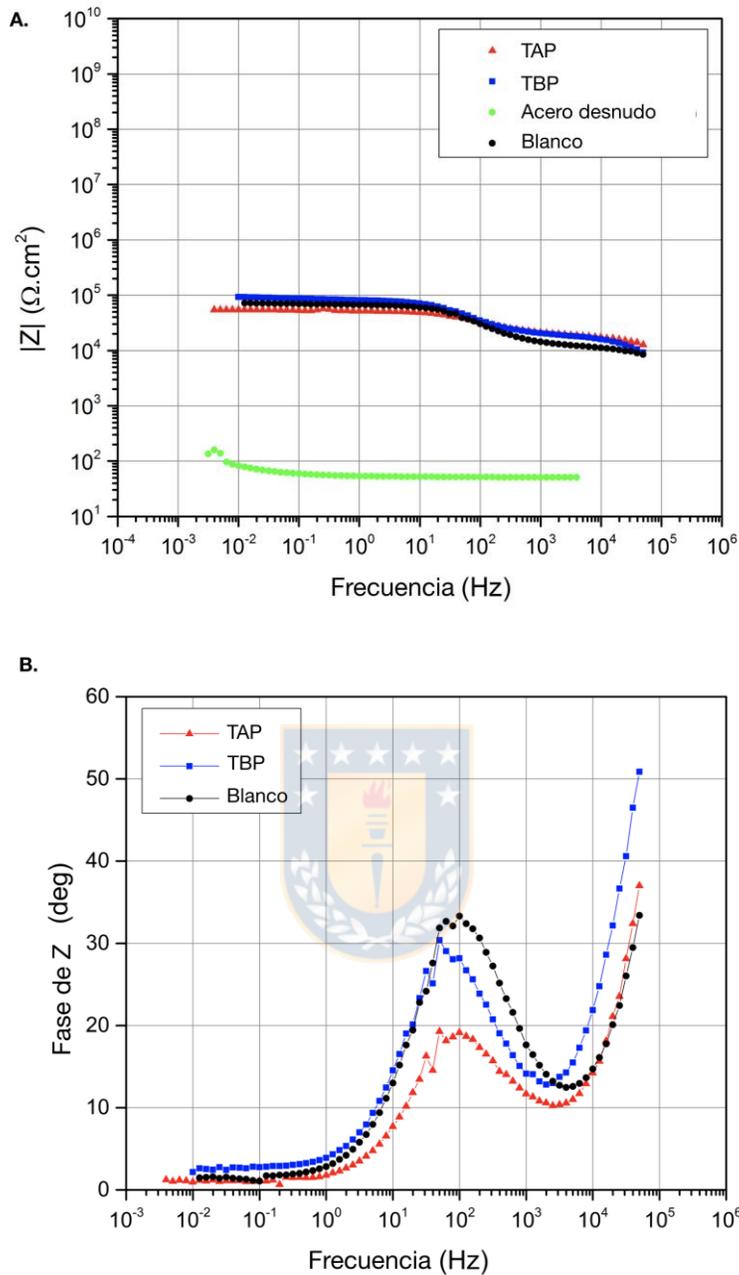


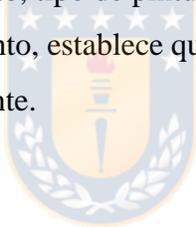
Figura 31 Representación de Nyquist y Bode, respectivamente, para acero expuesto a 1000 horas de cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin ningún aditivo. Fuente Elaboración propia

Brasher y Nurse [68] mostraron que, para un acero pintado expuesto a un medio marino, la adsorción de agua por parte del recubrimiento en los primeros momentos de la inmersión depende únicamente de la presión osmótica de la disolución. En una disolución de cloruro sódico, la ruptura de la pintura ocurre más

rápidamente cuando más diluida sea la disolución. Ante esto concluyeron que el factor que controla la vida útil de la pintura (el tiempo que tarda en romperse la película de pintura) es la cantidad de agua que se absorbe por el recubrimiento, la concentración iónica se consideró un factor secundario.

Walter [55,68], en el estudio de aleaciones recubiertas con Zn-55Al de un epóxico primario que contenía cromato y un poliéster modificado, con 25  $\mu\text{m}$  de espesor, concluyó que el tiempo de ruptura de la película está inversamente relacionado con la concentración de la disolución de NaCl en que está inmersa; por tanto, el tiempo de vida de la película está controlado por la permeabilidad de la disolución a través de la misma.

En otro sistema estudiado por Brasher y Kingsbury [69], se indicó que la adsorción de agua no es el factor que controla la vida del metal pintado, sino que es más probable que sea el transporte de los iones el que controle la ruptura de la película, el sistema estudiado en este caso fue acero con un recubrimiento doble compuesto de óxido y tetra-hidroxi-cromato de cinc y diversos pigmentos de dispersión en medio resinoso. El espesor aproximado de la película protectora era de 85  $\mu\text{m}$ . Hay importantes diferencias en los sistemas estudiados en ambos trabajos (tipo de sustrato, tipo de pintura y espesor lo que explica las diferencias en los resultados obtenidos. Walter [68], por tanto, establece que puede ser erróneo extrapolar los resultados de un sistema metálico pintado a otro diferente.



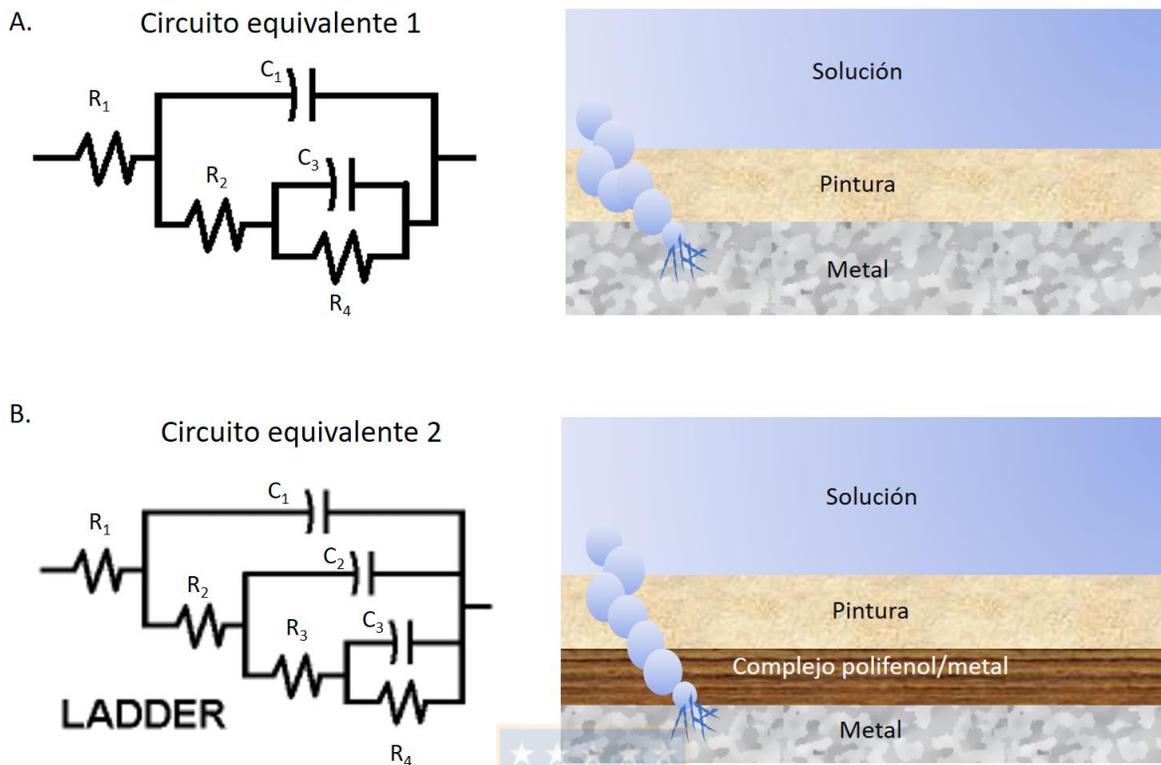


Figura 32 Circuitos equivalentes y sus modelos propuestos de interface electrolito-recubrimiento-acero.

Fuente: Elaboración propia

La Figura 32B muestra el modelo que se proponen de la interface electrolito-recubrimientos-metal para el sistema con TBP. El circuito equivalente 1 no simula en su totalidad este sistema, el circuito solo se ajustó a la primera lectura realizada a las 24 horas. Luego ocurre un fenómeno que no logra explicar el modelo. El circuito equivalente 2 (Figura 32B), se representa por medio de la codificación  $(R_1(C_1(R_2(C_2(R_3(R_4C_3))))))$  conocido como arreglo de LADDER [70], el primer elemento, segunda y última zona tiene la misma equivalencia que el circuito 1 propuesto, en el sistema con recubrimiento de fracción TBP, en esta segunda opción de circuito, aparece una tercera zona que impide la corrosión del sustrato, estos corresponden a  $C_2$  y  $R_3$ . En el Anexo D, se presentan los resultados numéricos y ajuste de los circuitos propuestos.

Esto sugiere que la resistencia de corrosión del sustrato esta controlada en parte por la degradación de la película de pintura y formación de poros, que liberan de forma controlada inhibidor de corrosión [55,68], Este resultado está de acuerdo con los obtenidos por Callow y Scantlebury [71], quienes demostraron que el proceso de corrosión de un acero recubierto por una laca acrílica expuesta a condiciones marinas esta controlado por la difusión a través de la película, D Ramesh y T. Vasudevan[72] llegaron a la conclusión

que la resistencia de corrosión que se produce en la interface sustrato-recubrimiento favorece la conducción iónica a través de los defectos del recubrimiento, y este proceso es reversible.

Y. Song *et al.*, [73] mostraron que la resistencia de la película depende de dos procesos diferentes que tienen lugar de forma consecutiva, y que denominaron el cambio rápido y el cambio lento. El cambio rápido tiene lugar dentro de los primeros minutos de exposición durante los cuales la película alcanza un valor constante de la resistencia. Este proceso es reversible y está controlado por la adsorción de agua (actividad del agua en la disolución). El cambio rápido viene seguido por el cambio lento, el cual tiene lugar durante un plazo de varias semanas o meses. Este proceso está controlado por el intercambio iónico. El intercambio iónico entre recubrimiento y el seno de la disolución conduce a una caída en la resistencia, lo cual implica cambios en la estructura de la película, que progresivamente va resultando en un deterioro de sus propiedades protectoras.

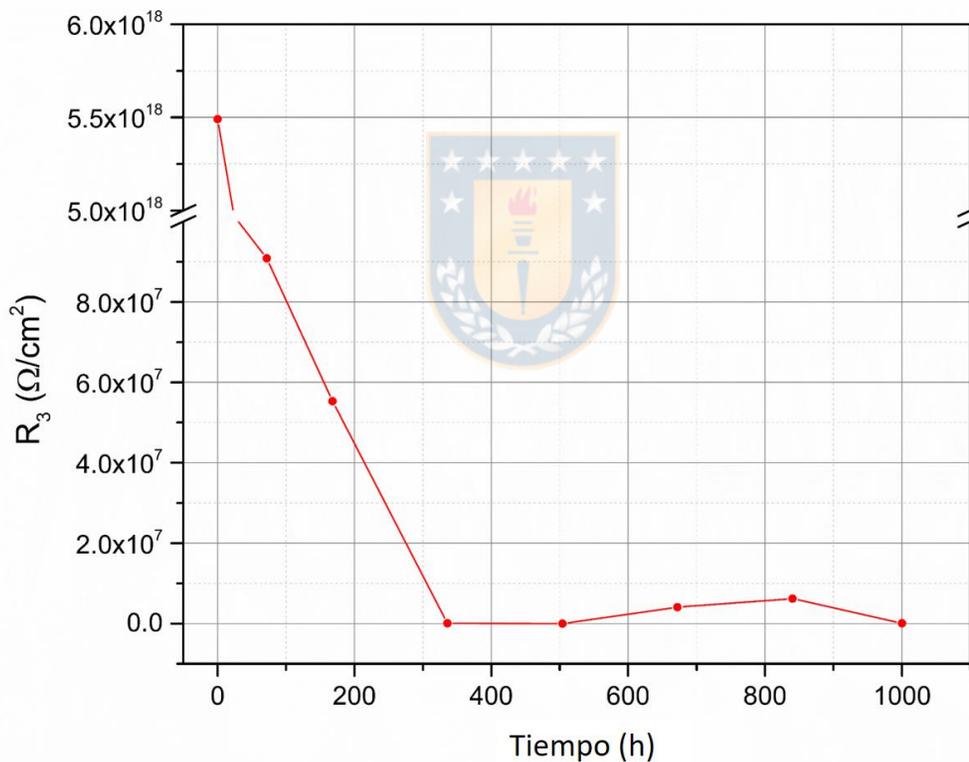


Figura 33 Representación de la resistencia de la sub-capa tanino-metal. Fuente Elaboración propia

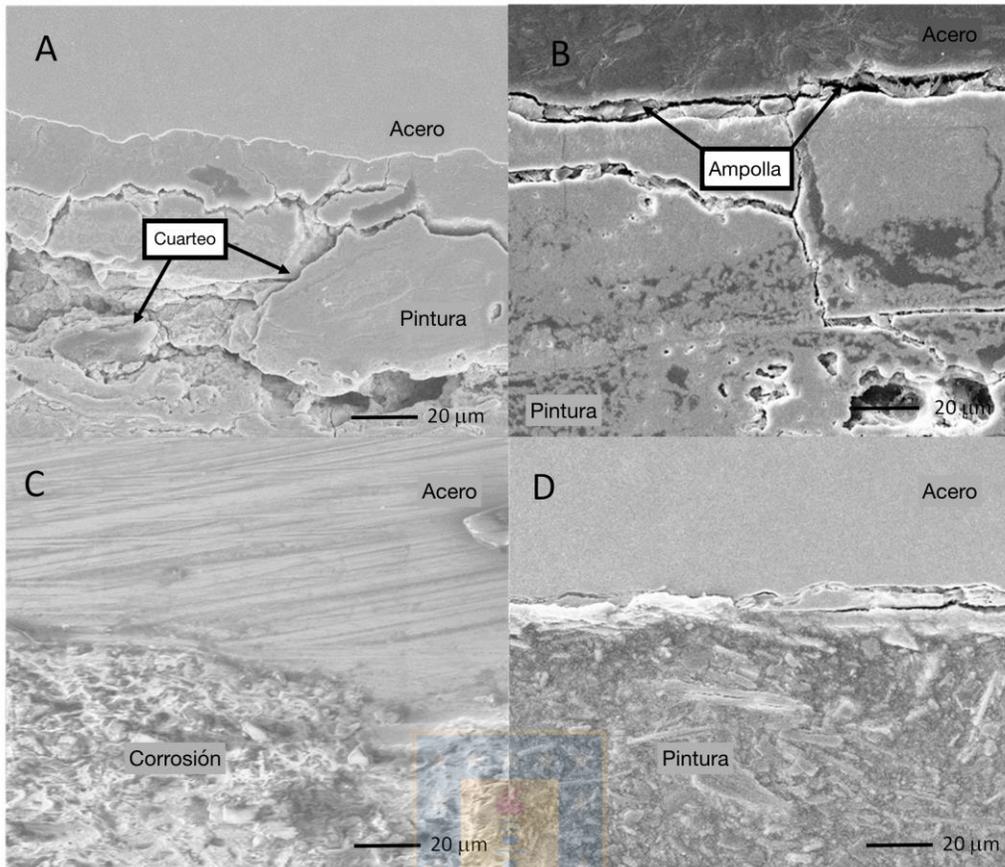
Para comprobar si se presenta el modelo propuesto por Y. Song *et al.*, [73], se realizó la representación de  $R_3$  en el tiempo, con el objetivo de observar el comportamiento de la sub-capa propuesta, conformada mayoritariamente por inhibidor y complejos metálicos con taninos. La resistencia se agota rápidamente en las primeras horas, luego llega a un valor constante que se ve perturbado a lo largo del ensayo, como

se ilustra en la Figura 33, se observa que la resistencia tiene los dos procesos, lento y rápido. Este fenómeno se puede atribuir a la reacción de los grupos hidroxilos aromáticos (OH) propuesto por Abdallah [74], en sus estudios con extractos de Lawsonia, se propone la reducción de compuestos metálicos en presencia del grupo hidroxilo aromático (OH), esta reducción también fue propuesta por A. Rahim *et. al*, [75] utilizando extractos de la corteza de *Pinus radiata*. El efecto del extracto trabajado en esta investigación sobre el acero se puede considerar efectivo hasta las 336 horas de exposición, pero esto es tiempo suficiente para formar una capa protectora que impide el paso de agentes externos, esta capa se puede observar en la tercera zona del circuito equivalente 2 propuesto.

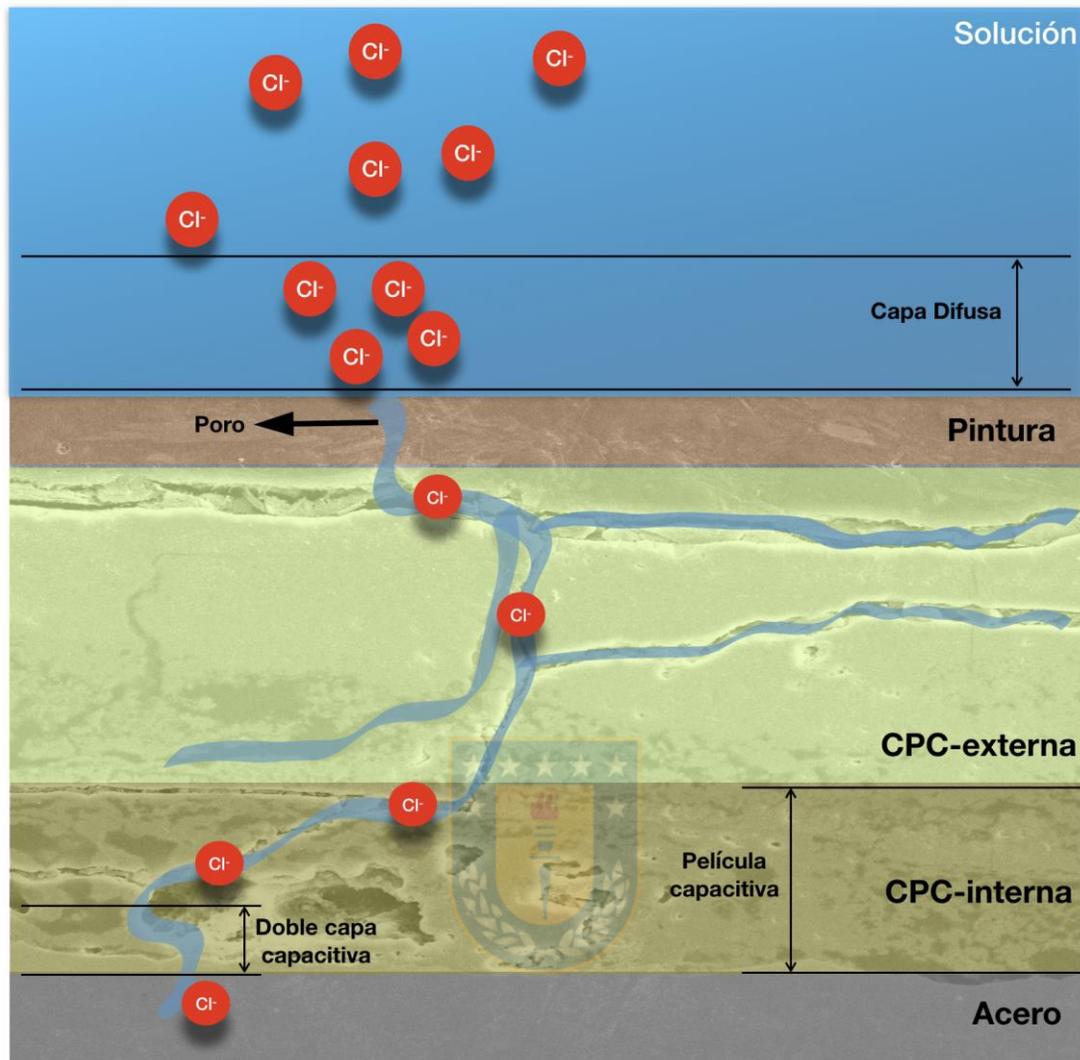
Ramesh y Thiagarajan [72] consideraron que esta conducción iónica tenía lugar a través de unos poros virtuales. Este modelo fue apoyado por los resultados de Miskovic *et. al*, [71]. Kinsella y Mayne[76] distinguieron dos formas de conducción iónica a través de la película polimérica. Una conducción “I”, o conducción de tipo inverso, en la que la resistencia de la película varía de forma directa con la disolución, y una conducción “D”, o conducción de tipo directo, en la que la resistencia de la película varía de forma opuesta a la de la disolución[70]. Mansfeld *et. al*,[77] encontraron que todas las películas investigadas presentan una estructura heterogénea, conteniendo zonas tipo “D” y de tipo “I” distribuidas por la película. Un gran número de películas poliméricas presentan este tipo de estructura (alquídicas, epóxicas, poliuretanos) [78,79].

Mayne[76] encontró que la diferencia entre zonas “D” e “I” se puede relacionar con la densidad de entrecruzamiento del polímero más baja, por tanto, la resistencia de la película en estas regiones es menor que en el resto de la superficie, por lo que la corrosión del sustrato resulta más fácil [71,80,81].

Con el propósito de verificar la capa intermedia y la formación de poros se llevaron a cabo análisis SEM (Figura 34) a las cuatro probetas sometidas a 1000 horas de cámara de niebla salina. Además, el análisis se realizó para observar el comportamiento del sustrato y los recubrimientos frente a un medio agresivo. La Figura 34C detalla que el espécimen sin ningún tipo de protección sufre corrosión uniforme. Mientras que el recubrimiento sin ningún extracto (Figura 34A) y el PSB (Figura 34B) sufren varios defectos de película, como ampollamiento y formación de herrumbre en la superficie. Por el contrario, el recubrimiento formulado con la fracción TBP (Figura 34D) al finalizar la prueba presenta leves ampollas, en un 10% del área del espécimen. Lo cual es aceptable para este tipo de recubrimientos teniendo presente que los imprimantes no están en contacto directo con los agentes ambientales.



*Figura 34 Imágenes SEM del corte transversal de las probetas luego de 1000 h de exposición en cámara de niebla salina A. Blanco B. Pintura con PSB C. Acero y D. Pintura con TBP. Fuente Elaboración propia*



*Figura 35 Modelo del proceso de inhibición en la interfase metal-película-solución. Fuente  
Elaboración propia*

Considerando la información de los análisis superficiales de SEM y las pruebas electroquímicas, es posible suponer un modelo de la interfase metal capa de los productos de corrosión (CPC) y solución, dos CPC sobre la superficie del metal estarían presentes: la capa primaria formada por el  $\text{FeCl}$  y la secundaria por  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Dependiendo del acabado superficial del metal y del medio, la capa primaria podría o no cubrir completamente la superficie metálica, de tal manera que habría áreas del metal libre con  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Si se considera que el grosor de la doble capa es de la escala nanométrica, mientras que la capa de productos de corrosión (CPC) es micrométrica, entonces la interfase metal-CPC-solución tendría la forma que se muestra en la Figura 35, en la capa externa la presencia de poros se debería a las reacciones de evolución del a parte catódica y si además consideramos que se tiene una CPC porosa, como se aprecia en la Figura

34A,B y Figura 34C, entonces las especies electroquímicamente activas podrían difundirse a través de ella, siendo la ruta de las especies corrosivas de los poros de la capa externa hacia la capa interna y a la superficie del metal. La Figura 35, muestra el modelo que se propone del a interface metal-IC-solución para el sistema en presencia del inhibidor. Si se considera que las suposiciones anteriores son validas para el sistema, entonces las moléculas de inhibidor de escala molecular podrían difundirse también al igual que las especies electroquímicas activas, a través de los poros de ambas capas e interaccionar con los sitios activos libres en la superficie del metal, además, se presentarse coordinaciones con los  $Fe_xO_y$ . En consecuencia, la porosidad de la superficie se vería reducida y como resultado la velocidad de corrosión del metal se reducirá, debido a que las especies electroquímicamente activas no podrán difundirse de manera libre hacia el metal.

Para el aluminio se realizó el mismo análisis que con el acero, aplicando los mismos recubrimientos formulados con ambas fracciones, en este caso no se realizaron ensayos potenciométricos, debido a los resultados obtenidos al momento de trabajar con el acero; las caídas óhmicas son tan elevadas para los recubrimientos formulados que sería erróneo concluir con estos resultados. Es por esto que se iniciaron de inmediato las pruebas electroquímicas con corriente alterna (ac). En la Figura 36 y Figura 37 se representaron los gráficos de Nyquist y Bode, respectivamente, luego de estar expuestas las probetas 24h. En el caso del aluminio para el recubrimiento sin ningún tipo de fracción (blanco), se tiene un comportamiento anteriormente observado con el acero, este recubrimiento forma un primer semicírculo que se cierra en valores cercanos a  $1.5 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$  y luego forma un segundo semicírculo con un radio mayor al primero. El primer semicírculo se puede interpretar como el daño del recubrimiento protector (blanco), luego el segundo semicírculo al no llegar de nuevo al eje de las abscisas, se puede interpretar como la formación de una capa protectora que desacelera el proceso de corrosión. este comportamiento se puede respaldar por los resultados obtenidos en la Figura 37 para esta misma fracción, en la representación de Bode de la fase de Z, se denota que no existe picos intermedios a lo largo de la frecuencia.

Para el caso del recubrimiento formulado con la fracción TBP, se tiene un comportamiento particular luego de cerrarse el primer semicírculo, este sistema en el segundo semicírculo presenta una recta que forma un ángulo de  $90^\circ$  con el eje de las abscisas. Esto se asocia a comportamiento capacitivos puros. lo cual da indicios de una buena disposición del recubrimiento para realizar transferencias de cargas. Para el recubrimiento con la fracción TAP, no hay formación de un segundo semicírculo, además de mostrar la mayor pendiente en el grafico  $Z' Z''$  Vs frecuencia (Figura 36).

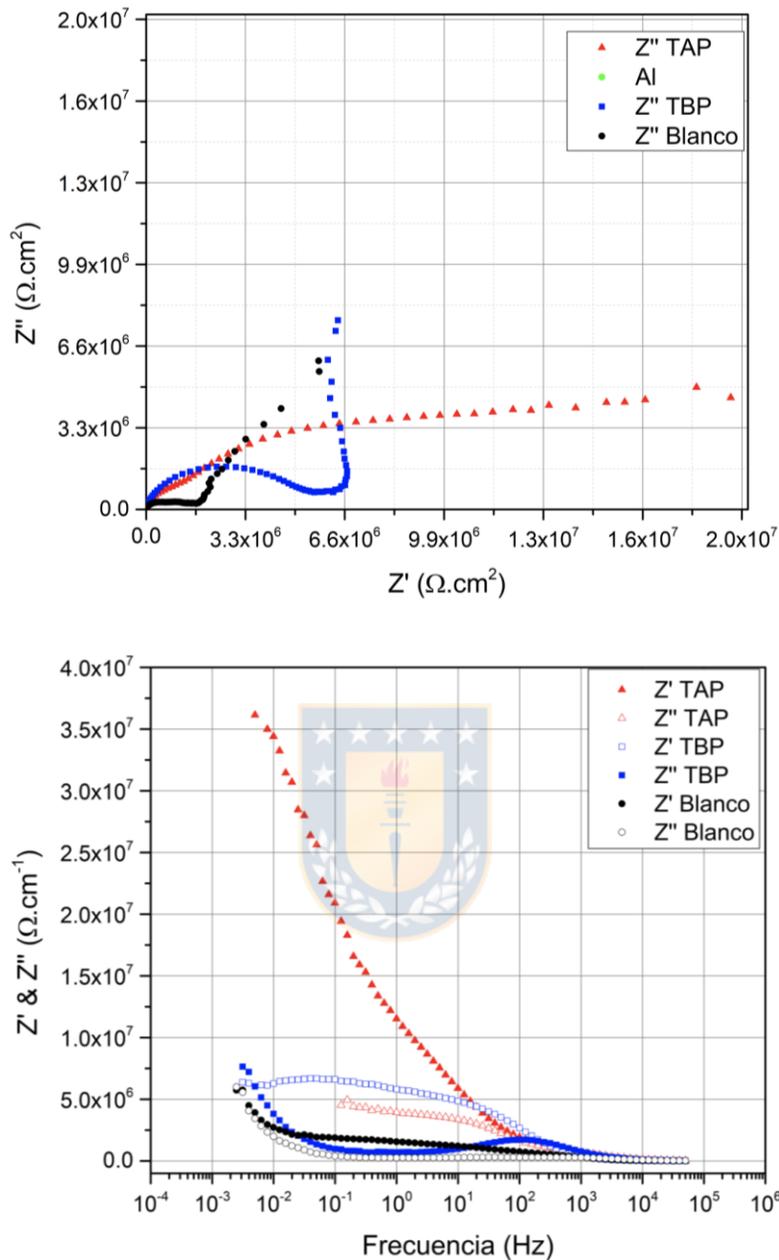
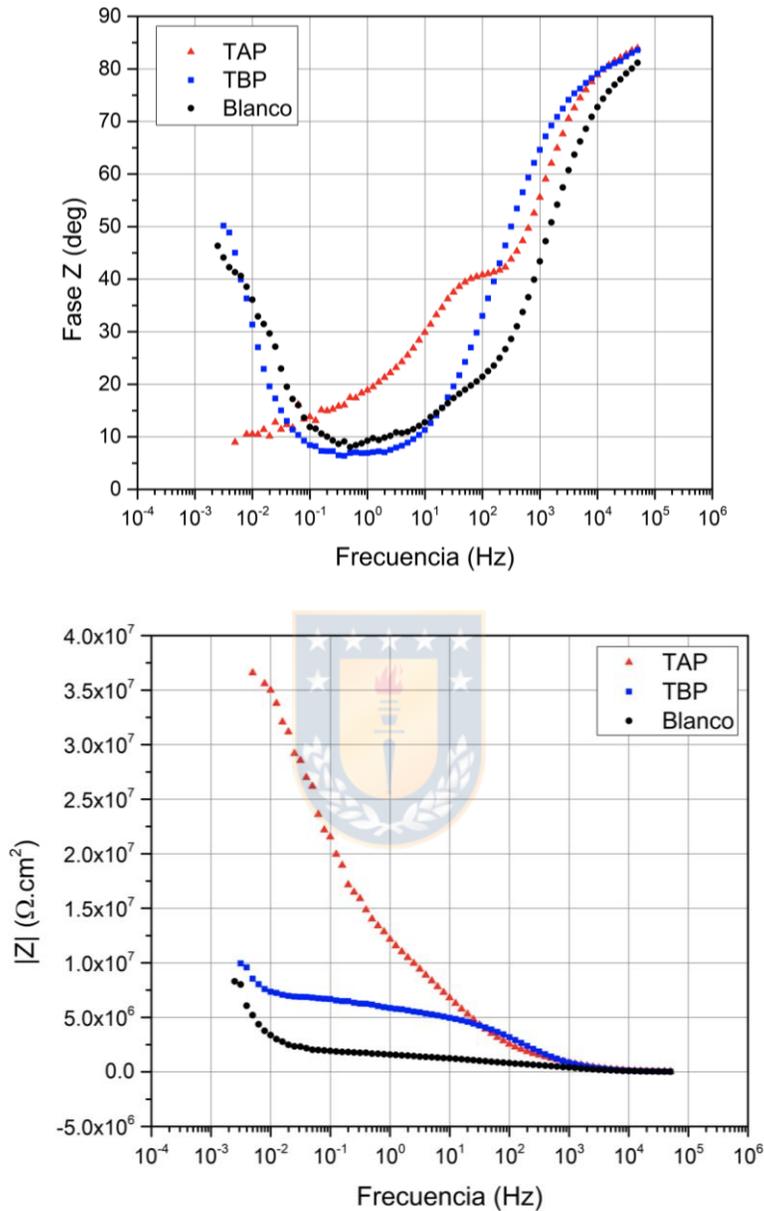


Figura 36 Representación de Nyquist para sustrato de aluminio expuesto 24 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin aditivos. Fuente: Elaboración propia

El resultado mostrado por TAP en la representación de Nyquist, da indicios de un buen desempeño frente a la corrosión; esta hipótesis se ve respaldada por los valores iniciales de la magnitud de la impedancia  $|Z|$  que se encuentra con el mayor valor,  $3.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . todas las formulaciones aplicadas sobre el aluminio

se pueden clasificar según el autor Lee and Mansfeld (Figura 27) [60], por debajo del desempeño intermedio pero sin ser necesariamente malos.



*Figura 37 Representación de Bode para sustrato de aluminio expuesto 24 horas en cámara de niebla salina. Fuente: Elaboración propia*

Se procede con el análisis de las mismas probetas luego de ser expuestas a 1000hrs de cámara de niebla salina, la Figura 38 y Figura 39 son las representaciones de Nyquist y Bode, respectivamente. Esta nueva lectura luego de un período prolongado de exposición se realiza con el objetivo de observar variaciones de los recubrimientos y/o de los sustratos; con las hipótesis planteadas de los resultados anteriores, pasadas

las 24 horas de exposición, se espera que se mantengan los altos desempeños de la fracción de alto peso molecular (TAP). Pero ocurre una variación en el transcurso del ensayo, y ahora la fracción TBP es la que presenta en mayor valor de  $|Z|$  con magnitudes de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . picos intermedios en el ángulo de fase en el rango de frecuencia 0.1 y 1 (Hz) (Figura 39), lo cual señalan la formación de capas intermedias. La formación de dos semicírculos, en donde el primero no alcanza a cerrarse y de inmediato incrementa su diámetro. Corroboraron la idea de formación de subcapas además de otro fenómeno intermedio. En la Figura 38, en la representación de  $Z'$  &  $Z''$  Vs frecuencia, no dan indicios de reacciones químicas en la interface recubrimiento-metal. Para corroborar esta idea, se realizó el análisis de los datos intermedios de las probetas, además de plantear circuitos equivalentes para explicar el fenómeno.



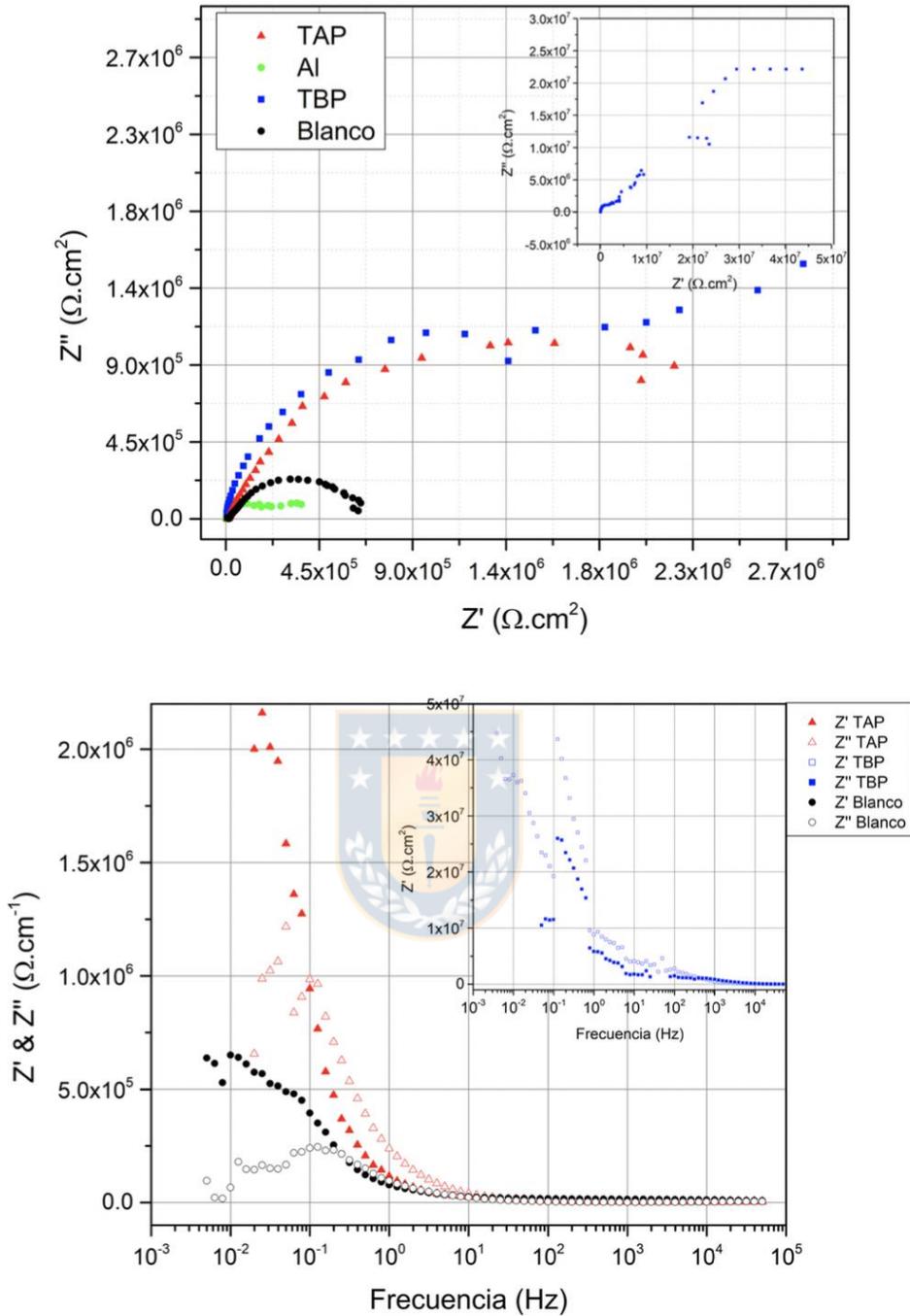
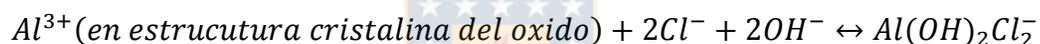


Figura 38 Representación de Nyquist para sustrato de aluminio expuesto 1000 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con taino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin aditivo. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 40A, se ilustra el circuito que explica los recubrimientos, blanco y el aditivado con la fracción TBP, en ella se aprecia la formación de tres circuitos en paralelo que responden al comportamiento de

diferentes superficies: imprimante, capa intermedia entre imprimante y sustrato y el sustrato. La mayoría de los elementos son representados por elementos de fase constante y un capacitor que corresponde al imprimante. En la Figura 41, se ilustra el comportamiento del aluminio en términos de resistencia, considerando los circuitos equivalentes propuestos en la Figura 40. En la Figura 41 se logra observar como la fracción TAP se mantiene con valores más elevados, del orden de  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Seguido por desempeño está el TBP y por último el blanco, Este mayor desempeño se respalda con los resultados obtenidos en el gráfico de Bode con la representación de  $|Z|$  y la prueba visual de la cámara de niebla salina (Figura 24). Para la fracción TAP, no fue posible representar el sistema con el circuito propuesto en la Figura 40A, por ende, se propone el circuito de la Figura 40B, el cual integra al circuito anterior un elemento de Warburg, este elemento tiene la particularidad de explicar proceso difusivos, ya sea del sustrato o elementos del recubrimiento. Autores como Halambek J. *et. al.* [42] reportan procesos difusivos en sustratos de aluminio y aceite de *Laurus Nobilis L.* en soluciones de NaCl al 3%. Los autores proponen el siguiente mecanismo:

- 1- Adsorción de aluros ( $\text{Cl}^-$ ) en la superficie de óxido de aluminio
- 2- Formación de especie soluble entre haluro y catión de aluminio



- 3- Difusión de especies solubles lejos de la superficie que da como resultado un adelgazamiento de la película protectora de óxido
- 4- Superficie de metal desnudo luego de la difusión reacción con el electrolito

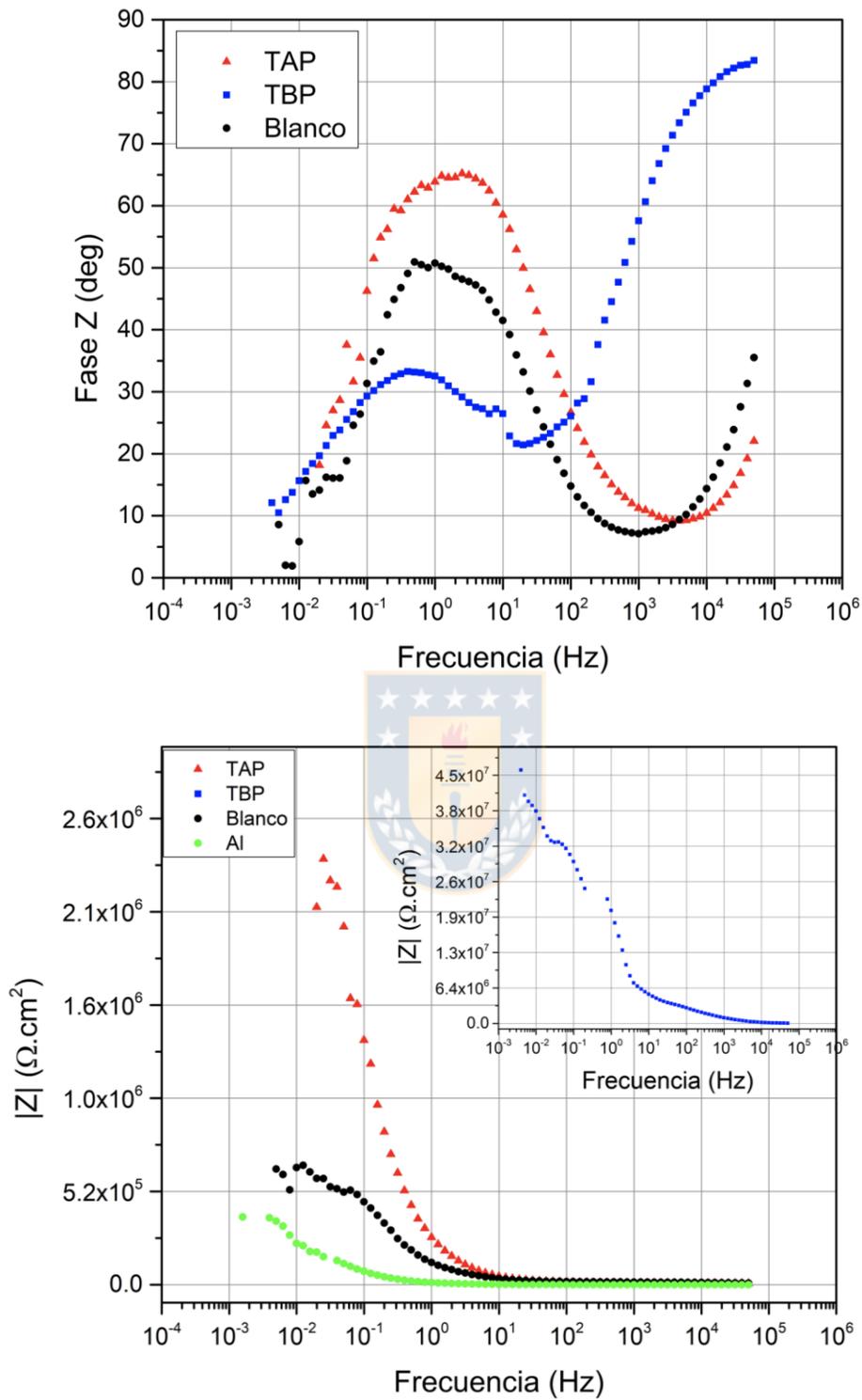
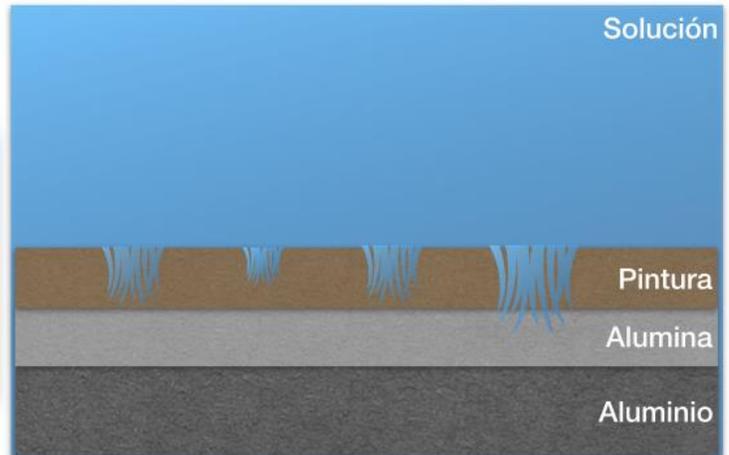
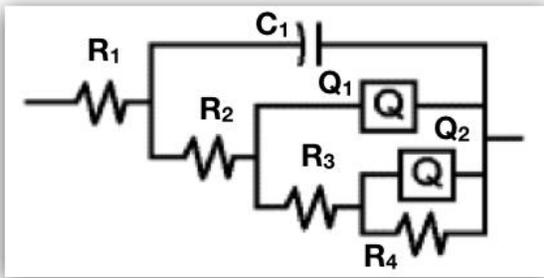


Figura 39 Representación de Bode para sustrato de aluminio expuesto 1000 horas en cámara de niebla salina, TAP, pintura aditivada con tanino de alto peso molecular, TBP, pintura aditivada con tanino de bajo peso molecular, Blanco, pintura sin aditivo. Fuente: Elaboración propia

A.



B.

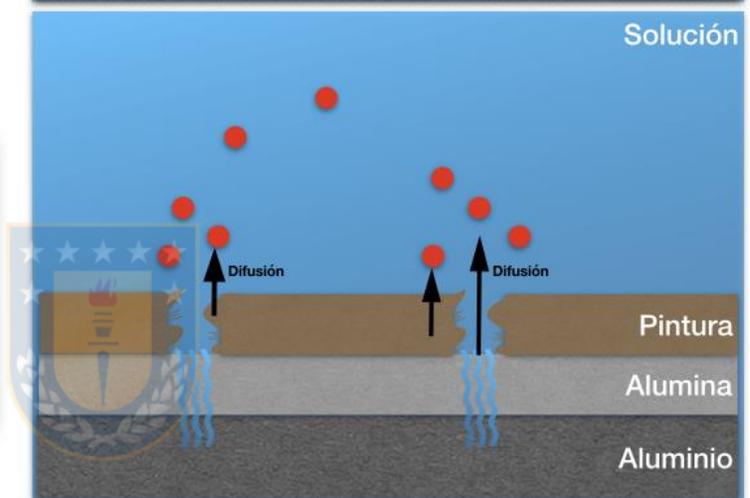
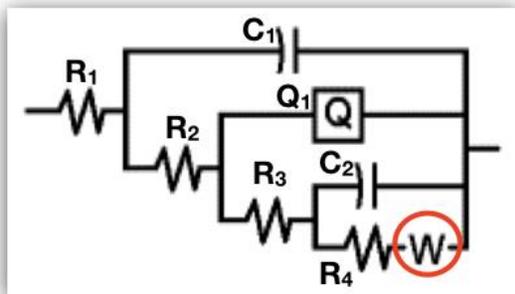


Figura 40 Circuitos equivalentes y sus modelos propuestos de interface electrolito-recubrimiento-aluminio: Fuente Elaboración Propia

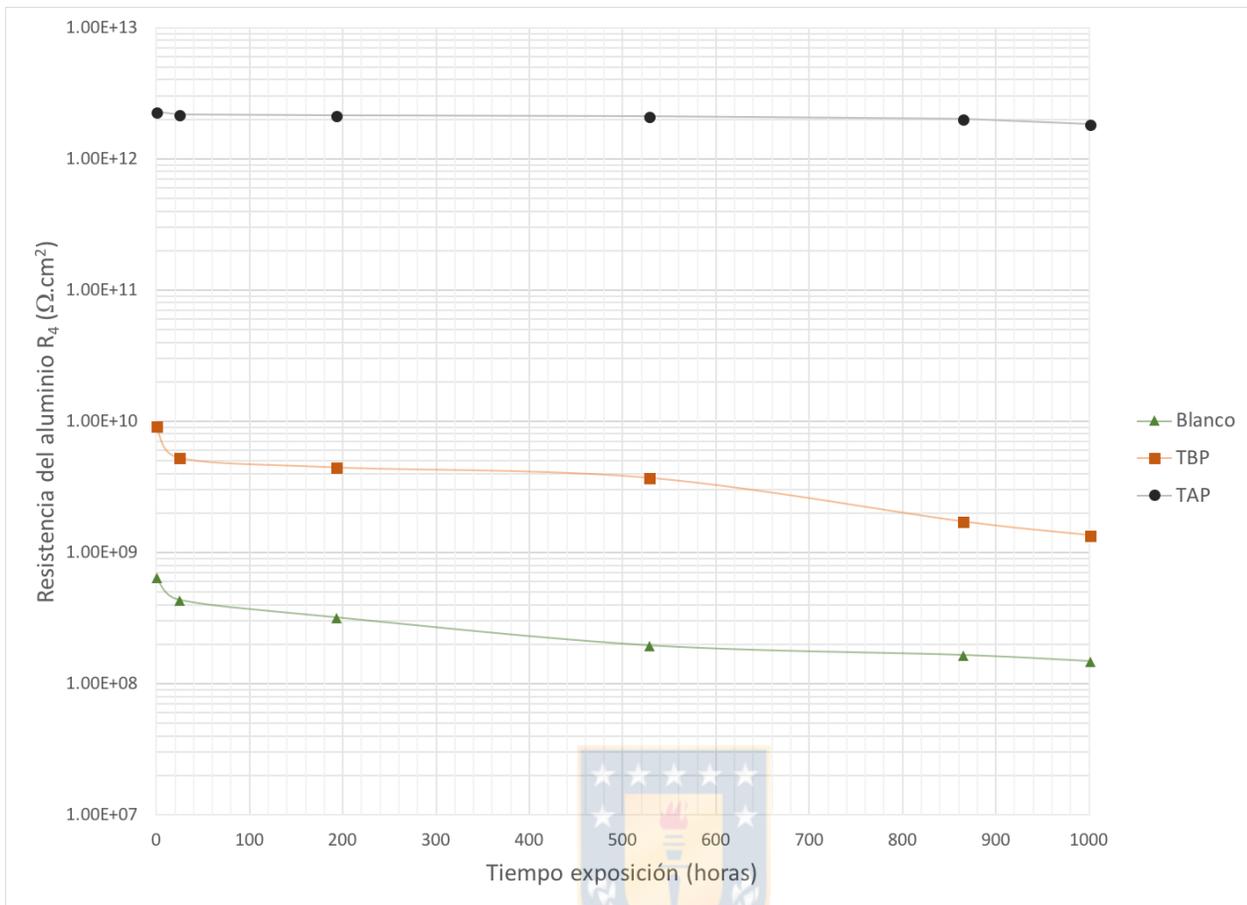


Figura 41 Seguimiento resistencia del aluminio. Fuente: Elaboración Propia

Este mecanismo es esquematizado en la Figura 40B, este mecanismo explicaría la formación de ampollas en el recubrimiento con TAP, este fenómeno se analizó a mayor profundidad (Figura 42), en ella se puede apreciar el reordenamiento de las cargas utilizadas en la pintura para darle espacio a las especies solubles formadas. Esta formación de ampollas se observó principalmente en los lugares donde la película tiene defectos (cruz de Evans) y da paso a la solución cargada con electrolitos, aun así, con los datos obtenidos en la información obtenida en la prueba visual y EIS luego en el transcurso de las 1000hrs, se puede seleccionar que el recubrimiento que mejor protección ofrece al aluminio es el que se encuentra formulado con la fracción TAP.

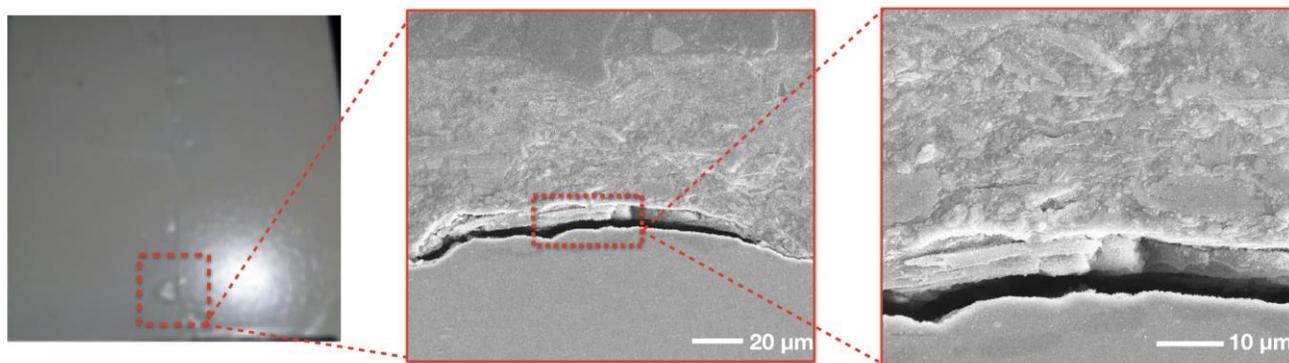


Figura 42 SEM de una ampolla en sustrato de aluminio. Fuente: Elaboración propia

### 3.6. Isotermas de adsorción

La información básica sobre la interacción entre el inhibidor y la superficie metálica se puede obtener con el uso de las isotermas de adsorción. Los procesos electroquímicos sobre la superficie de metales está estrechamente relacionada con la adsorción de los inhibidores [82], y se sabe que la adsorción depende de la estructura química del inhibidor [83], la adsorción de las moléculas del inhibidor en la interface electrolito/electrodo en un sistema acuoso puede ser considerado por el desplazamiento de las moléculas de agua adsorbida en el plano interno de Helmholtz del electrodo [84,85]

Asumiendo que la superficie del electrodo se corroe uniformemente, la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor es representativa al número total de sitios corroídos. Así mismo, la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor es representativa del número de sitios corroídos disponibles restantes después del bloqueo de los sitios debido a la adsorción del inhibidor [50,86].

El grado de cobertura de superficie metálica ( $\theta$ ) por el inhibidor se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación[87]:

$$\theta = \left[ \frac{(i_{corr})_o - (i_{corr})_{inh}}{(i_{corr})_o} \right] \quad (\text{Ec.1})$$

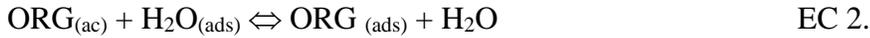
Donde  $(i_{corr})_o$  y  $(i_{corr})_{inh}$  son la densidad de la corriente de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor. Una vez obtenido el grado de cobertura, se procedió con la búsqueda del modelo que mejor ajusta los datos experimentales obtenidos. Las características fundamentales de las isotermas indicadas en la Tabla 7[37,88,89], dependerán de las consideraciones y condiciones experimentales de los autores que lo proponen, es así como *Langmuir* hace referencia al desplazamiento de una molécula en sistemas gaseosos ideales; *Frumkin*, *Hill-de Boer* y *Parsons* considera la interacción entre adsorbatos y se refiere al

desplazamiento de una molécula de agua; en cambio *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* hace referencia al desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua, *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* consideran la interacción entre adsorbatos (f) y tiene en cuenta el desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua. Los modelos también consideran la concentración de compuesto orgánico (c) siendo en este caso la concentración del inhibidor en la solución y la constante de equilibrio k, de la reacción de adsorción (Ec 2).

Tabla 7 Isotermas de adsorción

Autor	Isoterma	Parámetro a calcular
<i>Langmuir</i>	$kc = \frac{\theta}{1-\theta}$	k
<i>Frumkin</i>	$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-f\theta)$	k, f
<i>Hill-de Boer</i>	$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-f\theta)$	k, f
<i>Parsons</i>	$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left[\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right] \exp(-f\theta)$	k, f
<i>Flory-Huggins</i>	$kc = \frac{\theta}{\chi(1-\theta)^\chi}$	k, $\chi$
<i>Dhar-Flory-Huggins</i>	$kc = \frac{\theta}{(1-\theta)^\chi \exp(\chi-1)}$	k, $\chi$
<i>Bockris-Swinkels</i>	$kc = \frac{\theta}{(1-\theta)^\chi} \frac{[\theta + \chi(1-\theta)]^{(\chi-1)}}{\chi^\chi}$	k, $\chi$
<i>Damaskin-Parsons</i>	$kc = \frac{\theta}{(1-\theta)^\chi} \exp(-f\theta)$	k, f, $\chi$
<i>Kastening-Holleck</i>	$kc = \frac{\theta}{\chi(1-\theta)^\chi} \left(1 - \theta + \frac{\theta}{\chi}\right)^{(\chi-1)} \exp(-f\theta)$	k, f, $\chi$

Los dos últimos modelos que consideran desplazamientos variados de moléculas de aguas, describen el equilibrio entre la concentración de una determinada especie en la fase en que está presente y la interface metal-electrolito. Así el equilibrio de adsorción se puede escribir de la siguiente forma.



Donde ORG es el compuesto (adsorbato) que se adsorbe y desadsorbe a la misma velocidad sobre la superficie metálica. El fenómeno de adsorción tiene lugar en la superficie del sustrato, que contiene el compuesto orgánico  $\text{ORG}_{(\text{acu})}$  y ello implica el desplazamiento de un número determinado de moléculas de agua ( $\chi$ ) por el adsorbato orgánico, y que están adsorbidas sobre la superficie del electrodo  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ . Conocer si una determinada isoterma de adsorción describe unos resultados experimentales equivale a calcular las isothermas de la Tabla 7, las cuales son ecuaciones no lineales de múltiples parámetros. El caso mas sencillo es el de la ecuación de *Langmuir*, donde k es el único parámetro a calcular, Por otra parte, ecuaciones como las de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* requieren el cálculo de tres parámetros: k, f,  $\chi$ . El procedimiento utilizado habitualmente para encontrar el valor óptimo de estos parámetros, donde la diferencia entre un conjunto experimental y otro calculado es mínima es por medio de métodos iterativos, la función objetivo utilizada es:

$$\text{FO} = \sum_{i=1}^p w_i [c_{\text{exp}_i} - c_{\text{cal}_i}(k, f, \chi)]^2 \quad \text{Ec 4}$$

Donde el subíndice i es un valor en un conjunto de p concentraciones de un inhibidor ( $1 \leq i \leq p$ ) y  $w_i$  es el valor del peso asociado con el i-esimo dato experimental. Como la Función objetivo no es lineal en los parámetros a determinar, se decide trabajar el método iterativo por ajuste de mínimos cuadrados, lo deseable es que el peso correspondiente a la de cada dato este determinado por el inverso de la varianza asociada con el valor de ese dato, Ello requiere una repetición múltiple de una medida, lo cual no es factible en los estudios de corrosión. Por otro lado, emplear los pesos unitarios ( $w_i=1$ ) cuando los datos obtenidos experimentales cubren un intervalo amplio de valores no es adecuado, ya que datos de valor alto tendrán mas influencia en el ajuste.

Para evitar esta deficiencia en el ajuste, es posible elegir los pesos suponiendo que el error aleatorio en la medida es proporcional al valor del dato experimental. Para ello si  $C_{\text{exp}}$  es el dato i-ésimo, es posible elegir los pesos de forma que:

$$w_i = \frac{1}{(C_{\text{exp}})^2} \quad \text{Ec 5}$$

Para la minimización de la función objetivo (FO) se ha utilizado el algoritmo de levenberg-Marquardt. Dicho algoritmo es robusto, converge en múltiples situaciones, es muy rápido en cuanto a tiempo de computación y constituye un compromiso entre el método de Gauss-Newton y el método del gradiente conjugado.

En la Tabla 8 se presentan los valores obtenidos al usar los diferentes modelos junto con el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) que indica el grado de ajuste de los datos experimentales vs los modelos. El valor de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ . Se calcula mediante la expresión.

$$k = \left( \frac{1}{55,5} \right) \left[ \exp \left( \frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT} \right) \right] \quad \text{Ec 3}$$

Donde el valor de 55,5 es la concentración de agua en la solución en mol/l, R es la constante de los gases indicada (8,3144 J/mol K), T es la temperatura absoluta, y  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  es la energía de adsorción.

La ecuación de Langmuir, no se representa, debido a las consideraciones iniciales, la cual se aplica solo para sistemas gaseosos ideales, así mismo, en la presente investigación no se hacen mención de otras isotermas de adsorción bien conocidas, tales como: Henry[90], Temkin[91], Freundlich[92] y Volmer[93], dado que ellas no consideran la condición dual de atracción-repulsión.

*Tabla 8 Valores de los diferentes modelos de adsorción para el sistema TBP en acero*

Isotermas de Adsorción	K (mol <sup>-1</sup> L)	$\chi$	f	R <sup>2</sup>	$\Delta_{ads}G^{\circ}$ (KJ/mol)
Bockris-Swinkels	98.247	1.758	-	0.9934	-20.971
Kastening-Holleck	45.896	2.507	1.092	0.9929	-19.116
Flory Huggins	107.035	1.261	-	0.9921	-21.180
Dhar-Flory-Huggins	104.734	1.258	-	0.9921	-21.127
Damaskin-Parsons	41.466	0.759	1.195	0.9698	-18.868
Parsons	5.926	-	22.497	0.6331	-14.126

De acuerdo a los datos obtenidos en la Tabla 8, el modelo de Bockris-Swinkels es el que presentó R<sup>2</sup> mas cercano a 1, comparado con los demás modelos, ello equivale decir que tiene lugar el desplazamiento de 2 moléculas de agua ( $\chi$ ), esto nos indica según la estructura de los taninos (Figura 17) que la molécula de tanino se dispone de tal forma que interacciona con dos sitios activos del metal donde desplaza agua, esta

interacción podríamos clasificarla en una quimisorción, según los rangos establecidos por diferentes autores, las quimisorciones generalmente dan lugar para valores superiores de  $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$  de  $-20 \text{ KJmol}^{-1}$ , la energía está asociada a cargas compartidas entre metal e inhibidor para formar un tipo de enlace coordinado [85,89,91]. En el caso del inhibidor TBP sobre acero, el valor de  $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$  fue de  $-20.971 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . En el caso del aluminio (Tabla 9), la fracción que mejor desempeño demostró fue la TAP, los resultados obtenidos para la energía de Gibbs, fue de  $-18.642 \text{ KJmol}^{-1}$ , este valor lo clasifica como fisisorción, esto puede explicar un poco la ausencia de cambios de coloración sobre el sustrato cuando es aditivada con el inhibidor.

*Tabla 9 Valores de los diferentes modelos de adsorción para el sistema TAP en aluminio*

Isotermas de Adsorción	K ( $\text{mol}^{-1}\text{L}$ )	$\chi$	f	R <sup>2</sup>	$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$ (KJ/mol)
Bockris-Swinkels	37.797	0.268	-	0.9656	-18.642
Kastening-Holleck	17.615	0.590	1.523	0.9658	-16.782
Flory Huggins	1200.543	0.011	-	0.9613	-27.072
Dhar-Flory-Huggins	36.975	0.000	-	0.9614	-18.589
Damaskin-Parsons	10.171	2.181	3.713	0.9659	-15.443
Parsons	65.279	-	7.440	0.9650	-19.974

### 3.7. Espectroscopia Raman

En secciones anteriores, se reveló que la mayor cantidad de monómeros (flavonoides) con actividades antioxidantes se encontraron en los extractos solubles, en específico catequina y taxifolin. Por esta razón, se llevó a cabo un experimento, que implicó depositar una capa de tanino TBP sin aditivos complementarios, bajo las condiciones de  $\text{pH}=7$  y una humedad del 50%. Las Figura 43 c y d presentan los resultados del experimento: en las imágenes, se puede ver el recubrimiento a base de tanino, que tiene manchas negras uniformemente distribuidas por toda la placa de acero. Estas manchas corresponden al complejo formado entre el tanino y los productos de corrosión. En general, el color del complejo depende del  $\text{pH}$ , el color obtenido se informa en la literatura para los complejos tanino-Fe, catequina-Fe y taxifolin-Fe [94].

Para verificar si estas manchas son de un posible complejo de tanino-Fe, se utilizó la espectroscopía Raman. También se analizó la placa de acero donde no había puntos negros, en la parte inferior del recubrimiento de imprimación basado en tanino (imagen de polvo oscuro, recuadro superior derecho en

la Figura 43c). Además, se obtuvo el espectro Raman de la catequina pura para comparar las señales características de este flavonoide con las señales del complejo tanino-Fe. Los resultados de estos análisis se muestran en las Figura 43a y b.

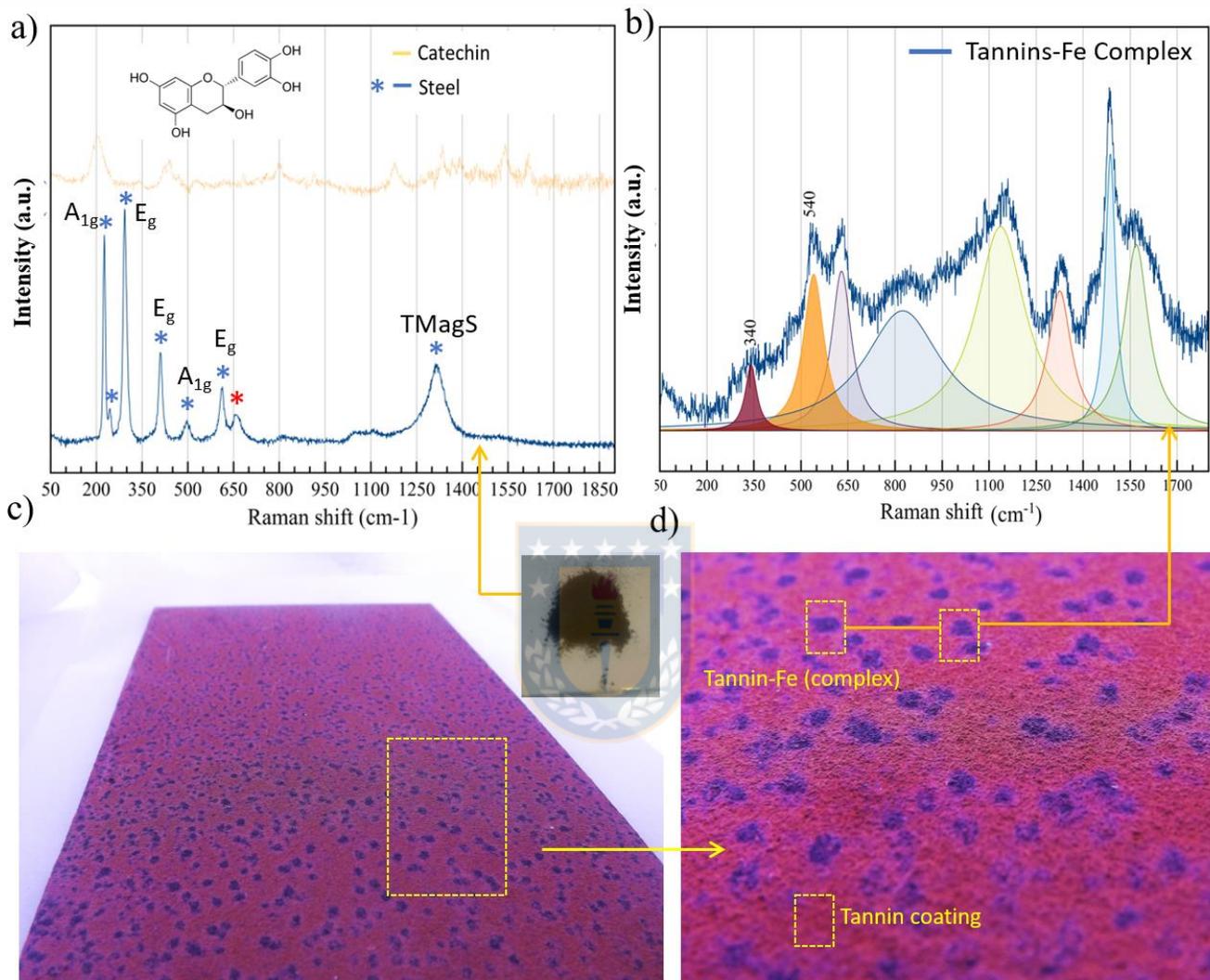


Figura 43 a) Espectros Raman de acero raspado bajo la capa de tanino y catequina pura (flavonoides); b) espectro Raman del complejo tanino-Fe; c) placa de acero al carbono recubierta con imprimación de tanino; y d) Espectro Raman de los puntos negros (complejos de taninos) formados en b). Fuente: Elaboración propia

La indexación de cada espectro se presenta en la Tabla 10. Los resultados, en relación con el polvo raspado bajo el recubrimiento, corresponden a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La hematita pertenece al grupo espacial cristalino  $D_{3d}^6$ , y se esperan siete líneas fonónicas en el espectro Raman, es decir, dos modos A<sub>1g</sub> (225 y 498 cm<sup>-1</sup>) y cinco modos E<sub>g</sub> (247, 293, 299, 412 y 613 cm<sup>-1</sup>). La banda a 293 cm<sup>-1</sup> solo se observa en espectros medidos a

100 K [95]. La hematita es un material anti-ferromagnético, y el movimiento de giro colectivo puede ser excitado (magnones). La característica intensa a  $1320\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a una dispersión de dos magnones, que surge de la interacción de dos magnones creados en sitios de spin cercanos antiparalelos. La señal del hombro a  $670\text{ cm}^{-1}$  es característica de los hidróxidos ( $\alpha$ ,  $\delta$  o  $\gamma$ -FeOOH) del residuo del proceso de corrosión[96]. Las pequeñas bandas observadas a aproximadamente  $820\text{ cm}^{-1}$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  son características de la hematita, y se deben a ligeros cambios de fase resultantes de la interacción con el láser Raman[95]. En el análisis anterior, no se observaron señales características del complejo tanino-Fe, lo que indica que cuando el recubrimiento de tanino se desprende del acero, se expone a fenómenos corrosivos, dado que no hay agente complejante.

Tabla 10 Asignación de RAMAN a los espectros del complejo de tanino-hierro y acero de la Figura 43

Muestra	Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
Acero	225	$A_{1g}$
	299	$E_g$
	412	$E_g$
	498	$A_{1g}$
	613	$E_g$
	1320	Dispersión de dos magnones (TMagS)
	655	$\alpha$ , $\delta$ o $\gamma$ -FeOOH
Tanino-Fe (complejo)	340	$\delta$ O-Fe-O
	545	$\nu$ Fe-O
	630	$\delta$ Fe-O-H
	(1100 – 1500) $\text{cm}^{-1}$ región	Vibración anillo catecol
	1560	C-O-Fe

La Figura 43b presenta el espectro Raman de manchas negras, que posiblemente correspondan al complejo formado entre el tanino TBP y el hierro. Los espectros muestran bandas Raman a  $1560\text{ cm}^{-1}$  (fuerte),  $1490\text{ cm}^{-1}$  (fuerte),  $1310\text{ cm}^{-1}$  (débil),  $1145\text{ cm}^{-1}$  (fuerte),  $825\text{ cm}^{-1}$  (débil),  $630\text{ cm}^{-1}$  y  $540\text{ cm}^{-1}$  (fuerte) y  $340\text{ cm}^{-1}$  (débil). A partir de los hallazgos anteriores, las bandas que aparecen a  $540\text{ cm}^{-1}$  y  $630\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración ( $\nu$  Fe-O), y se atribuyen específicamente a la quelación bidentada del ion Fe

(III) por los oxígenos fenólicos de catecol, que son los oxígenos C4 'y C5' en el anillo B (Figura 44) del esqueleto flavonoide de las moléculas de tanino [97]. Se observa que tanto la taxifolin como la catequina contienen un grupo hidroxilo en C4 'y C5' en el anillo B. La intensidad es, por lo tanto, un poco más alta que la informada.

La señal a  $340\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de vibración de ( $\delta$  O-Fe-O)[97]. Las bandas a  $630\text{ cm}^{-1}$ ,  $540\text{ cm}^{-1}$  y  $340\text{ cm}^{-1}$  no aparecen en el espectro Raman de la catequina presentada en la Figura 43a; sin embargo, las otras señales parecen relativamente desplazadas. Esto se debe a que los grados de libertad de un monómero son diferentes cuando está solo o formando un polímero, que es el caso de la catequina en la molécula de tanino. Por lo tanto, se confirma que las manchas negras en la placa de acero corresponden a un complejo de tanino-Fe. Es probable que la banda de carbonilo en el anillo C de la taxifolin esté superpuesta por la banda ancha a  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Además, se observa que la cantidad de catequina en este extracto es el doble de la cantidad de taxifolin.

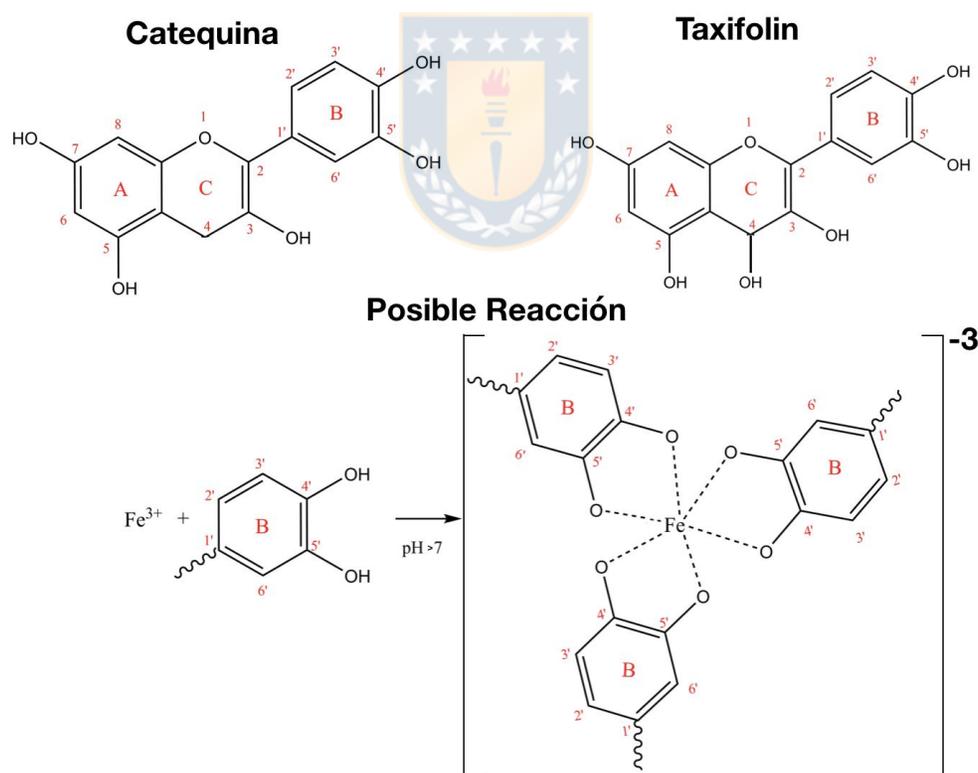


Figura 44 Mecanismo propuesto para la formación del complejo tanino-Fe del TBP. Fuente:  
Elaboración propia

Las bandas a  $1560\text{ cm}^{-1}$  representan los modos de estiramiento C-O del anillo de fenilo y benzo en los monómeros de taxifolin y catequina. Mientras tanto, los picos en la región de  $1100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (picos de  $1145\text{ cm}^{-1}$ ,  $1310\text{ cm}^{-1}$  y  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) se debieron a las vibraciones del anillo de catecol [98,99]. Es probable que la banda de carbonilo en el anillo C de la taxifolin esté superpuesta por la banda ancha a  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Además, se observa que la cantidad de catequina en este extracto es el doble de la cantidad de taxifolin. Es probable que las intensidades máximas y el ensanchamiento de las bandas para los anillos A, B y C se hayan visto afectadas por la autoxidación y el hierro solvatocrómico [98]. Este resultado revela que los iones de hierro muy probablemente formaron un complejo con los anillos A y C de taxifolin, y el OH en el anillo B se unió más fácilmente con los iones Fe en la catequina, el mecanismo se propone en la Figura 45. Debe señalarse que existe un problema con respecto a la formación de complejos metálicos de taxifolin de tipo flavonoide. Ciertos autores han sugerido que esta complejación ocurre en el anillo B [100], mientras que otros han afirmado que la complejación tiene lugar en los anillos A y C [101]. Además, los flavonoides en moléculas de tanino también se unen por carbono (C4) en el anillo C y carbono (C8) en el anillo A, que es la interacción más probable entre los dos monómeros con los grupos hidroxilo en 4'C y 5' del anillo B Dado que la formación del complejo ocurre a un pH de aproximadamente 7 o más, se puede considerar un posible mecanismo de intercambio iónico: un ion metálico trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) puede unirse a grupos hidroxilo y grupos oxilo adyacentes (ver Figura 44), que podría donar dos pares de electrones a iones metálicos, formando compuestos quelados y liberando dos iones de hidrógeno en la solución [94].

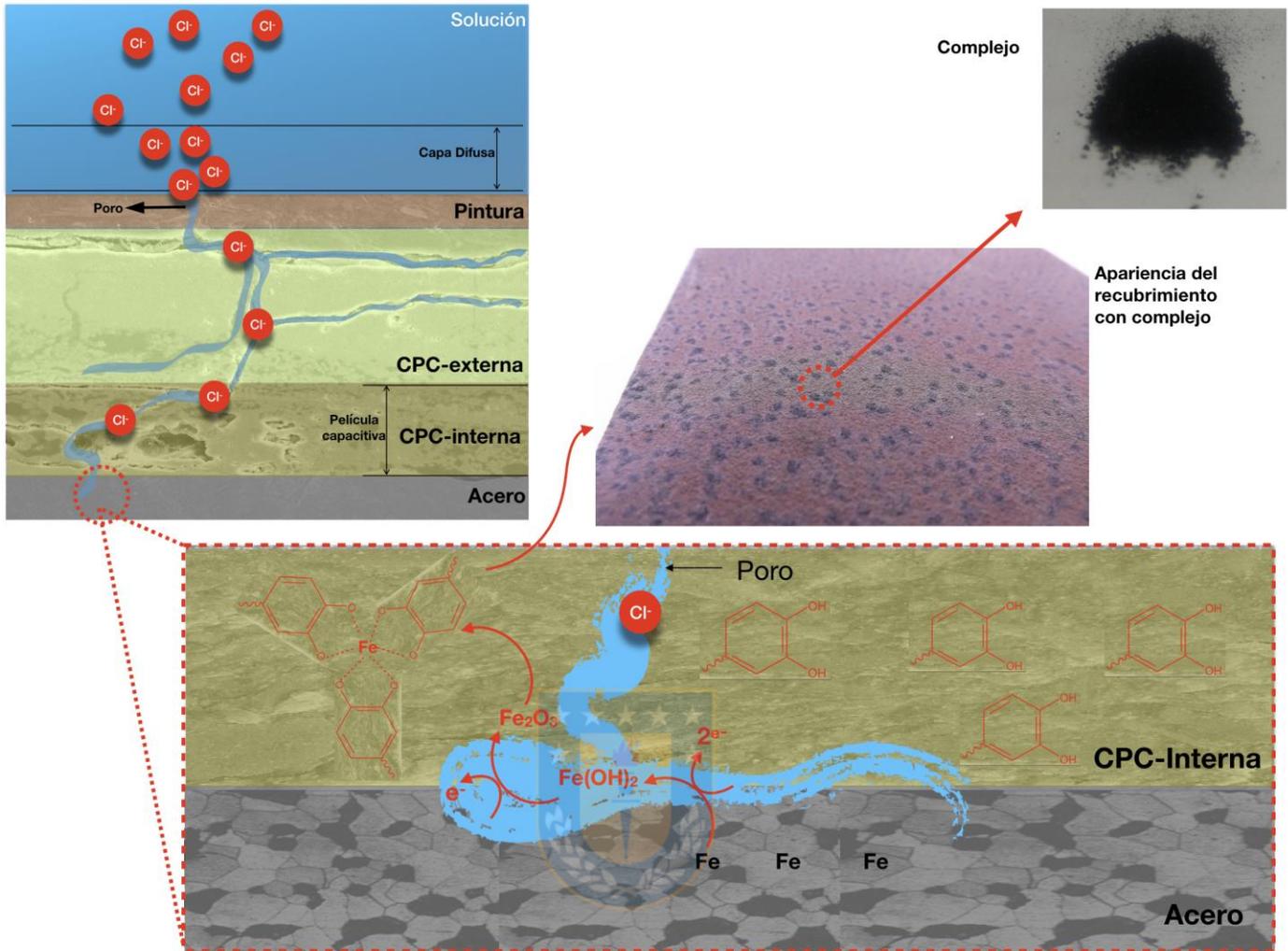


Figura 45 Mecanismo propuesto formación de complejo tanino-Fe. Fuente Elaboración propia

#### 4. Conclusiones

- El proceso de extracción por solventes para la corteza de *Pinus Radiata*, logra obtener dos fracciones que se diferencian por su polaridad, una fracción es soluble en agua la cual corresponde a productos con bajo peso molecular, bajo contenido de taxifolin y catequina; la segunda fracción insoluble en agua posee elevados valores de peso molecular, mayor concentración de catequina y taxifolin. Ambas fracciones tienen propiedades antioxidantes, pero con diferentes velocidades de reacción, estas propiedades se pudieron traspasar a formulaciones de recubrimientos epóxicos dos componentes base solvente, como aditivos inhibidores de corrosión, tipo imprimante; logrando desempeños excelentes y buenos, para acero y aluminio, respectivamente, según clasificación de la magnitud de la impedancia  $|Z|$ .

- Los polifenoles presentan una acción combinada de protección frente a la corrosión, adsorción-efecto barrera, los aditivos inhibidores de corrosión se agotan en el tiempo, dejando como última opción de protección, el efecto barrera, formando una película de polímero epóxico en conjunto con las cargas y aditivos de superficie.
- Las formulaciones de imprimante tienen un efecto sinérgico con los anticorrosivos comerciales, logrando reemplazar los imprimantes tradicionales, formulados con cromatos de zinc, compuesto altamente contaminante para la salud y el medio ambiente.
- El proceso de protección que presenta la fracción TBP es por medio de la quimisorción sobre la superficie de acero con valores de  $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$  superiores a los  $20 \text{ KJmol}^{-1}$ , reduciendo el hierro oxidado presente en la superficie, el producto obtenido por medio de esta reacción se conoce como tanatos de hierro, que forman complejos metálicos en forma de película que se pueden apreciar como elementos de coloración negra que se depositan en el sustrato. En el caso de la fracción TAP, el mecanismo de protección es fisisorción sobre aluminio, en este caso no se forman complejos con el tanino, pero si forma una película protectora que sufre procesos difusivos en el tiempo, en este caso no se notan elementos visibles sobre la superficie.



## 5. Referencias

- [1] M.F. Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 17–37. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
- [2] V.S. Sastri, Environmentally friendly corrosion inhibitors, in: *Green Corros. Inhib. Theory Pract.*, 2011: pp. 257–303. doi:10.1002/9781118015438.ch7.
- [3] M.P.H.B. Gerhardus H. Koch, Corrosion costs and preventive strategies in the United States, *Nace Int. FHWA-RD-01* (2002).
- [4] M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano, D. de la Fuente, Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corros. Sci.* 77 (2013) 6–24. doi:10.1016/j.corsci.2013.08.021.
- [5] D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, B. Chico, M. Morcillo, Long-term atmospheric corrosion of mild steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 604–617. doi:10.1016/j.corsci.2010.10.007.
- [6] A. Vera, R.; Puentes, M.; Araya, R.; Rojas, P.; Carvajal, Mapa de corrosión atmosférica de Chile : resultados después de un año de exposición, *Rev. La Construcción.* 11 (2012) 61–72.
- [7] B.W. Allcock, P. a Lavin, Novel composite coating technology in primary and conversion industry applications, in: *Surf. Coat. Technol.*, 2003: pp. 62–66. doi:10.1016/S0257-8972(02)00586-8.
- [8] M. Meenan, The Economic Impact of Aluminum | The Aluminum Association, *Assoc. Alum.* (2018). <http://www.aluminum.org/aluminum-advantage/economic-impact-aluminum>.
- [9] N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, R. Sharmila, Progress in Organic Coatings Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles, *Prog. Org. Coatings.* 74 (2012) 461–469. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.01.011.
- [10] C.A. Giudice, A.M. Pereyra, *Tecnología de pinturas y recubrimientos; Componentes, formulacion, manufactura y control de calidad*, 1st ed., Buens Aires, 2009.
- [11] C.A. Giudice, A.M. Pereyra, *PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA SUSTRATOS DE HIERRO Y ACERO*, n.d.
- [12] P. a. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: A review, *J. Coatings Technol. Res.* 6 (2009) 135–176. doi:10.1007/s11998-008-9144-2.
- [13] M.F. Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 17–37. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
- [14] D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad, Progress in Organic Coatings Synthesis , characterization and corrosion protective properties of boron-modified polyurethane from natural polyol, 63 (2008) 25–32. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.04.003.

- [15] J.I. Amalvy, a. C. Aznar, O.R. Pardini, G. a. Guzmán, Waterborne anticorrosive systems for steel protection- Part 1: Formulation and testing, *Corrosion*. 58 (2002) 871–880. doi:10.5006/1.3287672.
- [16] B. Amo, R. Romagnoli, C. Deyá, J.A. González, High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments, 45 (2002) 389–397.
- [17] M. Sangeetha, S. Rajendran, T.S. Muthumegala, a Krishnaveni, Green Corrosion Inhibitors - An Overview, *Zast. Mater.* 52 (2011) 3–19. [http://www.sitzam.org.rs/zm/2011/No1/ZM\\_52\\_1\\_3.pdf](http://www.sitzam.org.rs/zm/2011/No1/ZM_52_1_3.pdf).
- [18] O. Crescencio, DESARROLLO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN DERIVADOS DE  $\alpha$ -AMINOÁCIDOS Y  $\beta$ -AMINOALCOHOLES USANDO SIMULACIÓN MOLECULAR Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS., Instituto Politecnico Nacional, 2013.
- [19] C.G. Dariva, A.F. Galio, Corrosion Inhibitors – Principles , Mechanisms and Applications, in: *Dev. Corros. Prot.*, 2014: pp. 365–380. doi:10.5772/57245.
- [20] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, M. Farzam, A study on the anticorrosion performance of the epoxy–polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles, *Prog. Org. Coatings*. 72 (2011) 410–422. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.05.014.
- [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) 1–11.
- [23] J. Gust, I. Wawer, Relationship between Radical Scavenging Effects and Anticorrosive Properties of Polyphenols, *Corrosion*. 51 (1995) 37. doi:10.5006/1.3293574.
- [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, G1.03 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test, Significance. 90 (1999) 1–9. doi:10.1520/G0001-03R11.2.
- [29] 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.
- [30] I. Standard, ISO 2884-2 Paints and varnishes-Determination of viscosity using rotary viscoeters, 2003.
- [31] ASTM International, Standard Test Methods D5895-13 for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders, 2013. doi:10.1520/D5895-13.2.
- [32] ASTM International, Standard Test Method D4541-09 for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion, 2010. doi:10.1520/D4541-09E01.2.
- [33] ASTM International, Standard Test Method D2240-15 for Rubber Property — Durometer Hardness, 2015. doi:10.1520/D2240-15.2.
- [34] ASTM International, B117-11, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2014. doi:10.1520/B0117-11.
- [35] S. Palraj, M. Selvaraj, K. Maruthan, M. Natesan, Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel in marine and rural environments, *J. Mar. Sci. Appl.* 14 (2015) 105–112. doi:10.1007/s11804-015-1286-x.
- [36] F.L. Floyd, S. Avudaiappan, J. Gibson, B. Mehta, P. Smith, T. Provder, J. Escarsega, Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels, *Prog. Org. Coatings*. 66 (2009) 8–34. doi:10.1016/j.porgcoat.2009.04.009.
- [37] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999. doi:10.1007/0-306-46916-2{ }2.
- [38] A. a. Rahim, J. Kassim, Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel, *Recent Patents Mater. Sci.* 1 (2010) 223–231. doi:10.2174/1874465610801030223.
- [39] L. Aksoy, E. Kolay, Y. Ağilönü, Z. Aslan, M. Kargioğlu, Free radical scavenging activity, total phenolic content, total antioxidant status, and total oxidant status of endemic *Thermopsis turcica*, *Saudi J. Biol. Sci.* 20 (2013) 235–239. doi:10.1016/j.sjbs.2013.02.003.
- [40] W. Bors, C. Michel, Chemistry of the antioxidant effect of polyphenols., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 957 (2002) 57–69. doi:10.1111/j.1749- 6632.2002.tb02905.x.
- [41] N.R. Perron, J.L. Brumaghim, A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds

related to iron binding, *Cell Biochem. Biophys.* 53 (2009) 75–100. doi:10.1007/s12013-009-9043-x.

- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] S. Sharifi Golru, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, Studying the influence of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 1391–1399. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.04.017.
- [45] E. Bakhshandeh, A. Jannesari, Z. Ranjbar, S. Sobhani, M.R. Saeb, Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 1169–1183.
- [46] U. Riaz, C. Nwaoha, S.M. Ashraf, Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 743–756. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.004.
- [47] C.I. Elsner, E. Cavalcanti, O. Ferraz, A.R. Di Sarli, Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel, *Prog. Org. Coatings.* 48 (2003) 50–62. doi:10.1016/S0300-9440(03)00112-7.
- [48] A. Olad, R. Nosrati, Preparation and corrosion resistance of nanostructured PVC/ZnO–polyaniline hybrid coating, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 113–118. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.08.017.
- [49] 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.
- [50] S. Martinez, I. Štagljar, Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 640 (2003) 167–174. doi:10.1016/j.theochem.2003.08.126.
- [51] N. Elhalawany, M.M. Saleeb, M.K. Zahran, Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 548–556. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.11.019.

- [52] D. a. Shifler, Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2335–2352. doi:10.1016/j.corsci.2004.09.027.
- [53] F. Gonazalez, D. Greiner, J.J. Aznarez, V. Mena, R.M. Souto, J.J. Santana, Chemical process simulation using evolutionary algorithms : application to the analysis of impedance parameters of electrochemical systems, *Afinidad LXXII.* 572 (2015) 278–283.
- [54] A. Kumaran, R. Joel Karunakaran, Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of *Coleus aromaticus*, *Food Chem.* 97 (2006) 109–114. doi:10.1016/j.foodchem.2005.03.032.
- [55] G. W. Walter, A Critical Review Of d.c. Electrochemical Tests For Painted Metals, *Corros. Sci.* 26 (1986) 39–47.
- [56] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate, EIS studies of coated metals in accelerated exposure, *Prog. Org. Coatings.* 46 (2003) 148–157. doi:10.1016/S0300-9440(02)00222-9.
- [57] M.F. De Riccardis, V. Martina, Hybrid Conducting Nanocomposites Coatings for Corrosion Protection, in: *Dev. Corros. Prot., INTECH*, 2014: pp. 271–317. doi:10.5772/57278.
- [58] R.S. Peres, E. Armelin, C. Alemán, C.A. Ferreira, Modified tannin extracted from black wattle tree as an environmentally friendly antifouling pigment, *Ind. Crops Prod.* 65 (2015) 506–514. doi:10.1016/j.indcrop.2014.10.033.
- [59] E. Armelin, Á. Meneguzzi, C.A. Ferreira, C. Alemán, Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 3763–3769. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.06.019.
- [60] C.. C. Lee, F. Mansfeld, Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks, *Corros. Sci.* 41 (1999) 439–461.
- [61] M. Urquidi-macdonald, S. Real, APPLICATIONS OF KRAMER-KRONIG TRANSFORMS IN THE ANALYSIS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE DATA, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1559–1566.
- [62] J.L. Polo Sanz, C.L. Torres, E. Cano, J.M. Bastidas, Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura, *Rev. Metal.* 35 (2010) 368–378. doi:10.3989/revmetalm.1999.v35.i6.645.
- [63] Q.R.A. Lopez, Aplicacion de un algoritmo basado en un “modelo de medicion” para la deteccion de errores en las medidas experimentales de impedancia, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1997.

- [64] J.L.V. Gutiérrez, EMPLEO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES. APLICACIÓN A UNA ALEACIÓN BIOMÉDICA DE Co-Cr-Mo, Universidad Politecnica de Valencia, 2007.
- [65] B.P. Singh, B.K. Jena, S. Bhattacharjee, L. Besra, Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper, *Surf. Coatings Technol.* 232 (2013) 475–481. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.004.
- [66] S.S. de Assunção Araújo Pereira, M.M. Pêgas, T.L. Fernández, M. Magalhães, T.G. Schöntag, D.C. Lago, L.F. de Senna, E. D'Elia, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 22–33. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.038.
- [67] A. a. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. Jain Kassim, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1546–1550. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.013.
- [68] G.W. Walter, The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1041–1058. doi:10.1016/0010-938X(91)90093-5.
- [69] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. 1. Comparison between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake, *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 62–72. doi:10.1002/jctb.5010040202.
- [70] D.M. Bastidas, Interpretation of impedance data for porous electrodes and diffusion processes, *Corrosion.* 63 (2007) 515–521. doi:10.5006/1.3278402.
- [71] V.B. Mišković-stanković, D.M. Dražić, M.J. Teodorović, Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel, *Corros. Sci.* 37 (1995) 241–252. doi:10.1016/0010-938X(94)00130-X.
- [72] D. Ramesh, T. Vasudevan, Evaluation of Corrosion Stability of Water Soluble Epoxy-Ester Primer through Electrochemical Studies, *Mater. Sci. Appl.* 03 (2012) 333–347. doi:10.4236/msa.2012.36049.
- [73] Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian, Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–13. doi:10.1038/s41598-017-07245-1.
- [74] N. Arianpouya, M. Shishesaz, M. Arianpouya, M. Nematollahi, Evaluation of synergistic effect of

nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings using electrochemical properties and salt spray testing, *Surf. Coatings Technol.* 216 (2013) 199–206. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.036.

- [75] M. Abdallah, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, *Corros. Sci.* 47 (2005) 385–395. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.006.
- [76] E.M. Kinsella, J.E.O. Mayne, Ionic conduction in polymer films I. influence of electrolyte on resistance, *Br. Polym. J.* 1 (1969) 173–176. doi:10.1002/pi.4980010405.
- [77] F. Mansfeld, M. Kendig, S. Tsai, Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements, *Corrosion.* 38 (1982) 478–485. doi:10.5006/1.3577363.
- [78] G.P. Bierwagen, Reflections on corrosion control by organic coatings, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 28 (1996) 43–48.
- [79] T.S. Velayutham, W.H.A. Majid, A.B. Ahmad, G. Yik, S.N. Gan, Progress in Organic Coatings Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol , phthalic anhydride and oleic acid, 66 (2009) 367–371. doi:10.1016/j.porgcoat.2009.08.013.
- [80] M.C. Coll, D. Babb, A.J. Ryan, Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol, 49 (2008) 3279–3287. doi:10.1016/j.polymer.2008.05.017.
- [81] X. Bai, T. Hai, D. Yu, A. Vimalanandan, X. Hu, M. Rohwerder, Novel conducting polymer based composite coatings for corrosion protection of zinc, 95 (2015) 110–116.
- [82] M.N. Shalaby, M.M. Osman, Application of some commercial nonionic surfactants in the field of corrosion inhibition, 832 (2002) 0–5.
- [83] J. Cruz, L.M.R. Martínez-Aguilera, R. Salcedo, M. Castro, Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: An ab initio DFT study, *Int. J. Quantum Chem.* 85 (2001) 546–556. doi:10.1002/qua.10018.
- [84] R. Sharmila, N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, Evaluation of corrosion inhibition in mild steel using cerium oxide nanoparticles, *Mater. Lett.* 91 (2013) 78–80. doi:10.1016/j.matlet.2012.09.051.
- [85] a a Khadom, a S. Yaro, a S. AlTaie, a a H. Kadum, Electrochemical, Activations and Adsorption Studies for the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Acidic Media, *Port. Electrochim. Acta.* 27 (2009) 699–712. doi:10.4152/pea.200906699.
- [86] R. Gašparac, C.R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, Z. Mandic, In Situ and Ex Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors. II. AC Impedance, XPS, and SIMS Studies, *J.*

Electrochem. Soc. 147 (2000) 991. doi:10.1149/1.1393302.

- [87] M. El Azhar, M. Traisnel, B. Mernari, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagrenée, Electrochemical and XPS studies of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles adsorption on mild steel in perchloric acid solution, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2002) 197–205. doi:10.1016/S0169-4332(01)00650-X.
- [88] M. Özacar, I.A. Şengil, H. Türkmenler, Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 32–42. doi:10.1016/j.cej.2007.12.005.
- [89] S. Martinez, Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 97–102. doi:10.1016/S0254-0584(01)00569-7.
- [90] Y. Nishiyama, H. Wise, Surface interactions between chemisorbed species on platinum: Carbon monoxide, hydrogen, oxygen, and methanol, *J. Catal.* 32 (1974) 50–62. doi:10.1016/0021-9517(74)90157-2.
- [91] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Corrosion inhibition of aluminium using exudate gum from *Pachylobus edulis* in the presence of halide ions in HCl, *E-Journal Chem.* 5 (2008) 355–364. doi:10.1155/2008/138407.
- [92] S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83–89. doi:10.1016/S0169-4332(02)00546-9.
- [93] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche, Adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged with Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>: isotherms and isosteric heat, *J. Colloid Interface Sci.* 278 (2004) 9–17. doi:10.1016/J.JCIS.2004.05.033.
- [94] S. Çakar, M. Özacar, Fe–tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 163 (2016) 79–88. doi:10.1016/J.SAA.2016.03.031.
- [95] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873–878. doi:10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- [96] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, N. Boucherit, A. Hugot-le Goff, Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on FeMo alloys in alkaline solutions, *Corros. Sci.* 32 (1991) 273–281. doi:10.1016/0010-938X(91)90073-X.

- [97] D. Yapo-Kicho, P. Lagant, G. Vergoten, The SPASIBA force field for studying iron-tannins interactions: Application to Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> catechol complexes, *Int. J. Mol. Sci.* 8 (2007) 259–272. doi:10.3390/i8030259.
- [98] J.M. Dimitrić Marković, Z.S. Marković, T.P. Brdarić, N.D. Filipović, Comparative spectroscopic and mechanistic study of chelation properties of fisetin with iron in aqueous buffered solutions. Implications on in vitro antioxidant activity., *Dalton Trans.* 40 (2011) 4560–71. doi:10.1039/c0dt01834a.
- [99] A.S. Lee, P.J. Mahon, D.C. Creagh, Raman analysis of iron gall inks on parchment, *Vib. Spectrosc.* 41 (2006) 170–175. doi:10.1016/j.vibspec.2005.11.006.
- [100] M. Kalinowska, G. Świdorski, M. Matejczyk, W. Lewandowski, Spectroscopic, thermogravimetric and biological studies of Na(I), Ni(II) and Zn(II) complexes of quercetin, *J. Therm. Anal. Calorim.* 126 (2016) 141–148. doi:10.1007/s10973-016-5362-5.
- [101] M.M. Kasprzak, A. Erxleben, J. Ochocki, Properties and applications of flavonoid metal complexes, *RSC Adv.* 5 (2015) 45853–45877. doi:10.1039/C5RA05069C.



## 6. Anexos

### 6.1. Anexo A

Una correcta preparación de superficie previo a la aplicación de cualquier tipo de revestimiento o pintura es un factor de suma importancia a considerar que repercute directamente sobre el resultado final del mismo. El rendimiento de un revestimiento protector está influenciado significativamente por su capacidad de adherirse adecuadamente al sustrato, siendo de suma importancia la eliminación de aceites, grasas, pinturas viejas y contaminantes de la superficie como la cascarilla de laminación y herrumbre. Los trabajos de preparación de superficies están normalizados por varias asociaciones internacionales siendo una de la más difundidas la norma Americana SSPC (Steel Structures Painting Council, Pittsburgh USA) que luego en 1997 paso a llamarse The Society for Protective Coatings. Dicha organización definio en cada categoría los distintos procedimientos requeridos para realizar una correcta limpieza de superficie de superficie previo a la aplicación de un revestimiento o pintura. Las diferentes categorías de preparación de superficie definidas por la SSPC a la fecha son las que se presentan en la siguiente tabla:

<b>Norma SSPC</b>	<b>Descripción</b>
SSPC-SP COM	Comentarios sobre Preparación de superficie para acero y sustratos de hormigón
SSPC-SP 1	Limpieza con Solventes
SSPC-SP 2	Limpieza con herramientas manuales, cepillos, lijas, etc.
SSPC-SP 3	Limpieza con herramientas manuales mecánicas. Herramientas eléctricas o neumáticas
SSPC-SP 5	Limpieza con Chorro de abrasivo, granallado metal blanco
SSPC-SP 6	Limpieza con chorro de abrasivo, granallado comercial
SSPC-SP 7	Limpieza con Chorro de abrasivo, granallado ligero
SSPC-SP 10	Limpieza con Chorro de abrasivo, granallado semi-blanco
SSPC-SP 11	Limpieza Manual con herramientas mecánicas, limpieza metal limpio o desnudo con rugosidad mínima de 25 micras
SSPC-SP 12	Limpieza con Agua presión - Waterjetting, Reescrita en Julio 2012 y reemplazadas por las normas SSPC-SP WJ-1,2,3, y 4
SSPC-SP 13	Limpieza de concreto
SSPC-SP 14	Granallado industrial
SSPC-SP 15	Limpieza Manual con herramientas mecánicas, limpieza comercial con rugosidad mínima de 25 micras
SSPC-SP 16	Limpieza metales no ferrosos, galvanizado, acero inoxidable, cobre, aluminio, latón, etc.

## 6.2. Anexo B

Resultados numéricos potenciometría-curvas de adsorción para el acero con TBP

T=20°C	Acero TBP							
Conc (M)	E <sub>corr</sub> (mV/cm <sup>2</sup> )	σ	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	σ	Vel. de corrosión (mmpy)	χ <sup>2</sup>	θ	θ/(1-θ)
0.00	-607.281	3.987	65.486	1.800	38.548	4.79E-02	-	-
0.20	-620.227	3.125	49.51	1.782	29.144	4.99E-03	0.244	0.323
0.60	-630.037	3.985	29.41	2.298	17.312	5.43E-03	0.551	1.227
1.00	-636.952	4.124	24.628	2.001	14.498	4.91E-03	0.624	1.659
1.20	-629.843	3.692	21.446	1.912	12.624	5.39E-03	0.673	2.054

Flory Huggins					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	θ	θ/(1-θ)	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665		0.0000	0.0033	0.0000	1.5.E-04
12.1103	0.5509	1.2267	0.0100	0.0112	1.7.E-05
12.4188	0.6239	1.6590	0.0167	0.0159	8.0.E-06
13.3664	0.6725	2.0535	0.0200	0.0204	1.7.E-06
TOTAL					1.8.E-04
χ					1.261
K					107.035
ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (J/mol)					-2.12.E+04
Ec.					1.00.E-09
R <sup>2</sup>					0.9921

Dhar-Flory-Huggins					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.2440	0.3227	0.0033	0.0026	8.3.E-06
12.1103	0.5509	1.2267	0.0100	0.0111	1.5.E-05
12.4188	0.6239	1.6590	0.0167	0.0158	1.0.E-05
13.3664	0.6725	2.0535	0.0200	0.0202	5.6.E-07
				F.O.	3.5.E-05
				$\chi$	1.258
				K	104.734
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-2.11.E+04
				Ec.	-3.15.E-07
				R <sup>2</sup>	0.9921

Bockris-Swinkels					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.2440	0.3227	0.0033	0.0019	2.8.E-05
12.1103	0.5509	1.2267	0.0100	0.0101	6.2.E-08
12.4188	0.6239	1.6590	0.0167	0.0154	1.8.E-05
13.3664	0.6725	2.0535	0.0200	0.0212	1.9.E-05
				F.O.	6.5.E-05
				$\chi$	2.000
				K	98.247
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-2.10.E+04
				Ec.	0.0000
				R <sup>2</sup>	9.9.E-01

Damaskin-Parsons					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.2440	0.3227	0.0033	0.0054	6.1.E-05
12.1103	0.5509	1.2267	0.0100	0.0126	8.4.E-05
12.4188	0.6239	1.6590	0.0167	0.0150	3.5.E-05
13.3664	0.6725	2.0535	0.0200	0.0169	1.3.E-04
				F.O.	3.0.E-04
				$\chi$	0.759
				f	1.195
				K	4.15.E+01
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.89.E+04
				Ec.	-2.5.E-06
				R <sup>2</sup>	9.7.E-01

Kastening-Holleck					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.2440	0.3227	0.0033	0.0026	7.9.E-06
12.1103	0.5509	1.2267	0.0100	0.0106	5.0.E-06
12.4188	0.6239	1.6590	0.0167	0.0157	1.2.E-05
13.3664	0.6725	2.0535	0.0200	0.0211	1.6.E-05
				F.O.	4.1.E-05
				$\chi$	2.507
				f	1.092
				K	4.59.E+01
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.91.E+04
				Ec.	-8.9.E-07
				R <sup>2</sup>	9.9.E-01

Parsons					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.2440	0.3227	0.0033	0.0049	3.2.E-05
12.1103	0.5509	1.2267	0.0100	0.0011	9.5.E-04
12.4188	0.6239	1.6590	0.0167	0.0038	2.1.E-03
13.3664	0.6725	2.0535	0.0200	0.0221	5.9.E-05
				F.O.	3.1.E-03
				f	22.497
				K	5.926
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.41.E+04
				Ec.	0.0000
				R <sup>2</sup>	6.3.E-01



### 6.3. Anexo C

Resultados numéricos potenciometría-curvas de adsorción para el aluminio con TAP

T=20°C	Aluminio (TAP)							
Conc (M)	$E_{corr}(mV/cm^2)$	$\sigma$	$i_{corr}(mA/cm^2)$	$\sigma$	Vel. de corrosión (mmpy)	$\chi^2$	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$
0.00	-702.807	2.321	5.452	0.834	2.371	1.33E-03	-	-
0.20	-736.702	2.123	5.117	0.790	2.225	4.35E-03	0.061	0.065
0.60	-714.850	2.567	4.974	0.813	2.163	2.99E-03	0.088	0.096
1.00	-702.767	2.145	4.172	0.801	1.814	7.35E-03	0.235	0.307
1.20	-707.388	2.005	3.948	0.798	1.717	2.10E-03	0.276	0.381

Flory Huggins						
	T	20°C	293.15			
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal		FO
13.8665	0.0614	0.0655	0.0033	0.0045		1.9.E-05
12.1103	0.0877	0.0961	0.0100	0.0064		1.5.E-04
12.4188	0.2348	0.3068	0.0167	0.0173		4.5.E-06
13.3664	0.2759	0.3810	0.0200	0.0203		1.2.E-06
					F.O.	1.8.E-04
					$\chi$	0.011
					K	1200.543
					$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-2.71.E+04
					Ec.	-0.0002

<b>Dhar-Flory-Huggins</b>					
	<b>T</b>	<b>20°C</b>	<b>293.15</b>		
<b>m probeta (g)</b>	<b><math>\theta</math></b>	<b><math>\theta/(1-\theta)</math></b>	<b>C (M) Real</b>	<b>C (M) Cal</b>	<b>FO</b>
13.8665	0.0614	0.0655	0.0033	0.0045	1.9.E-05
12.1103	0.0877	0.0961	0.0100	0.0064	1.5.E-04
12.4188	0.2348	0.3068	0.0167	0.0173	4.4.E-06
13.3664	0.2759	0.3810	0.0200	0.0203	1.1.E-06
				F.O.	1.8.E-04
				$\chi$	0.000
				K	36.975
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.86.E+04
				Ec.	0.0000
				Coef. Correlación	9.6.E-01

<b>Bockris-Swinkels</b>					
	<b>T</b>	<b>20°C</b>	<b>293.15</b>		
<b>m probeta (g)</b>	<b><math>\theta</math></b>	<b><math>\theta/(1-\theta)</math></b>	<b>C (M) Real</b>	<b>C (M) Cal</b>	<b>FO</b>
13.8665	0.0614	0.0655	0.0033	0.0055	6.5.E-05
12.1103	0.0877	0.0961	0.0100	0.0076	7.1.E-05
12.4188	0.2348	0.3068	0.0167	0.0173	5.3.E-06
13.3664	0.2759	0.3810	0.0200	0.0197	1.4.E-06
				F.O.	1.4.E-04
				$\chi$	0.268
				K	37.797
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.86.E+04
				Ec.	0.0000
				Coef. Correlación	9.7.E-01

Damaskin-Parsons					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.0614	0.0655	0.0033	0.0055	6.6.E-05
12.1103	0.0877	0.0961	0.0100	0.0076	7.0.E-05
12.4188	0.2348	0.3068	0.0167	0.0173	5.0.E-06
13.3664	0.2759	0.3810	0.0200	0.0197	1.3.E-06
				F.O.	1.4.E-04
				$\chi$	2.181
				f	3.713
				K	1.02.E+01
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.54.E+04
				Ec.	0.0.E+00
				Coef. Correlación	9.7.E-01

Kastening-Holleck					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.0614	0.0655	0.0033	0.0055	6.5.E-05
12.1103	0.0877	0.0961	0.0100	0.0076	6.9.E-05
12.4188	0.2348	0.3068	0.0167	0.0174	6.5.E-06
13.3664	0.2759	0.3810	0.0200	0.0196	1.8.E-06
				F.O.	1.4.E-04
				$\chi$	0.590
				f	1.523
				K	1.76.E+01
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-1.68.E+04
				Ec.	-3.1.E-07
				Coef. Correlación	9.7.E-01

Parson					
	T	20°C	293.15		
m probeta (g)	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$	C (M) Real	C (M) Cal	FO
13.8665	0.0614	0.0655	0.0033	0.0057	8.0.E-05
12.1103	0.0877	0.0961	0.0100	0.0076	6.8.E-05
12.4188	0.2348	0.3068	0.0167	0.0167	1.4.E-08
13.3664	0.2759	0.3810	0.0200	0.0201	8.3.E-08
				F.O.	1.5.E-04
				f	7.440
				K	65.279
				$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-2.00.E+04
				Ec.	0.0000
				Coef. Correlación	9.6.E-01



### 6.4. Anexo D

#### Resultados numéricos de los circuitos propuestos

Muestras	Tiempo (horas)	R	Q-Yo	Q-n	R	C <sub>1</sub>	Q-Yo	Q-n	R	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	R	Chi-cuadrado
TBP	0	5.77E-04	1.84E-09	0.81	7.60E+08	1.989E-09	2.23E-02	0.6822	5.49E+18	2.04E+06	3.51E-13	2.69E+10	4.15E-03
TBP	24	6.99E-04	5.94E-10	0.93	0.001013	6.063E-11	9.32E-10	0.3739	8.90E+09	3.22E-08	2.03E+09	1.02E+03	1.95E-03
TBP	72	3.28E-03	1.17E-10	0.97	1.02E+05	7.827E-11	1.89E-09	5.31E-01	9.09E+07	3.97E-10	2.53E-06	2.96E+16	6.70E-05
TBP	168	2.71E-03	2.71E-09	0.49	3.90E-05	1.049E-22	1.39E-10	9.57E-01	5.53E+07	1.11E-10	9.14E+03	6.71E-03	2.22E-03
TBP	336	5.50E-04	7.37E-10	0.90	6.88E+04	2.560E-10	1.20E-07	8.28E-01	8.41E+04	4.64E-08	2.66E-03	2.71E+09	1.50E-03
TBP	504	2.64E-05	2.73E-09	0.66	3.47E+00	1.808E-13	4.34E-08	1.40E-01	7.13E+02	8.18E-36	1.57E-10	2.83E+07	2.20E-02
TBP	672	7.30E+03	7.16E-11	1.00	0.002352	7.158E-11	9.34E-08	2.06E-01	4.09E+06	2.29E-09	1.81E-17	0.002566	9.97E-02
TBP	840	3.92E-04	4.19E-10	0.90	2.27E-01	3.183E-11	2.05E-08	3.49E-01	6.23E+06	4.42E-10	1.09E-16	8.60E-03	4.15E-04
TBP	1000	3.63E-02	1.68E-09	0.86	1.87E+04	2.967E-10	2.93E-07	7.63E-01	6.50E+04	8.57E-08	2.94E-04	8.43E+03	2.89E-04
TAP	0	6.29E-04	1.23E-05	0.21	1.00E-02	-	-	-	-	-	1.33E-10	1.44E+04	2.64E-03
TAP	24	1.43E-05	1.56E-07	0.39	1.27E-05	-	-	-	-	-	8.22E-05	1.98E+05	5.71E-02
TAP	72	2.19E+03	4.62E-09	0.62	1.10E-02	-	-	-	-	-	2.17E-10	2.19E+06	1.92E-03
TAP	168	4.57E-06	7.11E-10	0.88	3.03E+06	-	-	-	-	-	4.84E-09	1.62E+06	7.88E-03
TAP	336	1.32E-08	2.52E-09	0.76	2.37E+04	-	-	-	-	-	8.93E-08	1.47E+04	7.08E-03
TAP	504	2.04E+02	1.22E-09	0.88	6.61E+05	-	-	-	-	-	8.27E-08	8.26E+04	4.31E-03
TAP	672	1.86E-06	1.84E-09	0.85	2.96E+04	-	-	-	-	-	1.03E-07	8.24E+03	5.81E-03
TAP	840	1.56E-03	3.95E-09	0.76	4.21E+05	-	-	-	-	-	5.27E-06	3.79E+20	2.69E-02
TAP	1000	1.83E-13	5.17E-08	0.54	2.43E+04	-	-	-	-	-	9.89E-08	2.83E+04	3.61E-03
Blanco	0	7.48E-05	1.21E-06	0.36	9.59E+03	-	-	-	-	-	2.38E-07	2.70E+03	1.28E-03
Blanco	24	8.40E-04	5.44E-10	0.87	6.63E+07	-	-	-	-	-	1.49E-09	8.88E+07	3.01E-02
Blanco	72	7.99E+02	2.20E-09	0.58	3.18E-03	-	-	-	-	-	7.25E-11	2.89E+07	1.69E-03
Blanco	168	1.00E-05	1.80E-08	0.63	1.99E+04	-	-	-	-	-	7.65E-08	2.49E+04	2.84E-03
Blanco	336	1.73E-06	3.24E-09	0.78	4.06E+06	-	-	-	-	-	1.30E-24	7.56E+03	3.74E-02
Blanco	504	1.12E-07	1.41E-09	0.80	4.95E+06	-	-	-	-	-	5.16E-17	2.60E+04	3.63E-02
Blanco	672	1.92E+03	4.65E-08	0.48	8.81E-03	-	-	-	-	-	2.80E-10	7.33E+05	5.42E-03
Blanco	840	6.77E-06	1.08E-09	0.81	3.41E+06	-	-	-	-	-	2.80E-08	1.28E+06	5.20E-03
Blanco	1000	1.58E-06	5.54E-07	0.39	1.91E+04	-	-	-	-	-	5.45E-08	5.25E+04	3.18E-03

Acero desnudo	0	1.80E+01	1.20E-03	0.83	6.15E+02	-	-	-	-	-	3.56E-04	9.68E+02	3.44E-04
Acero desnudo	24	5.41E+01	1.24E-01	0.63	3.29E+01	-	-	-	-	-	6.51E-02	1.16E+03	7.84E-04
Acero desnudo	72	1.95E+01	1.07E-01	0.82	2.09E+02	-	-	-	-	-	1.67E-01	5.21E+10	2.05E-02
Acero desnudo	168	4.22E+00	3.43E-02	0.37	5.42E-02	-	-	-	-	-	1.27E-04	1.42E+11	2.41E-02
Acero desnudo	336	6.23E+01	4.54E-02	0.41	8.44E+01	-	-	-	-	-	7.78E-02	1.79E+10	1.49E-04
Acero desnudo	504	8.09E+01	6.52E-02	0.45	4.11E+01	-	-	-	-	-	1.21E-01	6.20E+09	9.26E-05
Acero desnudo	672	1.56E+01	6.55E-03	0.41	1.88E+02	-	-	-	-	-	3.90E-03	2.04E+11	3.16E-03
Acero desnudo	840	7.07E+01	9.53E-02	0.45	2.63E+17	-	-	-	-	-	7.86E-02	1.10E-02	8.69E-03
Acero desnudo	1000	5.16E+01	6.97E-02	0.86	1.99E+01	-	-	-	-	-	2.63E-01	1.16E+02	2.70E-03

