

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN
ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO TRATADOS CON
EXTRACTOS ACUOSOS DE PRODUCTOS NATURALES

POR:

CECILIO HERNÁNDEZ B.

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
CON ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ
2007

TM

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSION
ATMOSFERICA DEL ACERO AL CARBONO, TRATADOS CON EXTRACTOS
ACUOSOS DE PRODUCTOS NATURALES.**

TESIS

Sometida para optar al título de Maestría en Ciencias Químicas con
Especialización en Química Física.

Vicerrectoría de Investigación y Postgrado

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología

APROBADO POR:


Dr. Juan Antonio Jaén
PRESIDENTE


Dra. Agnes de Bósquez
MIEMBRO


Dr. Eduardo Flores Castro
MIEMBRO

REFRENDADO POR:


REPRESENTANTE DE LA VICERRECTORÍA
DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

FECHA:

12 | 04 | 2007

18 MAY 2007

copy del autor

5387

DEDICATORIA

DEDICATORIA

Dedicamos este trabajo a Dios, pues sin su ayuda e intervención no hubiésemos tenido la capacidad de culminarlo; a mis padres, por el amor y apoyo permanente que siempre me han transmitido, y por constituirse en mi vida, fuente de inspiración, motivación y espíritu de lucha; a todos mis familiares pues son importantes en mi camino; y al Dr. Juan Jaén, por su infinita paciencia, comprensión, ayuda y amistad eterna, que nos inspira el mayor respeto y gratitud.

AGRADECIMIENTO

AGRADECIMIENTO

En el desarrollo del presente trabajo, fueron muchas las colaboraciones recibidas, las cuales se enumeran a continuación:

1. Al Dr. Juan Jaén, Asesor de Tesis, por la oportunidad brindada en la realización de este trabajo y todo el valioso conocimiento científico que puso a nuestra disposición.
2. A mis jurados, Dra. Agnes de Bósquez y al Dr. Eduardo Flores Castro, por sus comentarios y orientaciones, que constituyen un aporte valioso incorporados en la presentación final del trabajo.
3. A los profesores y colegas del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología de la Universidad de Panamá, que de una u otra forma nos brindaron su apoyo.
4. Al personal, compañeros y colegas del Laboratorio de Química y Física Aplicada por el apoyo brindado en los aspectos técnicos y a las autoridades del Centro Experimental de Ingeniería de la Universidad Tecnológica de Panamá, por las facilidades de infraestructura y equipamiento brindadas, durante todo el proyecto.
5. A los profesores del Herbario del Departamento de Botánica de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Panamá, quienes nos apoyaron en la clasificación taxonómica de las plantas utilizadas.
6. A los señores del antiguo IRHE, por las facilidades brindadas durante el desarrollo del trabajo.
7. A los compañeros, colegas y amigos que siempre nos motivaron para finalizar el presente trabajo.

SECCIÓN	INDICE GENERAL	PÁGINA
	DEDICATORIA	iv
	AGRADECIMIENTO	vi
	INDICE GENERAL	ix
	INDICE DE TABLAS	xii
	INDICE DE FIGURAS	xiv
	RESUMEN	1
	SUMMARY	2
1	INTRODUCCIÓN	4
1.1	GENERALIDADES	4
1.2	OBJETIVOS DE LA TESIS	11
2	REVISIÓN DE LA LITERATURA	14
2.1	La corrosión atmosférica	15
2.2.	Tipos de corrosión atmosférica	20
2.1.	Corrosión generalizada	20
2.2.	Corrosión localizada	20
2.2.2.1	Corrosión por picado	20
2.2.2.2	Corrosión por acople de metales diferentes	21
2.2.2.3	Corrosión intergranular	21
2.2.2.4	Corrosión por tensión	21
2.2.2.5	Corrosión por fatiga	21
2.2.2.6	Corrosión por roce o abrasión	22
2.2.2.7	Corrosión por agrietamiento	22
2.3	Tipos de atmósferas corrosivas	22
2.3.1	Clasificación general	22
2.3.1.1	Rural	22
2.3.1.2	Industrial	22
2.3.1.3	Marina	23
2.3.1.4	Mixtas	23
2.3.1.5	Interior	23
2.3.2	Clasificación de acuerdo a las normas ISO 9223	24
2.3.3	Modificaciones propuestas a la norma ISO 9223	25
2.4	Factores que afectan la corrosión atmosférica	26
2.4.1	Datos climáticos y tiempo de humectación	28
2.4.2	Acción de los contaminantes atmosféricos	30
2.4.2.1	Acción del dióxido azufre	30
2.4.2.2	Acción de los cloruros	31
2.4.3	Datos de la corrosión en atmósferas marinas	32
2.5	Corrosión atmosférica del acero al carbono	33
2.5.1	Aspectos termodinámicos	33
2.5.2	Productos de corrosión atmosférica de Acero	34
2.5.3	Cinética del proceso de corrosión atmosférica	37
2.6	Medidas para prevenir la corrosión atmosférica	38
2.6.1	Inhibición de la corrosión atmosférica	40
2.6.2	Substancias inhibidoras naturales	41

SECCIÓN	INDICE GENERAL	PÁGINA
3	ASPECTOS METODOLÓGICOS	46
3.1	Ensayos de corrosión atmosférica	47
3.1.1.	Características de una estación de ensayos	48
3.1.2	Evaluación cualitativa de los aceros expuestos	49
3.1.3	Velocidad de corrosión	49
3.1.4	Factores meteorológicos	50
3.1.5	Factores de contaminación	51
3.1.6	Calibración de la agresividad atmosférica	52
3.2	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	54
3.2.1	Generalidades	54
3.2.2	Estructura hiperfina del efecto Mössbauer	57
3.2.2.1	Desplazamiento isomérico (δ)	58
3.2.2.2	Desdoblamiento cuadrupolar (Δ)	59
3.2.2.3	Interacción magnética hiperfina (H)	60
3.2.3	Instrumentación Mössbauer	64
3.2.3.1	Fuente radiactiva	64
3.2.3.2	Generador de funciones y motor lineal	64
3.2.3.3	Detectores, sistemas de amplificación y diferenciación	65
3.2.3.4	Sistemas de adquisición de datos	65
3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	67
3.3.1	Generalidades	67
3.3.2	Intensidad del pico - cuantificación	70
3.3.3	El ancho de pico - tamaño de cristal y tensión	71
3.3.4	Longitud de los lados de la celda unitaria	72
3.3.5	Desplazamiento del pico - sustitución isomórfica	73
3.3.6	Instrumentación	75
3.3.6.1	Fuente	76
3.3.6.2	Detectores	76
3.3.7	Interpretación de las figuras de difracción	76
3.3.7.1	Posición de los picos - identificación de los productos	78
3.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	79
3.4.1	Generalidades	79
3.4.2	Reglas de selección	82
3.4.3	Instrumentación	86
3.4.3.1	Espectrofotómetros	86
3.4.3.2	Fuentes de radiación	88
3.4.3.3	Sistemas dispersivos	89
3.4.3.4	Detectores	91
3.4.3.5	Portamuestra y manejo de muestra	92

SECCIÓN	INDICE GENERAL	PÁGINA
3.5	PARTE EXPERIMENTAL	94
3.5.1	Selección, colección, y tratamiento de las plantas	94
3.5.1.1	Selección y colección de las plantas	94
3.5.1.2	Tratamiento de las plantas	95
3.5.1.3	Preparación de extractos acuosos	95
3.5.2	Preparación de las probetas de ensayo	97
3.5.2.1	Propiedades de las probetas de ensayo	97
3.5.2.2	Preparación de las láminas de ensayo	97
3.5.2.3	Pesada de las láminas	98
3.5.2.4	Aplicación de extractos	98
3.5.2.5	Identificación de las láminas	99
3.5.2.6	Exposición de láminas al ambiente	99
3.5.2.7	Codificación de las láminas	100
3.5.2.8	Evaluación cualitativa de los aceros expuestos	103
3.5.3	Determinación de la velocidad de corrosión	103
3.5.4	Parámetros ambientales	104
3.5.4.1	Parámetros meteorológicos	104
3.5.4.2	Análisis de dióxido de azufre	104
3.5.4.3	Análisis de cloruros	106
3.5.5	Desarrollo de análisis Mössbauer	108
3.5.6	Desarrollo de análisis por Rayos X	109
3.5.6.1	Preparación de muestras	109
3.5.6.2	Características de equipo utilizado	109
3.5.7	Desarrollo de análisis por espectroscopía Infrarroja	110
3.5.7.1	Preparación de muestras	110
3.5.7.2	Características de equipo utilizado	111
3.5.7.3	Parte operativa del análisis	111
4	RESULTADOS	113
4.1	Características cualitativas de la herrumbre	114
4.1.1	Estación Panamá	114
4.1.2	Estación Colón	118
4.2	Datos medioambientales y contaminantes	121
4.2.1	Estación Panamá	121
4.2.2	Estación Colón	123
4.3	Velocidad de Corrosión	127
4.3.1	Estación Panamá	127
4.3.2	Estación Colón	143
4.4	Resultados Mössbauer de las herrumbres	155
4.4.1	Estación Panamá	155
4.4.2	Estación Colón	166

SECCIÓN	INDICE GENERAL	PÁGINA
4.5	Resultados de la Difracción de Rayos X	173
4.5.1	Estación Panamá y Colón	173
4.6	Resultados de la Espectroscopía Infrarroja	183
4.6.1	Estación Panamá y Colón	183
5	DISCUSIÓN	187
6	CONCLUSIÓN	202
7	RECOMENDACIONES	206
8	BIBLIOGRAFIA	209

SECCIÓN	INDICE DE TABLAS	PÁGINA
2.1	Categorías corrosivas de acuerdo a la norma ISO 9223	24
2.2	Características de las atmósferas en cuanto a los TDH y contaminantes de acuerdo a la norma ISO 9223	24
2.3	Estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir del dato de corrosión del primer año de exposición, según la norma ISO 9223	25
3.1	Probabilidades de transición entre los niveles de energía correspondiente a los números cuánticos magnéticos	61
3.2	Parámetros Mössbauer de compuestos de hierro a temperatura ambiente	63
3.3	Valores de d (Å) de los picos principales para compuestos de hierro	78
3.4	Estructura cristalina y datos de absorción infrarroja para algunas formas típicas de herrumbres.	85
3.5	Clasificación taxonómica de las plantas utilizadas	94
3.6	Propiedades de los extractos	96
3.7	Codificación de las muestras	101
3.8	Movimiento de placas en ambas estaciones	102
4.1	Datos mediambientales de la estación Panamá	121
4.2	Clasificación de la estación Panamá de acuerdo a sus niveles de TDH, SO ₂ y Cl.	122
4.3	Datos mediambientales de la estación Colón	124
4.4	Clasificación de la estación Colón de acuerdo a sus niveles de TDH, SO ₂ y Cl.	125
4.5	Estación Panamá, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$), para 3 y 6 meses de exposición	128
4.6	Estación Panamá, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$), para 9, 12 15 y meses de exposición	129
4.7	Estación Panamá, resultados estadísticos del gráfico $\ln P$ vs $\ln t$	142
4.8	Estación Colón, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$), para 3 y 6 meses de exposición	144
4.9	Estación Colón, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$), para 9, 12 15 y meses de exposición	145

SECCIÓN	INDICE DE TABLAS	PÁGINA
4.10	Estación Colón, resultados estadísticos del gráfico $\ln P$ vs $\ln t$	154
4.11	Estación Panamá, resultados del ajuste de espectro Mössbuer	157
4.12	Estación Panamá, áreas relativas del espectro Mössbuer	158
4.13	Estación Colón, resultados del ajuste de espectro Mössbuer	168
4.14	Estación Colón, áreas relativas del espectro Mössbuer	169
4.15	Estación Panamá, resultados de la Difracción de rayos X de muestras de 3 meses.	176
4.16	Estación Panamá, resultados de la Difracción de rayos X de muestras de 6 meses.	177
4.17	Estación Colón, resultados de la Difracción de rayos X de muestras de 3 meses.	181
4.18	Estación Colón, resultados de la Difracción de rayos X de muestras de 6 meses.	182
4.19	Estaciones Panamá y Colón, resultados de la Espectroscopia Infrarroja.	184

SECCIÓN	INDICE DE FIGURAS	PÁGINA
2.1	Mecanismo de la Corrosión Atmosférica	16
2.2	Formación de los hidróxidos de hierro	17
2.3	Parámetros que afectan la corrosión atmosférica	26
2.4	Diagrama de pH-potencial de áreas de estabilidad en soluciones acuosas de hierro	34
2.5	Representaciones In-ln de la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición	38
2.6	Estructuras química de los flavonoides típicos de polifenoles condensados	43
2.7	Tipos de acomplejamientos tanato-hierro	45
3.1	Transiciones de energía de la absorción resonante nuclear	54
3.2	Ancho de línea y superposición de las bandas de absorción-emisión	56
3.3	Tipos de vibraciones moleculares del espectro Infrarrojo	82
4.1	Estación Panamá. Vista General de las láminas de 3, 6 y 9 meses de exposición	116
4.2	Estación Panamá. Láminas de 3 meses serie 2 cara expuesta	116
4.3	Estación Panamá. Láminas de 3 meses serie 2 cara posterior	117
4.4	Estación Panamá. Láminas de 6 meses	117
4.5	Estación Colón. Vista General de las láminas de 3, 6 y 9 meses de exposición	119
4.6	Estación Colón. Láminas de 3 meses serie 2 cara expuesta	119
4.7	Estación Colón. Láminas de 3 meses serie 2 cara posterior	120
4.8	Estación Colón. Láminas de 6 meses	120
4.9	Estación Panamá. a) gráfico de barras de penetración vs t, Láminas de control b) gráfico ln P vs ln t para los controles	130
4.10	Estación Panamá. a) Gráfico de barras de penetración vs t, Láminas de 3 meses con extractos	132
4.11	Estación Panamá. Contaminantes, precipitación pluvial y HR en período de 3 meses.	134
4.12	Estación Panamá. TDH, temperatura y radiación solar en período de 3 meses.	135
4.13	Estación Panamá. Gráfico de barras de penetración vs t, Láminas de 6 y 9 meses.	137
4.14	Estación Panamá. Gráfico de barras de penetración vs t, Láminas de 12 y 15 meses.	138
4.15	Estación Panamá. Gráfico ln P vs ln t, para el cedro, herrero y tuna (1 pintada).	140

SECCIÓN	INDICE DE FIGURAS	PÁGINA
4.16	Estación Panamá. Gráfico $\ln P$ vs t , para pitahaya, acacia y ácido tánico (1 pintada).	141
4.17	Estación Colón. a) gráfico de barras de penetración vs t , Láminas de control b) gráfico $\ln P$ vs $\ln t$ para los controles	146
4.18	Estación Colón. a) Gráfico de barras de penetración vs t , Láminas de 3 meses con extractos	148
4.19	Estación Colón. Gráfico de barras de penetración vs t , Láminas de 6 y 9 meses.	149
4.20	Estación Colón. Gráfico de barras de penetración vs t , Láminas de 12 y 15 meses.	150
4.21	Estación Colón. Gráfico $\ln P$ vs $\ln t$, para el cedro, herrero y tuna (1 pintada).	152
4.22	Estación Colón. Gráfico $\ln P$ vs t , para pitahaya, acacia y ácido tánico (1 pintada).	153
4.23	Estación Panamá. Espectro Mössbauer de las muestras de control	156
4.24	Estación Panamá. Gráfico P/AG vs P de a) controles y b) Extractos hasta 3 meses	160
4.25	Estación Panamá. Gráfico P/AG vs P de a) todos los extractos y b) Controles y extractos evaluados	161
4.26	Estación Panamá. Diagrama ternario de las áreas de la lepidocrocita, goetita y la fase espinela del Espectro Mössbauer	165
4.27	Estación Colón. Espectro Mössbauer de las muestras de control	167
4.28	Estación Panamá. Gráfico P/AG vs P de a) controles y b) Extractos evaluados	170
4.29	Estación Colón. Diagrama ternario de las áreas de la lepidocrocita, goetita y la fase espinela del Espectro Mössbauer	172
4.30	Estación Panamá. Difractogramas de las muestras control.	174
4.31	Estación Panamá. Difractogramas de las muestras con los extractos.	175
4.32	Estación Colón. Difractogramas de las muestras control.	179
4.33	Estación Colón. Difractogramas de las muestras con los extractos.	180
4.34	Espectros Infrarrojos de los controles y muestras seleccionadas de la estación Panamá	185
4.35	Espectros Infrarrojos de los controles y muestras seleccionadas de la estación Colón.	186

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO, TRATADOS CON EXTRACTOS ACUOSOS DE PRODUCTOS NATURALES

CECILIO HERNÁNDEZ B., PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS, VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

RESUMEN

El óxido formado sobre el acero de bajo carbono ASTM A 36 expuesto en regiones del trópico panameño, específicamente en la ciudad de Panamá (área urbana) y de Colón (área industrial moderada y próxima al mar), ha sido investigado a través de la espectroscopia Mössbauer y la Difracción de rayos X. Se utilizaron láminas de acero limpias (libre de óxidos) y precorroídas, que fueron tratadas con soluciones al 15 % (masa/volumen) de extractos acuosos de las plantas *Opuntia elatior mill.*, *Acanthocereus pentagonus (L.) Britton*, *Mimosa tenuiflora*, *Bumbacopsis quinata (ac.)* y *Acacia mangui Wild.*

Los aceros tratados mostraron una significativa disminución de la velocidad de la corrosión atmosférica, atribuida a la reacción de conversión del acero y el óxido con las soluciones de los extractos de las plantas.

En los productos de corrosión de todas las muestras analizadas se identificaron las siguientes fases: goethita (α -FeOOH) de tamaño de partícula intermedia (20-100 nm), lepidocrocita (γ -FeOOH), una fase espinela que consiste de magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) y/o maghemita (γ - Fe_2O_3) y nanopartículas. La fase espinela se asocia a cortos períodos de exposición atmosférica y en el tiempo se transforma en otros productos de corrosión. La fracción goethita aumentó la resistencia a la corrosión, siguiendo una conducta de saturación superficial.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO, TRATADOS CON EXTRACTOS ACUOSOS DE PRODUCTOS NATURALES

CECILIO HERNÁNDEZ B., PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS, VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

SUMMARY

The rust formed on a mild-carbon-steel ASTM A 36 exposed in two environments to the tropical Panamanian locations of Panama (urban) and Colon (moderate industrial near the seashore), have been investigated using Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. Clean and rusted steel panels were treated with 15 (m/v) solutions of the aqueous extracts from the plants *Opuntia elatior* mill., *Acanthocereus pentagonus* (L.) Britton, *Mimosa tenuiflora*, *Bombacopsis quinata* (ac.) y *Acacia mangium* Wild..

The treated steels showed a significant slowing down of atmospheric corrosion rates attributed to the conversion reaction of steel and rust with the plant extracts solutions.

Goethite (α -FeOOH) of intermediate particle size (20-100 nm), lepidocrocite (γ -FeOOH), a spinel phase consisting of non-stoichiometric magnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) and/or maghemite (γ - Fe_2O_3) and nano-sized particles were identified in the corrosion products. The spinel phase is related to short term atmospheric exposure and transforms in time to the other corrosion products. The fraction of goethite increased with corrosion resistance following a saturation of behavior.

SECCIÓN 1
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

La corrosión metálica es de gran interés para la ciencia e ingeniería de los materiales. Es un fenómeno que implica la destrucción de los metales por medio de reacciones químicas, electroquímicas, físicas u otras con el medio ambiente en el cual se emplean (Uhlig y Winston 1985, Van Delinder 1984, Morcillo et. al. 1993 y Shah 1994). Los mecanismos y condiciones termodinámicas que conducen a este proceso son tan complejos, que se puede decir que existen tantas formas de corrosión como medios y condiciones de exposición, así como tipos de materiales metálicos.

Se reconoce que la corrosión es un evento costoso, tanto en pérdidas por reemplazo de materiales, como en el mantenimiento de las estructuras metálicas. Se ha establecido que tales costos representan en países industrializados, entre un 4 a un 5 % del Producto Interno Bruto (PBI) (Uhlig y Winston 1985, Fontana y Greene 1978). En los Estados Unidos de América, existe un estudio de gran importancia, denominado Reporte FHWA-RD-01-156, "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States", que fue conducido por CC Technologies Laboratories, Inc. (Dublin, Ohio) y auspiciado por el FHWA (U.S. Federal Highway Administration) y NACE (National Association of Colleges and Employers), que son dos organismos de amplia

experiencia en el tema. Los resultados del estudio, finalizado en 1998, muestran que el costo total anual de la corrosión en este país, estaba en el orden de \$276 billones de dólares, aproximadamente 3.1% del producto interno bruto (Gross Domestic Product, GDP), que es una cifra increíblemente elevada (NACE 2006). En países del tercer mundo, y en especial aquellos próximos al nuestro como Colombia, los costos se han estimado entre 1 y 2 % del PBI (Arroyave et. al. 1994). Haciendo la extrapolación a Panamá, con un PIB de 7235 millones de dólares (Contraloría General de la República 1997), los costos estarían entre 70 – 140 millones de dólares. Se estima que cerca del 50 % de tales costos son por efecto de la corrosión atmosférica (Morcillo et. al 1993).

Nuestro país tropical, cálido y sometido a la constante influencia del mar, constituye un medio altamente agresivo para la corrosión de los materiales metálicos, sobre todo aquellos de gran importancia para el país, como los que se encuentran en el Canal de Panamá, el puente de las Américas y el puente Centenario, las estructuras metálicas y cables de entidades como las de generación eléctrica y telefonía, el acero de refuerzo de un sin número de estructuras de concreto para edificaciones, puentes, puertos, y otras obras ingenieriles del país.

Existe una diversidad de procesos y productos anticorrosivos para maximizar la vida útil de los materiales metálicos, algunos de los cuales son de alto costo económico (prohibitivo para países como el nuestro en vías de desarrollo) y altamente tóxicos. Además de la eficacia técnica de estas opciones, se exige hoy, que las mismas generen el menor daño ambiental

posible. En términos generales, actualmente el estudio de la corrosión se concentra en: modificar al metal base para mejorar su resistencia a la corrosión (nuevos materiales, nuevas aleaciones con la incorporación de metales como cromo (Cr), titanio (Ti) y otros); disminuir el nivel de agresividad del medio en la cual está el metal (midiendo y controlando los contaminantes y variables ambientales críticas) y separar el sustrato metálico del medio agresivo, a través de la aplicación de pinturas e inhibidores inorgánicos (cromatos, fosfatos, etc.) y orgánicos (anilinas, benzotriazol, etc.) (Fontana y Greene 1978, Uhlig y Winston 1985, Longo et. al. 1985, Scholimaier et. al. 1985, Awad 1985, Kuznetsov et. al. 1985, DesLauriers 1987, Peev et. al. 1988, Gancedo y Gracia 1989, Vertes et. al. 1990, Lanodny-Sarc et. al. 1990, Favre y Landolt 1993, Gust y Suwalski 1994, Hernández et. al. 1999, Phull 2002, Jaén et. al. 2003).

Es fundamental conocer sobre los mecanismos de interacción o de funcionamiento de los sistemas de pinturas anticorrosivas e inhibidores y los procesos involucrados, a fin de incrementar su eficacia técnica. Este conocimiento permite determinar si el mecanismo involucrado implica procesos de atracción electrostática, procesos de adsorción y quimisorción, enlaces pi o simplemente si se trata de una barrera física protectora e impermeable. Un área de interés implica el uso de los llamados inhibidores y convertidores de herrumbre, la mayor parte de los utilizados hoy día se preparan a base de los ácidos fosfórico, tánico y gálico. Los dos últimos pertenecen a una amplia familia de compuestos polifenólicos con grupos hidroxilos (OH⁻) en posición orto, que frecuentemente se encuentran presentes en los extractos acuosos de

una amplia diversidad de plantas y productos naturales. Los mecanismos a través de la cual operan estos productos no son claros, algunos sólo implican un fenómeno físico de aislamiento del medio ambiente y otros, un proceso químico de transformación del óxido en fases más estables y de allí la disminución de la corrosión. No obstante las deliberaciones sobre el particular son temas de controversia (Longo et. al 1985, Scholimaier et. al. 1985, Awad 1985, Kuznetsov et. al. 1985, DesLauriers 1987, Peev et. al 1988, Gancedo y Gracia 1989, Vertes, et. al. 1990, Lanodny-Sarc et. al. 1990, Brown 1991, Favre y Landolt 1993, Gust y Suwalski 1994, Favre et. al 1998, Hernández et. al. 1999, Jaén et. al 2003).

Para el presente trabajo, hemos seleccionado 6 recubrimientos o extractos acuosos, de los cuales 5 son procedentes de productos naturales, con un mínimo de procesamiento, es decir de fácil obtención, con plantas de alta disponibilidad, accesibilidad y con un manejo técnico sencillo, como una alternativa para utilizarse como recubrimiento anticorrosivo. Estos son: dos cactáceas (tuna y pitahaya), una mimosa (herrero) y dos maderables (acacia y cedro). El sexto recubrimiento es ácido tánico grado industrial, ya se ha indicado que se utiliza como inhibidor de la corrosión y además en extractos de ciertas plantas suele encontrarse. El ácido tánico se utilizará para fines comparativos. Nuestro principal interés es detectar en las plantas seleccionadas tendencias o conductas orientadas a frenar la corrosión del acero.

En esta etapa de nuestra investigación tenemos interés en conocer la influencia de la aplicación del recubrimiento en láminas de acero de bajo de carbono desnudos (libre de óxidos), así como en muestras que han sido precorroídas, efectuando la aplicación sobre la herrumbre. Además, se desea conocer la influencia de la aplicación de forma reiterada, es decir varias capas del extracto en diferentes periodos de tiempo.

Ya existen ciertos estudios sobre el problema de la corrosión en Panamá, llevados básicamente por investigadores, técnicos y estudiantes de las Universidades de Panamá y la Universidad Tecnológica de Panamá (Hernández 1988, Hernández et. al. 1988, Trent 1988, Jaén et al. 1988, Jaén et. al. 1989, Villalaz 1990, Friederici 1991, Villalaz 1991, Villalaz et. al. 1991, Villalaz, Bosquez y Jaén 1991, Villalaz et. al. 1992, Jaén 1992, Jaén y Villalaz 1992, Otero y Esquivel 1993, Castrellón 1993, Villalaz et. al. 1993, Bósquez et. al. 1993, Bósquez et. al. 1994, Bosquez, Villalaz, Araque y Jaén 1994, Jaén et al. 1994, Jaén, Acevedo y Marcia 1994, González et. al. 1994, Castillo y Hernández 1995, Castillo y Cubilla 1995, Bosquez et. al. 1996, Jaén et al. 1996, Jaén et. al 1997, Vergara 1998, Vergara et. al. 1998, Sánchez et al. 1998, Jaén et. al. 1999, Hernández et. al 1999, Sánchez et al. 2000, Araque y Sánchez 2001, Jaén et. al. 2001, Araque et. al. 2002, Jaén et. al. 2003, Jaén et. al. 2004), lo cual indica que se tiene interés y se está haciendo un esfuerzo sobre el tema.

La mayor parte de estos estudios se refieren a la corrosión atmosférica. En buena medida para su estudio se usa procedimientos en los que se

someten materiales a condiciones normales de uso, exponiéndolos directamente en el ambiente.

También los materiales se someten a ambientes artificiales, para una evaluación acelerada del mismo, para lo cual se utiliza cámaras de ensayo, en donde se controla ciertas variables de interés como la temperatura, la humedad, la concentración de ciertos contaminantes, etc.. No obstante, a escala de laboratorio se torna sumamente difícil reproducir las condiciones reales de exposición al ambiente, además los equipos son costosos y hay muy pocas opciones en el país. Optamos por la exposición directa de los materiales a la atmósfera, para lo cual seleccionamos dos estaciones que contaban con la mayor parte de los recursos mínimos para estudios de corrosión. Una estación se localizó en la ciudad de Panamá (Estación Panamá, Universidad de Panamá campus central), con nivel bajo de contaminación y clasificada de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992), para SO₂: **P₁**, Cl: **S₁** y corrosividad de **C3**, en trabajos previos (Morcillo et. al. 1998 y Sánchez et. al. 2000), y otra estación en la ciudad de Colón (Estación Colón – planta hidrotérmica de Bahía las Minas, antigua Instalación del Instituto de Recursos Hidráulicos, IRHE), con un clima con nivel medio de contaminación, y que ha sido clasificada previamente de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992), para SO₂: **P₂**, Cl: **S₁** y corrosividad de **C5** (Morcillo et. al. 1998 y Sánchez et. al. 2000). En ambas estaciones se colocaron láminas de acero de bajo carbono por diferentes períodos de tiempo. Luego de concluir la exposición a la atmósfera, se procedió a los análisis de las láminas estudiando las características cualitativas del óxido formado, así como

la composición y estructura de los productos de corrosión, a través de la técnica de espectroscopía Mossbauer y la velocidad de corrosión. Como técnicas complementarias, utilizamos la espectroscopía infrarroja y la difracción de rayos X. La espectroscopía Mössbauer nos permite obtener, además de la información indicada, información sobre otras propiedades como el tamaño de partícula, propiedades magnéticas, etc., incluso en productos de corrosión de bajo grado de cristalización y/o amorfos, así como determinar los tipos de interacciones y transformaciones químicas y estructurales, ya sea entre el substrato metálico y los extractos, como entre las diversas fases de la herrumbre y los extractos, lo cual representa una gran ventaja respecto a otros métodos de análisis utilizados (Stratmann 1983, Meisel 1984, Hernández 1988, Hernández et. al. 1988, Trent 1988, Jaén et. al. 1988, Jaén et. al. 1989, Jaén y Fernández 1989, Espada et al. 1989, Morcillo et. al 1992, Morcillo y Feliu 1993, Bósquez et. al. 1994, Jaén et al. 1994, Townsend et. al. 1994, Vago et. al. 1994, Jaén et al. 1996, Music 1997, Jaén et. al 1997, Sánchez et al. 1998, Vergara 1998, Morcillo 1998, Oh et. al. 1998, Mendoza y Corvo 1999, Almeidas y Panossian 1999, Jaén et. al. 1999, Hernández et. al. 1999, Sánchez et al. 2000, Araque y Sánchez 2001, Jaén et. al. 2001, Araque et. al. 2002, Balasubramanianm y Cook 2003, García et. al. 2003, Jaén et. al. 2003, Balasubramanianm y Kumar 2003, Ohanian et. al. 2003, Jaén et. al. 2004, Nakanishi y Kobayashi 2004).

1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS

Los objetivos perseguidos en el presente estudio son:

1. Comprobar las propiedades inhibitorias a la corrosión de estos extractos sobre láminas de acero desnudo (libre de óxido) y con herrumbre (preoxidadas), sometidas a la influencia de la aplicación de forma reiterada del extracto (en diferentes momentos).
2. Identificar la composición y estructura de los productos de corrosión y las velocidades de corrosión.

Un hecho adicional también fundamental, lo constituye la participación cada vez más activa de diversos sectores de nuestras sociedades frente a los problemas ambientales, que exige procesos tecnológicos con la menor alteración ambiental posible, lo cual refuerza el interés ecológico adicional del trabajo, en el sentido que se pretende utilizar en cierto nivel, productos naturales de fácil preparación y disponibilidad, en lugar de medios anticorrosivos (comerciales) altamente tóxicos y de alto grado de daño al medioambiente (Ross y Francis 1978, Longo et. al 1985, Scholimaier et. al. 1985, Awad 1985, Kuznetsov et. al. 1985, DesLauriers 1987, Peev et. al 1988, Gancedo y Gracia 1989, Vertes, et. al. 1990, Lanodny-Sarc et. al. 1990, Gust 1991, Galván et al. 1992, Morcillo et al. 1992, Favre y Landolt 1993, Gust y Suwalski 1994, Matamala et al. 1994, Ramesh y Nigam 1998, Hernández et. al. 1999, Barrero et. al. 2001, Jaén, Araúz, Iglesias y Delgado 2003, Jaén, González, Vargas y Olave 2003, Ocampo et. al. 2003, Barrero et. al. 2003).

A través del estudio de las características de los extractos de las plantas seleccionadas, podemos comprobar aquellas interacciones y transformaciones estructurales que experimenta el acero y sus productos de corrosión, que posibiliten el uso de dichos extractos, como inhibidores de la corrosión atmosférica. La disponibilidad, accesibilidad de las plantas y la fácil producción del extracto, garantiza sobre todo, que esta alternativa pueda llegar a aquellas personas con limitados recursos económicos y que no puedan hacer uso de los productos comerciales costosos.

Los cambios actuales, el nuevo orden mundial exigen, soluciones integrales a los problemas tecnológicos del país. La corrosión es un fenómeno serio y costoso, no se puede seguir simplemente perdiendo capitales importantes que pueden auspiciar la investigación y el desarrollo de nuestro sistema educativo.

El país, a través de las instancias con responsabilidad de garantizar la calidad de los materiales (MICI-DGNTI-COPANIT, CLICAC, MOP, etc) y sus industrias tienen grandes retos en la selección y maximización del tiempo de vida de los materiales y estructuras que han de utilizar; en especial aquellas entidades e industrias críticas como: la Autoridad de la Región Interoceánica, las Generadoras de Energía Eléctrica, las Telefónicas, las Portuarias, el IDAAN, y otras, donde es fundamental el desarrollo de mecanismos sistemáticos de mantenimiento preventivo basado en el ahorro y estudio de los materiales metálicos que han de exponerse a nuestro agresivo medio ambiente. El

país está creciendo, se está incorporando al desarrollo económico el área del Canal de Panamá, donde se instalarán nuevas industrias, crece la población y el número de vehículos, lo cual hará aun más crítico el medio ambiente.

A pesar que la parte experimental del presente trabajo, finalizó en el año 2000, la presentación de la misma, como requisito para culminar con el Programa de Maestría, se vio afectada por razones de fuerza mayor. No obstante, esta información todavía constituye hoy día, sin lugar a dudas, una contribución más en el largo camino del entendimiento del fenómeno de la corrosión atmosférica y su control, que son temas de actualidad y vigencia dentro de las Ciencias e Ingenierías de los Materiales.

SECCIÓN 2
REVISIÓN DE LA LITERATURA

REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1 LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

La atmósfera es un medio que tiene humedad (agua en estado de vapor, niebla, etc.) y oxígeno, que al hacer contacto con la superficie del hierro (y el acero) provoca la disolución anódica del mismo, formando una diversidad de compuestos de hierro (óxidos, oxihidróxidos y otros). El mecanismo de reacción es electroquímico, pues involucra un medio electrolítico, con iones que conducen electricidad que posibilitan las reacciones de oxidación del hierro, razón por la cual la designación de este evento como corrosión electroquímica. El agua en la vecindad del metal se encuentra como una capa delgada (algunas monocapas) o en forma de película (varios centenares de micrómetros) evidente cuando la misma está mojada. Su presencia se favorece cuando las superficies son rugosas, por la porosidad de los productos de corrosión y la presencia de polvo (condensación capilar), así como la presencia de contaminantes con propiedades higroscópicas (condensación química) (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

Bajo estas condiciones la superficie del hierro en la atmósfera presenta áreas donde ocurren procesos anódicos y catódicos, lo cual ilustramos en la Figura 2.1.

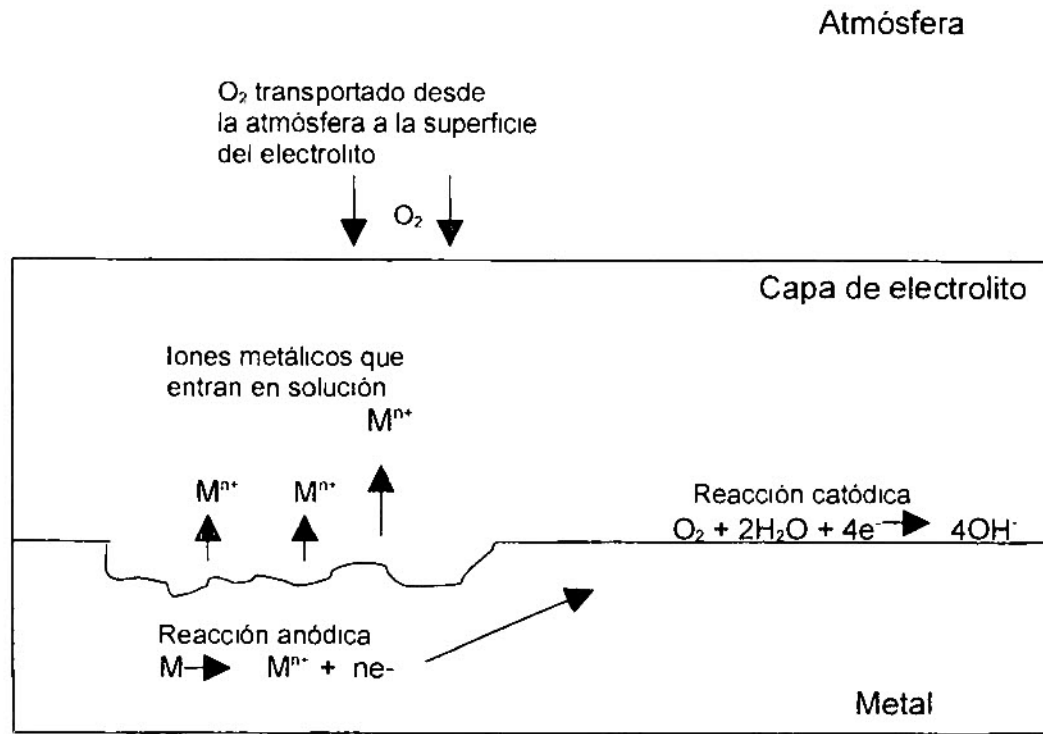
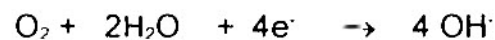


Figura 2.1. Mecanismo de corrosión atmosférica

En las áreas anódicas el hierro abandona la red metálica en estado sólido, para pasar a estado iónico, en solución:



La reducción del oxígeno atmosférico es la reacción principal en la que los electrones participan, la cual se da en las áreas catódicas. Asumiendo un medio electrolítico (humedad) próximo a la neutralidad:



La difusión de oxígeno procedente de la atmósfera a través de la capa de electrolito sobre el metal hasta llegar a este último, genera una densidad de corriente limitada por difusión.

El Fe^{n+} presente en la fase acuosa sobre el metal, podría reaccionar con los iones OH^- formados en las áreas catódicas, para formar un hidróxido de hierro (II), el cual posteriormente puede oxidarse y formar un hidróxido de hierro (III). Algunas reacciones probables se resumen en la Figura 2.2, a través de diversas reacciones intermedias:

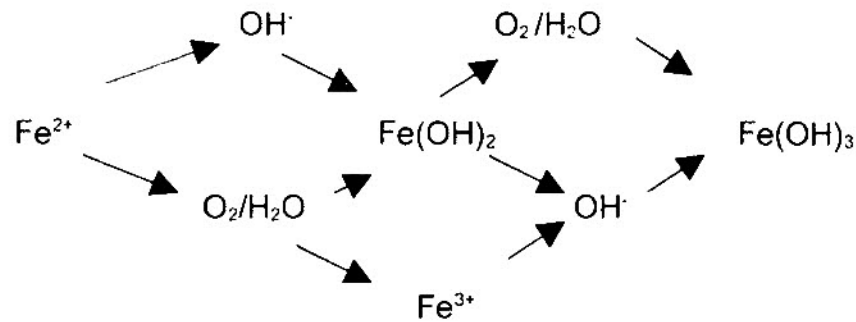
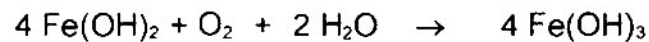


Figura 2.2 Formación de hidróxidos de hierro

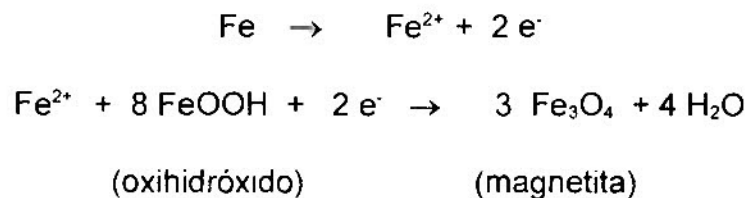
Las reacciones globales son las siguientes:



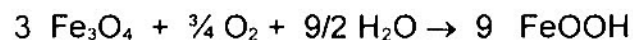
De acuerdo a una revisión simplificada del fenómeno, la deshidratación del Fe(OH)_3 conduce a la formación de óxidos y oxihidróxidos de hierro (III) estables, que es la clásica herrumbre que se deposita sobre la superficie:



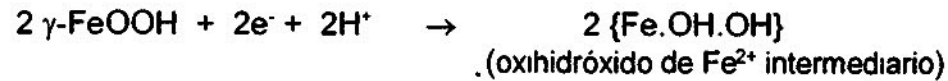
El proceso de difusión de oxígeno hacia el metal y las reacciones que acontecen durante la corrosión atmosférica, se ven tremendamente afectadas por el grado de humedad o secado superficial, la cual afecta la composición de los productos de corrosión en los llamados ciclos de humedad y secado en la superficie de los metales bajo exposición atmosférica. U. R. Evans (1960) desarrolló un modelo electroquímico para explicar el efecto de los cambios de humedad sobre la corrosión atmosférica del hierro (Stratmann et. al. 1983). El postuló que en los períodos de alto nivel de humedad, en los poros del óxido debe ocurrir la disolución anódica del hierro y la reducción catódica de los óxidos de hierro (III) de la capa de herrumbre, explicado a través de reacciones como:



Luego del secado parcial de los poros de la herrumbre, la Fe_3O_4 (magnetita) es reoxidada por la presencia de oxígeno, que ahora tiene un acceso libre a través de los poros:



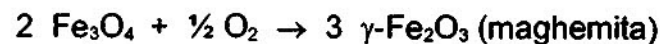
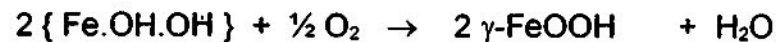
Trabajos recientes de (Stratmann et. al. 1983, Jaén et. al. 1997, Favre y Landolt 1993 y Favre et. al. 1998, Morcillo et. al. 1998, Sánchez et. al. 2000, Jaén et. al. 2001, Hoerlé et. al 2003) han confirmado y ampliado el modelo de Evans, sugiriendo que en las áreas del óxido donde se lleva a cabo procesos de reducción, ocurren reacciones como las siguientes:



Bajo condiciones fuertemente reductoras, como por ejemplo en áreas próximas al metal, puede ocurrir a su vez, reacciones como las siguientes:



Si en lugar de tener condiciones reductoras tenemos acceso de oxígeno, favorecido por el secado de los poros del óxido, las condiciones cambian a re-oxidación del Fe²⁺ intermedio y de la Fe₃O₄, es decir:

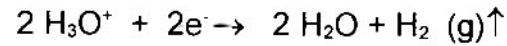


Otras reacciones pueden suceder, como la reducción de $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ a Fe₃O₄, en donde los electrones son suplidos por la disolución anódica de Fe:

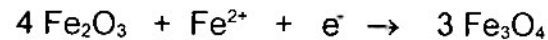


De esta forma, las especies reducidas, el Fe²⁺ intermediario y la Fe₃O₄ como los componentes oxidados, el $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, son los constituyentes de un ciclo oxidación-reducción dentro de la capa de óxido, en concordancia a los planteamientos propuestos por Evans y que es consistente con modelos más recientes (Stratmann et. al. 1983, Jaén et. al. 1997, Favre y Landolt 1993 y Favre et. al. 1998, Morcillo et. al. 1998, Sánchez et. al. 2000, Jaén et. al. 2001, Hoerlé et. al 2003). Además, los iones hidronio (H₃O⁺) presentes en ambientes

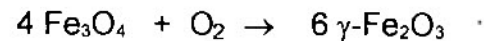
ácidos podrían, bajo condiciones de aireación restringida, aceptar electrones con la formación de hidrógeno gaseoso:



La formación de los compuestos derivados del hierro, depende del ambiente, en especial de la presencia de contaminantes como el SO_2 , del pH, la formación de celdas de oclusión en picaduras de óxidos y evidentemente de la humedad y el oxígeno. Cuando el oxígeno disponible es limitado, puede haber reducción de óxido de hierro (III) a magnetita:



Esta puede ser a su vez re-oxidada, formando fases como la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,



Por efecto de la migración del hierro de la capa de óxido, la misma no es adherente a la superficie del metal y no puede proveer una barrera en contra de los eventos cinéticos de la corrosión.

2.2 TIPOS DE CORROSIÓN

Según su naturaleza la corrosión, incluyendo la atmosférica, se puede clasificar en:

2.2.1. Corrosión Generalizada: ocurre cuando el metal se corroe de forma uniforme sobre la superficie metálica.

2.2.2. Corrosión Localizada: se clasifica en diversos tipos:

2.2.2.1 Corrosión por picado: ocurre cuando el metal no se corroe de forma uniforme sobre la superficie metálica, sino que se produce inicialmente una serie de puntos distintivos de picado profundo. La base

de las picaduras son ánodos en pequeñas celdas de corrosión y la superficie circundante actúa como cátodo. Los materiales que desarrollan capas de óxidos protectoras son especialmente susceptibles a este tipo de corrosión.

2.2.2.2. Corrosión galvánica: dos metales próximos, de diferente potencial de oxidación y en presencia de humedad, forman una pequeña celda de corrosión (efecto galvánico), en donde se corroe el metal menos positivo en la interface expuesta entre los dos metales.

2.2.2.3. Corrosión intergranular: ocurre cuando se presenta la segregación de algún componente o impureza de una aleación en un grano o el borde de un cristal, puede desarrollarse una diferencia de potencial entre el material del borde del grano y el seno del grano, que puede producir corrosión del material que es menos positivo.

2.2.2.4. Corrosión por tensión: las aleaciones sometidas a altas tensiones mecánicas, en un medio corrosivo, son susceptibles a corroerse en la superficie en la que podría propagarse a través de la estructura cristalina del metal como una ruptura y conducir a una falla generalizada.

2.2.2.5 Corrosión por fatiga: es la disminución de la resistencia a la fatiga del metal, bajo condiciones de esfuerzo o carga cíclica en un medio corrosivo. Cualquier corrosión del metal bajo esfuerzo producto de fatiga podría causar una reducción de la vida del metal. Así ocurren fenómenos como picaduras u otros puntos de inicio sobre la superficie del metal por la concentración de esfuerzo y la iniciación de la ruptura por fatiga.

2.2.2.6. Corrosión por roce o abrasión: si dos superficies expuestas en la atmósfera son sometidas a vibración, una con respecto a la otra, que produce un ligero deslizamiento, la corrosión podría desarrollarse en las áreas de contacto.

2.2.2.7. Corrosión por agrietamiento: la retención de humedad y contaminantes de la atmósfera en una grieta puede acelerar la corrosión (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

2.3 AGRESIVIDAD DE LA ATMOSFÉRICA

2.3.1 Clasificación general

Según las características del entorno atmosférico, la corrosión atmosférica se divide en.

2.3.1.1 Rural: es aquella que no tiene fuertes contaminantes químicos, su principal elemento corrosivo es la humedad y oxígeno. Es interesante notar las condiciones altamente corrosivas que se producen en algunas de estas atmósferas donde se encuentran ciclos diarios de alta temperatura y humedad relativa y noches con altos niveles de condensación.

2.3.1.2 Industrial: se caracteriza por una alta contaminación principalmente de compuestos como óxidos de azufre y de nitrógeno. El SO_2 es producto de la combustión de carbón y combustible fósiles. En presencia de humedad con partículas se

convierte en ácido sulfuroso (H_2SO_3) que a su vez, por la presencia de polvo, que actúa catalíticamente, se transforma a ácido sulfúrico (H_2SO_4).

- 2.3.1.3 Marina: presenta finas partículas de sales marinas principalmente NaCl, transportado a largas distancia por el viento. La concentración de sales disminuye con la distancia a los océanos y se ve afectada de forma importante por el viento. Algunas zonas donde existe gran oleaje y salpicadura, puede catalogarse como de inmersión intermitente.
- 2.3.1.4 Mixtas: es aquella que se da al encontrarse combinaciones de las anteriores, por ejemplo, alta actividad industrial cercana a un entorno marino, presentándose situaciones complejas y sinérgicas.
- 2.3.1.5 Interior: en fábricas o edificaciones donde se encuentran metales, se pueden considerar como microclimas de contaminación ligera, sin embargo el panorama cambia si hay poca ventilación y hay concentración de humos o vapores con condensación o elevada humedad (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

2.3.2. Clasificación de acuerdo a las normas ISO

Las Organización Internacional de Estandarización (ISO) ha hecho esfuerzos para homologar, a nivel internacional una clasificación sobre el tipo de atmósferas corrosivas. En tal sentido a través de la norma ISO 9223 (Morcillo et. al. 1998) se han establecido cinco categorías de corrosividad atmosférica, para los metales: acero, cobre, aluminio y zinc, que se pueden apreciar en la tabla 2.1.

Categoría de corrosividad	Agresividad
C1	Muy baja
C2	Baja
C3	Media
C4	Alta
C5	Muy alta

Dicha norma establece para los ambientes corrosivos diferentes categorías en cuanto a tiempo de humectación (TDH), concentración de dióxido de azufre (SO_2) y cloruros (Cl^-), lo cual se presenta en la Tabla 2.2.

Categoría	TDH (Horas/año)	Identificación	Contenido de SO_2 ($\text{mg}/\text{m}^3/\text{día}$)	Identificación	Contenido de Cl^- ($\text{mg}/\text{m}^3/\text{día}$)	Identificación
1	< 10	τ_1	≤ 10	P_0	≤ 3	S_0
2	10 - 250	τ_2	10 - 35	P_1	3 - 60	S_1
3	250 - 2500	τ_3	35 - 80	P_2	60 - 300	S_2
4	2500 - 5500	τ_4	80 - 200	P_3	300 - 1500	S_3
5	> 5500	τ_5	-	-	-	-

La estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera, para cada uno de los cuatro metales, puede determinarse a partir de los datos de corrosión del primer año de exposición o bien a partir de los datos medioambientales de la propia atmósfera. Los valores para el hierro se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Estimación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir del dato de corrosión del primer año de exposición, según la norma ISO 9223

Categoría de corrosividad	Unidades	Nivel de corrosión
C1	g/m ² año	≤ 10
	μm/año	≤ 1,3
C2	g/m ² año	10 – 200
	μm/año	1,3 – 25
C3	g/m ² año	200 – 400
	μm/año	25 – 50
C4	g/m ² año	400 – 650
	μm/año	50 – 80
C5	g/m ² año	650 – 1500
	μm/año	80 – 200

2.3.3. Modificaciones propuestas a la ISO 9223 por el MICAT

Como producto de los resultados del Proyecto MICAT, Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférico (Morcillo et. al. 1998 y Sánchez et. al. 2000), se ha propuesto la siguiente clasificación: Atmósfera Rural: aparentemente sin contaminación de Cl⁻ y SO₂, Atmósfera Marina Pura: con nivel de SO₂ muy bajo, < a 10 mg SO₂/m². d y Atmósfera Marina Mixta: que presenta contaminación por SO₂, > de 10 mg SO₂/m². d, lo cual constituye una mejora en la clasificación de los niveles de agresividad de atmósferas para los climas de Iberoamérica estudiados.

2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Entre las variables que juegan un papel crítico en la corrosión atmosférica se encuentran: los contaminantes atmosféricos, la humedad relativa (HR), la temperatura, dirección del viento, la radiación solar, la precipitación pluvial y el tiempo de humectación. En la figura 2.3 presentamos una descripción gráfica de estas variables de interés.

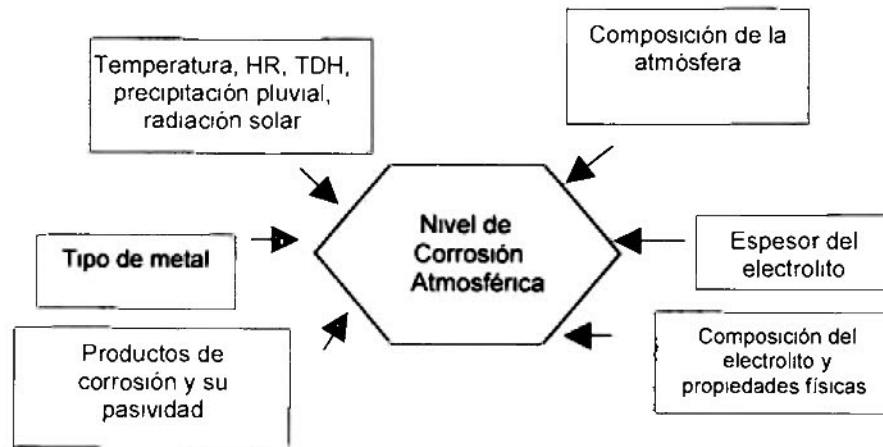


Figura 2-3 Parámetros que afectan la corrosión atmosférica

La temperatura por sí sola, ejerce más bien un papel secundario, en el sentido que afecta otras variables más críticas. En la práctica se ha encontrado pocas variaciones en la velocidad de corrosión con amplias variaciones de temperatura. Por ende su papel puede ser directo e indirecto. Si se incrementa la temperatura, aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas, pero al mismo tiempo se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, descendiende la concentración de oxígeno y otros gases disueltos en ella, e incluso puede producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de los productos de corrosión (Morcillo y Feliu 1993). El espesor del electrolito depende de la cantidad de agua que puede permanecer o estar presente en la

superficie del metal. En periodos de alta humedad relativa es de esperar un espesor mayor del electrolito, con lo cual se incrementa el grado de corrosión.

Sin embargo, la acción de esta variable está sujeta a otros parámetros como la presencia de contaminantes (SO_4^{2-} , Cl^- y otras sales), y partículas, que intensifican la corrosión. Las diferentes fases presentes en los productos de corrosión, pueden a su vez, controlar en cierto grado la corrosión metálica. Algunas de estas fases pueden ser, en ciertos casos, de naturaleza fina y altamente adherentes, en la proximidad del metal, con lo cual se reduce la tasa de corrosión, pues limitan el acceso de O_2 y otros contaminantes (con lo cual pasivan la corrosión del sustrato metálico). Todo lo contrario se observa cuando se trata de productos porosos y poco adherentes. Igualmente, es interesante la conducta de los diferentes tipos de metales, los cuales pueden presentar mayores o menores tasas de corrosión según su composición y propiedades metalúrgicas. Así vemos la excelencia de los aceros inoxidables y alta resistencia a la corrosión, mientras que en algunos casos, como el acero patinable, que dada su conducta en ciertos medios, puede formar herrumbres altamente pasivantes (fases poco porosas, adherentes y protectoras) y de protección a la corrosión a largo plazo, en contraposición al acero al carbono, que ofrece poca protección a la corrosión atmosférica en ciertos microclimas. Vemos la evidente interconexión de estas variables y lo difícil de establecer conclusiones definitivas por sí solas (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

2.4.1. Datos climáticos y tiempo de humectación

Se ha mencionado ya el papel decisivo de la humedad en la corrosión atmosférica de los metales. Se sabe que por debajo de un determinado nivel de HR la corrosión se detiene, o no se inicia, y que este nivel suele situarse entre un 60 a un 80 % de HR, dependiendo del tipo de material, estado superficial, contaminantes y otras circunstancias experimentales. En realidad, la superficie metálica debe hallarse humedecida para que funcionen las innumerables micropilas locales responsables de la corrosión metálica. Es conveniente insistir, sin embargo, en la importante contribución de los períodos de lluvia, condensación de rocío y de exposición a la niebla en el tiempo total de humectación de las superficies a la intemperie, fenómenos bajo cuya actuación la velocidad de corrosión alcanza sus más altas tasas. Este fenómeno se intensifica al estar presentes, junto con la humedad, ciertos contaminantes, como el SO_2 y los cloruros. No obstante, a pesar de su importancia, el efecto de estos contaminantes se pierde totalmente en condiciones "secas"; es imprescindible un cierto grado de humectación superficial para que tenga lugar el proceso corrosivo.

Sin duda, por ser un dato de fácil obtención, la HR del aire es uno de los más utilizados en los estudios sobre corrosión atmosférica. La HR se ve afectada por la frecuencia y duración de los períodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuales las superficies metálicas aparecen visiblemente mojadas, y en los que las micropilas de corrosión desarrollan plenamente su actividad. Sin

embargo, no está claro qué tipo de relaciones pueden plantearse entre HR media anual y tiempos totales de lluvia, rocío o niebla al año.

La corrosión avanza principalmente durante los periodos de humectación visible de la superficie metálica. A menudo, se admite un paralelismo entre número de horas de humectación y grado de corrosión. Por tanto, tiene una enorme trascendencia práctica conocer el tiempo de humectación. Desafortunadamente no se puede obtener este dato a partir de los suministrados por el Departamento de Meteorología de la Empresa de Transmisión eléctrica (ETESA) del país, que se refieren, por lo general, a las veces en que se produce lluvia, rocío o niebla, pero no a la duración de tales fenómenos. Es difícil precisar cuál de los fenómenos lluvia, rocío o niebla, es más perjudicial desde el punto de vista de la corrosión. La lluvia, aunque sea el que de modo más manifiesto moja la superficie metálica, puede no ser el de peores consecuencias al limpiarla de polvo y contaminantes, eliminando así una de las causas intensificadoras de la corrosión atmosférica. Por esta razón, las gotas de rocío y las minúsculas de niebla, que no lavan la superficie metálica, pueden ejercer a veces, un papel más importante que la propia lluvia, siempre, claro esta, que los periodos de humectación sean del mismo orden, pues no parece probable que unas pocas horas de rocío tengan mayor acción que un día lluvioso, por ejemplo.

Otro dato meteorológico al que se suele prestar atención es el volumen de lluvia recogida. Pero este dato sin más, dissociado de la intensidad de la precipitación, tampoco permite fijar el tiempo de humectación que es el verdaderamente importante, desde el punto de vista de la corrosión, es posible

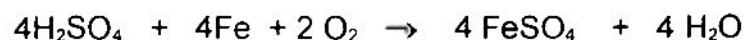
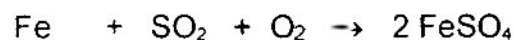
que la misma repercusión tenga tres horas de lluvia intensa que tres de llovizna, aun cuando el volumen de agua caída en uno y otro caso sea muy distinto (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

2.4.2 Acción de los Contaminantes atmosféricos

Es menester recordar que nos referimos a la acción exclusiva de factores meteorológicos (atmósferas puras o limpias), sin considerar posibles contaminantes que de estar presentes, reforzarían su acción. Por esta razón, la corrosión atmosférica en puntos cercanos a la orilla del mar (atmósferas contaminadas por cloruros) puede exceder considerablemente a lo previsible en el caso de una atmósfera pura. Igual sucede con los focos de contaminación industrial (atmósferas contaminadas por SO₂, por ejemplo), entorno de los cuales los procesos corrosivos se aceleran.

2.4.2.1 Acción del dióxido de azufre (SO₂)

El SO₂ es un promotor importante de la corrosión, formando sulfato de hierro (II) (FeSO₄). El hierro es oxidado e hidrolizado con ácido sulfúrico como producto de reacción, el ciclo se repite y ocasiona una posterior erosión del substrato de hierro:



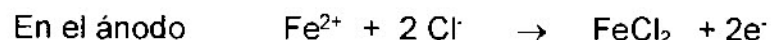
La concentración de FeSO_4 en forma cristalina se localiza dentro de las capas internas de la herrumbre. Después de remover la herrumbre con una brocha de alambre o abrasión mecánica, aun permanecen depósitos de FeSO_4 en las cavidades de óxido poco profundas y en las picaduras de óxido profundas, donde pueden promover corrosión adicional. Aún después del proceso de lanzar chorros de arena hasta el brillo visual, el sulfato residual actúa como centro para reiniciar la corrosión.

Es muy frecuente la presencia de SO_2 en la atmósfera en concentraciones que varían dentro de amplios límites, de acuerdo con el carácter de las industrias, fuentes de energía de la región, época del año, etc.. Otras veces no ha sido posible detectar ningún efecto especial de la contaminación por SO_2 , probablemente por el bajo nivel de contaminantes y las amplias fluctuaciones de humedad que enmascaran sus efectos. El agua de lluvia puede absorber SO_2 de la atmósfera durante su recorrido, dando lugar a la denominada precipitación ácida (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

2.4.2.2 Acción de los cloruros

Para que la sal acelere la corrosión es necesario que la superficie metálica esté humedecida. Con un depósito de partículas de NaCl sobre la superficie del hierro, la corrosión empieza a notarse cuando la HR alcanza el 70 %, acelerándose notablemente a mayores humedades relativas. El valor de la HR a partir del cual la sal comienza a absorber el agua de la atmósfera

(higroscopicidad), parece ser crítico desde el punto de vista de la corrosión. La presencia de iones contaminantes solubles (Cl⁻) en esta película de agua incrementa este efecto a través de la difusión de los mismos a través de red metálica (Seawell 1978). La reacción que ocurre es la siguiente:



Estos productos pueden difundirse antes que la migración tenga lugar, de tal forma que el producto final, el óxido hidratado de hierro (III), se deposita lejos del sitio de la formación del hierro Fe²⁺ original (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

2.4.3 Datos de la corrosión en atmósferas marinas

En una serie de ensayos, Sanyal y col. (1969) han medido velocidades de corrosión del acero de 1414 mg/dm².mes (18 μm/mes) a 20 metros del mar, que bajan a 420 mg/dm².mes (5.4 μm/mes) con apartarse solamente 18 metros más (esto es a 38 m del mar). No siempre el efecto del alejamiento del mar es tan crítico, pues depende de la topografía del terreno, intensidad y dirección de los vientos dominantes, oleaje, etc. Se ha encontrado que la corrosión del acero, cinc y cobre varían inversamente con la distancia al mar durante los meses de alta salinidad, mientras que tal efecto no se presenta en los meses de pequeña

salinidad. En la misma playa la corrosión puede reducirse de modo considerable con solo resguardar el metal del aire marino (efecto pantalla).

2.5 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO

2.5.1. Aspectos termodinámicos

La termodinámica nos indica que cuando un metal se disuelve formando iones metálicos, ocurre a un potencial dado por la ecuación de Nerst:



$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln (a_{\text{Fe}^{2+}})$$

Por debajo de tal potencial no ocurre disolución y por encima del mismo, la forma estable es la iónica, independientemente del pH del medio, ya que no intervienen iones H^+ u OH^- . En la práctica se observa que en las reacciones de corrosión, el potencial no es el único elemento a tomar en consideración, ya que se obtienen productos como óxidos y oxihidróxidos de hierro, los cuales influyen en la velocidad de corrosión, dependiendo de su capacidad protectora. Por encima de cierto potencial umbral específico para cada metal, los metales se disuelven y los óxidos e hidróxidos previamente precipitados también, para dar aniones o iones complejos. Los productos solubles favorecen la corrosión mientras que los insolubles la entorpecen, llegando incluso a proteger al metal por pasivación de la superficie. Los llamados diagramas de potencial-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, que pueden construirse a partir de los cálculos basados en la ecuación de Nerst y los productos de solubilidad de

diversos compuestos metálicos, constituyen una herramienta valiosa en los estudios de corrosión. En la Figura 2.4 se observa las regiones de estabilidad de soluciones acuosas para el hierro, iones ferrosos y férricos, oxihidróxidos y magnetita. La región de estabilidad del agua incluye el Fe^{2+} y FeOOH principalmente, lo cual significa que sólo en presencia de oxígeno (u otro oxidante) ocurre la corrosión. A pH bastante bajos los iones H^+ pueden desempeñar también un rol de oxidante. (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002).

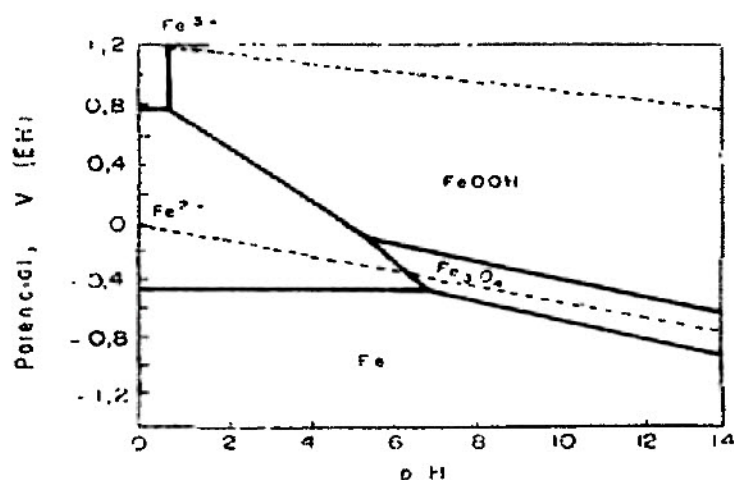


Figura 2.4 Diagrama pH-potencial de áreas de estabilidad en soluciones acuosas de hierro (Morcillo et. al 1998).

2.5.2. Productos de corrosión atmosférica del acero

Los productos de reacción formados sobre la superficie metálica durante la corrosión atmosférica son usualmente: lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

(Stratmann 1983, Meisel 1984, Hernández 1988, Hernández et. al. 1988, Trent 1988, Jaén et. al. 1988, Jaén et. al. 1989, Jaén y Fernández 1989, Espada et. al. 1989, Morcillo y Feliu 1993, Bósquez et. al. 1994, Jaén et al. 1994, Townsend et. al. 1994, Vago et. al. 1994, Jaén et al. 1996, Music 1997, Jaén et. al. 1997, Sánchez et al. 1998, Vergara 1998, Morcillo et. al. 1998, Oh et. al. 1998, Mendoza y Corvo 1999, Almeidas y Panossian 1999, Jaén et. al. 1999, Hernández et. al. 1999, Sánchez et al. 2000, Araque y Sánchez 2001, Jaén et. al. 2001, Araque et. al. 2002, Balasubramanianm y Cook 2003, García et. al. 2003, Jaén et. al. 2003, Balasubramanianm y Kumar 2003, Ohanian et. al. 2003, Jaén et. al. 2004, Nakanishi y Kobayashi 2004).

En ambiente marinos se ha reportado la presencia de akaganeita (β -FeOOH) (Péev et al. 1978, Rincon et al. 1979), y además de esta fase, la γ -FeOOH y FeOCl (Péev et al. 1978). En estudios comparativos entre el acero al carbono y acero patinable expuestos a un año se reporta γ -FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH y Fe_3O_4 (Oh et. al. 1996). A mayores períodos (16 años) se ha reportado, además de las fases la presencia de γ -FeOOH, F_3O_4 , α -FeOOH y γ - Fe_2O_3 , no obstante, estas dos últimas fases se localizan en la proximidad del metal y lo más interesante es que el tamaño de la fase está en el orden de nanopartículas en el acero patinable y micropartículas en el acero al carbono (Oh. et. al. 1998). En otros estudios con acero al carbono (Cook et. al. 1998), se ha reportado en ambientes próximos al mar, a corto período de tiempo (3 meses), las fases γ -FeOOH y β -FeOOH, que se asocian a la presencia de cloruros, en pequeñas asociaciones de F_3O_4 y γ - Fe_2O_3 . Mientras que a largos

periodos de tiempo, no se detecta β -FeOOH y aparece entonces la fase α -FeOOH. En estudios en ambientes similares y a dos años de exposición, sólo se reporta γ -FeOOH y α -FeOOH, no así F_3O_4 , γ -Fe₂O₃ y β -FeOOH (Balasubramanian 1999).

Bajo condiciones naturales estos compuestos pueden presentar una estructura de baja cristalinidad, amorfa, lo cual limita las posibilidades analíticas de técnicas como la difracción de rayos X, que requiere de una estructura de buena cristalinidad y además en concentraciones adecuadas.

La herrumbre formada sobre la superficie metálica y la composición de fases da información sobre sus propiedades protectoras y proporciona elementos de juicio para reducir los efectos de la corrosión (Vertes 1993).

En los llamados aceros patinables (aceros de baja aleación y resistente a la corrosión), se han encontrado sobre las superficies expuestas, zonas de diferentes tonalidades, unas se asocian a γ -FeOOH y α -FeOOH, mientras al disminuir la velocidad de corrosión del mismo, se puede observar presencia de óxidos en otras partes, asociadas con el incremento en la formación de magnetita (Fe₃O₄) y maghemita (γ -Fe₂O₃) (Keiser et al. 1983 y Cook y Townsend 1998).

2.5.3. Cinética del proceso de corrosión atmosférica

Desde el punto de vista de las posibilidades de predicción de la corrosión atmosférica haciendo uso de relaciones matemática, es ampliamente aceptado que la expresión siguiente:

$$C = A t^n$$

Donde C es la pérdida de peso de peso del metal, t es el tiempo de exposición en años y A y n son constantes, representa una buena aproximación de la dependencia con el tiempo de la corrosión atmosférica de muchos metales y aleaciones, que sufren corrosión generalizada. La mayoría de los puntos se sitúan muy próximos a la línea definida por la ecuación:

$$\ln C = \ln A + n \ln t$$

A esta ley exponencial se le denomina también ley bilogarítmica (la representación en coordenadas de $\ln C$ vs $\ln t$).

El valor de n depende del metal, la atmósfera y condiciones de exposición. En la figura 2.5 se presenta la evolución de la corrosión en el tiempo de exposición para el acero al carbono SAE 1020 (Jaén, Villalaz, Araque y Bósquez 1997).

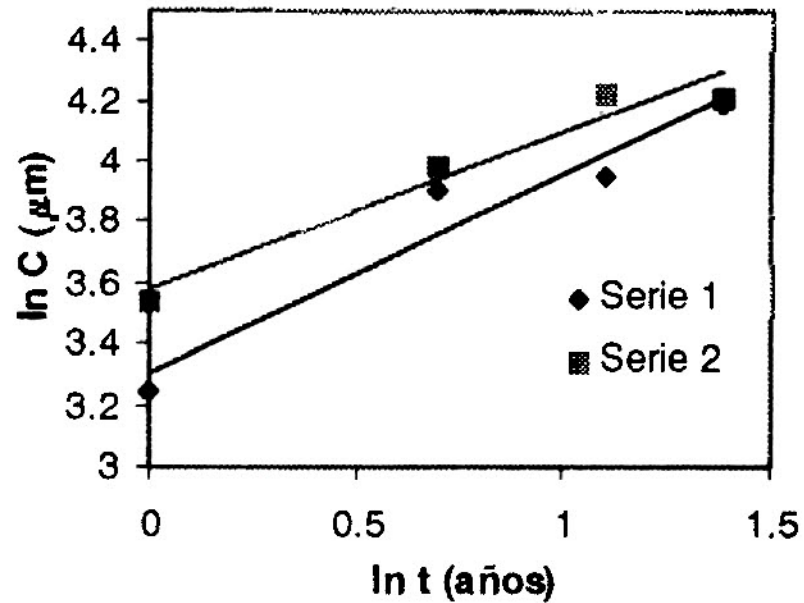


Figura 2.5 Representaciones In-In de la corrosión (C) en función del tiempo (t) de exposición (Villalaz, et. al. 2000)

2.6 MEDIDAS PARA PREVENIR LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

La corrosión atmosférica puede ser controlada haciendo una selección apropiada o modificación del material, controlando la atmósfera (en extensión limitada) y usando una capa protectora.

La adición de elementos como cobre, níquel y cromo mejora grandemente la resistencia a la corrosión del acero. El control de la atmósfera, es factible en el interior de edificaciones (corrosión interior). La corrosión en centrales

eléctricas y áreas de computadora se controla con adecuados sistemas de aire acondicionado y uso de filtros. Es fundamental mantener al mínimo la HR y garantizar la remoción al máximo de partículas de polvo y SO₂.

Las capas orgánicas previenen la corrosión en la atmósfera principalmente actuando como una barrera protectora, para detener los contaminantes y la humedad en la superficie metálica. Las pinturas primarias inhibidoras (primers) tales como el minio de plomo rojo y el cromato de zinc proveen un ambiente oxidante a la superficie del metal y tienden a pasivar a la superficie. Capas orgánicas e inorgánicas enriquecidas con zinc, por efecto de la conductividad entre las partículas de zinc y el metal base, tienden a dar una protección galvánica adicional al efecto de barrera. Otras formulaciones incluyen ácido fosfórico y cromato de zinc en medio alcohólico y en donde el polivinilbutiral participa como ligando en el producto de reacción. Igualmente, existe en el medio opciones de alta eficiencia, tales como pinturas primarias a base de a base de poliamidas y epóxicas, con acabados de poliuretano, pero son altamente costosas (Van Delinder 1984, Uhlig 1985, Skerry y Simson 1993, Morcillo y Feliu 1993, Morcillo et. al 1998, Almeida y Panossian 1999, Sánchez et. al. 2000, Phull 2002, Matamala et. al. 1994, Saurbier et. al. 1994, Armes et. al. 1998)

2.6.1. Inhibición de la corrosión atmosférica

Los procesos de inhibición implican el frenado o disminución de las reacciones o condiciones que conllevan a la disolución del metal base. Entre las alternativas de frenado o inhibición de la corrosión se pueden señalar arbitrariamente que existen dos tendencias o procesos:

- Una cuyo mecanismo implica sólo un efecto superficial de barrera, es decir, de hacer impermeable o aislar el metal base del medio circundante. Esto se logra aplicando un recubrimiento impermeable que puede ser una pintura ó una mezcla de alta estabilidad termodinámica. Aquí no tenemos interacciones químicas reales del tipo metal base-recubrimiento que dirijan el evento y el efecto dominante es el de aislamiento o barrera hacia el medio ambiente circundante.
- Otros mecanismos implican interacciones metal-inhibidor, ya sea de forma directa metal-inhibidor o de forma indirecta, reaccionando el inhibidor con el óxido o productos iniciales que se forman sobre la superficie. En este último caso, puede obtenerse productos de reacción compuesto-inhibidor insolubles, impermeables y relativamente estables termodinámicamente, sobre la superficie metálica. Este precisamente es el papel que se atribuye a los llamados convertidores de óxidos (Rust converts), de uso en la industria. No obstante, su uso es controversial en cuanto a las bondades reales para transformar y estabilizar a la herrumbre (Ross y Francis 1978, Longo et. al 1985,

Scholimaier et al. 1985, Awad 1985, Kuznetsov et. al. 1985, DesLauriers 1987, Peev et. al 1988, Gancedo y Gracia 1989, Vertes, et. al. 1990, Lanodny-Sarc et. al. 1990, Gust 1991, Galván et al. 1992, Morcillo et al. 1992 Favre y Landolt 1993, Gust y Suwalski 1994, Matamala et al. 1994, Ramesh y Nigam 1998, Hernandez et. al. 1999, Barrero et. al. 2001, Jaén, Araúz, Iglesias Y Delgado 2003, Jaén, González, Vargas y Olave 2003, Ocampo et. al. 2003, Barrero et. al. 2003). Consideramos, no obstante, que el área de trabajo es interesante, sobre todo, los aspectos estructurales metal – inhibidor y su eficiencia protectora.

2.6.2 Sustancias Inhibidoras naturales

Un grupo de Inhibidores que ocupan un lugar especial son el ácido fosfórico, el ácido gálico y el ácido tánico. Nos concentraremos en los dos últimos que son de interés particular, ya que una diversidad de productos naturales y plantas presentan niveles importantes de tales componentes en su estructura. El interés por el uso de productos naturales como los taninos como medio anticorrosivo, data de hace varias décadas. Se puede mencionar los trabajos de Knowles y White 1958, quienes hicieron uso de taninos para la protección de metales, al igual que Seawell (1978) quien estudió el potencial inhibidor de una planta tipo mimosa. Más recientemente se advierte el interés por la aplicación de taninos como pintura primaria (primers) para estructuras nuevas o para trabajos de mantenimiento (Ross y Francis 1978, Longo et. al

1985, Stöckmann et al. 1985, Awad 1985, Kuznetsov et al. 1985, Deslauriers 1987, Peev et. al 1988, Gancedo y Gracia 1989, Vertes, et. al. 1990, Lanodny-Sarc et. al. 1990, Gust 1991, Galván et al. 1992, Morcillo et al. 1992 Favre y Landolt 1993, Gust y Suwalski 1994, Matamala et al. 1994, Ramesh y Nigam 1998, Hernandez et. al. 1999, Barrero et. al. 2001, Jaén, Araúz, Iglesias Y Delgado 2003, Jaén, González, Vargas y Olave 2003, Ocampo et. al. 2003, Barrero et. al. 2003).

Un tanino es un compuesto capaz de experimentar reacciones de polimerización intramolecular, rearrreglos de enlaces dentro de la misma molécula con proteínas y colágeno, que evitan su putrefacción. Se caracteriza por la presencia en su estructura de fenoles polihídricos. Se clasifica en dos categorías: taninos hidrolizables y condensados (Hatano et. al. 1989). Taninos como el ácido galotónico Myrabolam, es un ejemplo del primer grupo, mientras que en el segundo caso podemos mencionar el extracto de árboles del tipo mimosa, que se distingue por poseer una pequeña cantidad de carbohidratos. El tanino de la mimosa tiene una estructura polimérica con masa molecular de 300-3000 g/mol. En la figura 2.6 se presenta una estructura típica llamada flavonoide. Es un compuesto polihidróxido, lo cual permite formar enlaces con otros compuestos y también de manera intramolecular.

El hierro metálico es una especie altamente reactiva, e incluso ciertas fases que componen la herrumbre, presenta susceptibilidad de reacción con agentes oxidantes fuertes. De allí la posibilidad que tiene este elemento, al estar en contacto con sustancias como los taninos y compuestos afines, y dar como

producto una diversidad de especies químicas de naturales compleja y diversa. La estructura del complejo tanato-hierro está determinada principalmente por la facilidad con la que los grupos OH se ionizan (lo cual es probablemente gobernado por la formación de un enlace intramolecular de hidrógeno) y en segundo lugar, por la estabilidad del complejo.

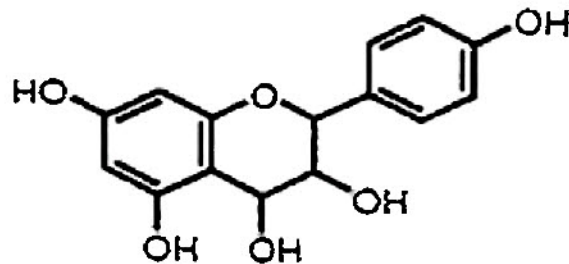


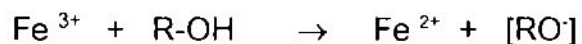
Figura 2.6 Flavonoide típico de polifenoles condensados.

La posibilidad de reacción metal base-inhibidor implica la disolución y oxidación inicial del metal, o sea:



Formándose ya sea un complejo $\text{Fe}^{2+} - \text{I}$ (I = Inhibidor) que es soluble, el cual puede reoxidarse para formar el complejo $\text{Fe}^{3+} - \text{I}$, que es insoluble, más estable y relativamente protector (Lahodny-Sarc 1982, Gust 1991, Slavcheva et al. 1993, Gust y Suwalski 1994, Gust y Wawer 1995, Muralidharan et al. 1995, Sanghvi et al. 1997). Entre las evidencias de esta interacción está la conducta de recubrimientos acuosos de ácidos tánico comercial aplicadas sobre la superficie de Fe libres de óxidos, la cual al cabo de poco tiempo (unos minutos)

inicia su transformación de un tono transparente chocolatoso a azulado-negruzco no transparente, que es un indicio de la formación del complejo Fe^{3+} -óxido tánico (Gust y Suwalski 1994). Ahora en cuanto al tipo de enlace se ha expuesto varias alternativas. Una de ellas implica la formación de complejos Fe^{3+} -I tipo bis y tris, en la que el hierro se une a los oxígenos de polifenoles, ya sea a los de los grupos OH fenólicos o a los del grupo carbonilo. En la Figura 2.7 se indica tales posibilidades de enlaces. Se advierte también que en torno a los OH inicialmente sin enlace, conforme interacciona con el átomo de hierro, sigue polimerizándose e incrementando la insolubilidad y mayor protección relativa de los productos de reacción. Se espera que el complejo de Fe (II) pueda contener una de las estructuras que se muestran en la Figura 2.7. El tanato de hierro III de color violeta formado entre el Fe^{3+} y el tanino de la mimosa bajo condiciones ácidas, corresponde al quelato bis. La formación del quelato tris no es tan factible por razones estéricas. La estructura del tanino actúa como un poderoso agente reductor (rápidamente reduce al permanganato de potasio en solución ácida). Esto posibilita una reacción redox entre el Fe III y la solución de mimosa:



(R: unidad de flavonoide)

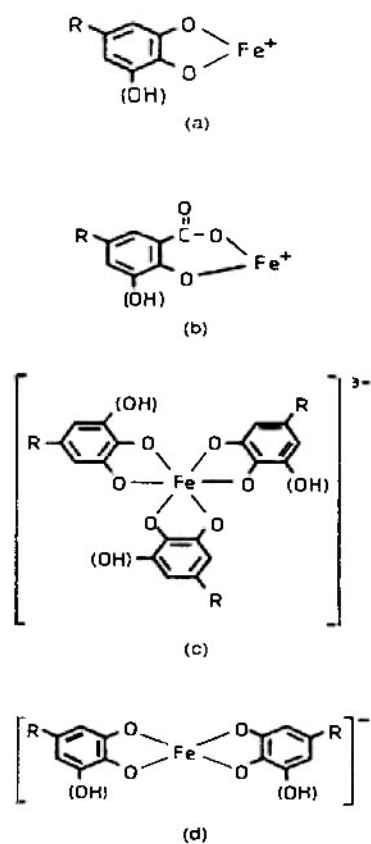


Figura 2.7 Tipos de acomplejamiento tanato-hierro:
a) mono b) mono c) tris d) bis.

El uso actual de los productos naturales como los taninos tiene grandes expectativas, como protectores o inhibidor de la corrosión, sobre todo por la búsqueda de alternativas que sean más amigables al ambiente, menos tóxicas, biodegradables, disponibles y de bajo costo. Sin embargo, se requiere efectuar estudios profundos a fin de disipar al máximo las dudas sobre su durabilidad y eficiencia tecnológica.

SECCIÓN 3
ASPECTOS METODOLÓGICOS

ASPECTOS METODOLÓGICOS

3.1 ENSAYOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Los ensayos de corrosión atmosférica de campo se refieren a aquellas pruebas en las que las muestras se someten a unas condiciones de exposición lo más similares posible a las que se dan en la práctica, proporcionando con ello una aproximación bastante cercana a la exposición real. Son ideales para cuando no se requiere una excesiva rapidez en la obtención de los datos, así como cuando se pretende descifrar los verdaderos mecanismos de la corrosión atmosférica. A pesar de su larga duración (generalmente varios años) y alto costo, son, hoy por hoy, los de fiabilidad más elevada.

Los ensayos de corrosión natural suministran una valiosa información sobre la eficiencia de los metales y de los sistemas de protección anticorrosiva. De allí el interés en el establecimiento de estaciones de ensayo en diversas zonas representativas de los microclimas de una región o un país dado. Un inconveniente real de los mismos, es la dificultad de reproducir los factores de forma, tamaño y movimiento que actúan en las estructuras metálicas en servicio. Además, como es sabido, las variaciones del clima y la pureza del aire pueden dar lugar a una gran variedad de resultados. Incluso, dentro de una misma región, entre puntos alejados tan solo decenas o centenares de metros, pueden presentarse variaciones en el grado de agresividad a causa de los denominados "microclimas" y gradientes locales de contaminación.

3.1.1. Componentes de una estación de ensayo

Una estación de ensayo típica consta de bastidores de exposición para las láminas o probetas de ensayo a la atmósfera. Sobre las disposiciones del montaje y la localización de las estaciones de ensayo, se hace uso de los procedimientos establecidos en las normas ISO/DIS 8565 (1991), ASTM G 50 (1991), ASTM G 33 (1991) y ASTM G 1 (1991), donde se contempla una serie de requerimientos, entre ellos:

1. La exposición al aire libre debe evitar apantallamiento por edificios próximos, otras estructuras, etc.
2. Se aconseja situar las estaciones de ensayo próximas a estaciones meteorológicas, a fin de contar con esta información.
3. Los bastidores de exposición deben asegurar una durabilidad de sus materiales durante toda la investigación.
4. Las probetas se deben colocar sobre el bastidor formando un ángulo de 45° con la horizontal.
5. La altura sobre el suelo de las probetas no deberá ser inferior a 0.75 m.
6. Se evitará el contacto eléctrico entre probetas mediante aisladores de porcelana y otros dispositivos.
7. Las probetas se deben colocar mirando al Sur (Hemisferio Norte) o al Norte (Hemisferio Sur), si bien en función del tipo de exposición (por ejemplo: atmósferas marinas) pueden ser aconsejables otras direcciones.

3.1.2 Evaluación cualitativa de los aceros expuestos

Durante el período de exposición y al finalizar el mismo se suele registrar ciertas observaciones interesantes sobre las características cualitativas de la herrumbre formada, color y porosidad. En la medida de lo posible debe tomarse fotografías de las láminas, ya que es un elemento complementario fundamental. Se debe estimar el nivel de corrosión utilizando criterios como los de la norma ASTM D 610 (1991), en donde se le asigna un número de 0 a 10 de corrosión, en función del grado de formación superficial de óxido o herrumbre, es decir de 100 % a < 0.01 % de formación de óxido superficial, respectivamente.

3.1.3 Velocidad de corrosión

Para la determinación de la velocidad de corrosión, se hace uso de las normas ISO/DIS 8407 (1991) y ASTM A 380 (1991), específicamente el método químico, que implica la disolución selectiva en medio ácido, del óxido formado sobre una lámina de acero sometido a corrosión por un período de tiempo conocido. En vista de que tanto las dimensiones como el peso inicial de la lámina son conocidos, y además se pesa la lámina luego de la eliminación del óxido (sometido a disolución), nos permite cuantificar el nivel de corrosión en términos de la pérdida de peso, en un área y tiempo de exposición dado.

3.1.4 Factores meteorológicos

Ya se ha comentado sobre los factores externos determinantes de la intensidad del fenómeno de la corrosión atmosférica, es decir:

1. La vida de la película de electrolito sobre la superficie metálica (tiempo de humectación),
2. La temperatura ambiente. La participación de un gran número de otros factores es generalmente secundaria.

Puesto que la corrosión avanza principalmente durante los periodos de humectación visible de la superficie metálica, tiene una enorme trascendencia práctica el conocer la magnitud total del tiempo de humectación. Existen varios métodos para su estimación. Una posibilidad no exenta de complicaciones es recurrir a un registro minucioso de los fenómenos meteorológicos, teniendo en cuenta no sólo la duración de los periodos de lluvia, rocío o niebla, sino también los periodos de secado de la superficie mojada. Las estaciones meteorológicas que se disponen junto a los bastidores de ensayos suelen constar de un termohidrógrafo, situado en el interior de una garita por la que libremente circula el aire, y de un pluviómetro. El termohidrógrafo registra la temperatura y humedad relativa en hojas especiales, que se fijan en un tambor accionado por un sistema de relojería y el pluviómetro recoge el volumen de agua de lluvia caída, que se mide con la ayuda de una probeta especialmente graduada. Con tal información se hacen estimaciones sobre el tiempo de humectación (TDH), es decir el tiempo durante la cual la superficie del metal permanece húmeda. Una posibilidad para su cálculo estriba en sumar los

períodos en que ha habido precipitación de lluvia, rocío y niebla, incrementando el resultado con los períodos de secado de las superficies mojadas. La norma ISO 9223, establece un procedimiento, en base al total de horas anuales, en donde la temperatura es mayor de 0 °C y simultáneamente la HR es superior a 80 %, que es la guía que se utilizó en el presente proyecto.

3.1.5 Factores de contaminación

Puede ser engañoso dejarse llevar de simples apreciaciones subjetivas en un afán de relacionar el entorno y la contaminación. Por ejemplo, es posible que puntos relativamente cercanos a la costa sean pobres en cloruros y que áreas industriales estén mucho más (o menos) contaminadas de lo que cabría pensar en base a una simple inspección visual de la zona y sus alrededores. Ello trae a colación la necesidad de valorar cuantitativamente los factores de contaminación, para así poder identificar con rigor la atmósfera corrosiva.

Ya que las estaciones de ensayos de corrosión atmosférica están situadas por lo general, en puntos alejados del lugar de trabajo del investigador, es deseable que los métodos de valoración de los contaminantes atmosféricos posean una autonomía de servicio acorde con la infrecuente atención que se puede dispensar a la estación de ensayo. Como se ha dicho, el SO₂ y el NaCl son los principales contaminantes corrosivos de la atmósfera. El grado de contaminación por SO₂ se mide, a menudo, por medio de los métodos del peróxido de plomo y carbonato de sodio. Con ambos se determina una concentración media o, mejor dicho, una actividad media del SO₂ en la

atmósfera a lo largo de un extenso período de tiempo (por lo general, un mes). En el primero de los métodos el SO_2 atmosférico es captado y fijado como sulfato sobre una tela o papel recubierto con PbO_2 y en el segundo, sobre papel de filtro empapado en Na_2CO_3 al 10 %. Al término del ensayo se analiza el contenido de sulfato, dando los dos métodos cifras concordantes.

Ya que la salinidad de la atmósfera está compuesta principalmente por cloruros, la determinación analítica de este ion suministra un índice del grado de contaminación marina. Un método simple en determinar la velocidad de depósito de sal sobre una superficie cilíndrica, conseguida enrollando alrededor de un tubo de vidrio o plástico, una tira de gasa, uno de cuyos extremos se mantiene sumergidos en agua dentro de un frasco. A partir de entonces este método, llamado de la candela húmeda, se ha utilizado en múltiples ocasiones. Desde el punto de vista de los estudios de corrosión, tiene dos ventajas importantes: adaptarse a medidas de larga duración (un mes por lo general) y que sus datos se refieren a la cantidad de sal depositada sobre la unidad de superficie, que es más apropiado en relación con el proceso de corrosión que el contenido salino por unidad de volumen del aire (métodos de aspiración).

3.1.6 Calibración de la agresividad atmosférica

Sería de una gran utilidad disponer de un índice general de agresividad o corrosividad atmosférica, pero es difícil que pueda existir tal índice que sirva lo mismo para metales desnudos que para sistemas protectores. En teoría, para cada lugar de exposición son posibles tantas agresividades como materiales

quedan expuestos a su acción. Afortunadamente, el orden de agresividades de las atmósferas hacia metales y recubrimientos muestra, en ocasiones, un cierto paralelismo, lo que facilita las estimaciones sobre el comportamiento de estos últimos sobre la base de los datos obtenidos con los primeros. La importancia de tener clasificadas por su corrosividad las diferentes atmósferas de un país, se justifica sólo con pensar que de este modo se facilita la selección de los materiales metálicos y recubrimientos para una protección eficaz contra la corrosión. La norma ISO 9223 (1991), como se ha indicado previamente, presenta una clasificación de la corrosividad de una región dada en base al nivel de corrosión de un metal dado, el tiempo de humectación y el nivel de contaminación, la cual se presentó en el Capítulo 2, Tabla 2.1, 2.2 y 2.3.

3.2 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

3.2.1 Generalidades

Esta técnica espectroscópica está asociada a la absorción y emisión resonante nuclear libre de retroceso de fotones γ . Ocurre cuando un sistema absorbe o emite fotones γ de igual energía a la diferencia entre dos estados. Como los estados de energía de los núcleos de los átomos están cuantizados en valores discretos, se espera que si el estado fundamental de una fuente de radiación γ que se descompone por transiciones isoméricas y que es usado como absorbente, podría absorber radiación γ con una gran sección eficaz, lo cual se ilustra en la figura 3.1 (Vertes 1989)

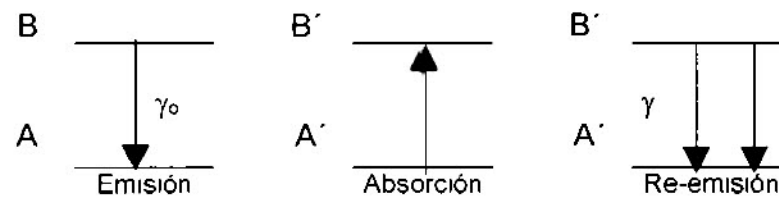


Figura 3.1 Transiciones de energía de la absorción resonante nuclear
A = estado fundamental, B = estado excitado

Experimentalmente encontramos dificultades ya que el fotón γ con momentum E_0/c emitido por un núcleo, de acuerdo a la ley de la conservación del momentum, adquiere un momentum igual pero en dirección opuesta. Si la radiación ocurre en dirección del eje x, entonces:

$$\mathbf{Mv} = \mathbf{M} (v + \Delta v) + \frac{\mathbf{E}_0}{c}$$

Donde \mathbf{M} es la masa del núcleo del átomo, v es la componente de velocidad del núcleo en la dirección x , previo a la radiación, Δv es el cambio de velocidad resultante de la emisión del fotón γ y \mathbf{E}_0 es la energía de la radiación. Un arreglo y tratamiento de esta ecuación, conduce a una serie de expresiones matemáticas de interés, entre ellas:

$$\Delta v = - \mathbf{E}_\gamma / \mathbf{M}c$$

$$\mathbf{E}_R = \mathbf{E}_0^2 / (2\mathbf{M}c^2) \text{ y}$$

$$\mathbf{E}_\gamma = \mathbf{E}_0 - 2\mathbf{E}_R$$

La energía del fotón de la radiación disminuye por \mathbf{E}_R comparada con la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental. Cuando recibe la radiación, el núcleo absorbente es igualmente movido con una energía \mathbf{E}_R y la energía del fotón disponible para la excitación podría ser de esta forma menor por $2\mathbf{E}_R$ como una consecuencia del retroceso.

El ancho de la línea de energía \mathbf{E}_0 de la radiación γ , puede ser calculado sobre la base de la relación de incertidumbre de Heisenberg. El ancho natural (Γ) depende del tiempo de vida (τ) del estado excitado:

$$\Gamma\tau = \mathbf{h}/2\pi$$

donde \mathbf{h} es la constante de Planck y Γ es el ancho a altura media de la distribución de energía (ver figura 3.2.a). El ancho a la altura media es considerablemente mayor que el ancho natural a la altura media definida por la ecuación anterior.

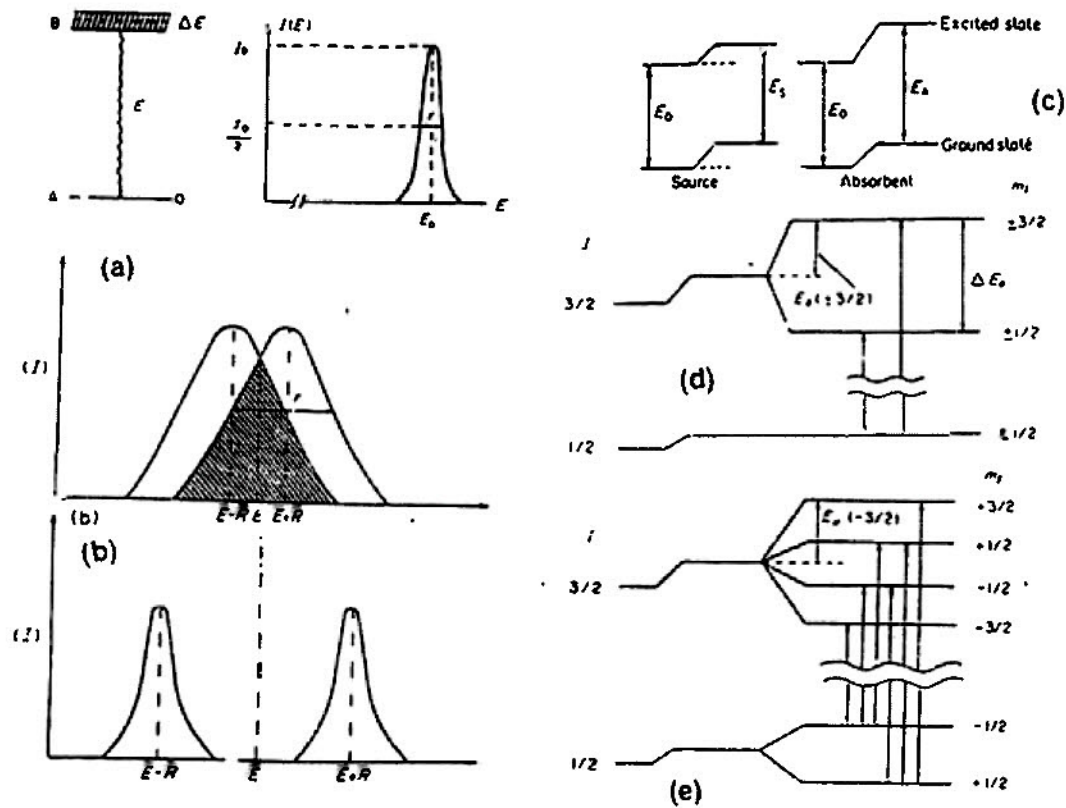


Figura 3.2 a) Ancho de línea b) Superposición de las bandas de absorción y emisión c) Estados de energía en la fuente y absorbente d) Niveles de energía para el ^{57}Fe para los estados excitado ($I=3/2$) y fundamental ($I=1/2$) y e) Campo magnético para los estados excitado ($I=3/2$) y fundamental ($I=1/2$)

Como una consecuencia del movimiento térmico, los átomos del absorbente y la fuente deben estar en movimiento uno con respecto al otro y la energía (frecuencia) del cuanto γ cambia como resultado del efecto Doppler. De igual forma el ancho a la altura media de emisión y absorción también se incrementan. Al incrementarse la temperatura, se incrementa la energía cinética promedio y la velocidad de movimiento de los átomos, y así el ensanchamiento de la curva que describe la distribución de energía.

El cuanto de radiación procedente de la transición electrónica, E_R es tan pequeña que E_0 podría estar dentro del valor del ancho a la altura media, mientras que en la transición nuclear el valor de E_R es significativo, lo cual justifica el ensanchamiento Doppler que garantiza la superposición de las bandas de emisión y absorción (ver figura 3.2b). Para ^{57}Fe , $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$, $\Gamma = 4.6 \times 10^{-9} \text{ eV}$ y $E_R = 1.9 \times 10^{-3} \text{ eV}$ (el ensanchamiento Doppler es generalmente menor en un orden de magnitud). En contraste, la energía de radiación infrarroja es $10^2 - 1 \text{ eV}$, su ancho a la altura media $\Gamma = 10^{-5} \text{ eV}$ y su energía de retroceso $E_R = 10^{-12} \text{ eV}$. Para isótopos Mössbauer, por ende, $\Gamma \ll E_R$, mientras que para la radiación infrarroja el $\Gamma \gg E_R$ (Vertes 1989).

3.2.2 Estructra hiperfina en el efecto Mössbauer.

Como el ancho a la altura media de la línea del espectro Mössbauer es demasiado pequeña ($4.6 \times 10^{-9} \text{ eV}$ para el hierro), la probabilidad del efecto es muy sensible para incluso cambios de energía muy pequeños. Los mismos ocurren en los estados de energía de los núcleos como un resultado de interacción con el ambiente externo (el electrón externo y los otros átomos del cristal). Por esta razón si la fuente y el absorbente no tienen similar composición química, los estados de energía de los núcleos atómicos son también diferentes y la posibilidad de la absorción resonante no existe. No obstante, si la fuente se mueve a determinadas velocidades, con la ayuda de la energía Doppler se puede restablecer la resonancia. Conociendo la velocidad del movimiento, se puede dilucidar conclusiones sobre la diferencia de energía

provocada por el efecto del entorno. Los parámetros que proveen tal información son el desplazamiento isomérico (δ) y las características de las interacciones hiperfinas cuadrupolar (Δ) y magnéticas (H) (Vertes 1989, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

3.2.2.1. Desplazamiento isomérico (δ)

El δ es el resultado de la interacción coulombica entre la carga nuclear y la carga electrónica, la parte más efectiva de esta interacción es el resultado de la densidad de carga electrónica en el núcleo (electrones s). La consideración de la interacción conduce a la siguiente correlación:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) \{|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2\}$$

Donde Z es el número atómico, R_e y R_g son los radios de los núcleos en el estado excitado y el estado fundamental, respectivamente, y $|\Psi_a(0)|^2$ y $|\Psi_s(0)|^2$ son las densidades electrónicas de los núcleos de los átomos en el absorbente y la fuente, respectivamente. El δ está dado generalmente en unidades de velocidad (mm s^{-1} o cm s^{-1}) correspondiente al efecto Doppler. El valor de $|\Psi(0)|^2$ es naturalmente determinado por el grado de ocupación de los orbitales s, pero también por el grado de ocupación de los orbitales con un número cuántico $l > 0$, que ejerce un efecto de campo sobre los electrones s.

Una ilustración del δ se muestra en la figura 3.2c, en el que $\delta = E_R - E_s$.

Se puede observar que δ es afectado por el grado de ocupación no sólo de los orbitales s, sino también de los electrones de los orbitales d, por medio

de su efecto de apantallamiento sobre los elementos s (Vertes 1989, Morcillo et. al 1998).

3.2.2.2 Desdoblamiento cuadrupolar (Δ)

Las cargas distribuidas asimétricamente alrededor del núcleo atómico (electrones, iones y dipolos) dan lugar a un gradiente de campo eléctrico que difiere de cero sobre el sitio de los núcleos atómicos. La interacción de este gradiente de campo eléctrico y el momentum cuadrupolar de los núcleos atómicos pueden ser descritos por la técnica del operador Hamiltoniano, como:

$$H = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)]$$

Donde eq es el valor absoluto del gradiente de campo eléctrico en la dirección z (V_{zz}) en el sitio del núcleo atómico, Q es el momentum cuadrupolar del núcleo atómico, I es su espín y I_x , I_y y I_z son los operadores convencionales de spin. El parámetro de asimetría η está dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Donde los índices son escogidos tal que: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y su valor y signo deben asegurar que $0 \leq \eta \leq 1$; que conduce a $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$

Para $I \leq 3/2$, los valores propios del operador anterior están dados por:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m_i^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

m_i es el número cuántico magnético, con valores de $I, I-1, \dots -I$. Sobre la base anterior, se puede establecer que el número de nivel de energía (o líneas

Mössbauer) que se originaron de la interacción cuadrupolar depende del valor de los números cuánticos magnéticos (Ver figura 3.2d). El gradiente de campo eléctrico inducido al sitio del núcleo atómico puede tener los siguientes orígenes:

3. Por la asimetría de la distribución de carga de la nube electrónica circundante al núcleo atómico. Un ejemplo es la asimetría resultante de la polarización de los pares electrónicos de los orbitales completos con electrones de la capa de valencia o la simetría no esférica de la distribución de electrones en los orbitales parcialmente llenos ($3d^6$ en el caso del hierro).
4. Por las cargas externas (iones, dipolos). El efecto se observa en cristales iónicos (Vertes 1989).

3.2.2.3. Interacción magnética hiperfina (H)

El operador Hamiltoniano de la interacción entre el momento magnético del núcleo (μ) y el campo magnético (H) en la posición del núcleo está dado por: $H_m = -\mu H = -g \mu_m IH$, donde g es el factor giromagnético y μ_m el magnetón nuclear. De acuerdo a ello, la energía individual es:

$$E_m = -\mu H m_i \frac{1}{I} = -g \mu_m H m_i \quad (\text{Ver figura 3.2e})$$

El número de líneas en el espectro Mössbauer es limitado por la condición de que las únicas transiciones posibles entre los niveles de energía de los estados fundamental y excitado son tales que $\Delta m_i \leq 1$. Las probabilidades de

las transiciones individuales son listadas en la tabla 3.1. En el presente caso θ , es el ángulo encerrado por la dirección del campo magnético y la dirección del avance de los fotones δ . El efecto Zeeman en el espectro Mössbauer puede ser causado no sólo por el campo magnético externo inducido con magnetos superconductores, sino también por el campo hiperfino (en el caso de sustancias ferromagnéticas, ferrimagnéticos y antiferromagnéticas) producido por el estado electrónico de los átomos.

Tabla 3.1. Probabilidades de transición entre los niveles de energía correspondientes a los números cuánticos magnéticos.			
Transiciones	Δm	Probabilidades relativas de transición	Dependencia angular de la probabilidad de transición
+3/2 \rightarrow +1/2	-1	3	9/4 (1 + cos ² θ)
-3/2 \rightarrow -1/2	+1	3	
+1/2 \rightarrow +1/2	0	2	3 sen ² θ
-1/2 \rightarrow -1/2	0	2	
-1/2 \rightarrow +1/2	+1	1	3/4 (1 + cos ² θ)
+1/2 \rightarrow -1/2	-1	1	

El campo hiperfino actuante sobre los núcleos atómicos originados principalmente de los electrones propios de los átomos y pueden ser expresado como la suma de los tres componentes: $H_{hyp} = H_s + H_L + H_D$. El componente más importante es la constante de interacción de Fermi que es la interacción directa de los electrones desapareados s y los núcleos atómicos:

$$H_s = \frac{16\pi}{3} \beta \langle \sum (|\uparrow\Psi_s(0)|^2 - |\downarrow\Psi_s(0)|^2) \rangle,$$

donde β es el magnetón de Bohr. Se puede notar que la interacción de contacto de Fermi, también resulta de la polarización de los electrones apareados s (el cual podría ser causado por los electrones 3d desapareados, por ejemplo, en el hierro). El momento magnético orbital está dado por:

$$H_L = -2 \beta \langle 1/r^3 \rangle \langle L \rangle,$$

donde r es el radio del orbital y L es el momento orbital. La interacción dipolo del momento de spin de los electrones con el núcleo atómico está dada por.

$$H_0 = -2 \beta \langle \frac{3r(Sr)}{r^3} - \frac{S}{r^3} \rangle$$

donde s es el vector tensor del spin atómico, y r es el vector de la localización del electrón. Las contribuciones de los tres factores anteriores para el total del campo magnético hiperfino, depende de la estructura electrónica del átomo Mössbauer. Por ejemplo: con el hierro metálico la contribución del momento orbital es casi 20%. En general, sin embargo, la interacción de contacto de Fermi es el factor decisivo que influye en el valor del campo hiperfino. Puede pasar que las interacciones hiperfinas magnéticas y cuadrupolar ocurren simultáneamente y son superpuestas una sobre otra (Vertes 1989, Morcillo et. al 1998).

En la tabla 3.2 presentamos, para algunos compuestos de hierro de interés en corrosión, los parámetros Mössbauer fundamentales para los mismos: es decir el desplazamiento isomérico, δ (m m s^{-1}), el desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q (m m s^{-1}) y la Interacción Magnética Hiperfina, H (KOe).

3.2.3 Instrumentación Mössbauer

El espectrómetro Mössbauer está constituido por los cuatro componentes que fundamentalmente se encuentra en toda técnica de análisis espectroscópica: una fuente de fotones γ , un transductor de entrada, un procesador de señales y un transductor de salida, de lectura o sistema de adquisición de datos. No obstante, en este caso particular, la fuente debe moverse con respecto al absorbente, para lo cual se hace uso de un motor lineal.

3.2.3.1 Fuente Radiactiva

Para este estudio utilizaremos un fuente de ^{57}Co difundida en una matriz de rodio, fabricado por la empresa "The Radiochemical Centre Ltd., Amersham Inglaterra". Posee el precursor radiactivo del isótopo Mössbauer de ^{57}Fe . El ^{57}Co se desintegra por captura K a ^{57}Fe con un periodo de semidesintegración de 270 días. La anchura natural de la línea ($\Gamma = 4.67 \times 10^{-9}$) de la transición de 14.4 keV, es suficiente para resolver las interacciones hiperfinas.

3.2.3.2 Generador de funciones y motor lineal

Se utiliza un generador diseñado para ser utilizado en conjunto con el motor lineal y su función es la de generar las señales que mueven el motor lineal. Su modo de operación es el de aceleración constante, en el cual la

rapidez varía linealmente desde un máximo negativo a uno positivo, pasando por cero. Ello permite la obtención en el Analizador Multicanal, de dos espectros simétricos con respecto a la velocidad máxima (256 canales para cada imagen). El generador es realmente un sistema de control con retroalimentación diseñado para activar el motor lineal y corregir los errores propios del sistema.

3.2.3.3 Detector, sistemas de amplificación y diferenciación

El detector utilizado es un contador proporcional, en el cual se aplica un voltaje alrededor de 1800 V, a los electrodos de manera que al incidir en él, las partículas γ que pasan a través del absorbente, producen iones que son acelerados hasta una energía suficiente para generar otros iones por colisión, con las moléculas neutras del gas (Xe, Kr ó Ar). La carga total producida por cada partícula que pasa a través de la cámara, es mayor que la carga original y proporcional a ésta; a su vez, estas señales son preamplificadas por un amplificador sensible a cargas, y luego son introducidas en el amplificador lineal donde son doblemente diferenciadas.

3.2.3.4. Sistemas de adquisición de datos

Las señales del detector después de haber sido amplificadas y diferenciadas, pasan al Analizador Multicanal. En el multicanal los pulsos son suministrados a los circuitos discriminadores de nivel superior o inferior del rango de energía establecido (14.4 KeV). Permitiendo la elección de los

pulsos producidos por los rayos γ de 14.4 KeV, mediante mecanismos propios del dispositivo, se convierte el pulso de entrada en un número que es proporcional al voltaje de estos pulsos. Este número se toma como la dirección de memoria y así las cuentas se agregan a la dirección de memoria identificada con ese número. De este modo, todas las señales detectadas que están dentro del rango de energía seleccionadas por el discriminador, son contadas y asignadas a un canal en la memoria. Estas cuentas son presentadas a una pantalla que posee el analizador multicanal para el despliegue de la información, además estas cuentas coleccionadas en la memoria pueden ser extraídas por un computador, a través de un interface adecuada. El análisis de los datos se hace con programas desarrollados exclusivos para esta técnica, tales como el NORMOS, que es el que utilizamos en nuestro caso.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.3.1 Generalidades

La Difracción de rayos X es una técnica fundamental para la identificación y control de pureza de un compuesto dado. Proporciona información sobre el tamaño cristalino y grado de desorden cristalino, parámetros estructurales (longitud de los lados de celda unitaria), grado de sustitución isomórfica y área superficial. El tamaño mínimo requerido para que un cristal difracte los rayos X está en el orden de unas pocas celdas unitarias, es decir de 2 a 3 nm.

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado una abundante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos se ha deducido directamente de estudios de difracción. Además, tales estudios han proporcionado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de los materiales poliméricos y de otros sólidos. La difracción de rayos X es normalmente de importancia primordial en la elucidación de estructuras de productos naturales complejos tales como los esteroides, las vitaminas y los antibióticos. La difracción de rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es el único

método analítico que es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

El método de rayos X de polvo cristalino se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción. Así, si se puede encontrar un ajuste exacto entre la figura de una muestra auténtica, que puede asumir su identidad química.

Una característica única de un cristal es el arreglo ordenado de sus átomos, los cuales se describen por un número de elementos de simetría (planos, ejes, centros). La posición de cualquier plano de átomos dentro del cristal puede ser caracterizado por la intercepción que se hace con los ejes de simetría. Estos interceptos son expresados usualmente en relación al recíproco del valor, denominados *hkl*, es decir los **Índices de Miller** y así se logran convertir en números enteros pequeños. Por ejemplo, un plano con índices 120 intercepta al eje *a* a un intercepto de 1/1, el eje *b* a un intercepto 1/2, y es paralelo al eje *c*. Cuando los rayos X pasan a través de un cristal, cada átomo en la estructura, difracta la onda de forma uniforme en el espacio. La interferencia de todas estas ondas difractadas a lo largo del cristal conduce a una extinción en la mayoría de las direcciones (interferencia destructiva), debido a que por cada onda difractada una segunda onda existe en el cristal con una fase de movimiento de $\lambda/2$ (λ = longitud de onda). Sólo para ciertas direcciones todas las ondas se combinan, conduciendo a una intensificación de la onda (interferencia constructiva). Todas las direcciones se relacionan a la distancia en los planos atómicos - el valor *d* - y al ángulo θ que corresponde

al ángulo de entrada y de salida del rayo X en su ruta hacia cristal. La relación se describe a través de la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

donde λ es la longitud de los rayos X utilizados y θ (el ángulo de Bragg) es el ángulo en que los rayos X interactúan con el cristal y en donde la máxima interferencia se observa, d_{hkl} es la distancia entre el juego de planos **hkl** en el cristal (espaciado de la red) y **n** es el orden de la reflexión (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

El patrón de rayos X (difractograma) de una muestra en polvo se presenta en un gráfico de la intensidad difractada observada en función del ángulo de Bragg θ . A partir de este patrón de difracción se puede calcular el valor de **d**, utilizando la ecuación de Bragg. Por lo general el patrón de rayos X se registra usando un goniómetro equipado con un contador proporcional o de centelleo y una unidad de registro o graficador. También se suele usar cámaras de filmación, tal como la cámara de Guinier.

El tipo de radiación X normalmente utilizada para óxidos de Fe, son de **CoK α** o **FeK α** con una longitud de onda de 0.178890 nm y 0.193604 nm, respectivamente. La radiación de **CuK α** longitud de onda es menos apropiada debido a que las fases ricas en Fe absorben fuertemente esta radiación, lo cual conduce a pérdidas en la intensidad del rayo X y a la presencia de un alto ruido de fondo debido a la radiación de fluorescencia. Este último inconveniente puede ser eliminado con un monocromador. La radiación de **MoK α** , con una muy baja longitud de onda de 0.071069 nm, es usada en la mayoría de los

compuestos amorfos para incrementar la intensidad de los picos muy anchos de tales materiales.

3.3.2 Intensidad de pico – Cuantificación

Cada pico puede ser caracterizado por su intensidad (altura y área arriba de la línea de base) y su ancho. La intensidad depende de las propiedades reflectivas del plano particular del cristal (intensidad relativa) y en una mezcla de dos o más compuestos, de la proporción de los componentes en la mezcla.

Las diferencias entre las intensidades relativas de los picos, encontradas experimentalmente y aquellas calculadas, pueden ser debido a la orientación preferida; por ejemplo: partículas con una típica conducta anisotrópica (en forma de láminas o agujas) pueden ser orientadas con respecto a los rayos X, de tal forma que la contribución de un plano particular se incremente o suprima. A fin de evitar tales efectos debe tenerse mucho cuidado en la preparación de la muestra para el ensayo de difracción por rayos X. Para trabajos con el difractómetro la muestra debe colocarse en el portamuestra presionando muy suavemente con un papel filtro para minimizar la orientación preferida. La intensidad de los picos puede ser usada para estimar la proporción de un compuesto en una mezcla. Para ello la intensidad se compara con la intensidad del mismo pico en un patrón de rayos X de una fase pura. Para esta comparación se debe construir una curva de calibración. Se prepara una serie de mezclas (al menos 6) variando las cantidades (por peso) de la fase A y fase B (por ejemplo 10 % de A y 90 % de B) y procediendo a obtener posteriormente el patrón de difracción de cada muestra. A partir de cada patrón

se miden (con planómetro o con ajuste de curvas) las áreas bajo la curva del pico prominente de A (I_A) y de B (I_B) y se construye un gráfico de $I_A/(I_A + I_B)$ en función $A/(I_A + I_B)$. Usando las áreas de los picos de los componentes de la mezcla de ensayo, se lee la composición de esta mezcla de la curva de calibración. La utilidad del este método se incrementa cuando la similitud de los anchos de los picos de ambos, el estándar y la muestra no conocida se incrementa (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et al. 2000).

3.3.3 El ancho de pico - Tamaño de cristal y tensión

En adición a la posición y la intensidad, el ancho de un pico puede también ser usado en la caracterización de la muestra. El ancho dado en 2λ es usualmente referida en términos del ancho a la altura media del pico. Este parámetro refleja el tamaño promedio del cristal y el grado de desorden estructural o tensión debido a los defectos del cristal. Ya que una contribución adicional del ancho también procede del ajuste instrumental, el ancho verdadero del pico es obtenido sustrayendo el ancho por instrumentación del ancho total. El ancho instrumental se obtiene del patrón de una muestra mostrando sólo el ensanchamiento del pico instrumental. Idealmente, tal muestra debe ser de la misma naturaleza del compuesto de interés en la investigación. No obstante, ya que los óxidos de hierro raramente forman cristales demasiado largos como para mostrar sólo el ensanchamiento instrumental (a excepción de la hematita producida a alta temperatura) un compuesto diferente como el cuarzo debe ser utilizado. Ciertos cristales muy

pequeños anisométricos (tal como agujas, láminas) pueden producir patrones de difracción con picos de diferentes anchos debido a que el tamaño del cristal varía en diferentes direcciones. La extensión del desarrollo del cristal a lo largo de los diferentes ejes puede ser calculado a partir del ancho de los respectivos picos, usando la ecuación de Scherrer:

$$MCd_{hkl} = \frac{K \lambda}{\phi \cos \theta}$$

donde MCd_{hkl} es la dimensión cristalina promedio perpendicular al plano hkl y λ es la longitud de los rayos X. K es una constante (0.9 x 57.3), θ es el ángulo de Bragg y ϕ es el ancho del pico a la altura media (hkl). El valor de ϕ se determina por la relación $\phi = B - b$, donde B es el ancho experimental del pico que está siendo investigado (en 2λ) y b es el ancho de un pico aproximado de un estándar bien cristalizado (ensanchamiento instrumental). El valor b es sustraído de B para remover el efecto del ensanchamiento instrumental. La relación entre ϕ , B y b puede ser encontrada utilizando una curva de calibración, pero en la práctica, se obtiene resultados satisfactorios para los patrones de Guinier simplemente escribiendo $\phi = B - b$.

El MCd_{hkl} es en la actualidad el espesor del cristal perpendicular al plano hkl , λ es el ángulo entre el vector a el plano y el eje del cristal, ya que MCD puede ser descompuesto en sus componentes a lo largo del eje del cristal, dando líneas $h00$, $0k0$ y $00l$ disponibles.

3.3.4 Longitud de lados de la celda unitaria.

Para determinar la longitud de lados de la celda unitaria se requiere una medida precisa de la posición del pico. El primer paso involucra el ajuste por computadora del conteo del difractograma, seguido de la corrección de la posición del pico utilizando los picos de un estándar interno. Una corrección adicional de la posición del pico se necesita para cristales muy pequeños, donde los picos anchos pueden ser desplazados apreciablemente debido a la inconstancia de la polarización de Lorentz y el factor estructural sobre el rango angular de un pico ancho. La longitud del lado de la celda unitaria puede ser calculado utilizando muchas líneas, tanto como sea posible y considerándose conveniente, para propósitos de comparación, siempre usar el mismo juego de líneas. El estándar interno debe estar disponible en forma muy pura y de un tamaño adecuado (10-20 μm) para dar líneas delgadas. Esto garantiza líneas adecuadas próximas (pero no traslapadas) a los picos de interés de la sustancia que se investiga. Se ha utilizado silicio (Si) bien cristalizado, cuarzo (SiO_2), corundum (Al_2O_3) y nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Para óxidos de hierro como la lepidocrocita y akaganeita que tienen alto valores de d , ha sido utilizado alúmina ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). El estándar (cerca al 10 – 20 % en peso) debe ser mezclado homogéneamente con la muestra y así la difracción de rayos X se llevará a cabo al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones instrumentales (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

3.3.5 Desplazamiento del pico – Sustitución Isomórfica.

El grado de sustitución isomórfica del Fe por otros cationes puede ser determinado por análisis químico de muestras que presentan una sola fase. Las incorporaciones estructurales conducen al desplazamiento en la posición del pico de difracción, lo cual también provee una prueba definitiva de la existencia de incorporación estructural. El desplazamiento del pico puede ser sólo medido si el ion reemplazante es suficientemente diferente en tamaño que el Fe^{3+} , tal es el caso del reemplazo del Fe^{3+} ($r = 0.64 \text{ \AA}$) por el ión menor Al ($r = 0.53 \text{ \AA}$) que conduce a la obtención de una longitud de lado de la celda unitaria ligeramente menor. El movimiento del pico puede ser utilizado para cuantificar la extensión de la sustitución isomórfica aun en mezclas de varios óxidos. Teóricamente la longitud de lado de la celda unitaria o cualquier valor de d_{hkl} de una fase con sustitución isomórfica debería hallarse sobre una línea recta entre aquellos dos últimos miembros. Por ejemplo, la sustitución de Al por Fe en goetita debería estar dada por

$$\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe}} = \frac{d_{hkl}(\text{goetita}) - d_{hkl}(\text{muestra})}{d_{hkl}(\text{goetita}) - d_{hkl}(\text{diaspore})}$$

En la práctica, sin embargo, el cambio en la longitud de lado de la celda unitaria es usualmente menor que el esperado. Además, cuando no existen compuestos isoestructurales, la anterior regla no puede ser aplicada. Por ejemplo en el caso de la hematita sustituida con Mn, no existen óxidos de manganeso isoestructurales. El cambio real en la longitud de lado de la celda unitaria se obtiene usualmente de curvas experimentales construidas usando la composición química y datos cristalográficos de fases puras.

3.3.6 Instrumentación

Para estudios de difracción de rayos X, la muestra cristalina se pulveriza hasta obtener un polvo fino homogéneo. En esta forma, un enorme número de pequeños cristales está orientado en todas las direcciones posibles, y por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles. Las muestras se colocan en tubos capilares de paredes finas de vidrio o de celofán y estos se introducen en el haz. Alternativamente se puede mezclar la muestra con un soporte adecuado no cristalino y moldearla dándole una forma adecuada. En este caso, la fuente es un tubo de rayos X que contiene los filtros adecuados. Sin embargo, la muestra pulverizada reemplaza al cristal único en su montura. Algunas veces, el soporte de la muestra puede rotar con el objeto de aumentar las posibilidades de orientación de los cristales. La figura de difracción se obtiene en un barrido automático de la misma manera que para un espectro de emisión o de absorción. Los instrumentos de este tipo ofrecen la ventaja de una elevada precisión de las medidas de intensidad, el tratamiento y reducción automatizada de los datos y la generación del informe.

3.3.6.1 Fuente

La fuente es un tubo de rayos X, construida a alto vacío y en donde un filamento de tungsteno opera como cátodo y el ánodo es un bloque de Cu con un metal blanco en la superficie del Cu. Los blancos también pueden ser de W, Cr, Fe, Co, Mo.

3.3.6.2 Detectores

Se utiliza diversos detectores de la radiación X, y entre estos: la cámara de ionización, contadores proporcionales y tubos Geiger. Se basan en el aumento de la conductividad que resulta del fenómeno de interacción entre la radiación X con un gas inerte (argón, xenón y kriptón), que produce una gran cantidad de iones gaseosos positivos y de electrones (pares iónicos) por cada fotón de rayos (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

3.3.7 Interpretación de los patrones de difracción

La identificación de especies a partir de su patrón de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia d se calcula fácilmente para una longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de línea dependen del número y el tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos. La identificación de cristales es empírica, y se realiza

con patrones de Difracción de Minerales en polvo de la **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Debido a que el fichero es lo suficientemente grande para que la búsqueda sea difícil y lenta, los ficheros de datos de difracción se han dividido en subficheros que contienen listas para compuestos inorgánicos y orgánicos, para minerales, metales y aleaciones, para muestras forenses y otros. Los datos de estos ficheros se encuentran en términos de espaciados d y de intensidades de línea relativas. Las entradas están ordenadas según el espaciado d para la línea más intensa y se escoge de este fichero en base al espaciado d que difiera en unos pocos cientos de angstrom con el espaciado d de la línea más intensa del analito. La posterior eliminación de compuestos posibles se lleva a cabo considerando el espaciado de la segunda línea más intensa, después la tercera y así sucesivamente. Normalmente, tres o cuatro espaciados sirven para identificar el compuesto con seguridad. Actualmente se dispone de programas de búsqueda por ordenador que evitan el tedio del proceso de búsqueda. Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación es más compleja. En este caso se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas que se encuentra una coincidencia.

También es posible hacer un análisis cuantitativo de mezclas cristalinas midiendo las intensidades de las líneas de difracción y comparando con estándares.

3.3.7.1 Posición de los picos – Identificación de los Productos

Cada fase cristalina (especie mineral) tiene un juego característicos de valores de espaciamiento d que pueden ser encontrados en los archivos de Difracción de Minerales en polvo de la **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). El compuesto puede, por ello, ser identificado comparando el juego de valores d (y sus intensidades relativas), obtenidos a partir del patrón de difracción con aquellos valores esperados (teóricos) para el óxido de hierro. El valor d de los picos fuertes de diversos óxidos de hierro se lista en la Tabla 3.3, así como los valores de hkl indexados para los patrones de difracción de rayos X de cada óxido. En el **anexo 9.6** se presenta una lista completa de compuestos de hierro con sus valores de espaciamiento d de mayor intensidad (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

Compuesto	Pico principal	Pico secundario	Pico tercero	Pico cuarto
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	18.1	23.5	27.6	34.1
FeCl ₃	33.4	43.5	15.0	52.3
Fe(OH) ₂	19.3	37.5	31.7	51.3
Fe(OH) ₃	35.1	30.8	62.8	57.6
γ-FeO(OH)	14.1	27.1	36.4	46.8
α-FeO(OH)	21.3	36.7	33.3	53.3
δ-FeO(OH)	35.2	39.9	54.3	63.3
Fe ₃ O ₄	36.8	65.2	59.2	31.3
Fe	44.6	82.4	65.2	115.8
γ-Fe ₂ O ₃	30.3	23.7	26.1	14.9
α-Fe ₂ O ₃	33.3	54.3	35.8	49.6

3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

3.4.1 Generalidades

Esta técnica espectroscópica mide la interacción de la radiación infrarroja, es decir, con longitud de onda (λ) de 0.78 a 1000 μm , con la materia. Permite el estudio de los estados vibracional y rotacional de la estructura molecular del compuesto de interés. Por razones prácticas, la técnica se divide en 3 zonas: Infrarrojo cercano (λ de 0.78 a 2.5 μm), Infrarrojo medio (λ de 2.5 a 50 μm) e Infrarrojo lejano (λ de 50 a 1000 μm). El rango de mayor aplicación hoy día es el Infrarrojo medio o fundamental y más específicamente la zona de λ de 2.5 a 25 μm . Para obtener el espectro infrarrojo debemos efectuar un barrido en el rango de energía seleccionado. El espectro resultante es un gráfico de absorción o transmisión de radiación infrarroja como función del rango de energía, expresado como longitud de onda (λ) o número de onda (ν en cm^{-1}). Un requisito fundamental para la obtención de un espectro IR es que la molécula como producto de su movimiento de rotación y vibración, sufra un cambio neto en su momento dipolar, a fin de que el campo eléctrico alternante de la radiación pueda interactuar con la molécula y provocar de esta forma, un cambio en la amplitud de alguno de los movimientos. Una molécula no simétrica, polar, tal como el HBr, con un momento dipolar importante, al vibrar genera una fluctuación regular en su momento dipolar, el cual produce un campo eléctrico que puede a su vez, interactuar con el campo eléctrico de la radiación infrarroja incidente, siempre y cuando la frecuencia de ambas

radiaciones sean similares. Este proceso implica una transferencia neta de energía que cambia la amplitud de la vibración molecular, produciendo de esta forma una absorción de energía por parte de la molécula. Moléculas como el H_2 , Cl_2 , etc., simétricas, no polares, sin momento dipolar neto, no experimentan absorción infrarroja por las razones antes expuestas. Como sucede con todas las espectroscopías, un entendimiento de los eventos en esta zona de energía exige inicialmente un tratamiento mecánico clásico y luego el respectivo modelo cuántico (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

El **modelo clásico para la vibración molecular** se asocia al movimiento de un oscilador armónico, donde aplicamos la **Ley de Hooke**, $F = -ky$ y la energía del resorte corresponde a $E = 1/2 (ky^2)$. Se utiliza además, la segunda ley de Newton, $F = ma$, donde $a = d^2y/dt^2$. Si combinamos ambas expresiones de fuerza obtenemos la igualdad $m(d^2y/dt^2) = -ky$. Una función que cumple con esta igualdad es $y = A \cos 2\pi\nu_m t$, donde A es la amplitud máxima del movimiento y ν_m es la frecuencia natural de la vibración. Desarrollando la segunda derivada d^2y/dt^2 , reemplazando tanto este resultado como el mismo valor de y en la igualdad de fuerzas antes efectuada, permite obtener una expresión de ν_m , o sea $\nu_m = (1/2\pi(k/m))^{1/2}$, donde se observa que ν_m es independiente de la energía aplicada al sistema, pero depende de k y m , la masa del cuerpo unido al muelle. Es decir un oscilador mecánico puede tener cualquier valor de energía potencial. Para un sistema unido a 2 masas, se emplea la masa reducida del sistema ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$), obteniéndose la expresión: $\nu_m = (1/2\pi) [k/\mu]^{1/2} = (1/2\pi) [k(m_1 + m_2)/m_1 m_2]^{1/2}$. Para el caso de

una molécula diatómica, m_1 y m_2 corresponde a las masas de ambos átomos y k es la constante de fuerza del enlace químico (que es una medida de su rigidez).

Del **tratamiento cuántico**, se obtiene un valor de energía potencial de: $E = [v + (1/2)](h/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$, donde h es la constante de Plank, y v es el número cuántico vibracional, con valores enteros positivos incluyendo el cero. Si combinamos la última expresión mecánica clásica en la anterior fórmula de E , obtenemos, $E = [v + (1/2)](h\nu_m)$. Bajo este modelo, al interaccionar la energía infrarroja con una molécula que produzca una transición en los niveles de energía vibracional, tal que dicha energía coincida exactamente con la ΔE entre los estados cuánticos vibracionales (y que produzca además un cambio neto en el momento dipolar) entonces se producirá una absorción de energía. Para niveles de energía adyacentes, el valor de ΔE será constante e igual a $\Delta E = h\nu_m = (h/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$. Si deseamos expresar la energía en términos del número de onda, $\tilde{\nu}$, se obtiene $\tilde{\nu} = (h/2\pi c)(k/\mu)^{1/2}$ y reemplazando los valores de c y h , $\tilde{\nu} = 5.3 \times 10^{-12} (k/\mu)^{1/2}$.

En cuanto a los tipos de vibraciones moleculares, para su mejor comprensión, requiere tomar ejemplos tal como el de una molécula simple diatómica o triatómica. Se indican 2 modos fundamentales: flexión y tensión, que se muestran en la Figura 3.3. La primera implica un cambio en el ángulo entre 2 enlaces. Son de 4 tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. La vibración de tensión implica un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace. Para moléculas poliatómicas se vuelve

complejo el tratamiento, por la diversidad de centros de vibración y por la interacción o acoplamiento entre los mismos.

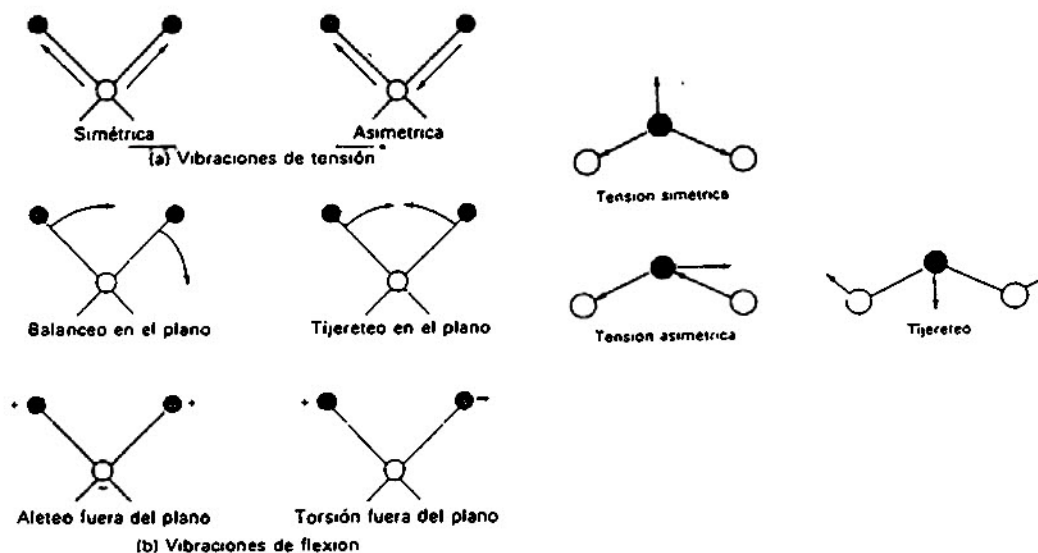


Figura 3.3 Tipos de vibraciones moleculares.

3.4.2. Reglas de selección

Dependiendo de la estructura y composición de la muestra se obtienen picos de absorción a determinadas (λ), indicando el tipo transición vibracional característica del enlace, por ende la identificación del compuesto de interés (OH, C=O, etc.). La intensidad del pico de absorción depende de la concentración de los grupos presentes en el compuesto. Los espectros IR de los sólidos son, en general, complejos y presentan un gran número de bandas.

Normalmente el número de bandas observadas es menor que el número de modos vibracionales posibles, ya que no todos los modos son activos en el IR. La regla de selección fundamental para que un modo vibracional sea activo es que el momento dipolar asociado al mismo varíe durante la transición vibracional. En un cristal molecular y en el del correspondiente líquido o gas, se observan, en principio, las mismas vibraciones moleculares, pero las bandas espectrales del cristal suelen presentar una estructura fina por la interacción entre las vibraciones de las moléculas próximas. Además, en el espectro del cristal aparecen nuevas bandas debidas a modos traslacionales y vibracionales (que eran traslaciones y rotaciones en las moléculas libres).

Para el análisis de óxidos de hierro, la técnica permite una rápida identificación, informa sobre la cristalinidad, detecta trazas de otros óxidos (1-2 % de goethita en Hematita), también identifica la presencia de ciertos compuestos como nitratos (banda a 1400 cm^{-1}), carbonatos (pico a 100 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}), presentes como impurezas e incorporados por efecto de lavados inadecuados durante la preparación de los mismos (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

Uno de los principales usos de la espectroscopía IR es la identificación de grupos funcionales específicos, especialmente moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos se pueden identificar especies como grupos hidroxilos u oxianiones como carbonatos, nitratos o sulfatos (por citar, sólo algunos de los que puedan ser de interés en el estudio de la corrosión), dan lugar a bandas intensas en el espectro IR. En particular, la espectroscopía IR es la técnica habitual para

detectar grupos OH. Los grupos OH dan lugar a bandas IR características en la región 3000-3500 cm^{-1} . Las frecuencias a las que aparecen los máximos de dichas bandas dependen de las peculiaridades estructurales de un determinado enlace O-H, tales como pertenencia a una molécula de agua, existencia de puentes de hidrógeno, etc.. La espectroscopía IR puede utilizarse también como técnica de identificación, como "huella digital", ya que cada sólido da un espectro IR característico. Así, por ejemplo, es en principio posible la identificación por espectroscopía IR de los diferentes óxidos y oxihidroxidos de Fe, cuyas principales bandas de absorción se presentan en la Tabla 3.4.

Sin embargo, hay que tener también en cuenta que los espectros IR de sólidos microcristalinos (forma en que aparecen en muchas ocasiones los óxidos y oxihidroxidos resultantes de la corrosión del Fe) pueden diferir considerablemente de los espectros IR del seno de los mismos. Esto se debe a que los modos de vibración de los átomos en la superficie son diferentes a los de los átomos en el interior del sólido. A diferencia de lo que ocurre con las otras técnicas, en espectroscopía IR son necesarios procedimientos específicos de preparación de muestras. Habitualmente se recurre a mezclar la muestra con KBr y comprimir la mezcla hasta formar un disco fino o pastilla, éste se monta luego, sobre una base que se coloca perpendicular al haz del instrumento.

TABLA 3.4 Estructura cristalina y datos de absorción infrarroja para algunas formas típicas de hembrres.

Fase/cristalina	Localización de picos de hembrres absorción infrarroja
α -FeOOH	1667 (mA, F), 1399(M), 1260 (mD), 881 (F), 793 (F), 608 (D), 463 (A, mD)
γ -FeOOH	1602 (A,F), 1110 (A,F), 880 (F), 786 (mD), 617 (A,mD), 493 (A D)
δ -FeOOH	1625 (A,F),1450 (D), 1152 (A,D), 1017 (F), 737 (mD), 487 (mA, D), 342 (A,D)
β -FeOOH	1615 (A,F),1400 (D), 858 (A,F),670 (A,F), 490 (A,F),390 (A,F)
Ferrita Hidratada	Similar a los picos de α -FeOOH y γ -FeOOH Lineas amplias y difusas
Formas Masivas Amorfis transmitida (AB)	1598 (A,D),1440 (A,D), 1078 (D), 891(mA,D), 488 (A,D), 1190 (A,mF)
Mezcla Amorfis (A M)	1620 (A),1300-850 (A,mF), 680-100(A D)
α -Fe ₂ O ₃	1790 (A,mD), 690 (F), 628 (F), 550 (mF), 475 (D) 437 (D), 418 (D), 386 (F)
Fe ₃ O ₄	566 (500-700) (A,D), 404 (300-500) (mA,D)
FeO	496 (mA,D), 310 (mA,mD)
γ -Fe ₂ O ₃	535 (F), 464 (M), 308 (D)
	Abreviaturas F Fuerte M Medio D Débil A Amplio (prefijo) m muy

Otros procedimientos consisten en suspender el sólido en polvo en un líquido viscoso o en dispersar la muestra finamente dividida sobre una superficie soporte y examinarla por reflectancia. Una de las ventajas del método de la pastilla es la ausencia de interferencias entre las bandas de la muestra y del soporte. Sin embargo, en algunas ocasiones, las propiedades higroscópicas del KBr, que dificultan la preparación de muestras libres de humedad, constituyen un serio inconveniente que afecta la reproducibilidad de las medidas.

3.4.3. Instrumentación

3.4.3.1 Espectrofotómetros

En los primeros modelos de espectrógrafos, de rayo simple, era necesario hacer registros consecutivos: uno con la muestra en el camino óptico de la radiación y otro sin ella. En el primer caso, el aparato registra la radiación transmitida por la muestra, I , supuesta a una línea de fondo, I_0 , variable (debido a la caída de emisión de la fuente y a la absorción atmosférica), que es la que se registra en el segundo caso. El espectro de la muestra problema se obtiene midiendo en cada punto de ambos registros la relación I/I_0 , y representándolo en función del número de ondas (o de la longitud de onda). Esta operación es muy laboriosa y, además, algo incierta, ya que es muy difícil hacer ambos registros en igualdad de condiciones. Para evitar estos inconvenientes se ha inventado los espectrógrafos de doble haz o espectrofotómetros, que registran directamente el espectro, esto es, el porcentaje de transmisión de la muestra en función del número de ondas o de la longitud de onda.

Entre los distintos modelos de espectrofotómetros de infrarrojo, los más corrientes se basan en el sistema de compensación óptica, cuyo fundamento consiste en desdoblar la radiación emitida por la fuente en dos haces idénticos, uno que pasa por la muestra y otro de referencia, y que mediante un espejo rotatorio, dividido en sectores transparentes y reflectantes, pasan alternativamente al monocromador.

La absorción de radiación por la muestra produce una diferencia en la intensidad de ambos rayos que, al incidir en el detector, originan una señal eléctrica pulsante, con la frecuencia de interrupción del espejo giratorio. Esta señal, amplificada convenientemente, pasa a un servomotor, que mueve un atenuador óptico colocado en el rayo de referencia, hasta compensar exactamente los dos rayos, en cuyo caso cesa la señal pulsante producida por el detector. La posición del atenuador óptico, que es lineal de 0 a 100% de transmisión, mide directamente un potenciómetro acoplado mecánicamente con el atenuador. El sistema de compensación óptica tiene la ventaja de que su precisión depende fundamentalmente de la linealidad del atenuador óptico, que por ello está construido con sumo cuidado. Pequeñas variaciones en la emisión de la fuente, apertura de rendijas, linealidad y ganancia del sistema detector-amplificador, etc., afectan por igual a los dos rayos y, por lo tanto, no influyen en la posición de compensación, por lo que la reproducibilidad suele ser muy buena.

En los últimos años estos espectrómetros se están reemplazando por **espectrómetros de transformadas de Fourier (FTIR)**, en los que el monocromador se ha sustituido por un interferómetro de Michelson, que presentan las siguientes ventajas:

1. La información procedente de todas las frecuencias del espectro se registra simultáneamente, lo que reduce considerablemente el tiempo de adquisición de datos,

2. La intensidad del haz no está limitada por las rendijas del monocromador y las frecuencias del espectro se miden con mayor precisión.

3.4.3.2 Fuentes de radiación

Es necesario que emitan radiación infrarroja continua; el caso ideal sería que, además, la intensidad de la radiación emitida fuese muy elevada y constante. Esto no es posible en la región de infrarrojo, donde casi todas las fuentes utilizadas son radiadores térmicos, cuyas características de emisión se aproximan a las del llamado cuerpo negro. La mayor desventaja de estas fuentes es que la intensidad de la radiación emitida disminuye rápidamente al aumentar la longitud de onda, por lo que es pequeña en extremo por encima de $10\ \mu\text{m}$. Por ello, a estas longitudes de onda, penetra en el espectrógrafo una gran proporción de radiación falsa, muy difícil de eliminar por completo.

Las dos fuentes más utilizadas en infrarrojo son: el filamento de Nernst, formado por una mezcla de óxidos de tierras raras, principalmente de zirconio, y el globar, que es una pequeña barra de carburo de silicio. En ambos casos, las fuentes se calientan hasta el rojo vivo mediante una corriente eléctrica estabilizada para evitar fluctuaciones de la temperatura, las que ocasionarían variaciones en la intensidad de la radiación emitida. El filamento de Nernst tiene una temperatura de operación ($= 1700\ ^\circ\text{C}$) más elevadas que el globar ($= 1200\ ^\circ\text{C}$), por lo que emite mayor energía a pequeñas longitudes de onda (por encima de $20\ \mu\text{m}$), es más conveniente el uso del globar. En el infrarrojo lejano

(por encima de 100 μm) suele utilizarse como fuente de radiación una lámpara de arco de mercurio.

3.4.3.3 Sistema dispersivo

Los detectores utilizados en infrarrojo requieren que el sistema dispersivo sea del tipo llamado monocromador, esto es, que permita seleccionar finos haces de radiación, de pequeño intervalo de frecuencia, que se hacen incidir sucesivamente sobre el detector. Hay diversos tipos de monocromadores utilizados en los diferentes modelos de espectrógrafos comerciales, pero las diferencias entre ellos no son fundamentales. En esencia, su función es la siguiente: la radiación procedente de la fuente (que puede pasar o no, como después veremos, a través de la muestra), se enfoca en la rendija de entrada del monocromador. El fino haz divergente, que pasa por la rendija de entrada es convertido, mediante un espejo parabólico colimador, en un haz de rayos paralelos, que es dispersado por un prisma adecuado o una red de difracción. Estos haces dispersados en distintos ángulos, según su longitud de onda, se enfocan en este ejemplo, mediante el mismo espejo en el plano de la rendija de salida, donde se forman una serie continua de imágenes de la rendija de entrada, de distintas longitudes de onda. La rendija de salida solo deja pasar un fino haz de radiación, casi monocromático, que mediante el espejo elíptico se enfoca sobre el detector, el cual genera una señal proporcional a la intensidad de la radiación incidente. La anchura de la rendija de entrada limita el haz de radiación que penetra en el monocromador; si éste es muy fino, la

dispersión es más eficaz. Análogamente, la anchura de la rendija de salida determina el intervalo de frecuencias o sea la monocromaticidad del haz de radiación que incide sobre el detector. A la mitad de este intervalo se le llama anchura espectral de rendija o rendija espectral (expresada normalmente en cm^{-1}), y en condiciones ordinarias de operación, es igual a la resolución del espectrógrafo, que puede definirse como la distancia espectral (en cm^{-1}) entre dos bandas muy finas, de igual intensidad de absorción, que justamente pueden medirse por separado. Normalmente, la anchura real de ambas rendijas suele ser idéntica; si son muy anchas, disminuye mucho el poder de resolución, pero si son muy estrechas, la radiación que incide sobre el detector es insuficiente, por lo que ha que adoptar una solución intermedia de compromiso. La frecuencia central del fino haz de radiación que pasa al detector a través de la rendija de salida depende del ángulo que forme la red de difracción con el haz paralelo que incide sobre ella. Por consiguiente, para obtener el espectro se hace girar lentamente dicha red, con lo que inciden sobre el detector haces finos de radiación, casi monocromáticos, cuya frecuencia varía de una manera continua y gradual. El motor que hace girar la red mueve, a su vez, el papel de registro (que suele tener impresas las escalas de λ en μm y de ν en cm^{-1}) y controla también la anchura de las rendijas, que va abriendo al aumentar la longitud de onda, a fin de compensar la rápida disminución de radiación emitida por la fuente.

La mayoría de los espectrógrafos de infrarrojo actuales utilizan como medio dispersivo dos o más redes de difracción, que se cambian entre sí

automáticamente, con lo que se consigue mayor poder de resolución que con los prismas utilizados en los modelos antiguos. Se solían utilizar también varios prismas de diferentes sustancias (LiF, CaF₂, NaCl, KBr, CsI, etc.), intercambiables en los modelos más costosos, para conseguir mejor poder de resolución en toda la zona de infrarrojo. El principal inconveniente de las redes de difracción es que no pueden separar las radiaciones de los diversos órdenes de difracción, esto es, de frecuencias ν , 2ν , 3ν , etc., por lo que hay que utilizar una serie de filtros ópticos adecuados para eliminar la radiación de los órdenes distintos al del trabajo seleccionado para cada zona del espectro.

3.4.3.4 Detectores

La mayoría de los espectrófotómetros de infrarrojo utilizan detectores térmicos rápidos y de baja capacidad calorífica, en los que la radiación incidente es absorbida por una superficie ennegrecida, lo que causa una pequeña elevación de la temperatura que se convierte en una señal eléctrica. Los más utilizados son los termopares, montados en vacío en un pequeño recipiente, y en los que la energía radiante absorbida calienta una de sus uniones metálicas, dando lugar a una pequeña diferencia de voltaje. Desde fecha reciente se utiliza también el detector neumático de Golay que consiste en una pequeña cámara de gas, cuya presión aumenta al incidir la radiación y ocasiona pequeños desplazamientos en una de las paredes de la cámara, formada por una membrana flexible y cuya parte externa es un espejo, que refleja sobre una fotocélula un rayo de luz auxiliar. En los detectores térmicos

es necesario diferenciar las señales causadas por ligerísimas variaciones de la temperatura ambiente de las originadas por la radiación infrarroja incidente. Esto se consigue interrumpiendo periódicamente la radiación, mediante un interruptor (chopper) de baja frecuencia (10-20 Hz), para que el detector tenga tiempo de responder adecuadamente. La débil señal, producida por el detector, es así modulada a baja frecuencia, y una vez amplificada (más de un millón de veces) y filtrada para eliminar las señales extrañas de frecuencia distinta de la interrupción, se lleva al registro gráfico (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

3.4.3.5 Portamuestra y manejo de muestra

El portamuestra utilizado es metálico, da un diámetro de pastilla cerca de 0.8 cm de diámetro. El sistema de compresión determina el espesor de la pastilla. Evidentemente, la forma mecánica garantiza un menor espesor y mejor acabado de la pastilla, que el manual. Los espesores son del orden de 0.2 mm cuando se trabaja con equipo mecánico, con compresiones en el orden de 69 MPa (700 kg/cm², 10 kpsi) El aspecto de la pastilla luego de prepararse debe ser vidriosa y transparente. También se puede trabajar películas delgadas del óxido, preparadas por filtración al vacío a partir de una suspensión de los oxihidróxidos (0.1 g del óxido en 50 ml de agua) a través de un filtro millipore de 0.45 μ m, secando este último y retirando la película de óxido formado. Este tipo de muestras son ideales para estudios de adsorción y deuteración.

Para el análisis de la muestra, se prepara una pastilla con KBr, con una proporción de 0.5 - 2 mg de la misma y 300 mg de KBr puro. La muestra para ensayo, es decir la mezcla óxido-KBr, exige un alto nivel de pulverización, hasta un nivel de polvo impalpable. Debe hacerse en mortero de ágata y es el paso más importante, y tal vez el que mayor tiempo toma. El KBr utilizado debe ser grado IR (de alta pureza) y se recomienda su secado a 100 °C por 2 horas previo a su uso. En cuanto al equipo de preparación de pastillas, existe varios dispositivos, pueden ser manuales, manuales-mecánicos. En todos los casos se requiere de un portamuestra y un sistema de compresión, este último puede ser ya sea manual o mecánico (Skoog y Leary 1996, Morcillo et. al 1998, Villalaz et. al. 2000).

3.5 PARTE EXPERIMENTAL

3.5.1 Selección, colección y tratamiento de las plantas

3.5.1.1. Selección y colección:

Se seleccionaron un total de 5 plantas, cuyos nombre populares son: herrero, tuna, pitahaya, cedros espino y acacia. Su clasificación taxonómica y la abreviatura que emplearemos a lo largo del trabajo se presentan en la Tabla

3.5. Estas plantas se seleccionaron por:

- reportes informales sobre sus usos para preservar herramientas de trabajo en Sur América y México.
- contenidos potenciales de compuestos con grupos funcionales capaces de actuar como inhibidores.
- Disponibilidad y abundancia de la planta en Panamá.

Planta #	Nombre científico	Abreviatura	Nombre popular
1	Mimosa tenuiflora	MT	Herrero
2	Opuntia elatior mill	OE	Tuna
3	Acanthocereus pentagonus	AP	Pitahaya
4	Bumbacopsis quinata (Jacq.) Dugand	BQ	Cedro Espino
5	Acacia mangium willd	AM	Acacia

Se contó con el apoyo de expertos del MIDA, profesores del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Panamá. La tuna y la pitahaya se colectaron en los alrededores de Sarigua, provincia de Herrera, el herrero

procede de Parita también en Herrera, el Cedro Espino y la Acacia Mangium procede de Cerro Cama, distrito de la Chorrera, oeste de la provincia de Panamá. Para la clasificación taxonómica de estas plantas se contó con la colaboración de profesores del Herbario del Departamento de Botánica de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de Universidad de Panamá.

3.5.1.2. Tratamiento de las plantas

La tuna, pitahaya y herrero se prepararon homogenizando una parte del material con una parte de agua destilada. Se separa el extracto por filtración en tela mantasucia previamente lavada. En el caso del Cedro Espino y la Acacia Mangium se mezclará una parte de los aserrines con una parte de agua destilada y se homogeniza completamente. La mezcla se deja en agitación por 24 horas, al cabo de las cuales se calienta en baño a 50 °C por 2 horas. Se separa el extracto por filtración con una tela mantasucia previamente lavada. El residuo se combina con otra parte de agua destilada y nuevamente se calienta la muestra por dos horas en baño maría a 50 °C. Se filtra con tela mantasucia y el filtrado se combinación con el anterior. El proceso se repite hasta obtener un filtrado incoloro. Los filtrados se secan en un liofilizador o en un horno al vacío, según sea el caso. El producto de interés es el sólido liofilizado o seco.

3.5.1.3 Preparación de Extractos Acuoso

Se preparó diversas concentraciones de extractos a temperatura ambiente y a 50°C en plancha calentadora. La concentración óptima

seleccionada fue 15 % a una temperatura de 50°C. En la preparación del extracto debe someterse a agitación para maximizar la disolución de las partículas sólidas del extracto. El material sólido liofilizado (libre de agua) se pulverizó en un mortero de ágata, hasta estado de polvo. Se pesó 15.0 g del sólido pulverizado y se colocó en un vaso químico de 100 mL se adicionó 50 ml de agua destilada. Se somete a calentamiento por 30 minutos a 50°C y se efectúa agitación simultánea, en una plancha calentadora provista con agitador magnético. Luego se lleva a temperatura ambiente y se coloca en un matraz volumétrico de 100 mL aforando hasta este volumen. Se traspasa a un recipiente de color oscuro y se congela a -20 °C. A cada extracto se le determinó una serie de propiedades básicas, las cuales se enumeran en la

Tabla 3.6

EXTRACTO	pH	Viscosidad	Viscosidad (°C)	Tiempo Secado (minutos)
Herrero	3.9	20	26	90
Tuna	4.4	30	30	30
Pitahaya	4.5	25	25	30
Cedro	5.0	20	20	30
Acacia	4.8	20	27	30
Solución de Ácido Tánico *	4.3	25	25	30

*Industrial (para fines comparativos)

Estos ensayos se efectuaron luego de preparar el extracto. Para el **pH** se utilizó un medidor de pH convencional, para las **viscosidades** se utilizó un viscosímetro de copa del tipo Zahn y el **tiempo secado** es el tiempo de

polimerización aparente, de la superficie de la película de extracto aplicado sobre la lámina.

3.5.2 Probetas de ensayo

3.5.2.1 Propiedades de las láminas de ensayo

Las muestras de ensayo consisten de láminas de acero de bajo carbono que se rigen por la norma **ASTM A 36** (1991), cuya composición química porcentual nominal es la siguiente:

C = 0.1500, Mo = 0.0070, Mn = 0.6900, P = 0.0070, S = 0.02, Si = 0.0180, Cu = 0.01, Ni = 0.02 y Cr = 0.0130.

Las propiedades mecánicas son:

Resistencia a la Tensión: 437 - 452 Mpa

Punto de cadencia: 309 - 329 Mpa.

Elongación: 23.0 %.

Se adquirió de una empresa local, la cual también efectuó el corte de láminas a las dimensiones requeridas. Este tipo de acero es de calidad estructural y se emplea en la construcción de puentes y edificaciones donde se requiere estructuras para remaches; tiene gran utilidad industrial. Las dimensiones de las láminas son de 150 mm x 100 mm, y un espesor promedio de 4.55 mm.

3.5.2.2 Preparación de las láminas de ensayo

La Norma **ISO DP/8565** (1991) y **ASTM G 1** (1991) establecen los procedimientos para la preparación de las láminas (**ver anexo 9.1**). En

términos generales éstos procesos implican en primera instancia un desengrase de la superficie del acero de bajo carbono (el acero negro que se vende en el comercio usualmente se cubre con una capa de grasa para minimizar la corrosión del mismo), luego se efectúa a la superficie un pulimento suave con papel lija de grado 600, a fin de exponer el metal base y eliminar la presencia de óxido superficial. El solvente utilizado en nuestro caso fue acetona grado analítico y el proceso específico fue el siguiente:

Desengrase inicial con 10 ml de acetona aplicado con papel toalla a cada cara (20 ml por placa). Pulimento con lija grado 600, lavado con agua de grifo, luego con 50 ml de agua destilada, secado con papel toalla, pulimento con esponja abrasiva adaptada a taladro (pulimento leve) por 3 minutos y conjuntamente adición de acetona (2 mL) para mayor desengrase y finalmente 50 ml de agua destilada.

3.5.2.3. Pesada

Luego del desengrase la lámina se pesa en una balanza de 0.01 g de precisión, se coloca en una bolsa plástica, se codifica sobre el plástico y llevan al desecador, para minimizar su contacto con el ambiente.

3.5.2.4. Aplicación de Extractos

En todos los casos se utilizaron 2 mL del extracto por cara, es decir 4 mL por lámina. La aplicación se efectuó con brocha, la cual era de 1 cm de ancho y siempre fue la misma. La aplicación del extracto se efectuó en dos (2)

sentidos: longitudinal (largo 15 cm) y transversal (ancho 10 cm), en ambas caras de la lámina. El proceso de aplicación total se efectuó en 4 etapas, así:

1. Cara A - Sentido longitudinal (largo 15 cm) 1 mL secado 12 horas.
2. Cara B - Sentido longitudinal (largo 15 cm) 1 mL secado 12 horas.
3. Cara A - Sentido Transversal (Ancho 10 cm) 1 mL secado 12 horas.
4. Cara B - Sentido Transversal (Ancho) 10 cm) 1 mL secado 12 horas.

El secado fue bajo condiciones del laboratorio, o sea, temperatura de 24 ± 1 °C y Humedad Relativa de 65 ± 5 % y la aplicación del extracto fue efectuado siempre por la misma persona.

3.5.2.5 Identificación de las Láminas

Se efectúa marcando puntos con pintura epóxica. Dos variables se requieren para su identificación en el panel: la posición de la lámina (10 en total) y la fila en la que se ubica. En la zona superior del espesor de la lámina para las posiciones de izquierda a derecha del panel y que el sector del espesor izquierdo para la fila en se ubica la lámina. Esta identificación se efectúa luego del secado del extracto.

3.5.2.6 Exposición de láminas al ambiente

Para el desarrollo de este proyecto hemos seleccionado dos (2) estaciones de ensayos con niveles de contaminación diferentes:

Estación Panamá (Universidad de Panamá-campus universitario): es una zona de alto tráfico, con nivel bajo de contaminación y que se clasificó de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992) para SO₂: **P₁**, Cl: **S₁** y corrosividad de **C3**, en trabajos previos (Morcillo et. al. 1998 y Sánchez et. al. 2000)

Estación Colón (planta hidrotérmica de Bahía las minas, antigua Instalación del Instituto de Recursos Hidráulicos, IRHE): es una zona industrial y próxima al mar, y por lo tanto con un medioambiente con nivel medio de contaminación, que se clasificada de acuerdo a la norma ISO 9223 para SO₂: **P₂**, Cl: **S₁** y corrosividad de **C5**, en trabajos previos (Morcillo et. al. 1998 y Sánchez et. al. 2000).

Las probetas serán expuestas a la intemperie en las estaciones de ensayo por períodos de 3, 6 y 9 meses, aunque también se colocó adicionalmente láminas de 12 y 15 meses.

3.5.2.7 Codificación de las láminas

Las láminas se codificaron con 5 dígitos, **L₁L₂N₁-N₂-N₃**, 2 Letras (**L₁** y **L₂**) y 3 números (**N₁**, **N₂** y **N₃**). Su explicación se presenta en la tabla 3.7. La primera letra (**L₁**) indica la localización de la estación **P** para Panamá y **C** para Colón. La segunda letra (**L₂**), se refiere al tipo de lámina: **A**: láminas de acero desnudo, sin óxidos, a las que se les aplicó el extracto de las plantas, y se sometieron a la atmósfera; **B**: láminas que se sometieron a precorrosión al medioambiente por cierto tiempo, luego de ello se les aplicó el extracto de las plantas, y se continuó su exposición al medioambiente y **C**, son las láminas de

acero desnudo, sin control, expuestas directamente al medioambiente sin aplicación de los extractos. El primer número (N_1) identifica el tipo de extracto o solución aplicada a la lámina: **0**: control (sin aplicación), **1**: herrero, **2**: tuna, **3**: pitahaya, **4**: cedro, **5**: acacia y **6**: solución de ácido tánico de comparación. El siguiente número (N_2) se refiere al tiempo de exposición: 3, 6, 9, 12 ó 15 meses. El último número (N_3), indica el número de aplicaciones de extracto o solución que se efectuó a la lámina: 1, 2, 3 ó 4 pintadas.

Tabla 3-7. Codificación de muestras ($L_1L_2N_1-N_2-N_3$)				
La primera letra L_1 indica la estación	La segunda letra L_2 indica el tipo de sustrato	El número N_1 indica el tipo de extracto o solución	El número N_2 indica el tiempo de exposición	El número N_3 indica el número de pintadas efectuadas
P: Panamá	A: sin precorroer	0: control	3: 3 meses	1: 1 pintada
C: Colón	B: muestra Precorroída	1: Herrero	6: 6 meses	2: 2 pintadas
	C: muestra Control	2: Tuna	9: 9 meses	3: 3 pintadas
		3: Pitahaya	12: 12 meses	4: 4 pintadas
		4: Cedro	15: 15 meses	
		5: Acacia		
		6: Acido Tánico		

Las láminas de 3 meses, tienen un número adicional, N_4 (código: $L_1L_2N_1-N_2-N_3-N_4$), que tiene que ver con la serie o ciclo de 3 meses de exposición: serie 1, 2, 3, 4 ó 5. Evidentemente a largo de 15 de exposición es posible colocar en total 5 series de láminas de 3 meses, las cuales se identifican con el número adicional indicado. Así vemos que el código PA1-6-1 se refiere a una lámina de la estación PANAMÁ (P), de acero desnudo (A), el extracto es el herrero (1), es

de 6 meses (6) y se pintó una sola vez, al inicio (1). El código CA2-3-1-1, se trata de una lámina de Colón (C), pintada al acero desnudo (A), el extracto es la tuna, es de tres meses de exposición (3), se pinto una vez (1) y se colocó en el primero ciclo 3 meses de exposición (1). El programa de colocación y retiro de las láminas de ambas estaciones, con las fechas de colocación y retiro se indica en la tabla 3.8.

Estación Panamá				Estación Colón			
Lamina	Colocación	Retiro	Días	Lamina	Colocación	Retiro	Días
PAX-3-1-1	27/12/96	2/04/97	99	CAX-3-1-1	3/07/97	13/10/97	102
PAX-3-1-2	2/04/97	7/07/97	97	CAX-3-1-2	13/10/97	22/1/98	101
PAX-3-1-3	7/07/97	10/10/97	95	CAX-3-1-3	22/01/98	28/04/98	96
PAX-3-1-4	10/10/97	14/01/98	96	CAX-3-1-4	28/04/98	28/07/98	92
PAX-3-1-5	14/01/98	18/04/98	92	CAX-3-1-5	28/07/98	31/11/98	94
PAX-6-1	27/12/96	7/07/97	196	CAX-6-1	3/07/97	22/01/98	203
PAX-6-2	27/12/96	7/07/97	196	CAX-6-2	3/07/97	22/01/98	203
PBX-6-1	27/12/96	7/07/97	196	CBX-6-1	3/07/97	22/01/98	203
PAX-9-1	27/12/96	10/10/97	291	CAX-9-1	3/07/97	28/04/98	299
PAX-9-3	27/12/96	10/10/97	291	CAX-9-2	3/07/97	28/04/98	299
PBX-9-1	27/12/96	10/10/97	291	CBX-9-1	3/07/97	28/04/98	299
PBX-9-2	27/12/96	10/10/97	291	CBX-9-2	3/07/97	28/04/98	299
PAX-12-1	10/12/96	14/01/98	387	CAX-12-1	3/07/97	28/07/98	391
PAX-12-3	27/12/96	14/01/98	387	CAX-12-2	3/07/97	28/07/98	391
PBX-12-1	27/12/96	14/01/98	387	CBX-12-1	3/07/97	28/07/98	391
PBX-12-2	27/12/96	14/01/98	387	CBX-12-2	3/07/97	28/07/98	391
PAX-15-1	27/12/96	18/04/98	479	CAX-15-1	3/07/97	31/11/98	485
PAX-15-3	27/12/96	18/04/98	479	CAX-15-2	3/07/97	31/11/98	485
PBX-15-1	27/12/96	18/04/98	479	CBX-15-1	3/07/97	31/11/98	485
PBX-15-2	27/12/96	18/04/98	479	CBX-15-2	3/07/97	31/11/98	485

3.5.2.8 Evaluación cualitativa de los aceros expuestos

Las muestras se retiraron en el tiempo indicado y se sometieron a las siguientes pruebas:

Inspección visual y documentación fotográfica.

Evaluación de la corrosión según la norma ASTM D 610 (1991).

Una vez se retiran las muestras de los paneles, se ordenan, llevan al laboratorio y se colocan en una superficie limpia (cartón blanco nuevo) y se fotografía. Se procede a efectuar una evaluación de las características físicas de la lámina: color de la herrumbre, porosidad, picaduras visuales, defectos, etc.. Para ello se han preparado formulario a fin de facilitar la descripción, así como una codificación de evaluación. Posterior a la descripción cualitativa se determina el grado de corrosión superficial de acuerdo a la norma **ASTM D 610** (1991), la cual se fundamenta en la asignación de una grado de corrosión en base al área corroída en la superficie de la lámina.

3.5.3 Determinación de la velocidad de corrosión

Se efectuará de acuerdo a los procedimientos de la norma **ISO/DIS 8407** (1991) y **ASTM A 380** (1991). La metodología seleccionada es de carácter químico. Se fundamenta en la disolución de la herrumbre con una solución de HCl concentrado que tiene como inhibidores de la disolución del metal base (sin corroer) el SnCl_2 y Sb_2O_3 . Este ataque se efectúa por 20 minutos (10 minutos por cada lado), dentro de un recipiente de polietileno (resistente al HCl concentrado) de dimensiones adecuadas, dentro de la cámara de extracción de gases (con todos los requerimientos de seguridad para el manejo de sustancias altamente corrosivas). La lámina se retira con tenazas, se lleva a un envase con agua del grifo dentro la cámara de gases, para diluir el HCl concentrado superficial, se lleva al chorro del agua del grifo y se lava con abundante agua,

se enjuaga con agua destilada, se seca con papel toalla, se lleva a un horno a 100 °C por 15 minutos, se lleva al desecador y se pesa en la misma balanza utilizada para la pesada inicial. Se anota este peso y se somete al mismo ataque una vez más. Inicialmente verificamos que el tercer lavado no es necesario, ya que la diferencia de peso no es significativa. El segundo peso, después de la segunda lavada, se utiliza para determinar la pérdida de peso, o peso de la herrumbre formada durante el tiempo de exposición. Dado el hecho que conocemos las dimensiones de la lámina utilizada y el tiempo de exposición, entonces se procede a reportar esta pérdida de peso (gramos) por el área (metros²) y el tiempo de exposición (días) de cada lámina (g/m²d).

3.5.4. Parámetros ambientales

3.5.4.1 Parámetros meteorológicos

La estación de Panamá cuenta con los equipos para las mediciones completas meteorológicas, que nos permiten obtener registros automáticos de temperatura, HR, tiempo de humectación. En Colón no se cuenta con estas facilidades, no obstante, el antiguo I.R.H.E. contó con algunos de los registros ambientales requeridos. Estas evaluaciones se registran mensualmente.

3.5.4.2 El dióxido de azufre

El SO₂ se determina de acuerdo a la norma **ISO/DIS 9225** (1992), la cual de forma resumida, se basa en la preparación de un captador sobre el cual se absorberá el SO₂ atmosférico. Este captador (construido de material plástico

inerte, pvc por ejemplo) se prepara colocando sobre su superficie (circular con diámetro de 5.0 cm) una mezcla acuosa homogenizada, que contiene celulosa pulverizada, goma tragacanto y el PbO_2 , este último es el componente con el que reacciona el SO_2 . La mezcla acuosa sobre el captador se somete a evaporación a baja temperatura ($50\text{ }^\circ\text{C}$) por 24 horas, obteniéndose una mezcla sólida, homogénea y seca. Una vez preparada se coloca en bolsas plásticas y se llevan al desecador para minimizar las influencias ambientales hasta su colocación en campo. En la estación de ensayo se cuenta con dispositivos o portamuestras para los captadores, los cuales se colocan boca abajo para evitar la influencia de la lluvia. Se preparan por estación un total de 4 captadores, 3 de ensayo y 1 que sirve como blanco. Se colocan por un período de 1 mes y luego se retiran, se colocan en bolsas plásticas y se llevan al laboratorio para análisis. En el laboratorio se retira la mezcla sólida adherida sobre el captador, primero con la ayuda de una espátula se coloca en un vaso químico y luego se enjuagan los captadores con agua destilada, a fin de efectuar un máximo de extracción de la mezcla (garantizando un volumen total de agua de unos 50 mL). Se adiciona 5 ml de HCl al 10 %, se agita la mezcla, se filtra con papel Whatman No. 42 o equivalente, el filtrado se recoge en un volumétrico de 100 mL, se lava el vaso y el papel filtro con agua destilada y se afora al volumen del matraz volumétrico (100 ml). Esta solución contiene el Sulfato en forma de PbSO_4 y se procede a la determinación analítica del sulfato con el método 4500- SO_4 del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th, APHA, AWWA (1991). Este método

turbidimétrico es rápido, confiable y ampliamente utilizado para diversas matrices acuosas. Con esta metodología se determina el SO_4 en mg/l (ppm), dado el hecho que se conoce la alícuota, el volumen total, se puede determinar la cantidad neta de SO_4 en mg depositada sobre el captador. Además como conocemos los datos del diámetro del captador, podemos conocer su área (m^2) y también conocemos el tiempo de exposición en días, se puede determinar la cantidad de SO_4 (SO_3 o SO_2) depositada por área y en el tiempo de exposición ($\text{mg SO}_2/\text{m}^2\text{d}$).

3.5.4.3 Análisis de Cloruros

Sobre el análisis de Cloruros (Cl) la norma **ISO/DIS 9225** (1991) también presenta una serie de metodologías de captación y análisis, cuyos principios son parecidos a lo antes expuesto para el SO_2 . Hemos seleccionado el método de captación conocido como el de la vela húmeda, que consiste en la preparación de un captador, constituido de un tubo de pvc (u otro cilindro de material inerte) de unos 2 cm de diámetro y 30 cm de longitud, que se forra totalmente con dos capas de gaza, de allí su nombre de vela por su parecido. Esta "vela" se coloca en una botella de tal forma que unos 20 cm de la misma siempre permanece dentro de la botella y unos 10 cm en contacto con la atmósfera. Esta vela se prepara usualmente un día antes de colocarla en campo, por su sencillez. Ya en campo, la botella con la vela se le adiciona una solución acuosa de glicerina al 20 % (que minimiza la evaporación) y garantiza una humectación permanente de la vela. Esta humectación

permanente posibilita a su vez la disolución del Cl^- atmosférico, dada su elevada solubilidad en medios acuosos. Se suele adicionar a esta solución de glicerina unas cuantas gotas de alcohol octanoico como inhibidor de la actividad biológica. El área de la vela se estima de su longitud y diámetro. El tiempo de exposición es igual al del SO_2 , o sea 30 días y se colocan y retiran al mismo tiempo. Luego del período de exposición se retira la vela y se reemplaza por otro sistema similar. La vela retirada y su solución se llevan al laboratorio para análisis. Se coloca la gaza de la vela dentro la botella y se transfiere a un vaso químico de 600 ml, se enjuaga varias veces la botella original, se coloca la gaza dentro del vaso químico de 600 ml, se prepara un sistema para succión al vacío, se filtra por succión en un embudo buchner, utilizando un papel filtro whatman No. 42 o similar. El filtrado se lleva a un matraz volumétrico de 250 ml, se lava con agua destilada el vaso de 600 ml con la gaza varias veces y se afora al volumen del matraz antes indicado. El análisis de Cloruros se realiza con el método titulométrico de AgNO_3 clásico, utilizando K_2CrO_4 como indicador, método 4500- Cl^- del método 4500- SO_4 del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th, APHA, AWWA (1991). Dado el hecho que conocemos la alicuota utilizada y el volumen total, podemos cuantificar la cantidad en mg de Cl^- depositado sobre la "vela". Como conocemos el área de la vela y el tiempo de exposición, entonces se puede determinar la cantidad de Cloruros depositado por área durante el tiempo de exposición ($\text{mg Cl}^-/\text{m}^2\text{d}$).

3.5.5 Análisis por espectroscopía Mössbauer

Los análisis se efectuaron en el Laboratorio de Caracterización Química y Espectroscópica Mössbauer de la Vicerrectoría de Investigación Postgrado y Extensión, de la Universidad de Panamá. Se analizó un total de 60 muestras.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

1. Se utiliza aproximadamente 100 mg de muestra, se pulveriza en un mortero de agata y se colocan entre 15 – 30 mg en el portamuestra.
2. Se coloca en el soporte del portamuestra en el equipo Mössbauer.
3. Se inicia el análisis y se deja el tiempo necesario para alcanzar una estadística satisfactoria.
4. Se graba los datos en ASCi y se ajusta el espectro Mössbauer con el programa NORMOS.
5. En cuanto al ajuste de los datos, debe plantearse una hipótesis inicial de trabajo. El ajuste se hace en varios pasos. Al final se evalúan los datos productos del ajuste y el coeficiente de correlación.
6. Se obtienen los valores de desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y desdoblamiento magnético. A fin de corregir los valores de desplazamiento isomérico se corre una muestra patrón de alfa-hierro (α -Fe).

3.5.6 Análisis por difracción de rayos x

Los análisis se efectuaron en la Dirección del Recursos Minerales del Ministerio de Comercio e Industria. Se analizó un total de 60 muestras. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

3.5.6.1 Preparación de muestras

1. Peso de muestra: se utilizó 30 mg de muestra.
2. Se pulverizó la muestra para ensayo hasta polvo impalpable.
3. El portamuestra es de vidrio.
4. La compresión con manual, con llaves de ajuste, e impartida
- 5 Característica de la pastilla: espesor próximo a 0.5 mm.

3.5.6.2 Características del Equipo utilizado

El Difractómetro utilizado es RIGAKU modelo 1300, puede trabajar ya sea en la identificación de compuestos, como su cuantificación. Se operó con una resolución nominal de 1 0 y una velocidad de barrido de 2 0/min El equipo completa todo el barrido en 50 minutos. El equipo cuenta un microprocesador y software exclusivo para el equipo con el cual se controlan todas las opciones de trabajo, las cuales se pueden ver en la pantalla del monitor del microprocesador. Entre las opciones interesantes del equipo, se encuentra la asignación automática de los picos de difracción principales. También se puede mejorar las características cualitativas y de presentación del espectro obtenido o si se quiere estudiar o utilizar una parte del difractogramas obtenido.

Una vez se obtiene el difractograma respectivo, se debe guardar el mismo en el disco duro del microprocesador bajo el código seleccionado. Luego de ello se maneja el difractograma, si es necesario, y se adiciona una identificación y código muestra al espectro, y se imprime. Luego se pide la opción de imprimir los picos de absorción principales. Toda esta información se imprime en la misma hoja con el espectro respectivo. Existen opciones adicionales como por ejemplo colocar en un mismo espectro diversas muestras, con fines comparativos y otras técnicas de manipulación.

3.5.7 Desarrollo de los análisis por FTIR

Los análisis se efectuaron en el Laboratorio de Química del Centro Experimental de Ingeniería de la Universidad Tecnológica de Panamá. Se analizó un total de 60 muestras. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

3.5.7.1 Preparación de muestras:

1. Proporción muestra : KBr, se utilizó 1 mg de muestra por 150 mg de KBr.
2. Se pulverizó la muestra para ensayo (mezcla) hasta polvo impalpable.
3. El portamuestra es un tornillo de acero inoxidable con doble tuerca para la compresión, con diámetro de 0.7 cm.
4. La compresión con manual, con llaves de ajuste, e impartida dentro de un rango de tiempo de 3 a 5 a minutos.
5. Característica de la pastilla: espesor próximo a 0.2 mm, vidriosa y translúcida.

3.5.7.2 Características del Equipo utilizado

El espectrómetro infrarrojo utilizado es SHIMADZU modelo 8300, es de Transformada de Fourier (FTIR) y puede trabajar ya sea en la identificación de compuestos, como su cuantificación. Se operó con una resolución nominal de 4 cm^{-1} , una velocidad de barrido de $500\text{ cm}^{-1}/\text{s}$ y una zona de barrido de 5550 a 500 cm^{-1} . El equipo cuenta con un microprocesador y software exclusivo con el cual se controlan todas las opciones de trabajo, las cuales se pueden ver en la pantalla del monitor del microprocesador. Entre las opciones interesantes del equipo, se encuentra la asignación automática de los picos de absorción principales. También se puede mejorar las características cualitativas y de presentación del espectro obtenido o si se quiere estudiar o utilizar una parte del espectro obtenido, por ejemplo la zona de 700 a 900 cm^{-1} , y ver los detalle de la misma, pero como si se tratase de un solo espectro en grande.

3.5.7.3 Parte operativa de análisis

Se trabajó sólo en la zona fundamental, es decir en el rango de 500 a 4000 cm^{-1} , con 40 barridos (scan) o análisis de la muestra (entre más barridos mayor es la resolución que se obtiene). No se trabajó en el rango de 500 a 200 cm^{-1} , es decir el IR lejano. Una vez se obtiene el espectro respectivo, ya sea de la zona fundamental o del infrarrojo lejano, se debe guardar el mismo en el disco duro del microprocesador bajo el código seleccionado. Luego de ello se maneja el espectro, si es necesario, y se adiciona una identificación y

código muestra al espectro, y se imprime. Luego se pide la opción de imprimir los picos de absorción principales. Toda esta información se imprime en la misma hoja con el espectro respectivo. Existen opciones adicionales como por ejemplo colocar en un mismo espectro diversas muestras, con fines comparativos y otras técnicas de manipulación.

SECCIÓN 4
RESULTADOS

RESULTADOS

4.1 Características cualitativas de la herrumbre

4.1.1. Estación Panamá

En las Figuras 4.1 a 4.4 se presentan fotografías de las láminas de la estación Panamá, de 3 meses recién colocadas, de 6 y 9 meses de exposición. En términos generales se observa la presencia de herrumbres con tonalidades o colores, que van desde un **chocolate claro-anaranjado**, a un **chocolate oscuro**. La intensidad del color depende del tipo de extracto utilizado, el tiempo exposición, y el número de aplicaciones o pintadas efectuadas. Los extractos como el herrero (# 1), el cedro (# 4), la acacia (# 5) y el patrón de ácido tánico (# 6), oscurecen rápidamente la superficie, ya sea de las láminas desnudas, como de los óxidos de hierro formados sobre las láminas precorroídas, lo cual es un indicio de reacción por la alta presencia de taninos hidrolizables en los mismos. Ello es evidente en la figura 4.1, en donde hay láminas recién colocadas del segundo ciclo de 3 meses de exposición o serie 2, ubicadas en la sección más baja del bastidor, en donde las láminas: primera, cuarta, quinta y sexta de izquierda a derecha (PA1-3-1-2, PA4-3-1-2, PA5-3-1-2 y PA6-3-1-2, respectivamente), presentan un tono azul oscuro. Las láminas a las que se les aplicó el extracto en diferentes períodos de tiempo, por ejemplo, PA1-6-2 (segunda de derecha a izquierda parte baja del bastidor), PA1-9-2 (quinta de izquierda a derecha, fila tercera de abajo hacia arriba) y otras

similares, en donde el tono de la herrumbre es chocolate claro inicialmente (previa a la pintada), una vez se aplica el extracto por segunda o tercera ocasión, adquiere también un tono chocolate oscuro, lo cual es una evidencia de la reacción entre los componentes del extracto con la herrumbre. No obstante, al proseguir el tiempo de exposición en estas últimas láminas, el color se aclara, por la influencia de las variables medioambientales, en especial: la lluvia, el tiempo de humectación y la radiación solar. En base a esta conducta, se hace difícil hacer inferencias sobre el color del óxido y las propiedades del óxido formado, así como la posible conducta corrosiva.

El nivel de corrosión en todos los casos es superior a 90 %, a excepción de algunas láminas de 3 meses de exposición a la atmósfera (Ver figura 4.3), en donde la cara posterior presenta zonas sin corroer. Sin embargo, de acuerdo a la norma ASTM D 610 (1991), todas las láminas evaluadas (a excepción las de la cara posterior antes indicadas) tienen un **grado de corrosión de 10** es decir el valor máximo de la norma, en vista que presentan una superficie cubierta con óxidos superior a un 90 %. El óxido formado sobre las láminas en la estación Panamá, en términos generales, **aparenta ser fino y adherente**.



Figura 4.1 Estación Panamá. Vista general de láminas. En la parte inferior: láminas de 3 meses de la serie 2 recién colocadas. En la zona derecha de panel, láminas recién pintadas (por ejemplo: PA1-6-2, PA2-9-2, etc.).

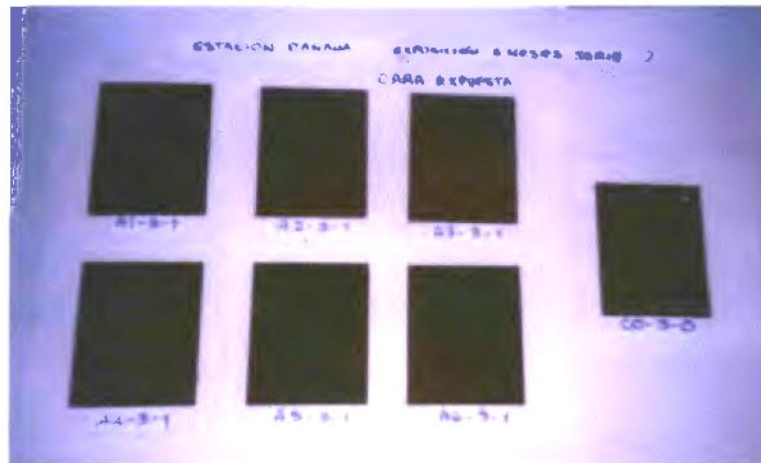


Figura 4.2 Estación Panamá. Láminas de 3 meses: serie 2 cara expuesta.

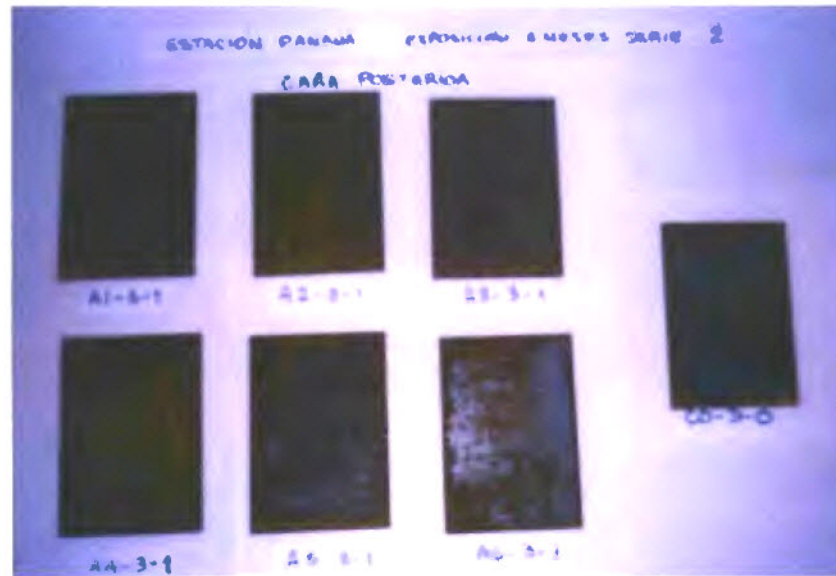


Figura 4.3 Estación Panamá. Láminas de 3 meses: serie 2 cara posterior.

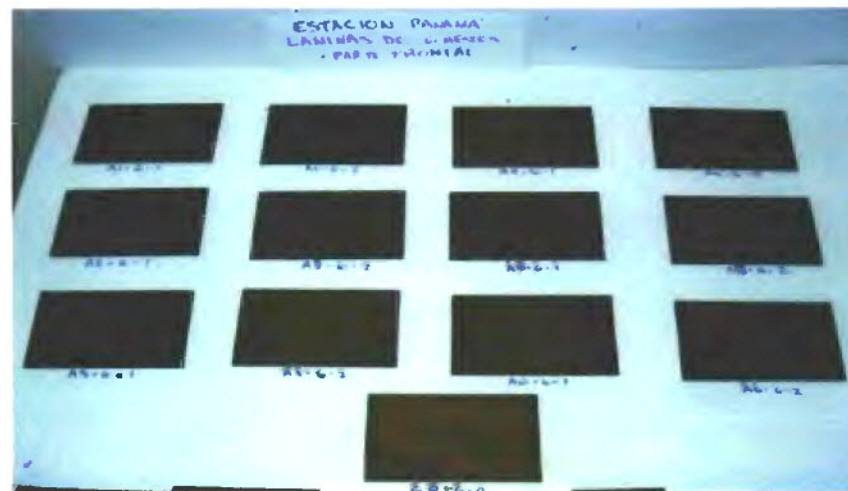


Figura 4.4 Estación Panamá. Láminas de 6 meses: tipo A cara expuesta.

4.1.2. Estación Colón

En las figuras 4.5 a 4.8 se presentan algunas de las fotografías de las láminas de la estación Colón. En general se observa la misma conducta de tonos de las herrumbres obtenidas en Panamá, es decir tonos chocolate claro-anaranjado, a un chocolate oscuro. La intensidad del color se ve afectado igualmente por el tipo de extracto utilizado, pero únicamente al pintar recientemente las láminas, ya que al cabo del tiempo (6, 9, 12 y 15 meses), se observa un tono bastante similar en todas las láminas (ver figura 4.6), lo cual es un indicio de la mayor influencia de este microclima sobre los procesos corrosivos y el papel de los extractos aplicados. El nivel de corrosión de acuerdo a la norma ASTM D 610 (1991) es 10, ya que todas las láminas superan el 90 % de cobertura de herrumbre a nivel superficial. Aquí no se observa láminas con zonas sin óxido en la parte posterior, como en la estación de Panamá. El óxido formado sobre las láminas es poroso, poco adherente y además, experimenta **delaminación superficial**, ya que forma capas de herrumbre con el tiempo de exposición, en especial en las láminas de más de 6 meses.

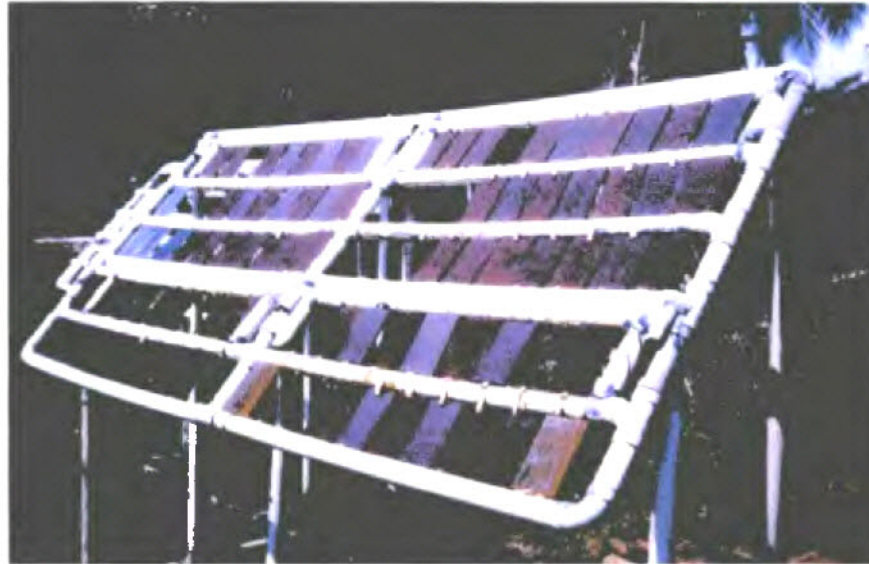


Figura 4.5 Estación Colón. Vista general de láminas. En la parte inferior del panel y en las filas 1, 3 y 4 de abajo hacia arriba, láminas de 3 meses de la serie 2 recién colocadas. En el panel, se observa láminas recién pintadas, evidente por el tono más intenso (por ejemplo: CA1-6-2, CA2-9-2, etc.).



Figura 4.6 Estación Colón. Vista general de Láminas con 6 meses de Corrosión.

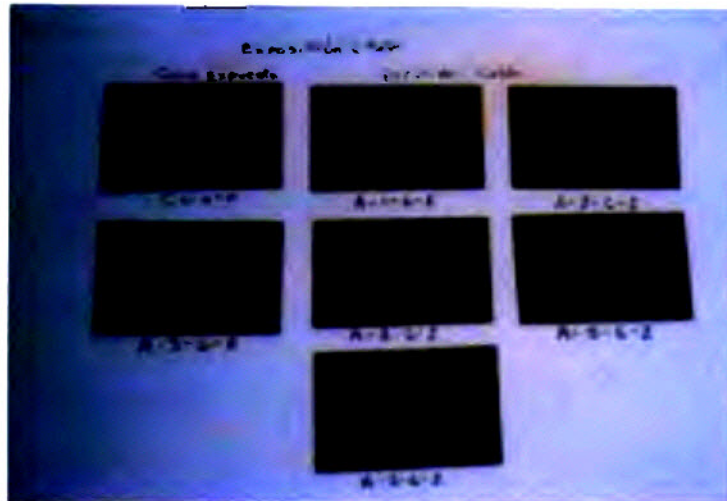


Figura 4.7 Estación Colón. Láminas de 6 meses: tipo A cara expuesta
(láminas: C0-6-0, CA1-6-2, CA2-6-2, CA3-6-2, CA4-6-2, CA5-6-2 y CA6-6-2)

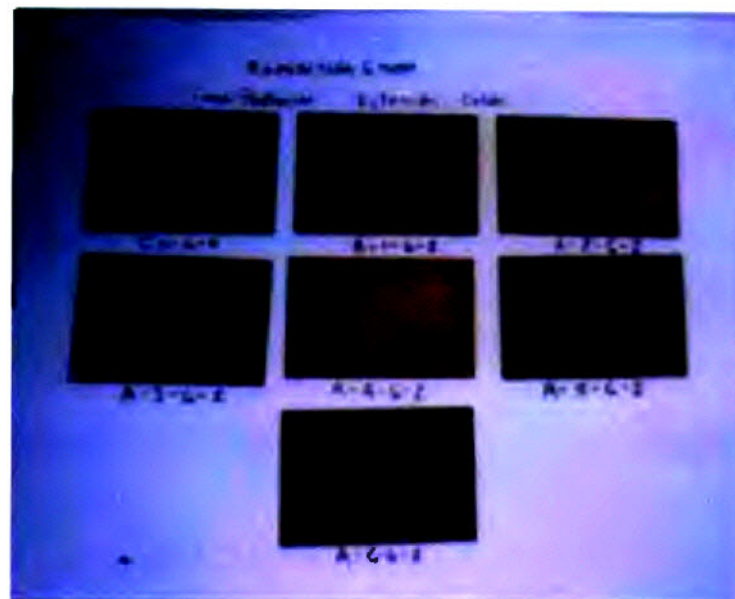


Figura 4.8 Estación Colón. Láminas de 6 meses: tipo A cara posterior
(láminas: C0-6-0, CA1-6-2, CA2-6-2, CA3-6-2, CA4-6-2, CA5-6-2 y CA6-6-2)

4.2. Datos medioambientales y contaminantes

4.2.1 Estación Panamá

En la Tabla 4.1 se presentan los datos medioambientales para esta estación. Se observa valores típicos para climas tropicales, es decir temperatura promedio anual de 27.6 °C (máxima de 36.06 °C y mínima de 22.5 °C); un nivel promedio anual de HR de 78.6 %, TDH total anual de 5198 horas/año, precipitación pluvial total anual de 1204 mm y la radiación solar promedio anual de 333925 KJ/m².

Periodo	Temperatura (°C)			Humedad Relativa %			TDH Horas HR > 80% T.P. 0°C	Precipitación Pluvial (mm)	Radiación Solar (KJ/m ²)	Contaminación (mg/m ³)	
	Máxima	Mínima	Media	Máxima	Mínima	Media				SO ₂	CO
Diciembre-1996	31.96	23.08	26.18	89	33	-	412	143	270360	2.63	16.85
Enero-1997	33.36	22.54	26.40	92	31	70	345	100	361640	15.22	10.58
Febrero-1997	34.61	23.80	27.63	99	28	66	259	15	249840	22.35	14.10
Marzo-1997	35.71	23.38	27.85	99	47	87	519	12	477640	1.40	14.15
Abril-1997	36.06	24.32	28.4	96	35	73	334	6	421832	2.28	7.95
Mayo-1997	35.52	25.03	28.36	97	46	79	425	74	356090	-	-
Junio-1997	32.38	24.17	27.09	98	56	87	554	187	337498	2.88	5.58
Julio-1997	33.59	23.73	27.65	98	47	85	538	129	333389	6.80	14.64
Agosto-1997	34.13	24.60	27.73	98	57	88	563	169	350443	0.54	9.38
Septiembre-1997	32.76	23.97	26.78	99	63	92	647	401	321136	1.00	8.56
Octubre-1997	33.52	24.29	27.21	97	58	90	652	266	338591	0.20	8.30
Noviembre-1997	32.05	24.25	26.91	97	59	91	650	91	299020	1.00	7.15
Diciembre-1997	35.36	24.38	28.22	98	41	79	416	21	388333	1.09	3.38
Enero-1998	36	24	29	89	46	68	299	0	40490	1.09	3.38
Febrero-1998	36	24	29	86	47	68	272	9	375183	0.79	6.10
Marzo-1998	38	22.5	30	88	44	66	198	0	349914	1.76	10.17
Abril-1998	37	25	29	90	47	68	282	82	405322	4.95	5.97
Total	-	-	27.6*	-	-	78.6*	5198**	1204**	333925*	4.10*	9.10*

*Promedio Anual **Total Anual

El nivel promedio de SO_2 es de $4.1 \text{ mg/m}^2.\text{d}$ (máximo de 22.35 y mínimo de 0.2) y de Cl^- de $9.1 \text{ mg/m}^2.\text{día}$ (máximo 16.85 y mínimo de 3.38). En la Tabla 4.2 se presenta la clasificación ISO 9223 (1992) para los niveles de TDH, SO_2 y cloruros de esta estación (Ver Tabla 2.1 página 22).

Tabla 4.2. Clasificación de la estación Panamá de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992) para los niveles de SO_2 , Cl^- y TDH.

Parametro	Estación Panamá
TDH ($2500 < \tau \leq 5500$, horas/año)	τ_4
SO_2 ($P \leq 10 \text{ mg/m}^2.\text{d}$)	P_0
Cl^- ($3 < S \leq 60 \text{ mg/m}^2.\text{d}$)	S_1

Como podemos observar, la estación Panamá corresponde a una atmósfera del tipo S_1P_0 , o sea, típicamente urbana, con el SO_2 en la primera categoría de concentración, que es la menor (4 es la máxima, tabla 2.2), y nivel de cloruros en el segundo rango de concentración (4 es la máxima, Tabla 2.2). No obstante, el TDH si se puede considerar como una variable significativa, ya que está en el nivel 4 (τ_4), y en donde de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992) el máximo nivel es 5 ($\tau_5 >$ de 5500 horas/año). En relación a trabajos previos, efectuados en años anteriores en estas estaciones (Morcillo et. al. 1998 y Villalaz et. al. 2000), podemos indicar que nuestro Cl^- promedio ($9.1 \text{ mg/m}^2.\text{d}$) es muy similar a los reportados en tales trabajos previamente ($9.8 \text{ mg/m}^2.\text{d}$), y el SO_2 promedio determinado en nuestro estudio ($4.1 \text{ mg/m}^2.\text{d}$) es menor al reportado anteriormente ($21.7 \text{ mg/m}^2.\text{d}$). La temperatura y la HR promedio, son ligeramente superiores en nuestro caso y la precipitación fue menor, con

respecto a los valores reportados previamente. Sobre los TDH utilizamos unidades **horas/año** y en el caso de Morcillo et. al. 1998 y Villallaz et. al. 2000, **fracción anual**. No obstante, la norma ISO 9223 maneja ambas unidades al establecer la categoría de TDH de un microclima dado (ver Tabla 2.2). Como vemos, en ambos casos, se cae en la misma categoría, τ_4 . Una evaluación profunda de estos resultados respecto a los anteriores, escapa a los intereses del presente trabajo, ya que evidentemente, hay que tomar en cuenta una diversidad de otras variables como: calibraciones, tipo de equipos, etc. Sin embargo, llama la atención la aparente reducción de los niveles de SO_2 atmosférico, en este microclima, que hace cambiar el tipo de ambiente, de **P₁** a **P₀**, o sea menos agresivo.

4.2.2 Estación Colón

En la Tabla 4.3 se presenta los datos medioambientales de esta estación. Se observa igualmente valores típicos para climas tropicales, es decir **temperaturas media** de 27.6 °C (máximas de 36.06 °C y mínima de 22.5 °C); un nivel promedio de **HR** de 86.0 %, **TDH anual promedio** de 8542 horas/año, **precipitación pluvial promedio anual** de 3576 mm. En esta estación lamentablemente no se pudo disponer de la información durante parte del trabajo, por efecto de la realización de una serie de trabajos desarrollados en el área de la estación, que implicó el desmonte de los equipos de monitoreo ambiental, por parte de la empresa.

En esta estación el nivel promedio de SO₂ es de 37.1 mg/m².d (máximo de 117.83 y mínimo de 2.17) y de Cl⁻ de 11.8 mg/m².día (máximo 22.9 y mínimo de 7.19). Estos resultados son consistentes a los de los trabajos antes citados y que se efectuaron en las mismas estaciones previamente (SO₂ de 47.4 mg/m².d y Cl⁻ de 16.8 mg/m².día, Morcillo et. al. 1998 y Villallaz et. al. 2000).

Tabla 4.3 Estación Colón. Datos Medioambientales.

Periodo	Temperatura (°C)			Humedad Relativa (%)			Tiempo de Húmedación Horas HR 80% 0°C	Precipitación Pluvial (mm)	Radiación Solar (KJ/m ²)	Contaminación (mg/m ² .d)	
	Máxima	Mínima	Media	Máxima	Mínima	Media				SO ₂	Cl ⁻
Julio-1997	35.8	22.6	28.3	97	78	88	739	339.1	-	23.86	12.11
Agosto-1997	31.8	20.8	27.8	96	75	87	735	354.1	-	36.33	12.89
Septiembre-1997	33.8	20.4	27.1	97	56	88	685	410.5	-	11.00	11.90
Octubre-1997	31.8	21.2	27.2	97	70	87	735	323.4	-	2.17	12.20
Noviembre-1997	33.4	21.2	26.8	97	60	86	698	332.5	-	16.08	8.37
Diciembre-1997	30.8	23.0	28.0	97	60	80	679	28.5	-	43.89	7.19
Enero-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	117.83	12.59
Febrero-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76.44	12.59
Marzo-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.08	16.18
Abril-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60.22	7.55
Mayo-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.23	-
Junio-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38.24	22.86
Julio-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.81	10.07
Agosto-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.00	15.15
Septiembre-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21.84	7.26
Octubre-1998	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45.10	8.09
Total	-	-	27.5*	-	-	86*	8542**	3576**	-	37.10*	11.80*

*Promedio Anual **Total Anual

En la Tabla 4.4 se presenta la clasificación ISO 9223 (1992) para los niveles de TDH, SO₂ y Cl⁻ para la estación Colón.

Tabla 4.4. Clasificación de la estación Colón, de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992) para los niveles de SO₂, Cl⁻ y TDH.

Parámetro	Estación Colón
TDH ($\tau > 5500$, horas/año)	τ_5
SO ₂ ($35 < P \leq 80$ mg/m ² .d)	P ₂
Cl ⁻ ($3 < S \leq 60$ mg/m ² .d)	S ₁

La clasificación de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992), de la estación Colón, corresponde a una atmósfera del tipo **S₁P₂**, o sea, **industrial-marina**, con el SO₂ en la tercera categoría de agresividad (4 es la máxima), y Cl⁻ en la segunda categoría de concentración (4 es la máxima). Aquí se puede observar que a pesar de su proximidad al mar, los Cl⁻ aparentemente se ven afectados por otras variables como el viento y la lluvia. No obstante, el SO₂, presenta niveles importantes, lo cual es ocasionado probablemente por la proximidad de la estación a una planta termoeléctrica, en donde se quema combustible fósil (bunker) para generar energía eléctrica. Los TDH si se pueden considerar como críticos, ya que está en el nivel 5, τ_5 (> de 5500 horas/año), que es el máximo nivel de la norma ISO 9223, constituyéndose en la variable de gran influencia en la corrosión de las láminas de acero. La temperatura y la HR promedio, igualmente, presentan valores ligeramente superiores a los trabajos antes citados. Mientras que la precipitación pluvial fue menor en nuestro trabajo a los reportados previamente. Los TDH caen en la misma categoría, que su

clasificación efectuada en estudios previos (Morcillo et. al. 1998 y Villallaz et. al. 2000).

Si comparamos ambas estaciones, vemos que se trata de dos microclimas diferentes. En la estación Colón, los niveles de **SO₂** son casi 10 veces mayores que en Panamá, los **Cl⁻** están en el mismo orden de magnitud, el **TDH** es el doble, la precipitación pluvial es el triple y la **HR** es un poco mayor. Esto, sin lugar a dudas, afecta la conducta corrosiva relativa de los materiales que se exponen en ambas estaciones.

4.3 Velocidad de corrosión

4.3.1. Estación Panamá

En la Tabla 4.5 se presenta los resultados de **velocidad de corrosión** como **penetración ($\mu\text{m/año}$)** para las muestras de 3 y 6 meses de exposición, y en la Tabla 4.6, las de 9, 12 y 15 meses. En la Figura 4.9a se presenta el gráfico de barra de la **penetración vs tiempo de exposición**, para las muestras de control. En el caso de las láminas de 3 meses se utilizó el valor de penetración de la muestra de la serie 1, ya que fue la muestra que se colocó al mismo tiempo que los controles de 6, 9, 12 y 15 meses. Podemos observar que la conducta es la esperada, es decir la corrosión aumenta a cortos períodos de tiempo y tiende a estabilizarse a mayores períodos de exposición, por efecto del incremento de la capa de óxido superficial, que limita el acceso de oxígeno y agua hasta el metal base, disminuyendo la disolución anódica del hierro metálico.

La penetración al primer año de exposición, **52.78 $\mu\text{m/año}$** , y corresponde de acuerdo a la norma **ISO 9223** (Tabla 2.3, página 25) a una **categoría de corrosividad atmosférica de c4**, es decir de **agresividad alta** (50-80 $\mu\text{m/año}$). Pero como vemos está en muy cerca al límite inferior, y cerca al máximo de la **corrosividad de C3** (25-50 $\mu\text{m/año}$), que de acuerdo a trabajo previos (Morcillo et. al. 1998 y Villalaz et. al. 2000), deberíamos haber obtenido para atmósferas como las de Panamá, del tipo **S₁P₀** y TDH de τ_4 . Esta ligera desviación se atribuye a consideraciones de carácter estadístico, a la preparación de la

muestra, la composición del acero utilizado y del microclima específico, durante el período de exposición. Ya hemos señalado la reducción de los niveles de SO_2 , que ocasionó un cambio en la clasificación de esta estación de tipo S_1P_1 a S_1P_0 , lo cual pudiese ser un factor a tomar en consideración.

Tabla 4.5 Estación Panamá, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$), 3 y 6 meses de exposición.

Laminas de 3 meses de exposición, 1 sola aplicación						
Lamina	Serie 1		Serie 2		Serie 3	
Control	PC0-3-0-1	28.61	PC0-3-0-2	25.91	PC0-3-0-3	23.01
Herrero	PA1-3-1-1	27.69	PA1-3-1-2	15.97	PA1-3-1-3	21.71
Pitahaya	PA2-3-1-1	17.51	PA2-3-1-2	42.46	PA2-3-1-3	19.48
Tuna	PA3-3-1-1	16.76	PA3-3-1-2	26.88	PA3-3-1-3	18.47
Cedro	PA4-3-1-1	27.97	PA4-3-1-2	15.67	PA4-3-1-3	19.27
Acacia	PA5-3-1-1	8.53	PA5-3-1-2	23.05	PA5-3-1-3	21.34
A. Tánico	PA6-3-1-1	13.90	PA6-3-1-2	21.68	PA6-3-1-3	19.04

Laminas de 3 meses de exposición, 1 sola aplicación						
Lamina	Serie 4		Serie 5			
Control	PC0-3-0-4	17.68	PC0-3-0-5	13.05		
Herrero	PA1-3-1-4	14.99	PA1-3-1-5	11.62		
Pitahaya	PA2-3-1-4	15.25	PA2-3-1-5	19.37		
Tuna	PA3-3-1-4	8.00	PA3-3-1-5	20.96		
Cedro	PA4-3-1-4	16.11	PA4-3-1-5	13.96		
Acacia	PA5-3-1-4	21.49	PA5-3-1-5	13.36		
A. Tánico	PA6-3-1-4	14.56	PA6-3-1-5	10.69		

Laminas de 6 meses de exposición						
Lamina	Acero desnudo y 1 aplicación		Acero desnudo y 2 aplicaciones		Acero precorroído y 1 aplicaciones	
Control	PC0-6-0	36.03	PC0-6-0	36.03	PC0-6-0	36.03
Herrero	PA1-6-1	32.53	PA1-6-2	27.14	PB1-6-1	31.67
Pitahaya	PA2-6-1	32.47	PA2-6-2	26.54	PB2-6-1	35.34
Tuna	PA3-6-1	27.61	PA3-6-2	25.06	PB3-6-1	38.75
Cedro	PA4-6-1	25.61	PA4-6-2	24.95	PB4-6-1	34.83
Acacia	PA5-6-1	24.13	PA5-6-2	14.98	PB5-6-1	33.63
A. Tánico	PA6-6-1	20.44	PA6-6-2	17.36	PB6-6-1	27.29

Tabla 4.6 Estación Panamá, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$) 9, 12 y 15 meses de exposición.

Láminas de 9 meses de exposición								
Lámina	Acero desnudo 1 aplicación	Acero desnudo 3 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 2 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 2 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 2 aplicaciones
Control	PC0-9-0	43.20	PC0-9-0	43.20	PC0-9-0	43.20	PC0-9-0	43.20
Herrero	PA1-9-1	43.40	PA1-9-3	41.94	PB1-9-1	39.86	PB1-9-2	26.55
Pitahaya	PA2-9-1	39.97	PA2-9-3	36.38	PB2-9-1	41.64	PB2-9-2	40.75
Tuna	PA3-9-1	36.61	PA3-9-3	35.84	PB3-9-1	40.69	PB3-9-2	40.09
Cedro	PA4-9-1	36.71	PA4-9-3	37.13	PB4-9-1	38.11	PB4-9-2	36.91
Acacia	PA5-9-1	38.88	PA5-9-3	37.85	PB5-9-1	40.11	PB5-9-2	35.80
A. Tánico	PA6-9-1	38.17	PA6-9-3	27.30	PB6-9-1	35.60	PB6-9-2	34.60

Láminas de 12 meses de exposición								
Lámina	Acero desnudo 1 aplicación	Acero desnudo 4 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 3 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 3 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 3 aplicaciones
Control	PC0-12-0	52.78	PC0-12-0	52.78	PC0-12-0	52.78	PC0-12-0	52.78
Herrero	PA1-12-1	40.18	PA1-12-4	33.25	PB1-12-1	47.66	PB1-12-3	38.51
Pitahaya	PA2-12-1	40.33	PA2-12-4	44.62	PB2-12-1	50.39	PB2-12-3	46.12
Tuna	PA3-12-1	41.28	PA3-12-4	43.98	PB3-12-1	50.33	PB3-12-3	45.18
Cedro	PA4-12-1	43.03	PA4-12-4	41.87	PB4-12-1	49.69	PB4-12-3	46.89
Acacia	PA5-12-1	43.53	PA5-12-4	41.90	PB5-12-1	47.35	PB5-12-3	37.93
A. Tánico	PA6-12-1	38.97	PA6-12-4	29.71	PB6-12-1	45.58	PB6-12-3	41.56

Láminas de 15 meses de exposición								
Lámina	Acero desnudo 1 aplicación	Acero desnudo 5 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 4 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 4 aplicaciones	Acero precorrido 1 aplicación	Acero precorrido 4 aplicaciones
Control	PC0-15-0	56.42	PC0-15-0	56.42	PC0-15-0	56.42	PC0-15-0	56.42
Herrero	PA1-15-1	35.73	PA1-15-5	28.90	PB1-15-1	45.87	PB1-15-4	50.38
Pitahaya	PA2-15-1	43.25	PA2-15-5	46.04	PB2-15-1	52.04	PB2-15-4	46.09
Tuna	PA3-15-1	41.90	PA3-15-5	51.42	PB3-15-1	50.31	PB3-15-4	56.47
Cedro	PA4-15-1	45.79	PA4-15-5	44.16	PB4-15-1	55.03	PB4-15-4	50.62
Acacia	PA5-15-1	42.01	PA5-15-5	39.82	PB5-15-1	55.73	PB5-15-4	52.46
A. Tánico	PA6-15-1	40.21	PA6-15-5	29.44	PB6-15-1	50.34	PB6-15-4	40.54

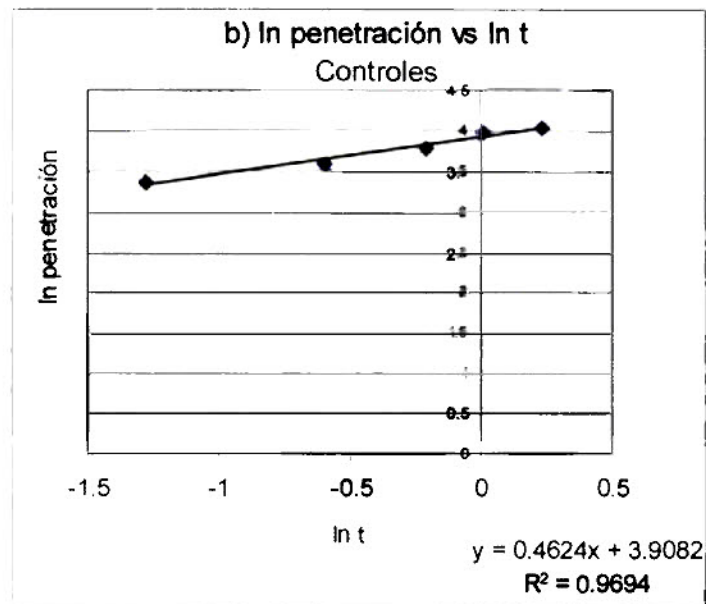
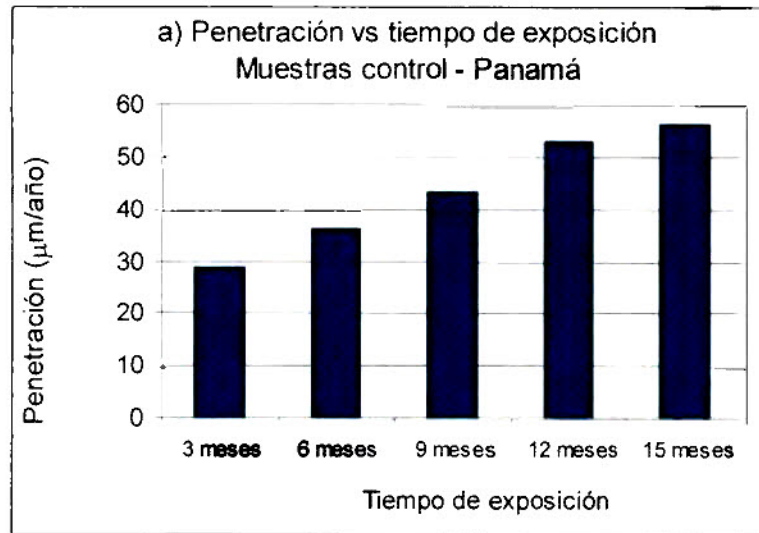


Figura 4.9 Estación Panamá, Láminas control: a) Gráfico de barra de penetración vs tiempo de exposición b) Gráfico de ln P vs ln t

En la Figura 4.9b se observa el gráfico del $\ln P$ vs $\ln t$ para las muestras de control hasta 15 meses. La conducta es la esperada, es decir una **línea** recta que se ajusta con la ecuación de Passano, $\ln P = 0.4624 \ln t + 3.9082$ (ecuación $P = at^n$, desarrollada de forma logarítmica $\ln P = n \ln t + \ln a$, Espada et al 1989). El valor de la ordenada en el origen $\ln a = 3.9082$, se asocia a la velocidad de corrosión (penetración) al primer año de exposición, mientras que la pendiente n , se vincula a la tasa de corrosión y depende del medioambiente. Los valores obtenidos para ambas variables son consistente con los reportados en trabajos previos en esta estación y los estimados para este tipo de microclimas (Morcillo et. al. 2000 y Villalaz et. al. 2000).

En la Figura 4.10 se presenta el gráfico de barra de la penetración para los 6 extractos y los controles, para las 5 series o ciclos de exposición de 3 meses evaluados. Se observa una mejor conducta de los extractos con respecto al control en los diferentes ciclos de exposición, ya que su penetración en términos generales, es inferior a la del control respectivo. Llama la atención la reducción de la velocidad de corrosión a medida que transcurren o avanzan en el tiempo, los diferentes ciclos de 3 meses, tanto en las muestras de control como en los extractos. Esta interesante conducta se pudiese asociar a una influencia directa del microclima de la estación Panamá. Para ello hemos preparado en las Figuras 4.11 y 4.12 gráficos de variables medioambientales evaluadas en los 5 ciclos de 3 meses considerados en los resultados del gráfico de la Figura 4.10.

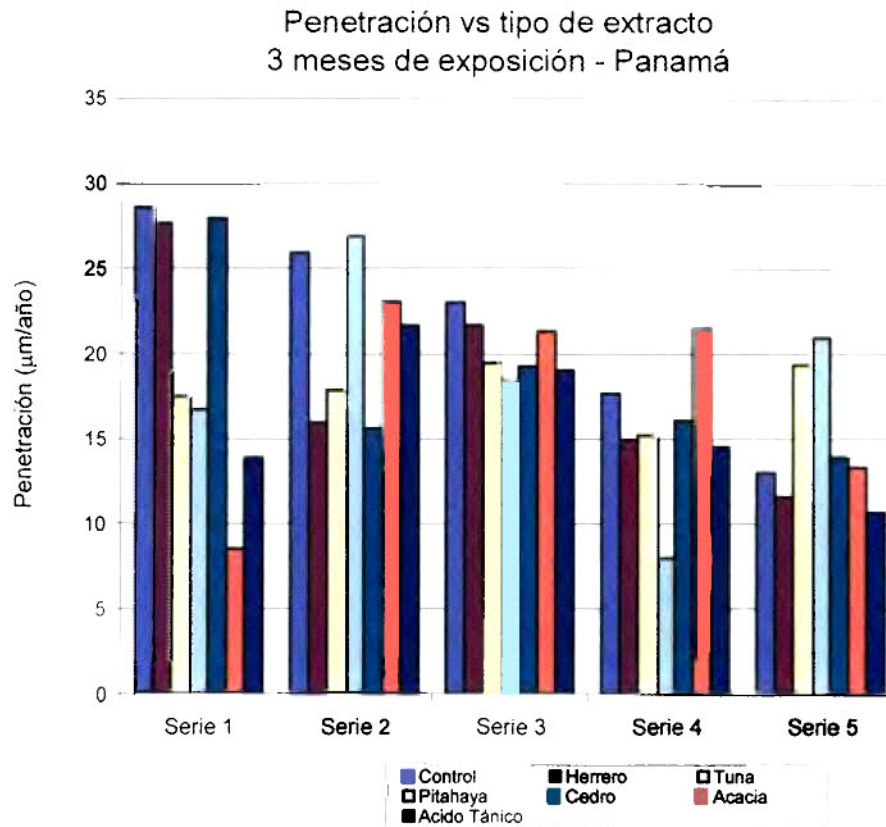


Figura 4.10 Estación Panamá: Gráfico de penetración vs serie o ciclo de 3 meses de exposición, de las láminas control y extractos.

Son 5 ciclos de 3 meses de exposición, significa esto que el ciclo 5 corresponde a un período de 3 meses del año, próximo al período o ciclo 1. Sin embargo, vemos que los niveles de SO_2 , Cl^- , precipitación pluvial, HR y TDH, disminuyen en los ciclos 4 y 5, y este último ciclo es menor que el ciclo 1, y es más significativa tal reducción en el SO_2 y el Cl^- . A su vez, se observa un incremento de la temperatura y la radiación solar en los 3 últimos ciclos, y en ambos casos, en mayor nivel que el ciclo 1. En otras palabras, en esta estación, hacia el quinto y último ciclo de exposición de 3 meses, se tiene un

medio altamente seco, provocado por las altas temperaturas y una menor precipitación pluvial, que aunado a la reducción progresiva de contaminantes (SO_2 y Cl), disminuyen gradualmente la velocidad de corrosión de todas las muestras en el ciclo 5 (control y extractos), que se observa en la gráfica 4 10.

La reducción de los niveles de SO_2 de este microclima, se pudiese relacionar con las iniciativas ambientalistas desarrolladas durante este período, a fin de limitar el uso de derivados de combustibles con menor nivel de azufre. En la Figura 4.13a se presenta el gráfico de barra de la penetración para los extractos y el control, hasta 6 meses de exposición. Se observa en general una mejor conducta en los extractos con respecto al control.

En la Figura 4.13b se presenta los resultados hasta 9 meses de exposición, mientras que en la Figura 4.14, los resultados de 12 y 15 meses. A partir de 9 meses la conducta es muy similar, y estadísticamente se puede decir que no es importante la protección que ofrecen los extractos aplicados, con respecto al control, de lo que se infiere una pobre protección de la capa de óxido formado sobre las láminas, que es más gruesa y porosa, a mayor período de exposición.

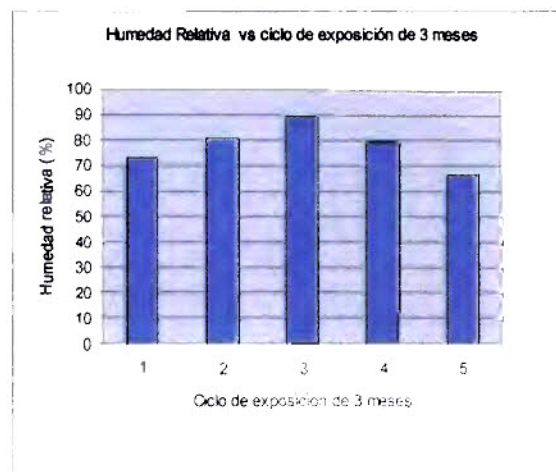
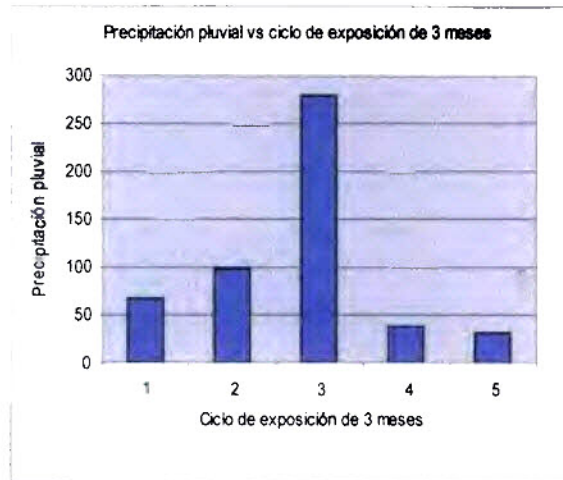
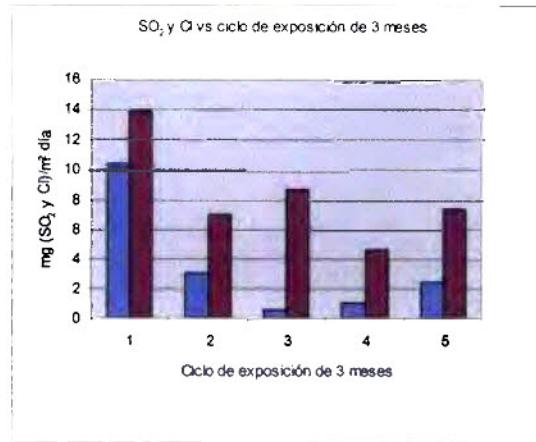


Figura 4.11 Estación Panamá: Gráfico de variables medioambientales vs serie o ciclo de 3 meses de exposición

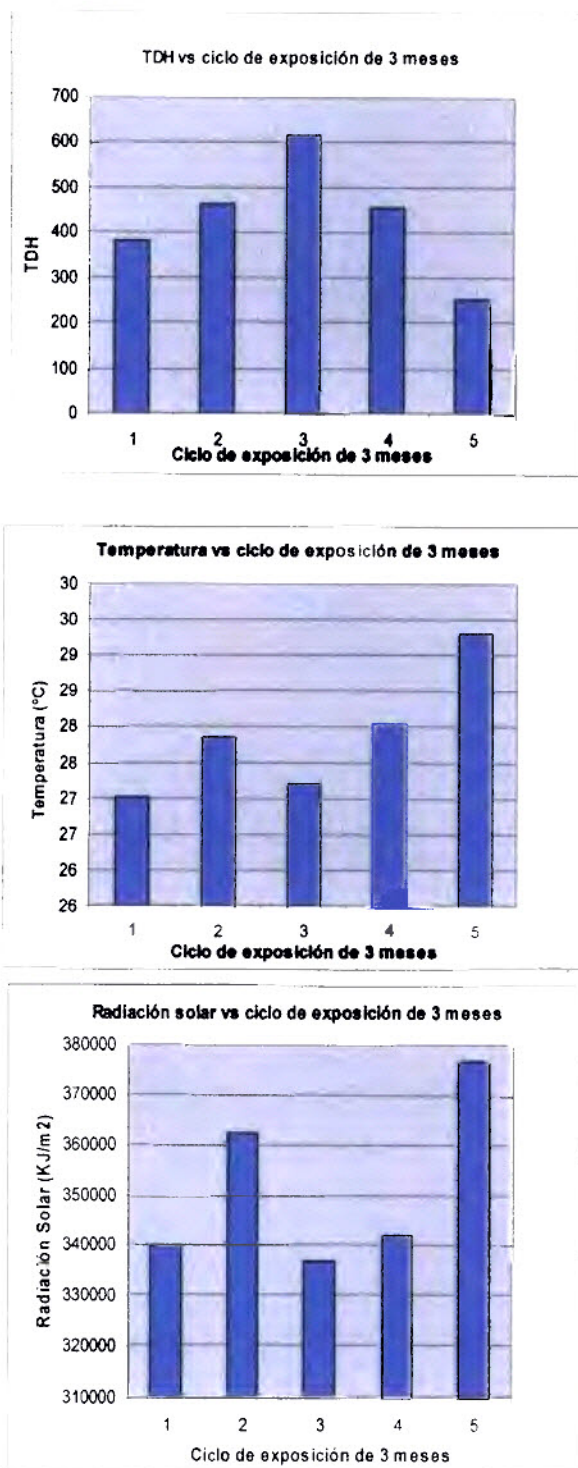


Figura 4.12 Estación Panamá: Gráfico de variables medioambientales vs serie o ciclo de 3 meses de exposición

En base a estos resultados podemos indicar que sobre la **eficiencia inhibidora**, se advierte una mejor conducta, en la mayor parte de las muestras expuestas a cortos períodos de tiempo, hasta 6 meses, con respecto al control, lo cual se pudo observar en la Tabla 4.5, los gráficos 4.9, 4.10 y 4.12. A períodos de exposición mayores de 6 meses, existe variables como el lavado de los extractos, la porosidad del óxido, entre otros, que influyen en la conducta poco protectora que se observa en estas láminas.

Otro aspecto interesante que se observa en la figura 4.13a, en las láminas de 6 meses, es que se obtienen mejores resultados cuando se aplica el extracto sobre el metal base (láminas del tipo A), que sobre las láminas precorroídas (tipo B), ya a 3 meses el óxido formado en las láminas tipo B, afecta la efectividad del extracto. Además vemos que en las láminas de 6 meses, si se aplica en varias ocasiones el extracto, es decir al inicio y a los 3 meses, se obtiene mejores resultados, lo cual indica que hasta 3 meses hay una acción positiva del extracto. En cuanto a los extractos, hasta 6 meses la **acacia y el cedro** presentan mejor conducta anticorrosiva, comparables con la del ácido tánico, que como se ha indicado previamente, que es un patrón de comparación, dada su utilización en la formulación de anticorrosivos comerciales.

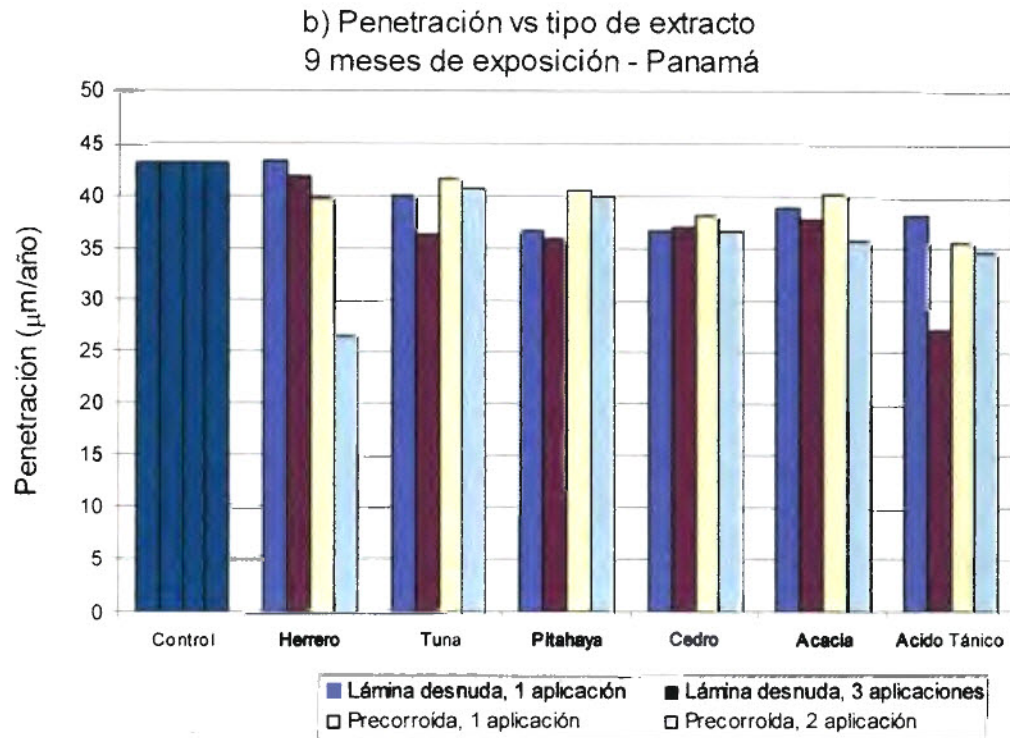
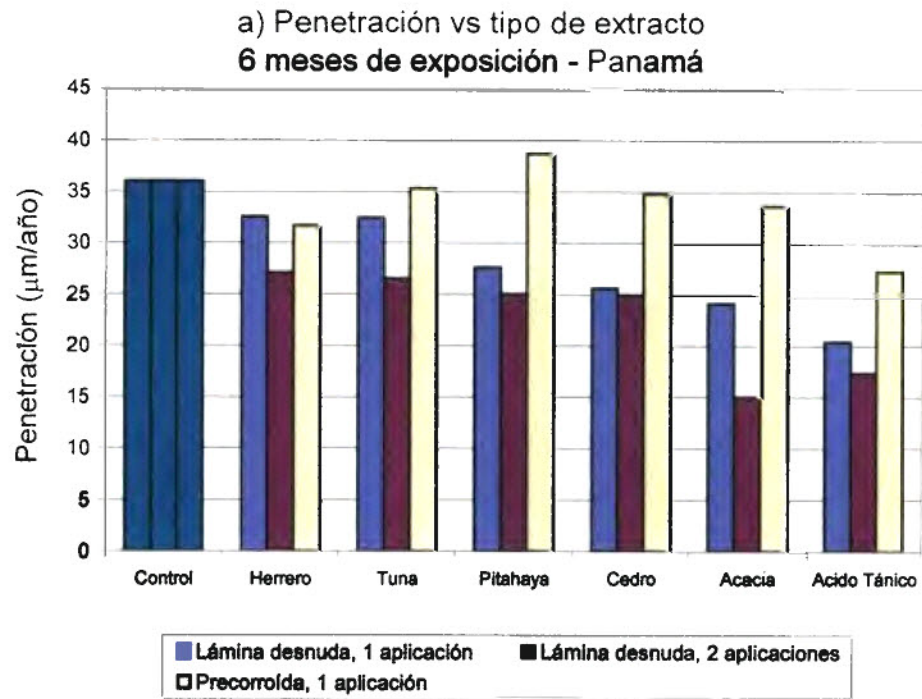


Figura 4.13 Estación Panamá: Gráficos de penetración vs tiempo
a) 6 meses y b) 9 meses de exposición.

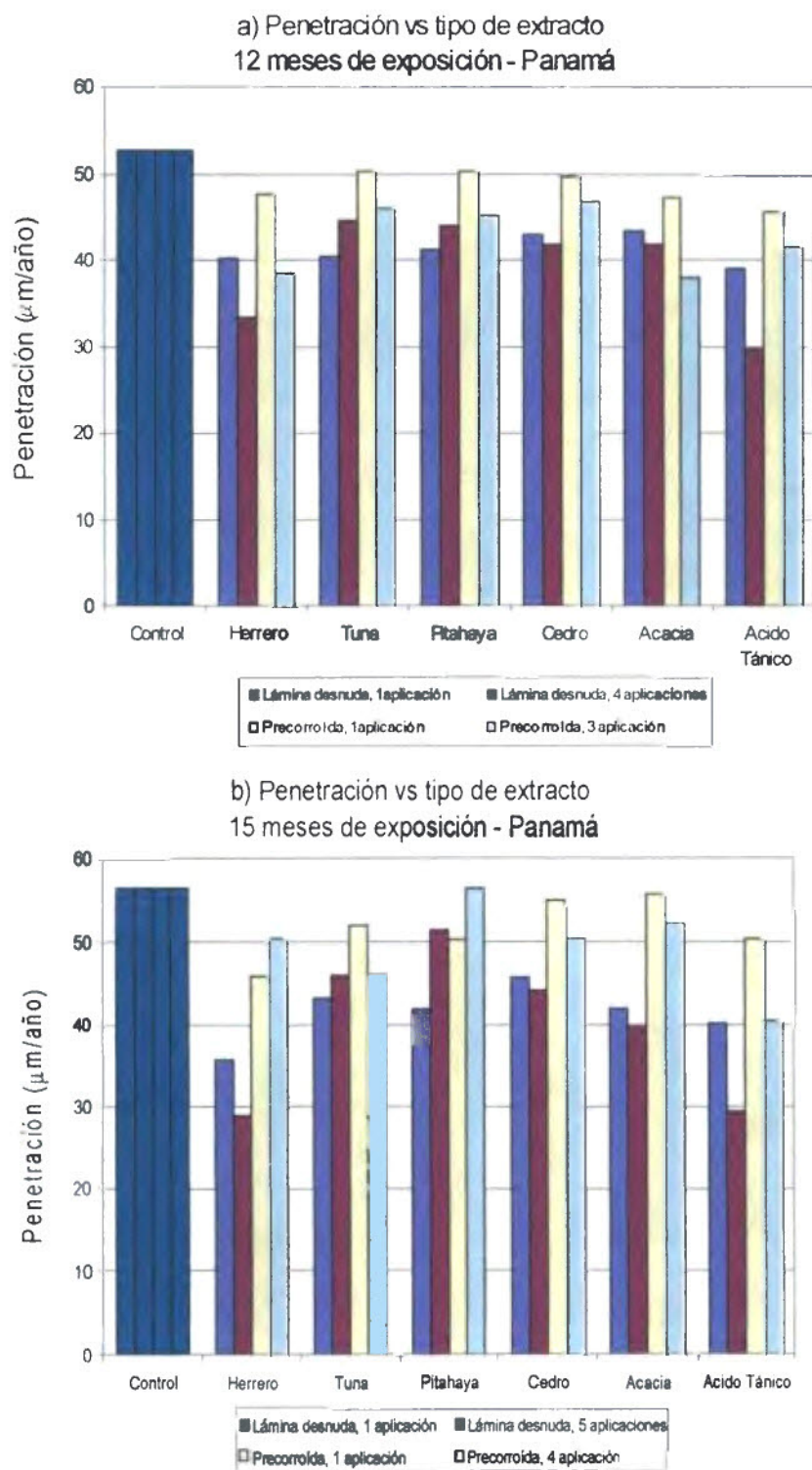


Figura 4.14 Estación Panamá: Gráficos de penetración vs tiempo
a) 12 meses y b) 15 meses de exposición.

En las Figuras 4.15 y 4.16 presentamos los gráficos de **In penetración** en función del **In tiempo** para los extractos evaluados. Utilizamos, al igual que los controles (Figura 4.9), los datos de penetración de 3 meses-serie 1, de 6, 9, 12 y 15 meses. En la tabla 4.7 se presenta los resultados del ajuste estadístico respectivo de todas las láminas, incluyendo el control. Se observa en los extractos, la misma tendencia lineal observada en los controles, que corresponde a la ecuación bilogarítmica de Passano (Espada et. al 1989). A los 12 meses, todos los extractos presentan mejor conducta que el control, ya que los valores del **Ina** es menor al control. Sobre el valor de **n**, la tasa de corrosión incluso el cedro y el herreo, presentan menor pendiente que el control, lo cual es un indicio de la efectividad de los extractos. En base a estos resultados y sobre todo de la penetración hasta 1 año de exposición, podemos presentar la siguiente **tendencia relativa de eficiencia de los extractos con respecto al control**:

ácido tánico > cedro > pitahaya> acacia>tuna > herrero> control.

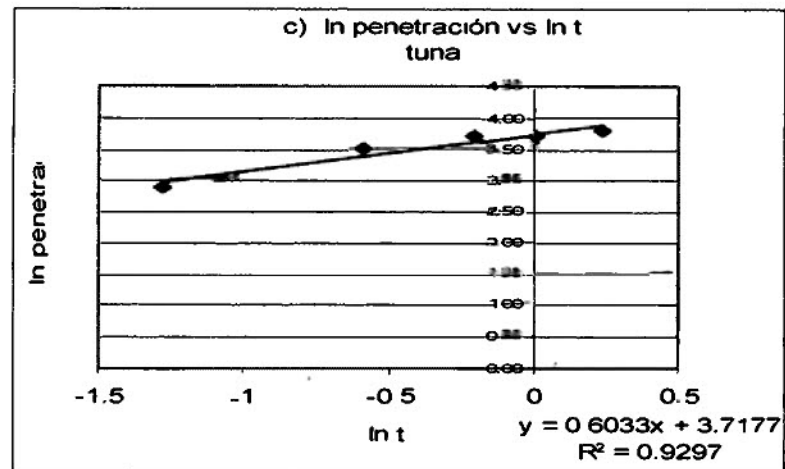
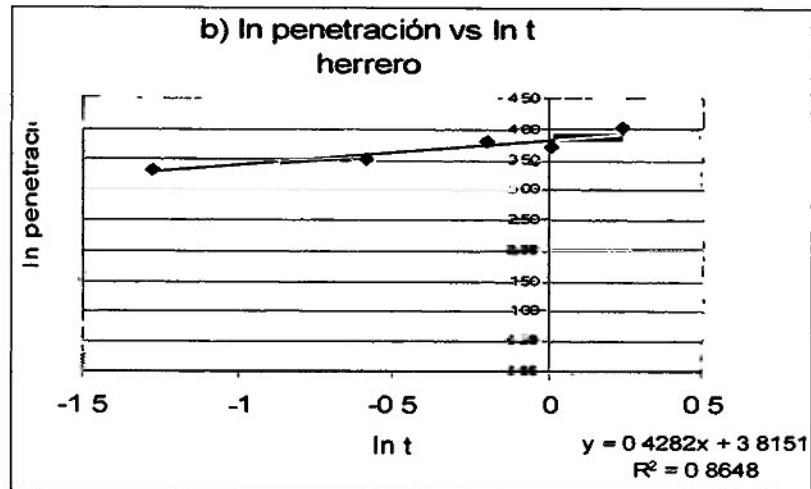
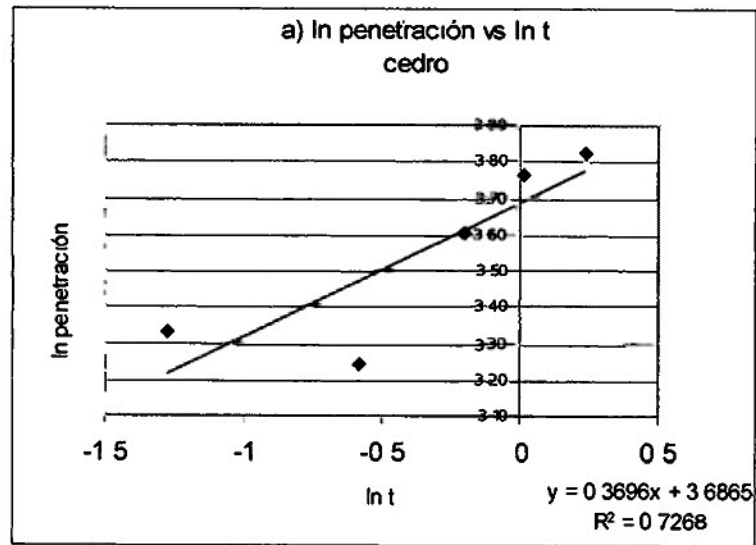


Figura 4.15 Estación Panamá Gráficos de ln penetración vs ln tiempo
a) cedro, b) herrero y c) tuna

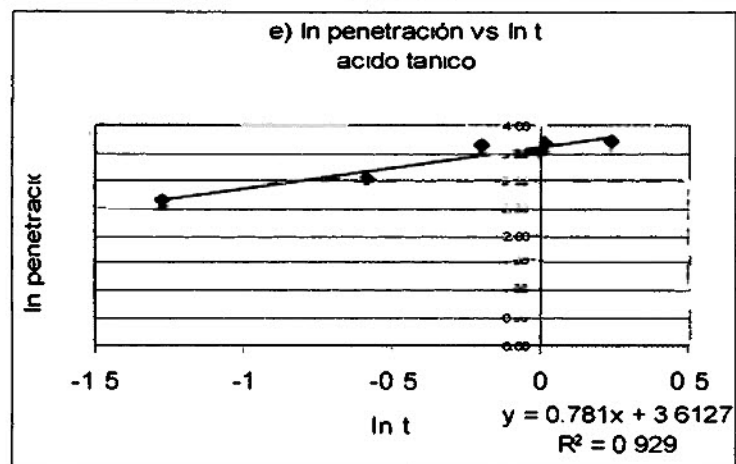
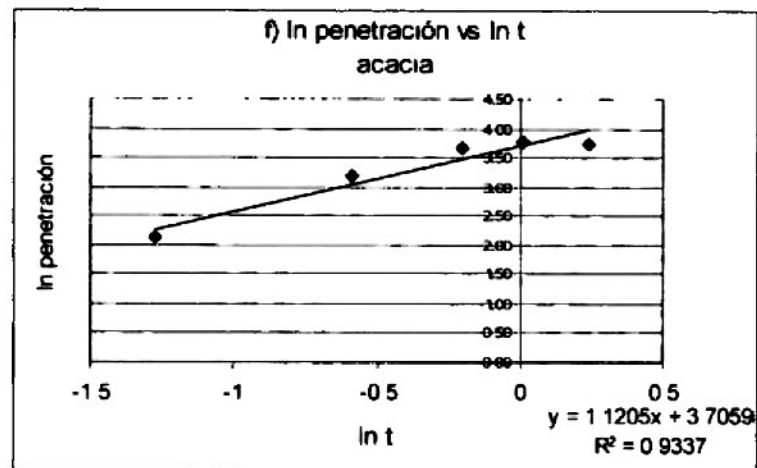
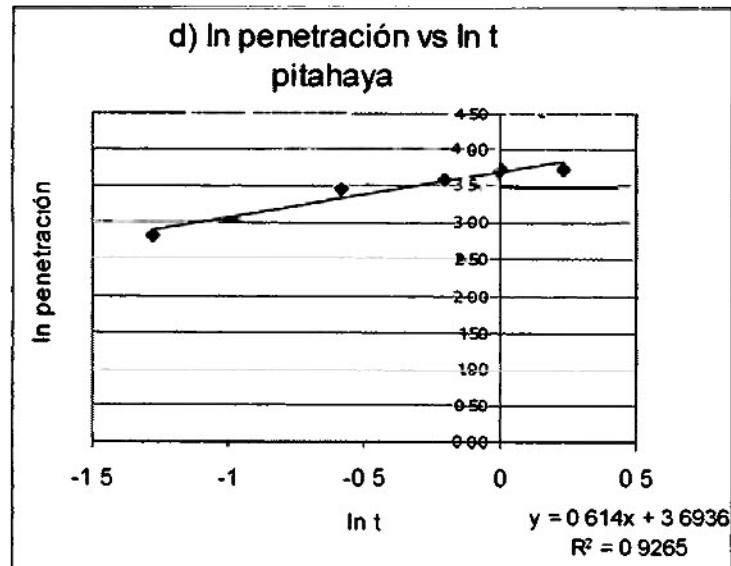


Figura 4.16 Estación Panamá: Gráficos de ln penetración vs ln tiempo
a) pitahaya, b) ácido tánico y c) acacia

Tabla 4.7. Estación Panamá, resultados estadísticos de los gráficos ln P vs ln t para los controles y extractos

Tipo de muestra	Ecuación	Valor de R ²	Valor de R
Controles	y = 0.4624x + 3.9082	0.9694	0.9846
Cedro	y = 0.3696x + 3.6865	0.7268	0.8525
Herrero	y = 0.4282x + 3.8171	0.8648	0.9299
Tuna	y = 0.6033x + 3.7177	0.9297	0.9642
Pitahaya	y = 0.6140x + 3.6936	0.9265	0.9625
Acido Tánico	y = 0.7810x + 3.6127	0.9290	0.9638
Acacia	y = 1.1205x + 3.7059	0.9337	0.9663

4.3.2. Estación Colón

En la Tabla 4.8 se presenta los resultados de **velocidad de corrosión** en términos de **penetración ($\mu\text{m}/\text{año}$)** para las muestras de 3 y 6 meses de exposición, y en la Tabla 4.9, las de 9, 12 y 15 meses. En la Figura 4.17a se presenta el gráfico de barra de la **penetración vs tiempo de exposición**, para las muestras de control. En el caso de las láminas de 3 meses se utilizó igual que en Panamá, la penetración de la muestra de la serie 1. Podemos observar que la conducta es la esperada, es decir la corrosión aumenta a cortos períodos de tiempo y tiende a estabilizarse a mayores períodos de exposición, por efecto del incremento de la capa de óxido superficial, que limita el acceso de oxígeno y agua hasta el metal base, disminuyendo la disolución anódica del hierro metálico.

La penetración al primer año de exposición, **P= 122.22 $\mu\text{m}/\text{año}$** , y corresponde de acuerdo a la norma **ISO 9223** (Tabla 2.3, página 25) a una **categoría de corrosividad atmosférica de c5** es decir de **agresividad extrema** (80-200 $\mu\text{m}/\text{año}$ y donde C5 es la quinta y máxima categoría). Esta clasificación está dentro de los rangos esperados para una categoría de atmósfera del tipo **S₁P₂** y TDH de τ_5 , y consistente con trabajos previos (Morcillo et. al. 1998 y Villalaz et. al. 2000).

o. Colón: valores de velocidad de corrosión en términos de penetración (µm/año) a 3 y 6 meses

Láminas de 3 meses de exposición, 1 sola aplicación

Lámina	Serie 1		Serie 2		Serie 3	
Control	CC0-3-0-1	50.31	CC0-3-0-2	44.91	CC0-3-0-3	49.07
Herrero	CA1-3-1-1	36.50	CA1-3-1-2	39.20	CA1-3-1-3	30.36
Pitahaya	CA2-3-1-1	47.12	CA2-3-1-2	36.92	CA2-3-1-3	31.79
Tuna	CA3-3-1-1	46.38	CA3-3-1-2	59.48	CA3-3-1-3	38.62
Cedro	CA4-3-1-1	40.77	CA4-3-1-2	41.43	CA4-3-1-3	38.66
Acacia	CA5-3-1-1	36.20	CA5-3-1-2	46.68	CA5-3-1-3	30.12
A. Tánico	CA6-3-1-1	43.49	CA6-3-1-2	26.56	CA6-3-1-3	19.61

Láminas de 3 meses de exposición, 1 sola aplicación

Lámina	Serie 4		Serie 5	
Control	CC0-3-0-4	62.21	CC0-3-0-5	66.52
Herrero	CA1-3-1-4	42.14	CA1-3-1-5	45.23
Pitahaya	CA2-3-1-4	36.90	CA2-3-1-5	48.45
Tuna	CA3-3-1-4	39.76	CA3-3-1-5	49.56
Cedro	CA4-3-1-4	37.10	CA4-3-1-5	45.34
Acacia	CA5-3-1-4	42.25	CA5-3-1-5	44.22
A. Tánico	CA6-3-1-4	42.57	CA6-3-1-5	36.61

Láminas de 6 meses de exposición.

Lámina	Acero desnudo y 1 aplicación		Acero desnudo y 2 aplicaciones		Acero precorroído y 1 aplicaciones	
Control	CC0-6-0	88.50	CC0-6-0	88.50	CC0-6-0	88.50
Herrero	CA1-6-1	72.49	CA1-6-2	65.74	CB1-6-1	78.76
Pitahaya	CA2-6-1	87.45	CA2-6-2	74.64	CB2-6-1	81.26
Tuna	CA3-6-1	101.96	CA3-6-2	78.82	CB3-6-1	85.40
Cedro	CA4-6-1	104.21	CA4-6-2	105.49	CB4-6-1	86.46
Acacia	CA5-6-1	72.57	CA5-6-2	80.75	CB5-6-1	84.84
A. Tánico	CA6-6-1	89.70	CA6-6-2	82.62	CB6-6-1	73.89

Tabla 4-9. Estación Colón, valores de velocidad de corrosión en términos de penetración ($\mu\text{m/año}$) a 9, 12 y 15 meses

Láminas de 9 meses de exposición

Lámina	Acero desnudo, 1 aplicación	Acero desnudo, 3 aplicaciones	Acero precorroído, 1 aplicaciones	Acero precorroído, 2 aplicaciones
Control	CC0-9-0 95.62	CC0-9-0 95.62	CC0-9-0 95.62	CC0-9-0 95.62
Herrero	CA1-9-1 97.97	CA1-9-3 89.39	CB1-9-1 80.86	CB1-9-2 93.74
Pitahaya	CA2-9-1 109.91	CA2-9-3 84.53	CB2-9-1 48.66	CB2-9-2 97.20
Tuna	CA3-9-1 88.02	CA3-9-3 68.87	CB3-9-1 88.96	CB3-9-2 89.32
Cedro	CA4-9-1 92.52	CA4-9-3 96.99	CB4-9-1 100.27	CB4-9-2 102.14
Acacia	CA5-9-1 92.59	CA5-9-3 111.73	CB5-9-1 105.22	CB5-9-2 108.34
A. Tánico	CA6-9-1 98.63	CA6-9-3 107.28	CB6-9-1 97.43	CB6-9-2 88.90

Láminas de 12 meses de exposición

Lámina	Acero desnudo, 1 aplicación	Acero desnudo, 4 aplicaciones	Acero precorroído, 1 aplicaciones	Acero precorroído, 3 aplicaciones
Control	CC0-12-0 122.22	CC0-12-0 122.22	CC0-12-0 122.22	CC0-12-0 122.22
Herrero	CA1-12-1 127.63	CA1-12-4 129.99	CB1-12-1 96.08	CB1-12-3 92.87
Pitahaya	CA2-12-1 124.81	CA2-12-4 143.82	CB2-12-1 119.93	CB2-12-3 127.58
Tuna	CA3-12-1 122.99	CA3-12-4 135.74	CB3-12-1 127.81	CB3-12-3 120.51
Cedro	CA4-12-1 120.50	CA4-12-4 130.28	CB4-12-1 132.40	CB4-12-3 130.79
Acacia	CA5-12-1 139.47	CA5-12-4 138.39	CB5-12-1 118.75	CB5-12-3 78.21
A. Tánico	CA6-12-1 132.93	CA6-12-4 110.40	CB6-12-1 115.03	CB6-12-3 112.76

Láminas de 15 meses de exposición

Lámina	Acero desnudo, 1 aplicación	Acero desnudo, 5 aplicaciones	Acero precorroído, 1 aplicaciones	Acero precorroído, 4 aplicaciones
Control	CC0-15-0 136.21	CC0-15-0 136.21	CC0-15-0 136.21	CC0-15-0 136.21
Herrero	CA1-15-1 130.63	CA1-15-5 101.21	CB1-15-1 136.73	CB1-15-4 111.26
Pitahaya	CA2-15-1 124.25	CA2-15-5 141.16	CB2-15-1 132.89	CB2-15-4 141.82
Tuna	CA3-15-1 127.17	CA3-15-5 126.80	CB3-15-1 135.17	CB3-15-4 139.54
Cedro	CA4-15-1 96.93	CA4-15-5 129.74	CB4-15-1 143.05	CB4-15-4 122.40
Acacia	CA5-15-1 124.93	CA5-15-5 149.65	CB5-15-1 141.50	CB5-15-4 136.87
A. Tánico	CA6-15-1 128.43	CA6-15-5 125.73	CB6-15-1 127.50	CB6-15-4 132.05

a) Penetración vs tiempo de exposición de las muestras control - Colón

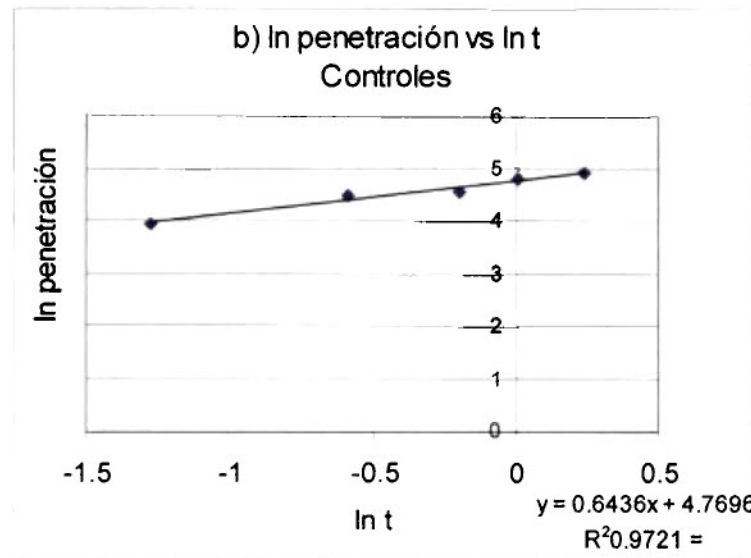
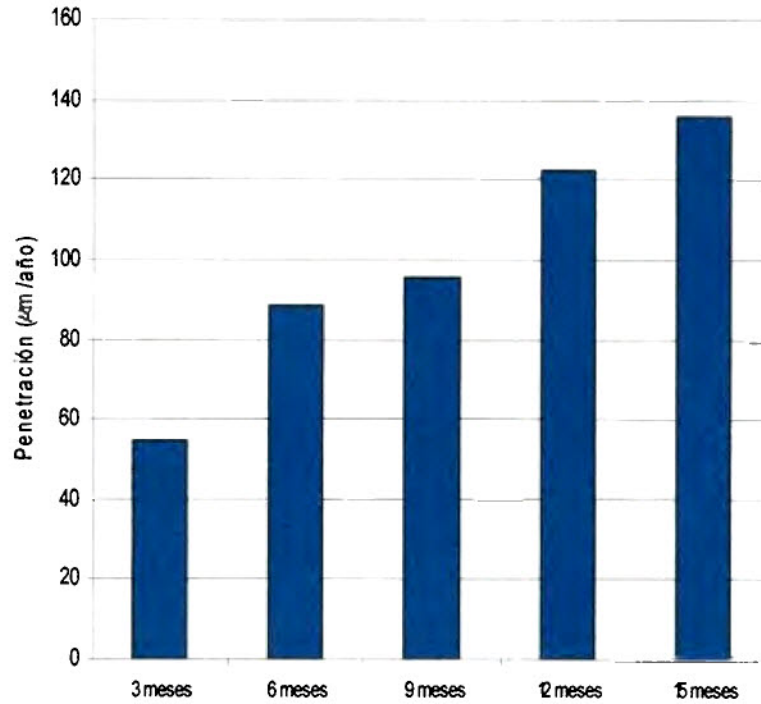


Figura 4.17 Estación Colón, Láminas control: a) Gráfico de barra de penetración vs tiempo de exposición b) Gráfico de ln P vs ln t

En la Figura 4.17b se observa el gráfico del $\ln P$ vs $\ln t$ para las muestras de control hasta 15 meses de exposición. Se observa una **línea** recta que se ajusta con la ecuación $\ln P = 0.4624 \ln t + 3.9082$ (ecuación de Passano). El valor de la ordenada en el origen $\ln a = 3.9082$ y la pendiente n , son consistente con los reportados en trabajos previos en esta estación y los estimados para este tipo de microclimas (Morcillo et. al. 2000 y Villalaz et. al. 2000).

En la Figura 4.18 se presenta el gráfico de barra de la penetración para los 6 extractos y los controles, para las 5 series o ciclos de exposición de 3 meses evaluados. En los 2 primeros ciclos (meses de julio – diciembre) los extractos no presentan mejor conducta al control, sin embargo, en los ciclos 3, 4 (enero-julio) y 5 (agosto-noviembre), los extractos presentan menor tasa de corrosión que el control respectivo. Al menos en los ciclos 3 y 4, corresponde a un período de menor lluvia y mayor temperatura, que pueden mejorar levemente el papel de los extractos en estos ciclos. No obstante en términos generales esta estación es muy constante climáticamente, por lo cual su influencia directa no es significativa, que pudiese observarse en los 5 ciclos antes citados.

Penetración vs tipo de extracto
3 meses de exposición - Colón

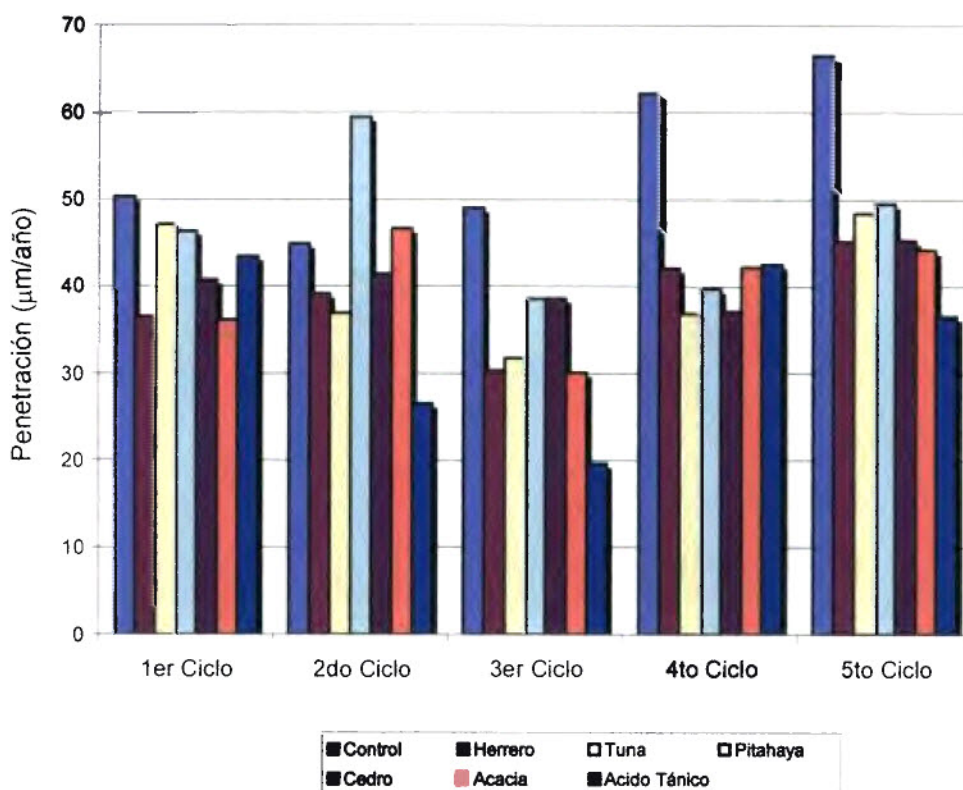


Figura 4.18 Estación Colón: Gráfico de penetración vs serie o ciclo de 3 meses de exposición, de las láminas control y extractos.

En la figura 4.19a se presenta el gráfico de barra de la penetración para los extractos y el control, hasta 6 meses de exposición. En la figura 4.19b se presenta los resultados hasta 9 meses de exposición, mientras que en la Figura 4.20, los resultados de 12 y 15 meses. A partir de 6 meses la conducta es muy similar, y estadísticamente se puede decir que los extractos no ofrecen protección con respecto al control, lo cual se explica por las condiciones agresivas de este microclima, que genera una capa de óxido más gruesa formada sobre las láminas.

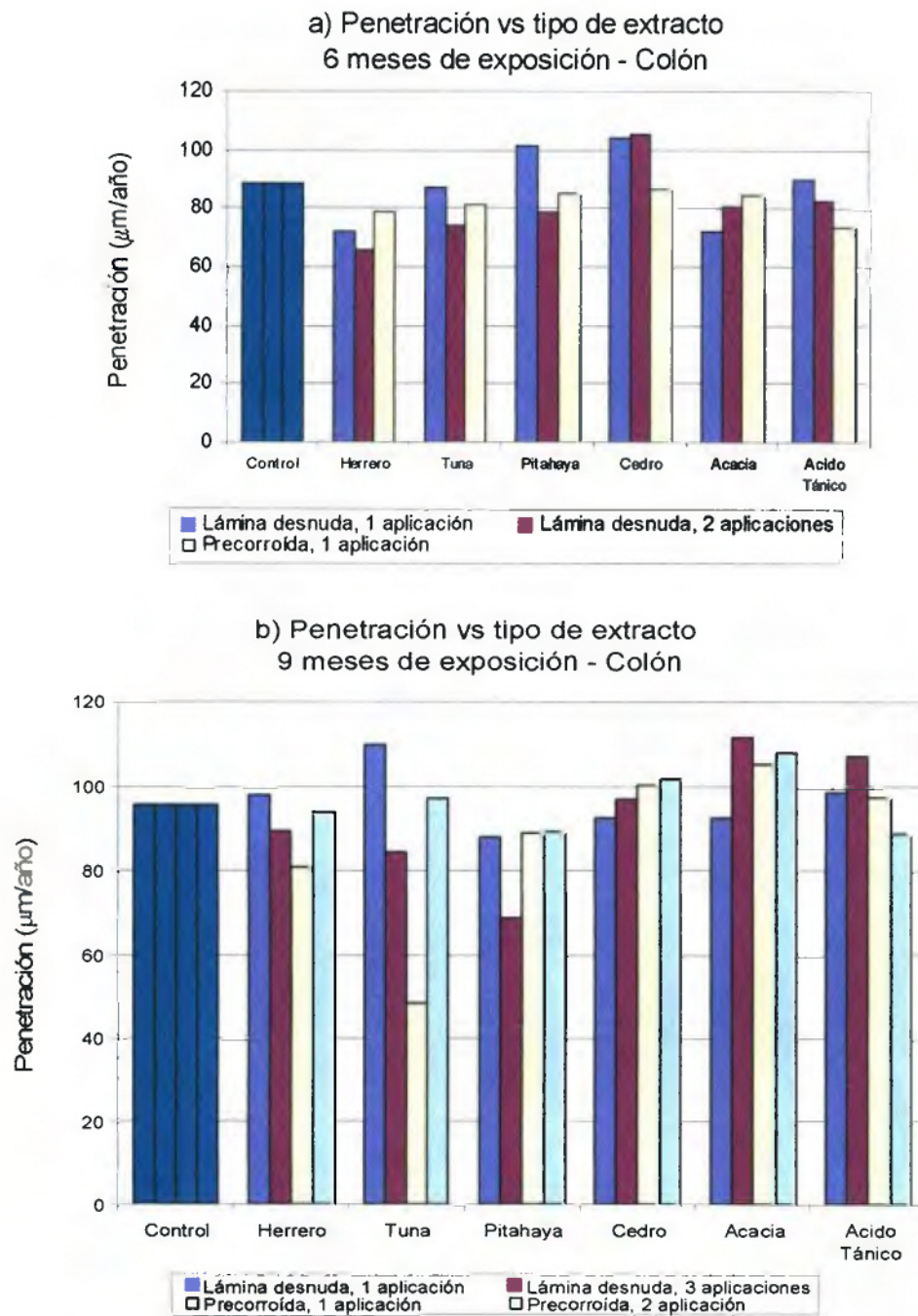
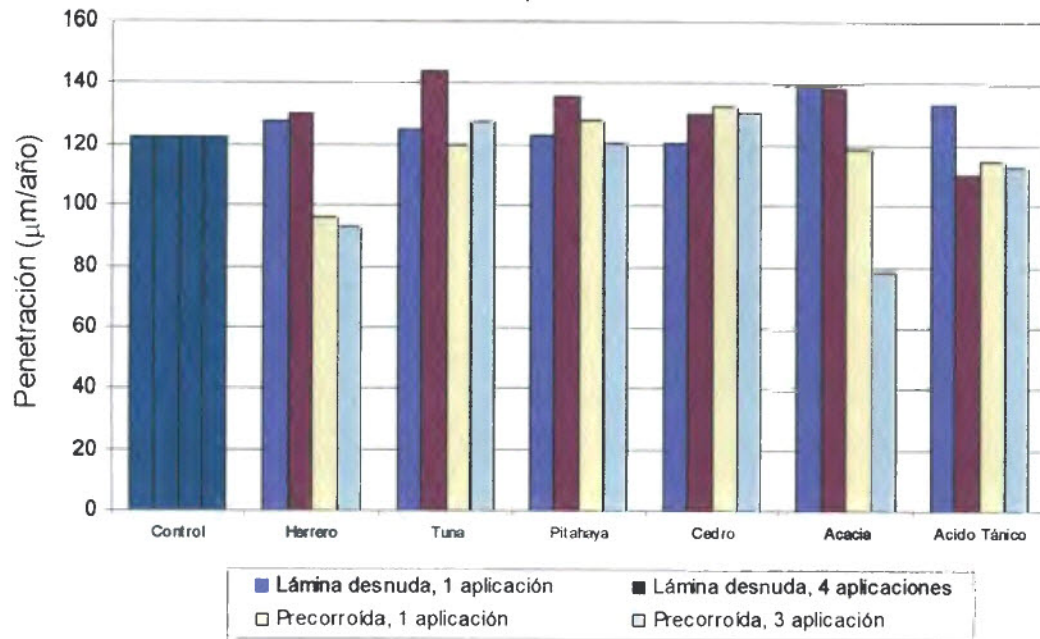


Figura 4.19 Estación Colón: Gráficos de penetración vs tiempo
a) 6 meses y b) 9 meses de exposición.

a) Penetración vs tipo de extracto
12 meses de exposición - Colón



b) Penetración vs tipo de extracto
15 meses de exposición - Colón

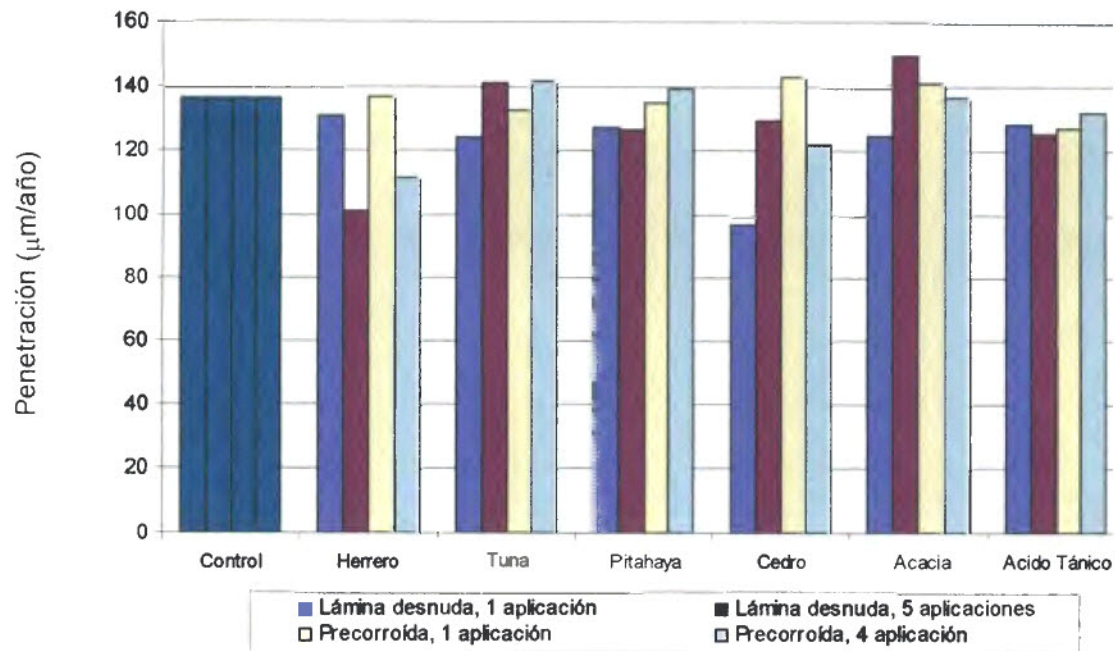


Figura 4.20 Estación Colón: Gráficos de penetración vs tiempo de exposición a) 12 meses y b) 15 meses de exposición

En base a estos resultados podemos indicar que en términos generales, en la estación Colón, los extractos utilizados no ofrecen **eficiencia inhibidora** a la corrosión del acero, independientemente se trate de cortos o largo períodos de exposición. Tampoco no hay diferencias significativas si se aplica el extracto sobre el metal base (láminas del tipo A), o las láminas precorroídas (tipo B), como en el caso de la estación Panamá. Todos los extractos evaluados presentan una conducta estadísticamente comparable con la del ácido tánico, que como se ha indicado previamente, es un patrón de comparación, dada su utilidad en la formulación de anticorrosivos comerciales.

En las Figuras 4.21 y 4.22 presentamos los gráficos de **In penetración** en función del **In tiempo** para los extractos, que es similar, en cuanto al período de exposición, al de las láminas de control del gráfico 4.17, y en donde hacemos uso de las muestras de 3 meses del ciclo o serie 1. En la tabla 4.10 se presenta los resultados del ajuste estadístico respectivo de todas los extractos, incluyendo el control. Se observa en los extractos, la misma tendencia lineal observada en los controles (ecuación bilogarítmica de Passano, $C = at^n$).

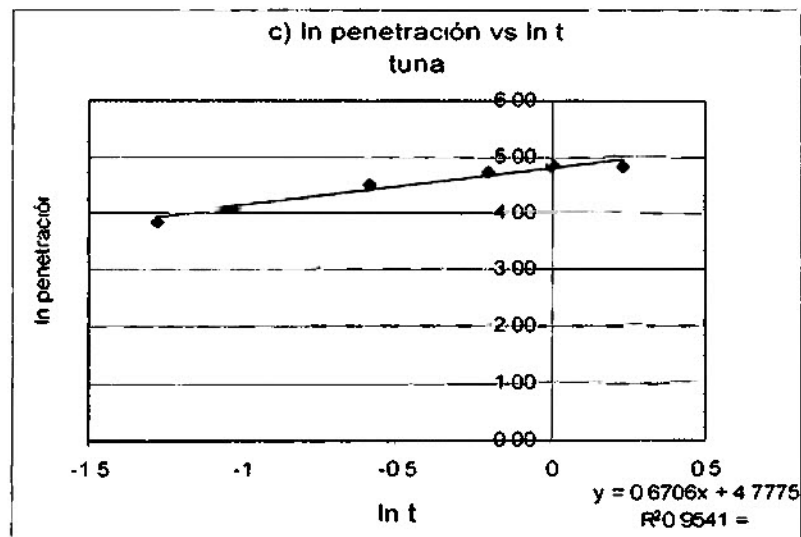
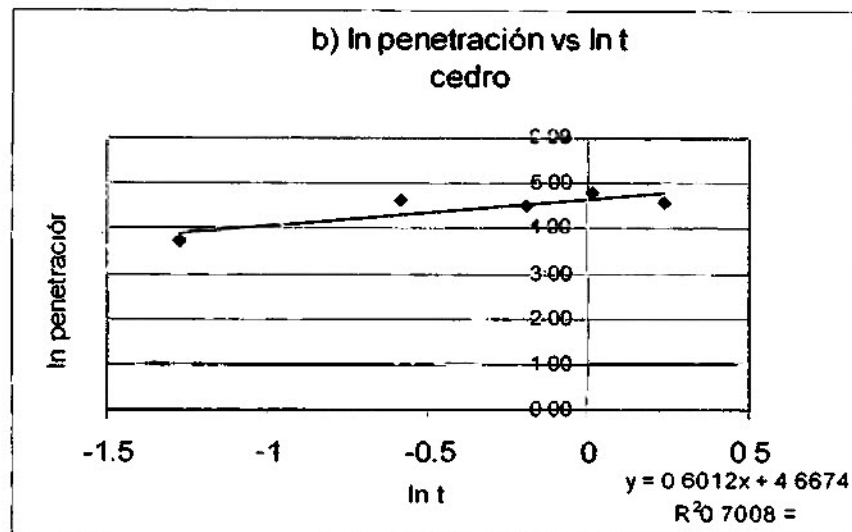
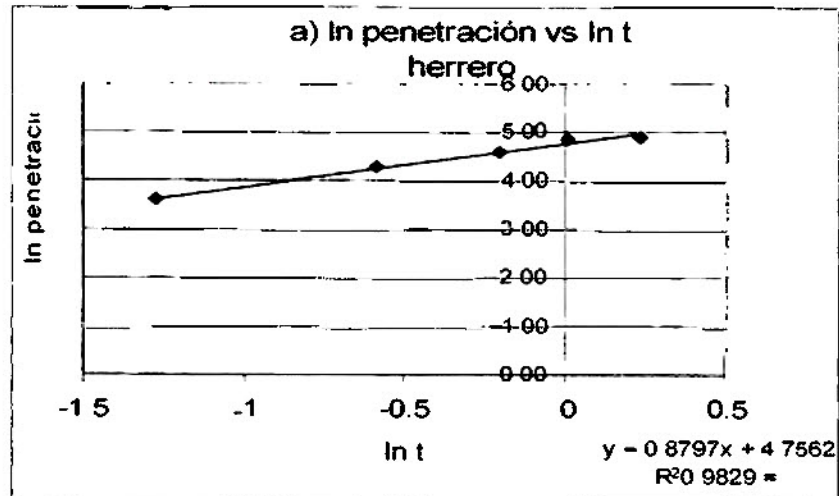


Figura 4.21 Estación Colón: Gráficos de ln penetración vs ln tiempo a) Herrero b) Cedro y c) tuna

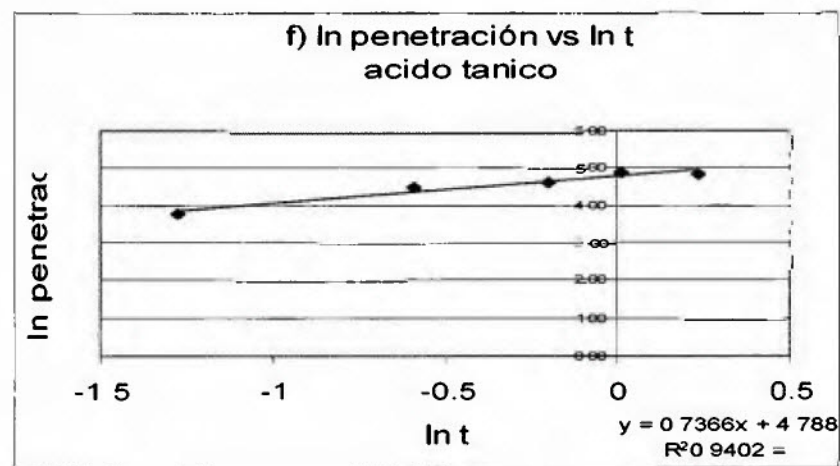
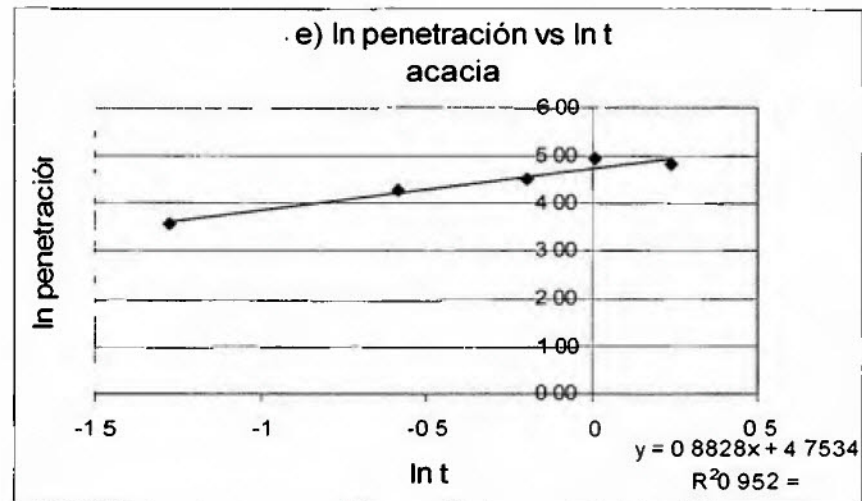
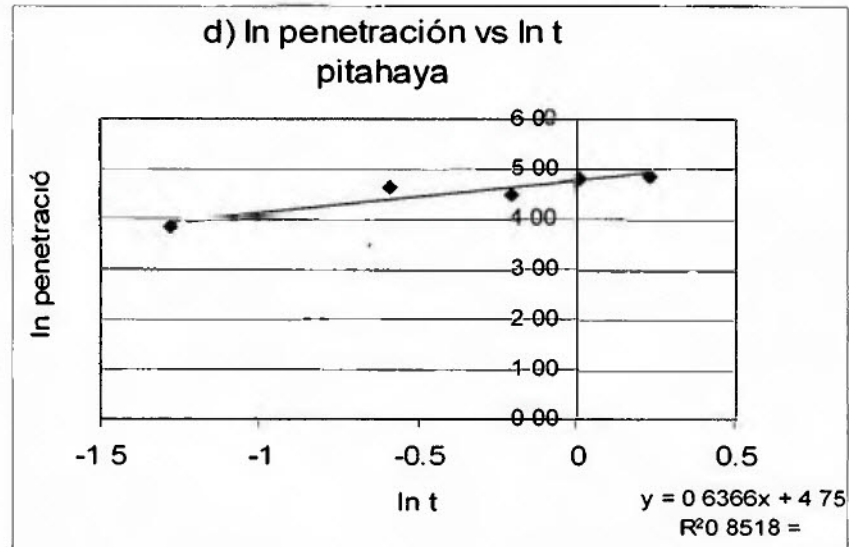


Figura 4.22 Estación Colón: Gráficos de ln penetración vs ln tiempo a) pitahaya, b) acacia y c) ácido tánico

Tabla 4.10 Estación Colón, resultados estadísticos de los gráficos $\ln P$ vs $\ln t$ para los controles y extractos

Tipo de muestra	Ecuación	Valor de R	Valor de R
Controles	$y = 0.6436x + 4.7696$	0.9721	0.9860
Cedro	$y = 0.6012x + 4.6674$	0.7008	0.8371
Herrero	$y = 0.8797x + 4.7562$	0.9829	0.9914
Tuna	$y = 0.6706x + 4.7775$	0.9541	0.9768
Pitahaya	$y = 0.6366x + 4.7500$	0.8518	0.9229
Acido Tánico	$y = 0.7366x + 4.7880$	0.9402	0.9696
Acacia	$y = 0.8828x + 4.7534$	0.9520	0.9757

4.4 Resultados Mössbauer de las herrumbres

4.4.1. Estación Panamá

En la Figura 4.23 se presentan algunos espectros Mossbauer seleccionados de los productos de corrosión formados sobre las láminas de control, luego de 3, 6, 9, 12 y 15 meses de exposición. El ajuste de los espectros se efectuó con el programa Normos. En la Tabla 4.11 se presentan los rangos de los parámetros Mössbauer de los controles y de las láminas con extractos, obtenidos del ajuste de los espectros. Vemos que son bastantes similares en ambos casos. En la Tabla 4.12, se observa las áreas relativas de cada una de las fases Mössbauer presentes. Se puede observar que el espectro Mössbauer de todas las muestras, **controles y extractos, presentan el mismo patrón de componentes o fases:** un doblete cuadrupolar, dos (2) sextetos y un patrón magnético ancho y poco resuelto. Los parámetros Mossbauer del doblete cuadrupolar presentan las siguientes características: desplazamiento isomérico (δ_D) en el rango de 0.31 a 0.39 mm/s; desdoblamiento cuadrupolar (Δ_D) en el rango de 0.57 a 0.64 mm/s y un ancho de línea (Γ_D) de 0.40 a 0.56 mm/s, que puede ser asociado a una mezcla de lepidocrocita (γ -FeOOH) y partículas superparamagnéticas de óxidos y oxihidróxidos férricos; los dos sextetos, son característicos de la fase espinela que corresponde a una mezcla de magnetita/maghemita no estequiométrica ($F_{3-x}O_4$), con campo magnético en el rango de $H_1 = 44.90 - 46.33$ T y $H_2 = 48.47 - 51.42$ T.

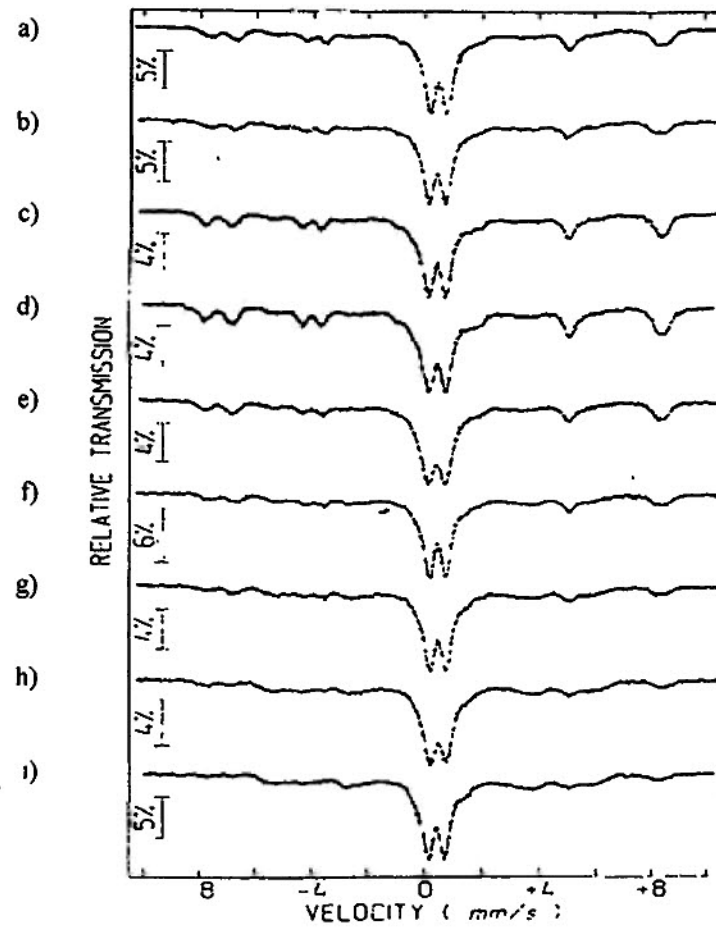


Figura 4.23 Estación Panamá Espectro Mossbauer de las muestras de:
a) PCO-3-1, b) PCO-3-2, b) PCO-3-3, b) PCO-3-4, e) PCO-3-5,
(f) CO-6-0, (g) CO-9-0, (h) CO-12-0 y (i) CO-15-0

El patrón magnético ancho, poco resuelto, se ha asignado a la fase goetita (α -FeOOH) de tamaño de partícula intermedia (20-100 nm), la cual presenta una distribución de campo en el orden 30 – 33 T.

Parámetro	Controles	Muestras con extracto
δ_{s1} (mm/s)	0.32 – 0.36	0.31 – 0.39
Γ_{s1} (mm/s)	0.42 – 0.56	0.40 – 0.56
Δ_{s1} (mm/s)	0.57 – 0.60	0.57 – 0.64
Hs1	45.89 – 46.96	44.90 – 46.33
δ_{s2} (mm/s)	0.28 – 0.35	0.20 – 0.55
Γ_{s2} (mm/s)	0.49 – 0.78	0.44 – 1.47
Δ_{s2} (mm/s)	0.0200 – 0.100	-0.040 – 0.190
Hs2	49.82 – 50.54	48.47 – 51.42
δ_D (mm/s)	0.32 – 0.36	0.31 – 0.39
Γ_D (mm/s)	0.40 – 0.52	0.40 – 0.56
Δ_D (mm/s)	0.570 – 0.620	0.580 – 0.640
δ_{dis} (mm/s)	0.06 – 0.10	0.06 – 0.01
Δ_{dis} (mm/s)	-0.24 – 0.02	-0.12 – 0.01
Hdis (T)	30 – 33	30 – 33

El tamaño de la distribución de la goethita es responsable de la forma y ensanchamiento de sus líneas en el espectro Mössbauer y se relaciona una distribución de los campos Hiperfinos. Por ello, en el programa de ajuste, se usa una distribución simple, para esta fase. La goethita en nanopartícula y de tamaño intermedio contribuye significativamente a la formación de capas protectoras, inhibiendo la penetración de H₂O y oxígeno, pues las partículas ultra pequeñas forman capas altamente densas y compactas, reduciendo de esta forma la velocidad de la corrosión atmosférica. No obstante, ello funciona hasta un límite dado por la saturación de la superficie cubierta por estos componentes.

Tabla 4.12. Estación Panama – Resultados Mossbauer – Area Relativas (%).

Muestra	As1	As2	AD	Adis	Muestra	As1	As2	AD	Adis
PCO-3-01	17.20	14.06	42.57	26.18	PA1-3-1-4	15.96	10.50	45.50	28.03
PCO-3-02	15.96	10.50	45.50	28.04	PA2-3-1-4	18.59	9.79	46.13	25.49
PCO-3-03	22.09	14.66	38.11	25.14	PA3-3-1-4	12.44	18.19	39.51	29.86
PCO-3-04	22.39	19.09	34.67	23.85	PA4-3-1-4	12.55	18.70	40.74	28.01
PCO-3-05	18.09	10.99	48.42	22.50	PA1-6-1	9.78	7.45	37.44	45.33
PCO-6-0	14.23	8.82	41.01	35.94	PA2-6-1	10.48	10.41	39.39	39.72
PCO-9-0	12.65	21.21	42.29	23.85	PA3-6-1	11.01	12.15	38.13	38.71
PCO-12-0	5.49	11.50	44.67	38.34	PA4-6-1	11.75	9.21	40.90	38.14
PCO-15-0	6.85	12.69	35.46	45.00	PA5-6-1	14.02	8.56	35.48	41.93
PA1-3-1-1	15.05	11.88	44.34	28.74	PA6-6-1	17.05	11.72	33.12	39.11
PA2-3-1-1	14.64	16.41	41.97	26.99	PA1-6-2	11.06	7.52	50.61	30.81
PA3-3-1-1	13.96	15.73	40.43	29.89	PA2-6-2	16.19	10.96	43.07	29.77
PA4-3-1-1	18.01	13.06	43.85	25.08	PA3-6-2	13.58	12.24	42.06	32.12
PA5-3-1-1	16.33	13.43	43.36	26.88	PA4-6-2	12.15	11.75	37.70	38.39
PA6-3-1-1	19.04	14.40	41.82	24.74	PA5-6-2	11.73	8.25	37.86	42.16
PA1-3-1-2	15.96	10.50	45.50	28.03	PA6-6-2	13.28	10.04	48.45	28.23
PA2-3-1-2	18.59	9.79	46.13	25.49	PB1-6-1	16.10	17.89	41.96	24.05
PA3-3-1-2	12.44	18.19	39.51	29.86	PB2-6-1	3.99	25.15	40.83	30.04
PA4-3-1-2	12.55	18.70	40.74	28.01	PB3-6-1	5.86	29.64	40.31	24.19
PA5-3-1-2	16.51	17.81	38.21	27.47	PB4-6-1	7.86	24.96	34.19	32.99
PA6-3-1-2	20.96	18.18	36.41	24.45	PB5-6-1	10.08	25.07	29.50	35.35
PA1-3-1-3	15.96	10.50	45.50	28.03	PB6-6-1	13.24	14.44	43.24	29.08
PA2-3-1-3	18.59	9.79	46.13	25.49	PA1-9-1	10.99	18.09	48.43	22.49
PA3-3-1-3	12.44	18.19	39.51	29.86	PA2-9-3	12.36	13.28	48.12	26.24
PA4-3-1-3	12.55	18.70	40.74	28.01	PA3-9-1	6.84	5.71	51.98	35.47
PA5-3-1-3	16.51	17.81	38.21	27.47	PA4-9-2	14.66	19.52	40.49	25.13
PA6-3-1-3	20.96	18.18	36.41	24.45					

La cantidad de la α -FeOOH de tamaño intermedio obtenida a partir del espectro Mössbauer de las muestras de estos sitios, se incrementa con la penetración siguiendo una conducta dependiente del proceso de saturación de esta fase a nivel de la superficie. Se sugiere para esta fase, una relación del tipo Langmuir que cumple con la ecuación: $\theta = KP/(1+KP)$, donde θ es un factor de saturación definido por $\theta = Ag/Ag_{\infty}$. El Ag es el área del espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la α -FeOOH de tamaño intermedio y Ag_{∞} es un valor limitante que es independiente de la P (Jaén et. Al., 1997 y Hernández et. Al. 1999). La K es una constante y la P es la penetración en micrómetros/año ($\mu\text{m/año}$). Rearreglando esta ecuación permite la obtención de la siguiente expresión:

$$P/Ag = 1/ KAg_{\infty} + P / Ag_{\infty}$$

Un gráfico de P/Ag vs P da una línea recta, indicando la validez de la ecuación. Así θ podría ser relacionado con la cobertura de la superficie por las partículas de goethita. En la Figura 4.24a se presenta los gráficos P/Ag en función de P , para los controles, en la Figura 4.24b, para las láminas con extractos de 3 meses, hasta la serie 4, en la Figura 4.25a, controles y láminas de 6 meses y 1 pintada y en la 4.25b todos los controles y láminas con extractos evaluados. En cada caso se observa la ecuación respectiva obtenida y los coeficientes de correlación.

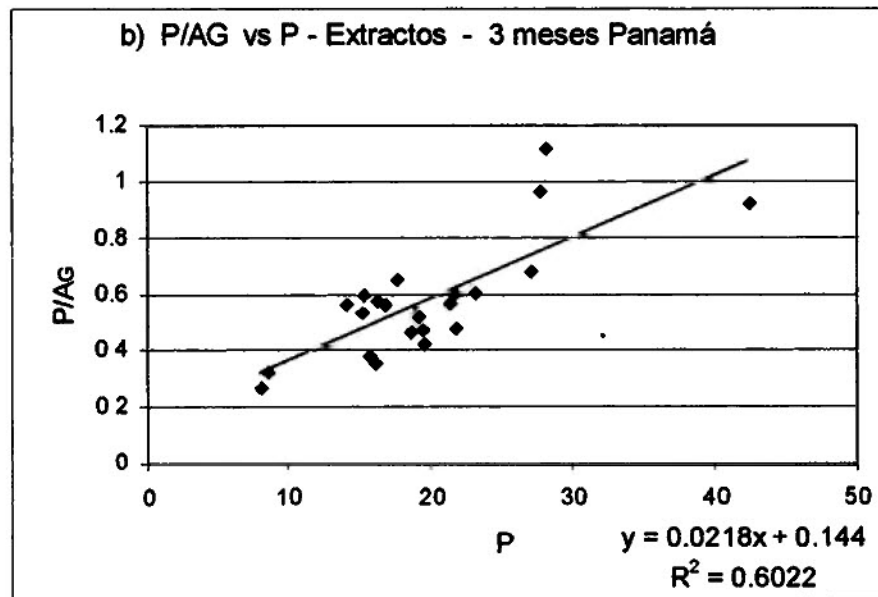
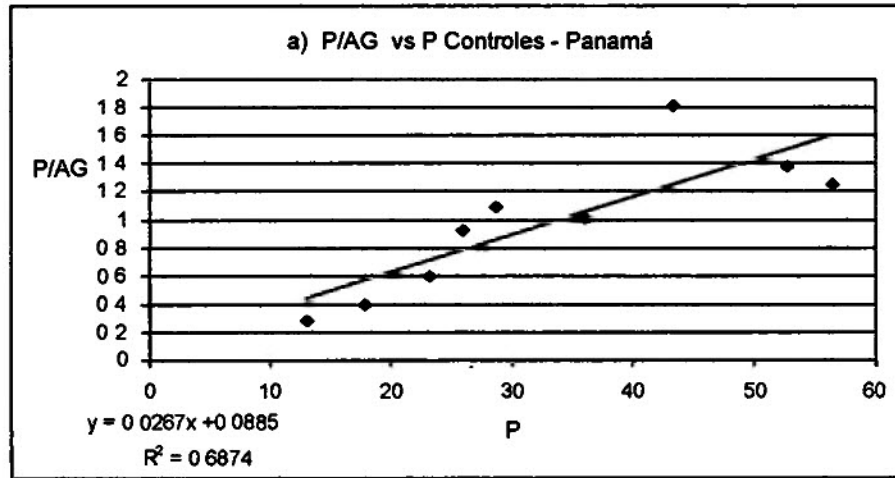


Figura 4.24. Estación Panamá. Gráficos P/AG vs P, a) Controles
b) Extractos hasta 3 meses de exposición.

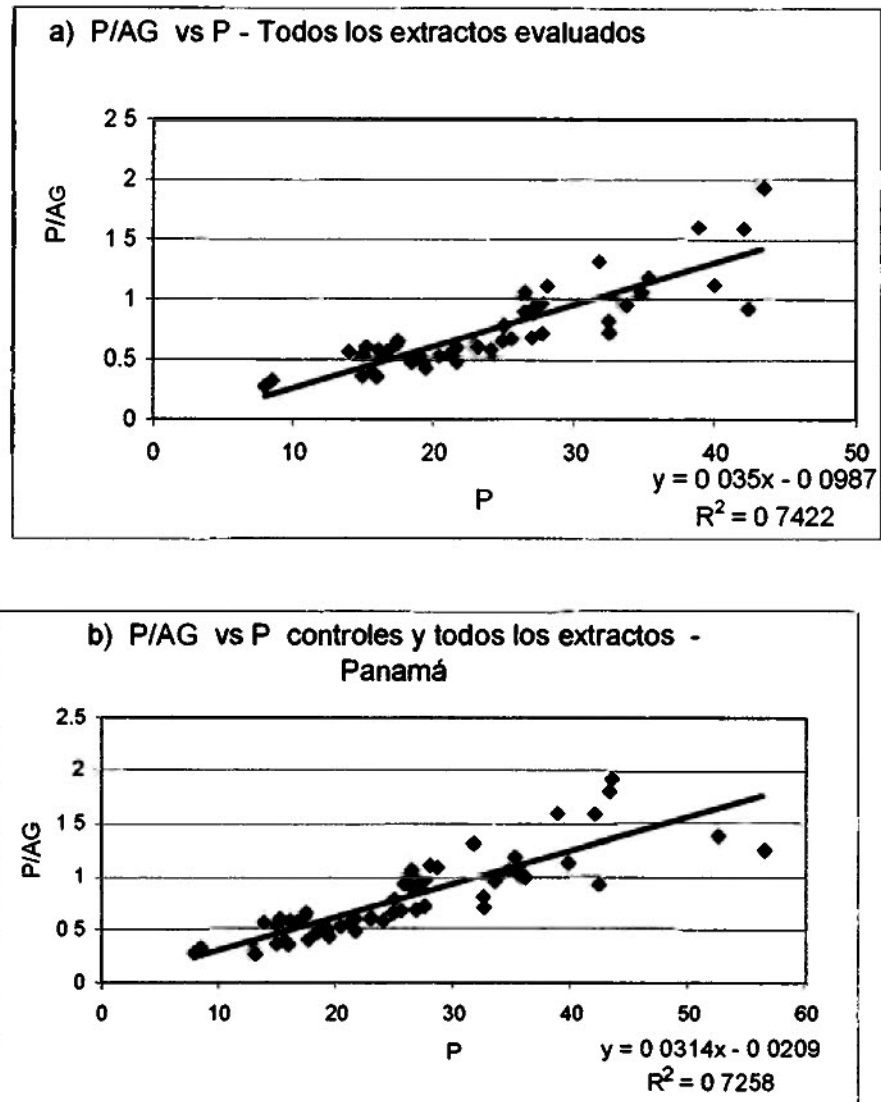


Figura 4.25. Estación Panamá. Gráficos P/AG vs P, a) Extractos sin controles y b) Controles y todos los extractos.

Se puede observar que para los controles (figura 4.24a) se obtiene una conducta lineal, que se ajusta a la ecuación: $P/AG=0.0267P + 0.0885$ ($R^2 = 0.6874$), mientras que para las láminas con extractos (figura 4.24b) de 3 meses, se explica con la ecuación es: $P/AG=0.0218P + 0.144$ ($R^2 = 0.6022$). En ambos casos los coeficientes de correlación son bajos.

Para los controles, la ecuación lineal permite explicar el mecanismo y el papel de la goethita, sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono A 36 utilizado. Una reducción de la pendiente implica una reducción de la corrosión, pues al incrementarse la cantidad de goethita, la relación P/AG disminuye o se mantiene constante, con lo que la pendiente del gráfico P/AG vs P, también tendería a disminuir. Esto es asumiendo para láminas desnudas, sin pinturas u otras aplicaciones y del mismo tipo. Para el caso de los extractos, hay una serie de complejos fenómenos que pudiesen ser benéficos o contraproducentes. Por ejemplo, a corto período, al aplicar los extractos, se reduce el área efectiva donde se dan los centros de corrosión, con lo cual disminuye la corrosión y una alta presencia relativa de goethita, por lo cual la pendiente del gráfico P/AG vs P es menor. Esto se puede observar en las láminas de 3 meses, Figura 4.24b, con pendiente menor que los controles de la Figura 4.24a. A largo período de exposición el papel de los extractos se minimiza, por la mayor porosidad de los productos de corrosión. Como la penetración aumenta, la cantidad de goethita es relativamente menor y la pendiente del gráfico P/AG vs P se incrementa, lo cual se observa en la Figura

4.25a, en donde la pendiente es mayor. La conducta de todo el sistema para la estación Panamá, incluyendo los controles y los extractos se presenta en la Figura 4.25b. La pendiente obtenida representa el promedio para la estación, la cual es mayor a la de los controles y por ende, implica una interacción de los extractos sobre todo a corto períodos de exposición. La ecuación permite explicar la conducta y el papel de los extractos utilizados y además, el efecto de la goethita formada, sobre las velocidades de corrosión obtenidas. Las diferencias en los diferentes extractos a diferentes períodos de tiempo no son significativas. Evidentemente no se descarta a cortos períodos, las posibles reacciones de conversión de los extractos con el acero y los óxidos presentes en las herrumbres, sobre todo los más externos (por ejemplo, la lepidocrocita), para dar complejos insolubles, que contribuyen a un fuerte retardo de la corrosión y al mismo tiempo interfieren en la formación de la goethita.

Es interesante notar que la γ -FeOOH es el componente más reactivo de la herrumbre, dando tanato férrico en la reacción con soluciones acuosas de ácido tánico y compuestos relacionados. Los parámetros Mössbauer a temperatura ambiente de los tanatos son similares al doblete atribuido a la lepidocrocita y partículas superparamagnéticas (Gust, J. y Suwalski, J. 1994).

De los espectros Mössbauer se observa que la cantidad relativa de la fase espinela, es mayor en la etapa inicial de la corrosión, pero disminuye en el tiempo, lo cual permite inferir una vinculación goethita-magnetita, desde el punto de vista de las transformaciones de fases. Para conocer los cambios en la composición del óxido con el período de exposición, hemos preparado un

diagrama ternario con la fracción (áreas M6ssbauer) de los tres (3) tipos de productos de corrosi6n propuestos en nuestro modelo de ajuste, el cual se presenta en la figura 4.26.

Es evidente que para tiempos de exposici6n cortos el 6xido contiene una mayor cantidad de la fase espinela, que como se ha indicado corresponde probablemente a una mezcla de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en donde la velocidad de corrosi6n alta, inicialmente podr3a ser relacionada a la presencia de esta fase. Se ha relacionado la formaci6n de la fase espinela a una alta tasa de velocidad de corrosi6n del acero al carbono. Con la disminuci6n de la cantidad de la fase espinela con el tiempo de exposici6n, hay un incremento de los otros componentes, en especial la goethita.

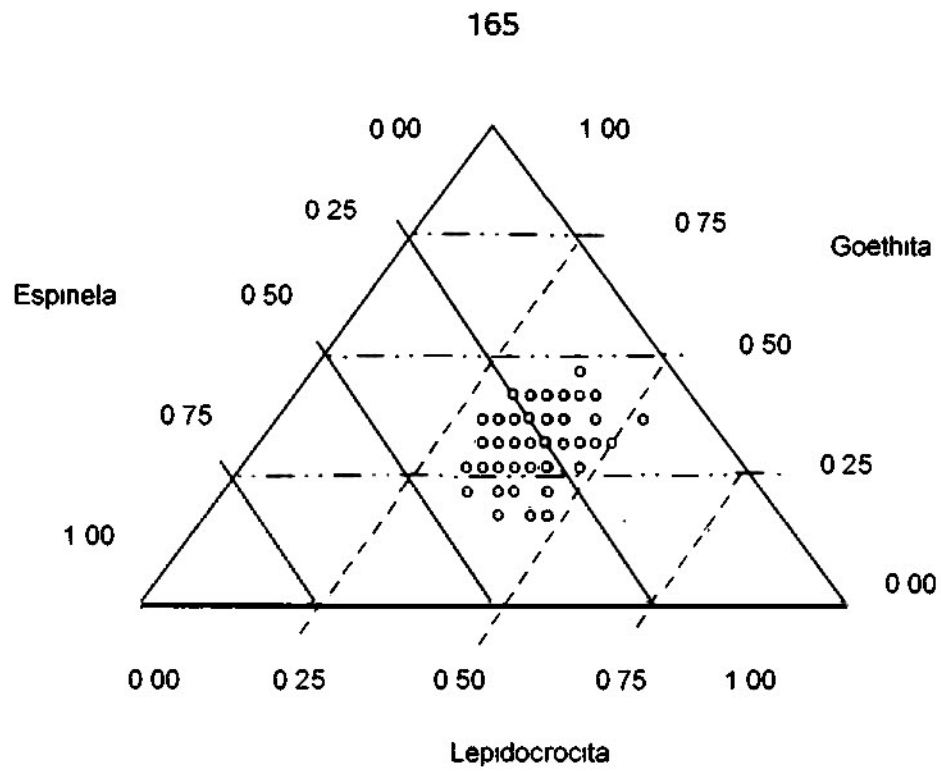


Figura 4 26. Estación Panamá Diagrama ternario de las áreas de la lepidocrocita, goethita y la fracción espinela, resultante del espectro Mössbauer

4.4.2. Estación Colón

En la Figura 4.27 se los espectros Mossbauer seleccionados de los productos de corrosión formados sobre las láminas de control, luego de 3, 6, 9, 12 y 15 meses de exposición. El ajuste de los espectros se efectuó igualmente con el programa Normos y los resultados de este proceso se presentan en las Tablas 4.13 y 4.14. Se puede observar que el espectro Mössbauer de **todas las muestras, controles y extractos, presentan el mismo patrón de componentes o fases**: un doblete cuadrupolar, dos (2) sextetos y un patrón magnético ancho y poco resuelto. Los parámetros Mossbauer del doblete cuadrupolar presentan las siguientes características: desplazamiento isomérico (δ_D) en el rango de 0.31 a 0.39 mm/s; desdoblamiento cuadrupolar (Δ_D) en el rango de 0.57 a 0.64 mm/s y un ancho de línea (Γ_D) de 0.40 a 0.56 mm/s, que puede ser asociado a una mezcla de lepidocrocita (γ -FeOOH) y partículas superparamagnéticas. Uno de los patrones magnéticos corresponde a la fase espinela, que es mezcla de magnetita/maghemita no estequiométrica ($F_{3-x}O_4$), y se ajustó como una distribución de campo hiperfino, que está en el rango de $H_{dis1} = 44.90 - 46.96$ T. El patrón magnético ancho, poco resuelto, se ha asignado igual que en el caso de Panamá a la fase goetita (α -FeOOH) de tamaño de partícula intermedia (20-100 nm), la cual presenta una distribución de campo en el orden 30 – 32 T.

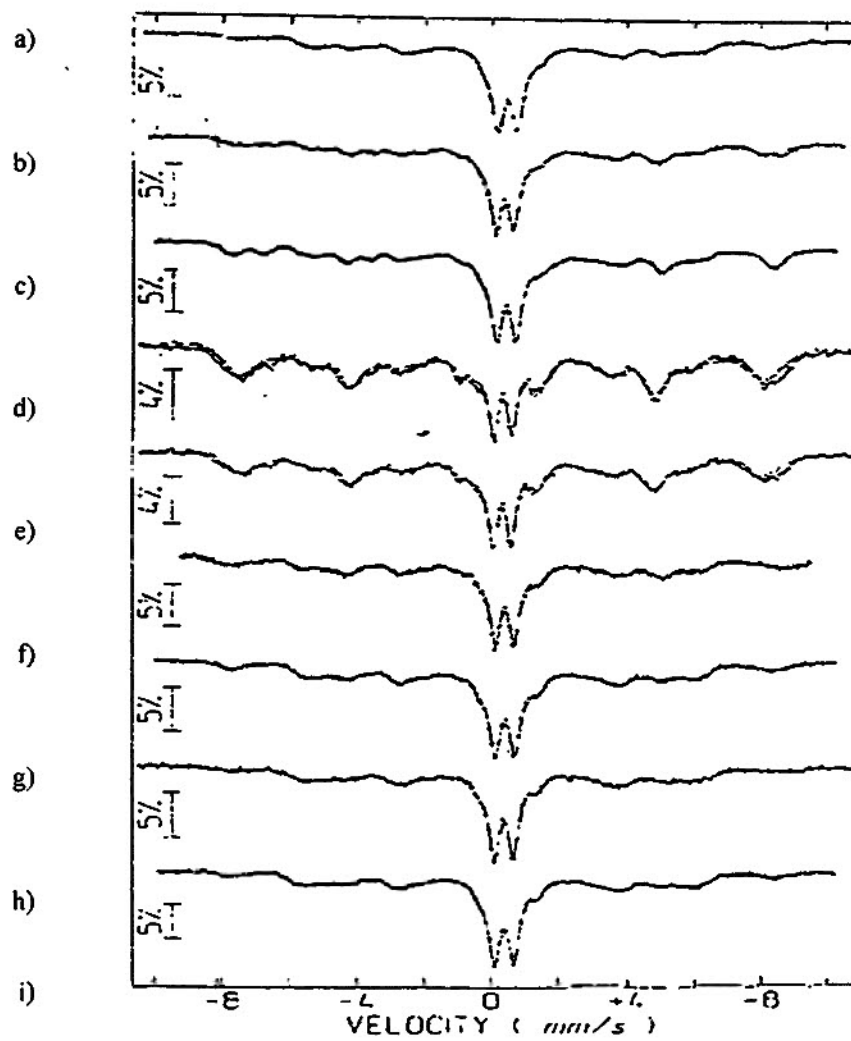


Figura 4.27 Estación Colón Espectro Mössbauer de las muestras control de (a) CO-3-1, (b) CO-3-2, (c) CO-3-3, (d) CO-3-4, (e) CO-3-5, (f) CO-6-0, (g) CO-9-0, (h) CO-12-0 y (i) CO-15 0

Parámetro	Controles y	Muestras con extractos
I _{sl}	45.89 – 46.96	44.90 – 46.33
δ _{dis} (mm/s)	0.06 – 0.10	0.06 – 0.01
Δ _{dis} (mm/s)	-0.24 – 0.02	-0.12 - 0.01
H _{dis}	30 - 32	30 - 32
δ _D (mm/s)	0.32 – 0.36	0.31 – 0.39
Γ _D (mm/s)	0.40 – 0.52	0.40 – 0.56
Δ _D (mm/s)	0.570 – 0.620	0.580 - 0.640

Como vemos, las muestras de Colón se evaluaron considerando dos distribuciones de campo. Para esta estación, en el gráfico **P/AG vs P** de los controles y extractos (relación de Langmuir ($\theta = \frac{KP}{1+KP}$)), se obtiene una línea recta, indicando la validez de la relación de Langmuir. En la Figura 4.28 a y b, se presentan ambos gráficos, así como los coeficientes de correlación obtenidos. Para los controles (figura 4.28a) se obtiene una conducta lineal que se explica por la ecuación: **$P/AG = 0.0267P + 0.1526$ ($R^2 = 0.9463$)**, mientras que para los extractos (figura 4.28b), la ecuación es: **$P/AG = 0.0184P + 0.127$ ($R^2 = 0.9798$)**. Las pendientes son muy próximas entre sí, y en ambos casos los coeficientes de correlación, son próximos a la unidad, lo cual es un indicio de la excelente correlación en esta estación y la poca influencia de los extractos. La pendiente menor en las láminas con extractos se explica por la menor área superficial disponible, que ocurre cuando se pinta la lámina, lo cual retrasa y/o interfiere los procesos corrosivos en cierto grado, que se dan al inicio y durante el desarrollo de las reacciones de corrosión.

Tabla 4.14 Estación Colón - Resultados Mossbauer - Área Relativas (%)							
Muestra	As1	As2	AD	Muestra	As1	As2	AD
CCO-3-01	17 20	36 46	46 34	CA1-3-1-5	18 56	39 72	41 72
CCO-3-02	19 05	35 61	45 34	CA2-3-1-5	14 41	40 25	45 34
CCO-3-03	17 38	35 08	47 54	CA3-3-1-5	19 58	36 95	43 47
CCO-3-04	18 59	37 97	43 44	CA4-3-1-5	17 55	30 75	51 70
CCO-3-05	22 33	31 73	45 94	CA5-3-1-5	17 44	34 41	48 15
CCO-6-0	17 27	30 68	52 05	CA6-3-1-5	17 70	38 97	43 33
CCO-9-0	11 03	33 19	55 78	CA1-6-1	19 00	36 00	45 00
CCO-12-0	8 46	35 11	56 43	CA2-6-1	18 13	35 00	46 87
CCO-15-0	7 94	39 25	52 81	CA3-6-1	14 22	34 67	51 11
CA1-3-1-1	19 05	35 06	45 89	CA4-6-1	17 23	30 68	52 09
CA2-3-1-1	10 60	39 63	49 77	CA5-6-1	17 17	31 00	51 83
CA3-3-1-1	12 47	38 83	48 70	CA6-6-1	15 37	33 70	50 93
CA4-3-1-1	13 74	38 14	48 12	CA1-6-2	17 24	32 90	49 86
CA5-3-1-1	10 95	42 44	46 60	CA2-6-2	19 52	33 50	46 98
CA6-3-1-1	17 89	38 00	44 11	CA3-6-2	18 38	32 80	48 82
CA1-3-1-2	19 55	35 56	44 89	CA4-6-2	16 29	30 60	53 11
CA2-3-1-2	11 10	40 13	48 77	CA5-6-2	19 25	30 40	50 35
CA3-3-1-2	12 97	39 33	47 70	CA6-6-2	16 33	31 40	52 27
CA4-3-1-2	14 24	38 64	47 12	CB1-6-1	16 29	31 70	52 01
CA5-3-1-2	11 45	42 94	45 61	CB2-6-1	19 44	32 80	47 76
CA6-3-1-2	18 39	38 50	43 11	CB3-6-1	19 35	29 90	50 75
CA1-3-1-3	19 35	35 46	45 19	CB4-6-1	16 37	30 50	53 13
CA2-3-1-3	10 90	40 03	49 07	CB5-6-1	17 23	30 80	51 97
CA3-3-1-3	12 77	39 23	48 00	CB6-6-1	18 24	31 00	50 76
CA4-3-1-3	14 04	38 54	47 42				
CA5-3-1-3	11 25	42 84	45 91				
CA6-3-1-3	18 19	38 40	43 41				
CA1-3-1-4	18 65	35 66	45 69				
CA2-3-1-4	10 20	40 23	49 57				
CA3-3-1-4	12 07	39 43	48 50				
CA4-3-1-4	13 34	38 74	47 92				
CA5-3-1-4	10 55	43 04	46 41				
CA6-3-1-4	17 49	38 60	43 91				

Se puede observar que la pendiente de los controles del gráfico **P/AG vs P** de Colón es similar que la estación Panamá, aunque difiere el valor de la ordenada en el origen, lo cual es un indicio de las similitudes en el papel de goethita como protector contra la corrosión, en este caso, bajo la influencia de 2 microclimas distintos, pero con el mismo tipo de metal y tiempo de exposición.

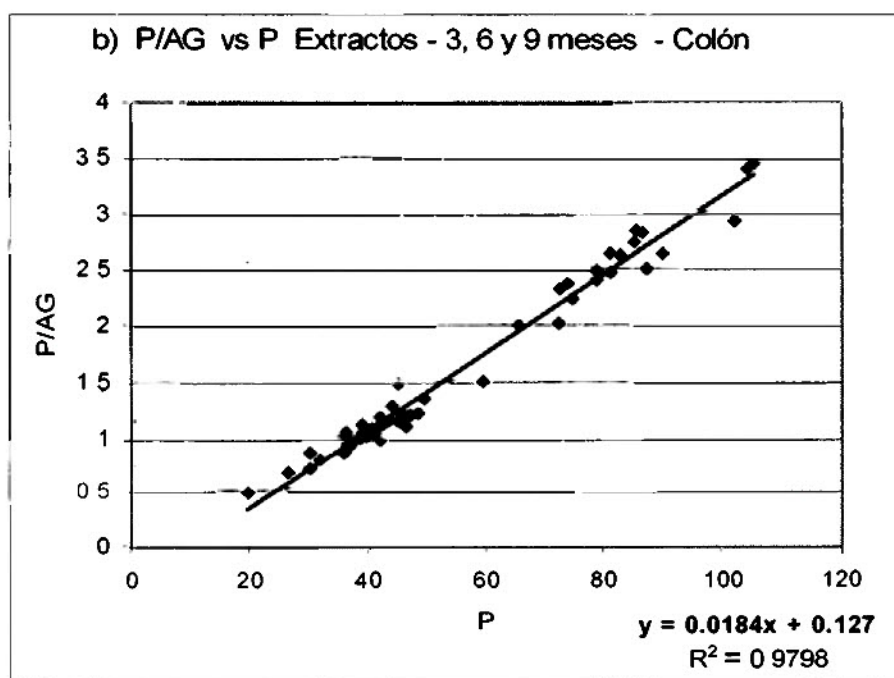
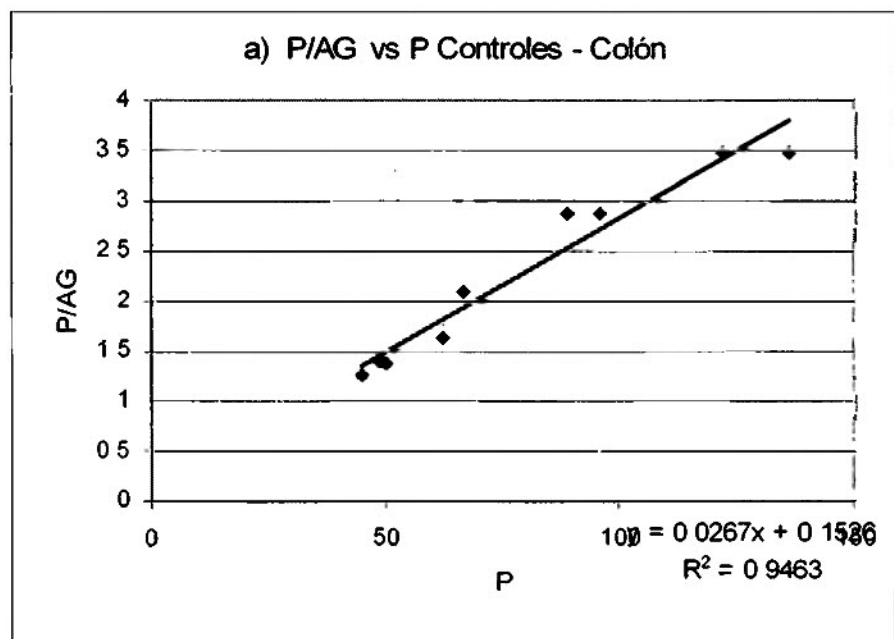


Figura 4.28. Estación Colón. Gráficos P/AG vs P, a) Controles y b) Extractos de 3, 6 y 9 evaluados.

Las diferencias entre los diferentes extractos no son significativas. Evidentemente aquí se puede descartar la influencia anticorrosivo de los extractos y sus posibles reacciones de conversión con el acero y los óxidos presentes en las herrumbres.

El diagrama temario de las áreas relativas de los componentes del espectro Mössbauer se presenta en la Figura 4.29. Es evidente que para tiempos de exposición cortos el óxido contiene una larga cantidad de la fase espinela, que podría ocasionar una alta velocidad de corrosión en los periodos iniciales. Se ha relacionado la formación de la fase espinela ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) a una alta tasa de corrosión del acero de carbono. Con la disminución de la cantidad de la fase espinela con el tiempo de exposición, hay un incremento de otros componentes como la γ -FeOOH y nano partículas, a través de reacciones de estado sólido. Se puede observar un incremento de la fase α -FeOOH con el tiempo.

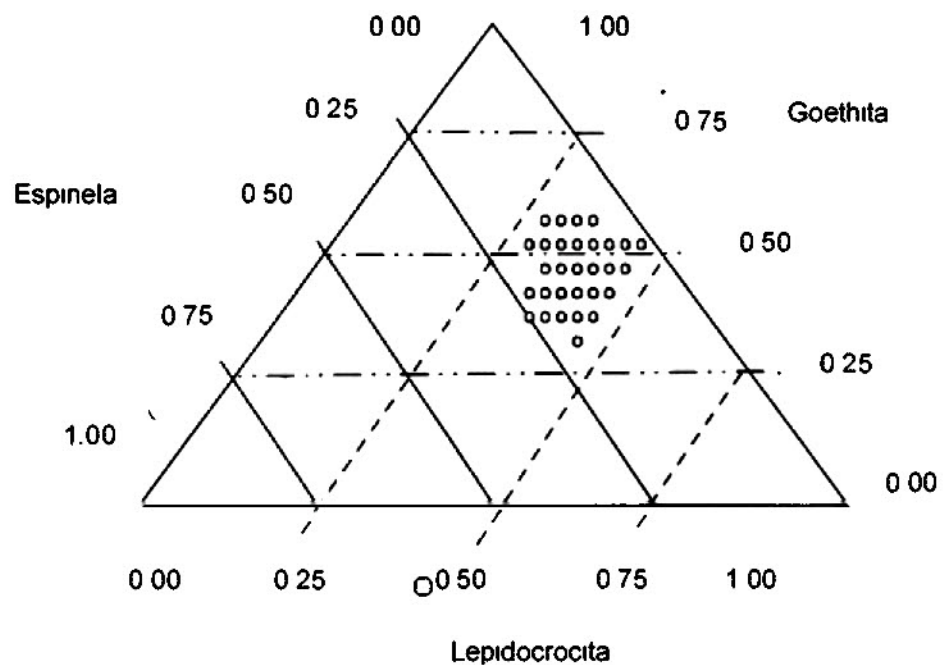


Figura 4.29. Estación Colón. Diagrama ternario de las áreas de la lepidocrocita, goetita y fracción espinela, resultante del espectro Móssbauer

RESULTADOS

4.5 Difracción de rayos X

4.5.1. Estación Panamá y Colón

En las Figuras 4.30 a 4.31 se presenta los patrones de difracción de los productos de corrosión de las muestras analizadas para la estación Panamá y en las Figuras 4.32 y 4.33 los difractogramas de la estación Colón. En las Tablas 4.15 y 4.16 se presenta las principales reflexiones (d_A) e intensidades relativas (I/I°) para la estación Panamá y en las Tablas 4.17 y 4.18, los datos de Colón.

Se procederá a efectuar una descripción conjunta en vista de las similitudes encontradas en ambas estaciones. Para la identificación de los componentes de la herrumbre utilizaremos el sistema JCPDS, de acuerdo a las cartas No. 27-213 de la goethita, la No. 8-98 de la lepidocrocita, la No. 34-1266 de la akaganeita, la No. 11-614 de la magnetita y la No. 15-615 para la maghemita. Para cada difractograma se evaluarán las posiciones de las distancias interplanares y sus intensidades relativas y se procederá a la comparación con las cartas antes indicadas.

En base a los difractogramas obtenidos, se puede observar que las reflexiones fuertes próximas a 6.26 Å y 3.29 Å, permiten identificar a la lepidocrocita, la reflexión principal a 4.19 Å, permite identificar a la goethita y con la reflexión a 2.53 Å se logra identificar a la magnetita.

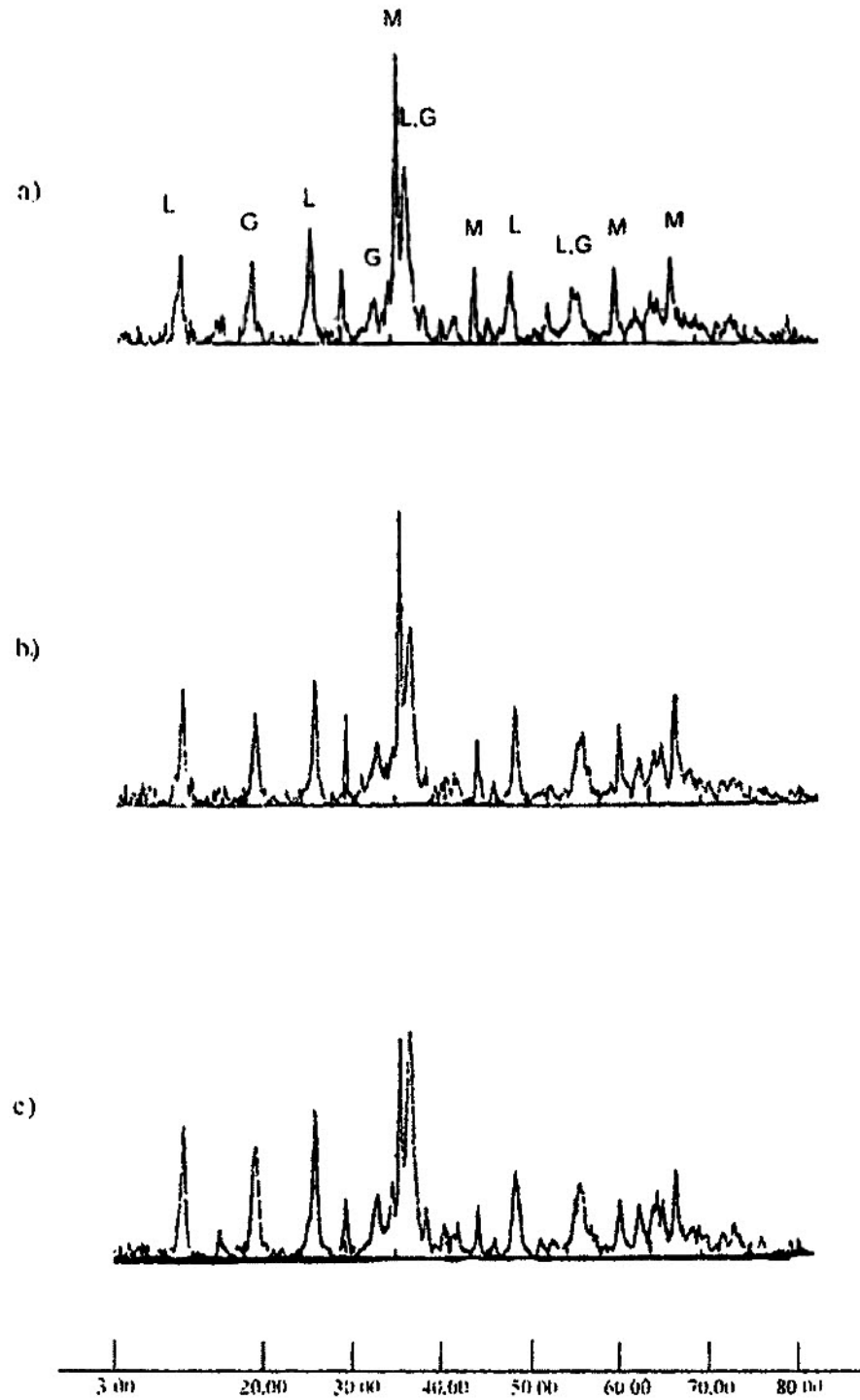


Fig. 4.30 Estación Panamá. Difractograma de las muestras de Control: (a) C0-3-1, (b) C0-3-2 y (c) C0-6-0.

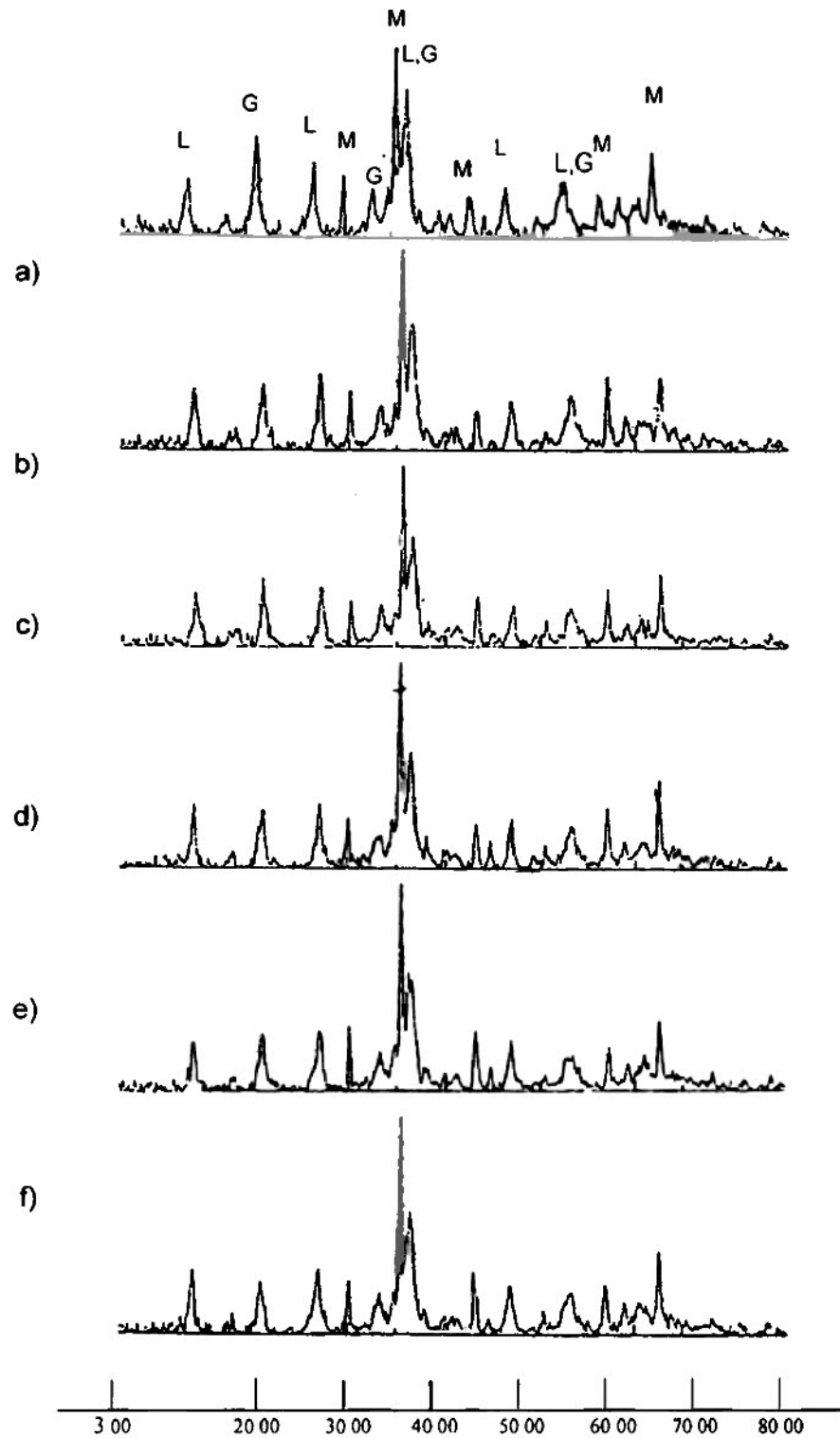


Fig. 4.31 Estación Panamá. Difractograma de las muestras con los extractos: a) A1-3-1-1, b) A2-3-1-1, c) A3-3-2-1, d) A4-3-1-1, e) A5-3-1-1 y f) A6-3-1-1

Tabla 4.15 Estación Panama-Resultados de la Difracción de rayos X

Muestra	Absorciones e Intensidades principales														
Lepidocro	6.26	3.29	2.47	1.94	1.73	1.52	1.37	1.08							
	100	90	80	70	40	40	30	40							
Goethita	4.98	4.18	2.69	2.58	2.45	2.25	2.19	1.72							
	10	100	40	10	50	10	20	20							
Magnetita	2.97	2.53	2.1	1.71	1.62	1.48	1.28								
	30	100	20	10	30	40	10								
PC0-3-0-1	6.23	4.20	3.30	2.96	2.58	2.53	2.47	2.43	2.09	1.94	1.73	1.71	1.61	1.53	1.48
	34	29	40	27	27	99	61	27	27	25	19	18	27	18	30
PC0-3-0-2	6.28	4.20	4.20	3.29	2.96	2.70	2.53	2.46	2.1	1.94	1.72	1.71	1.61	1.51	1.48
	40	31	31	72	54	27	99	60	22	33	23	24	27	26	55
PC0-6-0	6.32	4.20	3.3	2.97	2.7	2.58	2.53	2.47	2.43	1.94	1.74	1.73	1.72	1.53	1.48
	58	48	64	26	29	34	96	99	30	39	27	39	29	30	40
PA1-3-1-1	6.34	4.22	3.31	2.98	2.72	2.59	2.54	2.47	2.44	2.1	1.94	1.73	1.72	1.62	1.49
	41	51	54	54	24	26	99	76	30	22	26	28	28	26	43
PA2-3-1-1	6.30	4.2	3.29	2.96	2.69	2.58	2.53	2.46	2.43	2.1	1.94	1.74	1.72	1.62	1.48
	30	33	38	30	22	23	99	63	28	23	23	18	28	37	37
PA3-3-1-1	6.30	4.22	3.29	2.96	2.69	2.58	2.53	2.48	2.46	2.09	1.93	1.73	1.72	1.61	1.48
	30	36	33	25	23	19	99	45	60	27	23	19	20	32	39
PA4-3-1-1	6.28	4.29	4.19	3.29	2.97	2.67	2.58	2.53	2.47	2.36	2.1	1.93	1.72	1.61	1.48
	31	21	28	32	24	17	23	99	56	17	22	24	22	30	43
PA5-3-1-1	6.32	4.19	3.28	2.97	2.7	2.57	2.53	2.48	2.46	2.42	2.09	1.93	1.71	1.62	1.48
	24	28	29	32	19	23	100	57	54	22	29	25	18	29	34
PA6-3-1-1	6.32	4.23	3.29	2.97	2.7	2.58	2.53	2.47	2.42	2.1	1.94	1.73	1.71	1.62	1.48
	29	24	29	24	19	19	99	56	19	27	22	17	16	22	37
PA1-3-1-2	6.32	4.23	4.17	3.31	2.98	2.7	2.59	2.54	2.47	2.47	2.44	2.1			
	21	30	18	35	25	18	22	99	55	55	27	20			
PA2-3-1-2	6.28	4.3	4.22	3.32	2.98	2.73	2.7	2.59	2.54	2.5	2.5	2.47			
	25	23	38	36	26	21	26	28	99	45	45	78			
PA3-3-1-2	4.3	4.22	3.3	2.97	2.7	2.58	2.53	2.49	2.45	2.45	2.1				
	21	41	29	32	33	31	100	45	71	71	22				
PA4-3-1-2	4.23	3.31	2.98	2.7	2.58	2.54	2.49	2.43	2.43	2.1					
	36	17	29	20	25	99	49	24	24	24					
PA5-3-1-2	6.32	4.3	4.2	3.3	2.97	2.7	2.59	2.53	2.48	2.45	2.45	2.1			
	29	16	27	28	26	22	19	99	50	36	36	21			
PA6-3-1-2	6.49	6.28	4.23	3.3	2.96	2.69	2.53	2.45	2.45	2.42	2.09				
	12	25	25	31	22	17	100	40	40	21	23				

Tabla 4.16. Estación Panamá. Resultados de la Difracción de rayos X

Muestra	Absorciones e Intensidades principales														
PA1-6-1	6 30	4 2	4 13	3 29	2 71	2 58	2 53	2 46	2 08	1 93	1 73	1 61	1 57	1 48	1 48
	29	60	33	41	37	38	99	94	31	29	29	30	25	32	32
PA2-6-1	6 27	4 2	3 34	3 29	2 96	2 69	2 58	2 53	2 47	1 93	1 72	1 56	1 51	1 48	1 48
	49	58	22	47	24	29	34	99	87	36	26	26	20	33	33
PA3-6-1	6 32	4 24	3 3	2 71	2 59	2 57	2 53	2 47	2 43	1 94	1 72	1 62	1 53	1 49	1 49
	46	50	54	39	31	24	99	93	28	31	31	34	30	40	40
PA4-6-1	6 27	4 21	3 29	2 97	2 7	2 58	2 53	2 47	2 09	1 94	1 72	1 57	1 52	1 48	1 48
	45	50	67	27	31	29	100	83	31	42	36	30	24	33	33
PA5-6-1	6 28	4 29	4 21	3 3	2 7	2 58	2 53	2 47	2 43	2 09	1 94	1 72	1 62	1 48	1 48
	49	27	50	51	35	32	100	91	35	30	32	36	27	35	35
PA6-6-1	28 7	6 27	4 22	3 3	2 97	2 7	2 58	2 53	2 46	2 42	2 1	1 73	1 62	1 48	1 48
	23	33	40	34	31	24	23	99	58	23	18	24	27	32	32
PA1-6-2	6 23	4 21	3 3	3 27	2 96	2 68	2 58	2 53	2 46	2 42	2 09	1 93	1 72	1 71	1 48
	26	42	34	31	32	24	26	99	64	31	43	25	26	22	28
PA2-6-2	6 23	4 19	3 29	2 96	2 7	2 58	2 53	2 47	2 45	2 42	2 09	1 73	1 71	1 61	1 48
	20	30	26	32	20	22	99	51	55	25	25	21	22	33	35
PA3-6-2	6 3	4 25	3 3	2 97	2 73	2 69	2 58	2 53	2 46	2 45	2 09	1 73	1 72	1 61	1 48
	31	31	31	28	21	31	23	99	61	58	42	26	32	32	28
PA4-6-2	6 3	4 2	4 14	3 29	2 96	2 69	2 58	2 53	2 45	2 42	1 94	1 73	1 72	1 61	1 48
	40	57	31	50	33	37	31	99	74	27	31	35	24	26	35
PA5-6-2	9 56	6 32	4 22	3 31	2 98	2 7	2 59	2 54	2 48	2 46	1 94	1 74	1 72	1 57	1 48
	35	63	55	47	29	31	39	99	97	85	36	28	28	28	38
PA6-6-2	6 27	4 2	3 33	3 29	2 97	2 7	2 57	2 53	2 45	2 09	1 73	1 72	1 62	1 48	1 48
	27	41	24	29	23	27	23	99	57	26	24	26	24	28	54
PB1-6-1	6 3	4 2	3 29	2 97	2 7	2 59	2 53	2 46	2 44	2 09	1 94	1 93	1 73	1 62	1 48
	27	35	35	32	24	21	99	62	37	25	22	19	20	27	37
PB2-6-1	4 2	3 29	2 97	2 7	2 58	2 53	2 47	2 44	2 42	1 72	1 71	1 61	1 57	1 51	1 48
		40	33	33	30	31	99	68	52	24	28	25	28	21	23
PB3-6-1	4 27	4 18	3 29	2 96	2 69	2 58	2 52	2 47	2 41	2 09	1 94	1 73	1 72	1 61	1 48
	21	42	30	26	30	29	98	66	22	23	22	21	24	30	34
PB4-6-1	6 25	4 23	4 17	3 28	2 95	2 69	2 58	2 52	2 48	2 44	1 93	1 72	1 71	1 61	1 48
	40	31	44	45	27	23	31	100	50	71	26	32	29	28	34
PB5-6-1	6 27	4 17	3 29	2 96	2 7	2 58	2 53	2 47	2 45	2 09	1 94	1 73	1 72	1 61	1 48
	35	44	38	29	25	27	99	64	68	20	21	20	26	28	33
PB6-6-1	6 49	6 28	4 23	3 3	2 96	2 69	2 53	2 45	2 45	2 42	2 09				
	12	25	25	31	22	17	100	40	40	21	23				

En todos los casos se observa la presencia de estos tres componentes en los productos de corrosión, es decir, lepidocrocita, goethita y magnetita. La intensidad de los picos de difracción, atribuidos a la magnetita, gradualmente disminuyen con el tiempo de exposición, lo cual es consistente con la información obtenida a través de la espectroscopia Mössbauer. Ello sugiere que la magnetita es el componente cristalino dominante en las etapas iniciales de corrosión atmosférica. Se debe sin embargo anotar que se presenta la dificultad de identificar de forma definitiva la presencia de magnetita y maghemita o ambos, ya que presenta patrones de difracción similares.

No se detecta en ninguno de los difractogramas evaluados la presencia de la Akaganeita, la cual debe presentar bandas intensas a 7.46 Å , 3.34 Å y 2.54 Å .

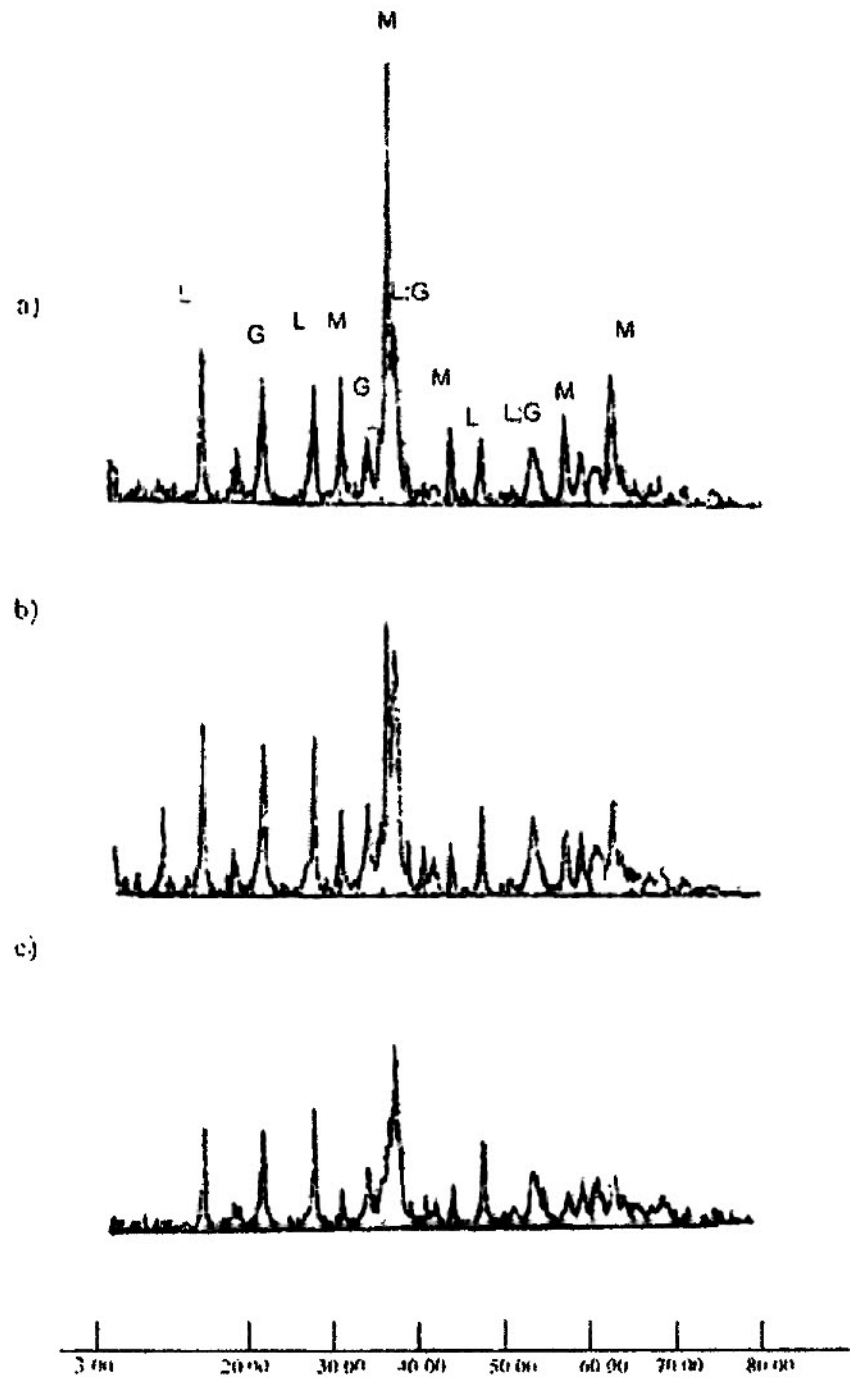


Fig. 4.32 Estación Colón. Difractograma de las muestras de Control: (a) C0-3-1, (b) C0-3-2 y (c) C0-6-0.

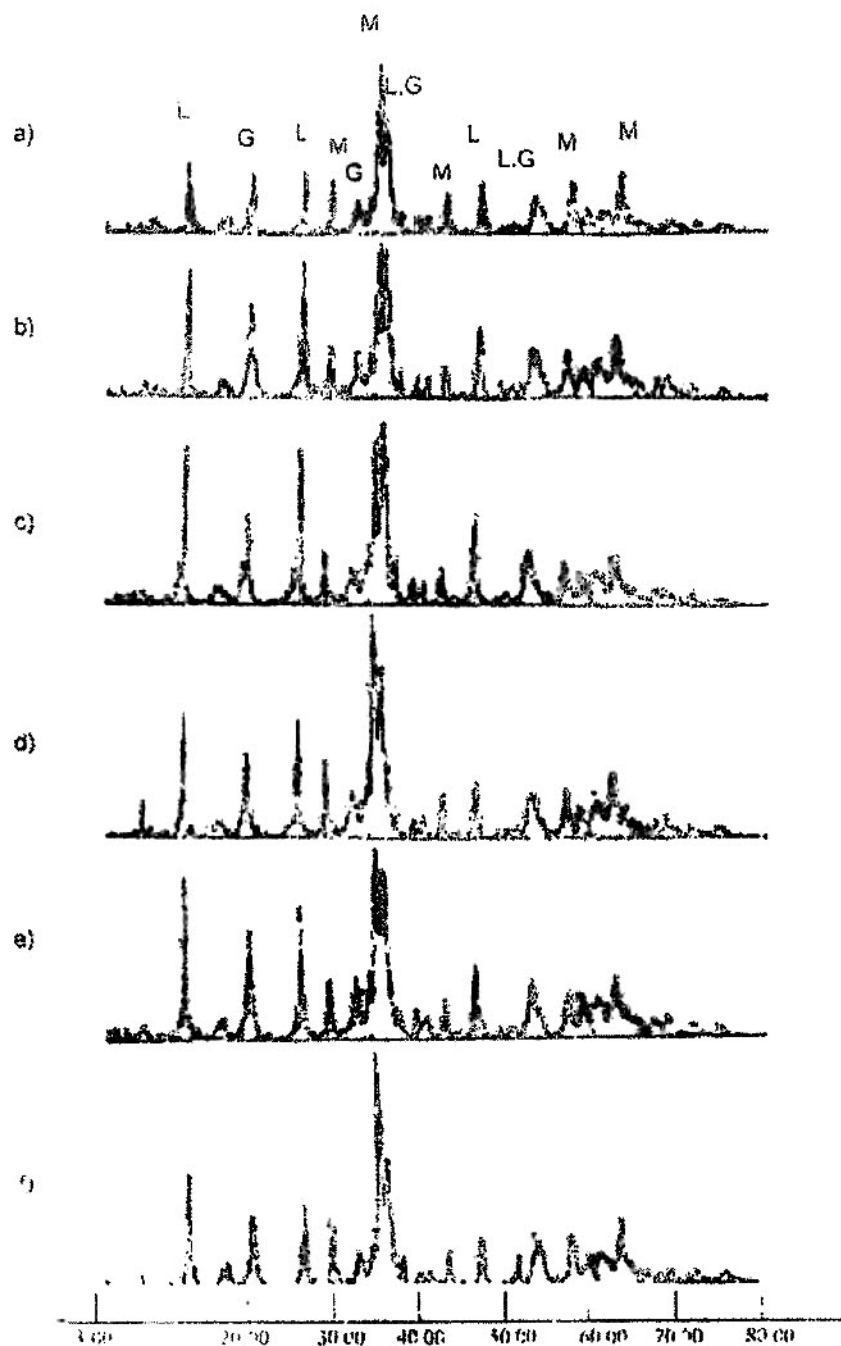


Fig 4 33 Estación Colón Difractograma de las muestras con los extractos
a) CA1-3-1-1, b) CA2-3-1-1, c) CA3-3-2-1, d) CA4-3-1-1, e) CA5-3-1-1 y
f) CA6-3-1-1

Tabla 4.17. Estación Colón. Resultados de DRX

Muestra	Absorciones e Intensidades principales														
Lepidocro	6.26	3.29	2.47	1.94	1.73	1.52	1.37	1.08							
	100	90	80	70	40	40	30	40							
Goethita	4.98	4.18	2.69	2.58	2.45	2.25	2.19	1.72							
	10	100	40	10	50	10	20	20							
Magnetita	2.97	2.53	2.1	1.71	1.62	1.48	1.28								
	30	100	20	10	30	40	10								
CC0-3-0-1	6.3	4.19	3.29	2.96	2.69	2.59	2.53	2.47	2.44	2.43	2.09	1.93	1.72	1.61	1.48
	34	84	26	29	15	16	99	40	25	16	17	15	12	20	69
CC0-3-0-2	9.44	6.3	4.2	3.29	2.97	2.7	2.59	2.53	2.46	1.94	1.72	1.62	1.61	1.57	1.48
	31	61	54	56	46	32	42	100	84	31	27	20	23	22	51
CC0-6-0	6.27	4.2	3.29	2.7	2.58	2.52	2.47	2.45	2.09	1.94	1.72	1.71	1.57	1.52	1.47
	58	54	67	32	26	60	99	63	23	78	30	24	23	24	24
CA1-3-1-1	6.3	4.22	3.3	2.97	2.7	2.58	2.53	2.47	2.42	2.09	1.94	1.73	1.72	1.61	1.43
	41	34	37	31	18	21	100	66	16	24	30	23	20	30	36
CA2-3-1-1	6.27	4.2	3.29	2.97	2.69	2.58	2.53	2.47	2.45	2.43	1.94	1.73	1.72	1.61	1.48
	78	57	83	33	30	28	99	93	66	28	43	32	31	30	39
CA3-3-1-1	6.28	4.21	3.3	2.98	2.7	2.59	2.53	2.47	2.45	2.37	1.94	1.73	1.73	1.61	1.49
	83	47	81	27	20	21	86	99	56	25	47	24	28	23	24
CA4-3-1-1	9.44	6.28	4.2	3.3	2.96	2.7	2.58	2.53	2.47	2.45	2.09	1.94	1.73	1.61	1.48
	17	54	37	51	34	20	22	99	75	41	20	26	17	19	28
CA5-3-1-1	27.6	6.28	4.18	3.29	2.96	2.7	2.59	2.53	2.47	1.94	1.73	1.61	1.57	1.47	
	25	84	57	68	32	33	35	98	89	38	31	23	22	245	
CA6-3-1-1	6.32	4.2	3.3	2.97	2.7	2.59	2.53	2.48	2.46	2.1	1.94	1.72	1.71	1.62	1.48
	50	33	37	29	17	18	99	54	54	16	21	19	16	19	29
CA1-3-1-2	6.27	4.19	3.29	2.97	2.7	2.58	2.53	2.47	1.94	1.29	1.61	1.56	1.52	1.49	1.48
	866	62	67	25	35	33	92	100	35	3	20	20	24	28	24
CA2-3-1-2	9.44	6.28	4.28	4.21	3.3	2.97	2.69	2.58	2.53	2.47	1.94	1.73	1.61	1.48	
	35	24	29	59	66	24	35	34	87	100	33	33	30	38	
CA3-3-1-2	6.28	4.2	3.3	2.98	2.7	2.67	2.58	2.53	2.45	1.94	1.73	1.62	1.51	1.48	1.47
	77	77	72	26	47	21	37	99	95	41	35	26	24	34	24
CA4-3-1-2	6.3	4.22	3.3	2.7	2.58	2.53	2.47	2.1	1.94	1.73	1.72	1.61	1.57	1.52	1.48
	90	57	75	33	33	80	99	20	43	34	27	21	27	24	23
CA5-3-1-2	6.3	4.2	3.29	2.97	2.7	2.53	2.53	2.47	2.37	2.09	1.94	1.73	1.72	1.56	1.48
	80	65	70	28	32	94	94	100	23	31	35	29	28	24	27
CA6-3-1-2	6.34	4.23	4.16	3.31	2.98	2.71	2.59	2.54	2.48	2.09	1.95	1.74	1.72	1.57	1.49
	78	53	24	21	23	32	25	78	99	27	32	21	25	21	23

Tabla 4-18 Estación Colón - Resultados de DRX

Muestra	Absorciones e Intensidades principales														
CA1-6-1	6 6	6 39	4 25	3 33	2 72	2 6	2 54	2 49	2 45	2 1	1 95	1 74	1 72	1 53	1 48
	27	75	49	73	30	25	89	99	32	27	48	36	25	26	36
CA2-6-1	6 36	4 23	3 31	2 71	2 59	2 53	2 48	2 2	1 94	1 74	1 73	1 57	1 53	1 48	1 48
	61	56	63	34	28	55	99	23	38	35	33	23	30	23	23
CA3-6-1	6 3	4 2	3 3	2 7	2 58	2 53	2 47	2 44	2 37	1 94	1 73	1 72	1 57	1 52	1 48
	79	49	78	28	28	40	100	54	18	42	29	31	25	24	21
CA4-6-1	6 43	4 26	3 33	3	2 73	2 59	2 54	2 49	2 47	2 1	1 95	1 73	1 72	1 62	1 49
	41	41	32	30	21	23	100	59	46	21	23	23	19	25	37
CA5-6-1	6 3	4 21	3 3	2 7	2 58	2 53	2 48	2 37	1 94	1 73	1 73	1 57	1 52	1 51	1 48
	49	49	61	31	24	63	99	20	37	29	28	24	22	20	25
CA6-6-1	27 9	6 28	4 21	3 29	2 7	2 58	2 52	2 47	2 36	1 94	1 73	1 72	1 56	1 52	1 48
	36	74	64	68	29	29	58	100	20	39	25	32	27	21	22
CA1-6-2	6 25	4 19	3 29	2 95	2 69	2 58	2 52	2 46	2 36	1 94	1 73	1 56	1 52	1 47	1 45
	59	62	65	17	36	30	57	100	18	37	36	24	20	22	16
CA2-6-2	6 3	4 21	3 3	2 7	2 59	2 53	2 48	2 37	1 94	1 73	1 57	1 53	1 52	1 51	1 48
	77	67	77	35	34	52	99	17	39	32	25	16	21	21	19
CA3-6-2	6 28	4 28	4 2	3 29	2 7	2 58	2 53	2 47	1 94	1 74	1 72	1 56	1 52	1 51	1 48
	49	25	52	68	36	29	67	99	44	24	33	28	23	23	23
CA4-6-2	29 4	6 28	4 19	3 29	2 96	2 69	2 58	2 53	2 47	2 09	1 94	1 73	1 72	1 61	1 48
	27	52	50	55	33	27	32	100	82	19	37	25	27	31	38
CA5-6-2	28 7	6 28	4 2	3 29	2 7	2 58	2 53	2 47	2 36	1 94	1 74	1 56	1 52	1 48	1 48
	29	51	54	66	33	28	60	100	18	36	26	26	26	18	20
CA6-6-2	6 28	4 22	3 29	2 69	2 58	2 53	2 47	2 45	1 94	1 73	1 72	1 57	1 52	1 48	1 37
	52	55	64	32	27	47	99	68	36	32	32	25	22	19	19
CB1-6-1	6 23	4 18	3 28	2 95	2 69	2 58	2 52	2 46	2 09	1 93	1 72	1 61	1 52	1 48	1 47
	38	46	50	28	24	27	100	75	25	24	25	32	22	44	27
CB2-6-1	6 28	4 19	3 29	2 69	2 58	2 52	2 47	2 09	1 94	1 73	1 72	1 61	1 56	1 52	1 47
	64	56	72	38	32	62	100	22	43	27	33	22	26	22	27
CB3-6-1	6 32	4 2	3 31	2 97	2 7	2 59	2 53	2 46	2 09	1 94	1 73	1 72	1 61	1 57	1 48
	49	46	47	28	26	25	99	76	21	27	22	26	27	20	30
CB4-6-1	6 3	4 2	3 29	2 96	2 7	2 58	2 53	2 47	2 19	1 94	1 73	1 61	1 56	1 52	1 48
	58	58	67	19	32	31	71	100	18	40	32	20	23	18	27
CB5-6-1	6 32	4 22	3 3	2 97	2 7	2 59	2 53	2 48	2 09	1 94	1 73	1 73	1 61	1 57	1 48
	45	38	56	28	22	26	100	77	19	30	19	19	28	19	35
CB6-6-1	6 28	4 2	3 3	2 7	2 58	2 52	2 47	1 94	1 74	1 72	1 61	1 57	1 52	1 51	1 48
	59	58	66	37	33	68	100	35	25	28	23	26	26	23	30

4.6 Resultados de los análisis por espectroscopia infrarroja

4.6.1. Estación Panamá y Colón

La Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), utilizada como técnica complementaria a la Espectroscopía Mössbauer y la Difracción de Rayos X, para la caracterización y/o identificación de los componentes de los productos de corrosión de las láminas expuestas. El método tiene la ventaja de utilizarse en la caracterización de compuestos amorfos como cristalinos, sin embargo, depende igualmente de la complejidad de la matriz en estudio.

En las Figuras 4.34 y 4.35 se presenta los espectros infrarrojos seleccionados o representativos de la herrumbre obtenida en las estaciones de Panamá y Colón, respectivamente y en la Tabla 4.19 los rangos de las principales bandas de absorción (cm^{-1}) y características de tales muestras. En todos los casos la posición de las bandas de absorción infrarroja fueron las mismas, variando sólo en las intensidades relativas. Así vemos que a 1020 cm^{-1} aparece una banda fuerte y fina que corresponde a la lepidocrocita y otras dos líneas a 800 y 900 cm^{-1} , que son características de la goethita. En la zona de 400 cm^{-1} a 300 cm^{-1} hay una absorción ancha y fuerte debido a la magnetita. Por lo cual resumiendo, se puede indicar que los componentes identificados con seguridad, son la lepidocrocita y goethita. Se hace un tanto difícil asignar categóricamente la presencia de magnetita, por la alta distorsión estructural observada en estos espectros, pues se trata de muestras naturales de baja

cristalinidad, y además, de una mezcla de diversos componentes, que presentan bandas de absorción en el mismo rango. No fue posible determinar la absorción máxima debido a la fuerte superposición de otras bandas características del enlace oxígeno-hierro. No se observa la absorción fuerte a 830 cm^{-1} típica de la akaganeita ni otras bandas características, por lo cual se descarta la presencia de la misma en las muestras evaluadas.

Tabla 4.19. Estación Panamá y Colón. Resultados de Espectroscopía Infrarroja.

Vibraciones	Absorciones (cm^{-1}) y características de las bandas
Enlace Fe-O de la Lepidocrocita (L) y Magnetita (M)	480
Enlace O-H de la Goetita (G)	630
Enlace Fe-OH de la Goetita (G)	800 y 900
Enlace Fe-OH de la Lepidocrocita (L)	1,020
Deformación de los hidróxido	1,150
Deformación de OH_2 de los oxidróxidos	1,630

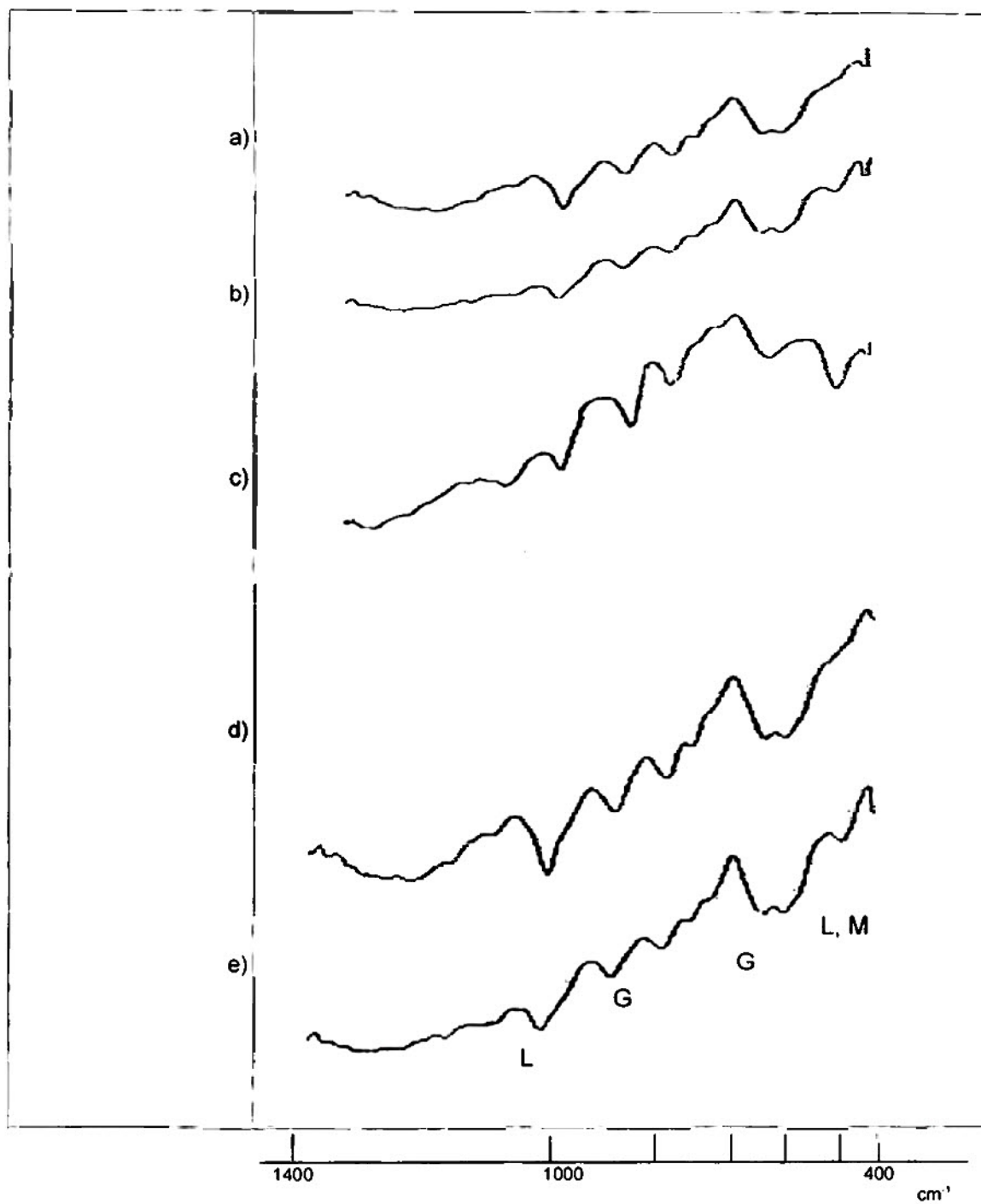


Figura 4.34 Estación Panamá. Espectro FTIR de las muestras control: (a) C0-3-1, (b) C0-3-2, (c) C0-6-0, (d) A1-3-1-1 y (e) A1-6-1

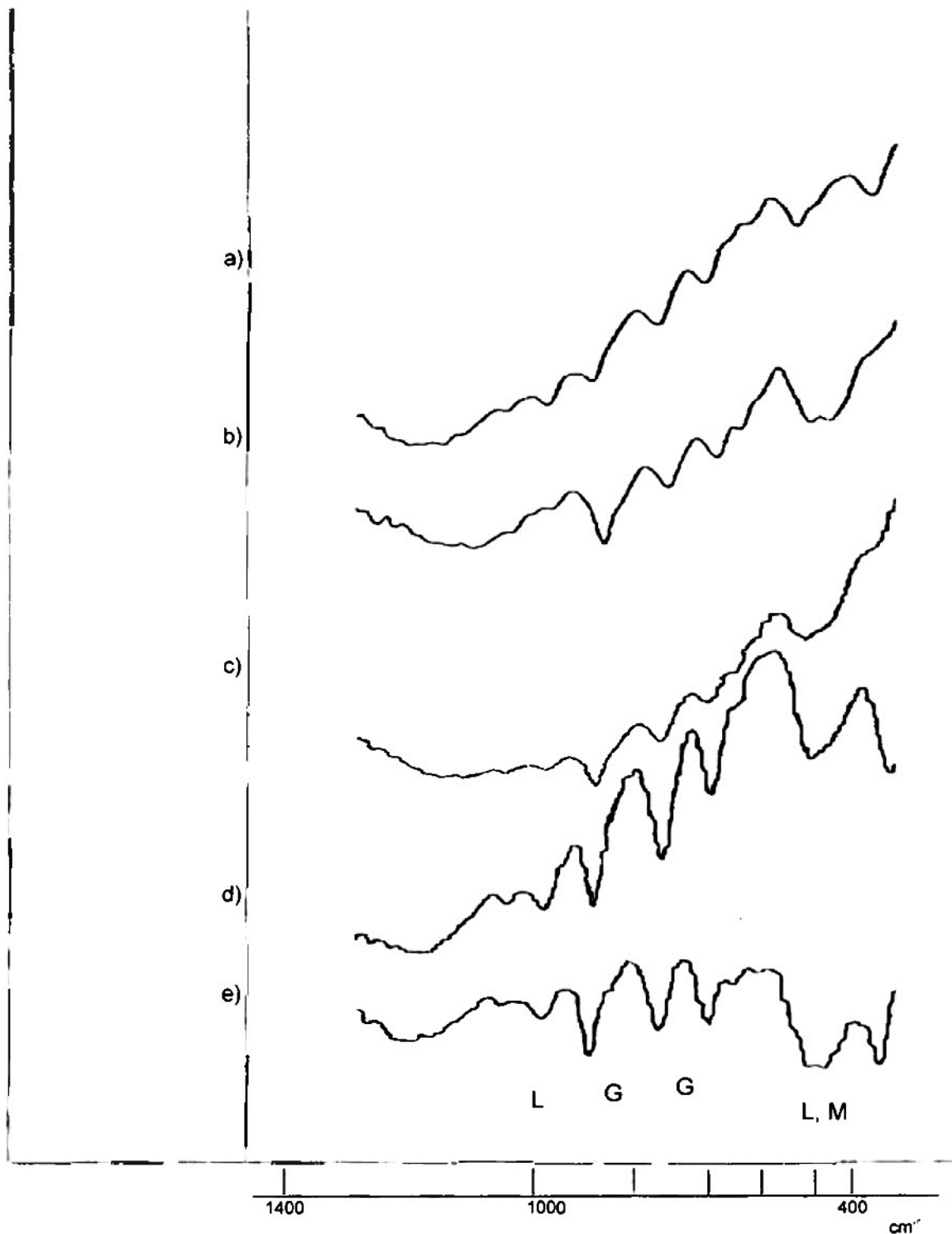


Figura 4.35 Estación Colón. Espectro FTIR de las muestras control:
(a) C0-3-1, (b) C0-3-2, (c) C0-6-0, (d) A1-3-1-1 y (e) A1-6-1

**SECCIÓN 5
DISCUSIÓN**

DISCUSIÓN

La utilización de los extractos de plantas como sistema de tratamiento anticorrosivo, refleja a cortos períodos de tiempo, una evidente protección frente a la atmósfera, pese a que se utilizaron de forma directa y sencilla, sin combinar con otros componentes como ligantes, surfactantes, resinas, etc., usualmente incorporados en la formulación industrial de las pinturas anticorrosivas. Y ello es así pues, lo que se pretende en esta investigación, es detectar conductas orientadoras sobre la eficiencia potencial anticorrosiva de estas plantas.

La tonalidad de la herrumbre formada sobre las láminas de control de ambas estaciones es variada, va de un tono chocolate claro a oscuro, lo que sugiere la presencia de fases de diversa naturaleza en la mayor parte de las láminas. No obstante, en las láminas en las que se aplicó el extracto, el color del óxido formado cambia, ya que algunos extractos, como el herrero (#1), la acacia (# 5) y el ácido tánico (# 6), tiñen el producto a un tono chocolate oscuro, casi negruzco o azulado, y es más intenso al aplicarse los mismos de forma reiterada sobre la lámina, lo cual se pudo observar en las figuras 4.1 y 4.4. Esto es más evidente en las láminas de la estación Panamá con respecto a las de Colón, ya que en esta última estación, hay un lavado de la superficie por las

abundantes lluvias. La aparición de un color o tono negruzco en la herrumbre tan pronto se pintan, sugiere una reacción de los taninos de los extractos tanto con el metal base como con el óxido, que pudiese implicar la formación de complejos planta–Metal (y/óxido) que posibiliten una reducción, reorientación o incluso una perturbación de los procesos corrosivos. Evidentemente no se descarta las acciones de ciertos componentes de los extractos que incrementarían la velocidad de corrosión.

El óxido formado en la estación Panamá aparenta ser adherente y menos poroso que Colón, e incluso este último experimenta delaminación superficial (formación de capas de óxidos que se van separando poco a poco), lo cual es un indicio de un proceso corrosivo más intenso y destructivo.

Sobre las características climáticas y de contaminación, los valores reportados en las Tabla 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, son consistentes con la información recopilada en estudios anteriores y típicos de climas tropicales. En términos generales, la estación Panamá tiene niveles moderados de contaminación, con Cl⁻ de 9.1 mg/m².d y SO₂ de 4.1 mg/m².d, que corresponde a una clasificación de acuerdo a la norma ISO 9223, como un microclima del tipo **S₁P₀**. Llama la atención la reducción de los niveles de SO₂ atmosférico, en este el periodo de medición con respecto a años anteriores, en donde se había clasificado como **P₁** (Morcillo et. al. 1998 y Villallaz et. al. 2000), lo cual sugiere un medio menos agresivo (**P₀**). La precipitación pluvial anual promedio obtenida en esta estación de 1204 mm y los TDH, 5198, son consistentes con los trabajos antes citados.

Los TDH se pueden considerar como significativos, ya que están en nivel τ_4 de acuerdo a la norma citada.

Este microclima presenta condiciones ideales para el desarrollo de los denominados ciclos de humedad-secado.

La estación Colón, presenta igualmente de acuerdo a la clasificación ISO, niveles moderados de contaminación, pero más críticos que el caso de Panamá. En esta estación, el nivel promedio de SO_2 de $37.1 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ y de Cl^- de $11.8 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$, corresponde a una atmósfera del tipo **S₁P₂**, o sea, industrial-marina, y que es consistente, con los trabajos previamente efectuados (Morcillo et. al. 1998 y Villallaz et. al. 2000). Vemos igualmente que la precipitación pluvial promedio anual es 3 veces superior al caso de Panamá, 3576 mm, lo que incrementa tremendamente los niveles de TDH, 8542, que corresponde al máximo nivel de TDH, τ_5 ($\tau_5 >$ de 5500 horas/año), de la norma ISO 9223, constituyéndose por ende en la variable de mayor influencia en la corrosión de las láminas de acero. Estos niveles de TDH afectan y quizás minimizan, el papel de los contaminantes atmosféricos y limita la existencia de ciclos de humedad-secado sobre las láminas de acero, ya que lo que existe es una película permanente de agua sobre la superficie, que incrementa la corrosión, y la naturaleza de las diversas fases encontradas en la herrumbre de la estación Colón.

Sobre los aspectos climáticos se observa dos (2) conductas claramente diferentes, a pesar que Panamá es un país pequeño, con una localización geográfica y por lo tanto, con un clima dentro de unos límites bien definidos y

en principio poco variables. Quizás este es el hecho que resalta en mayor grado, es decir el papel crítico de los microclimas y su influencia en la calidad y durabilidad de los materiales y la naturaleza de los fenómenos corrosivos que prevalecen.

La velocidad de corrosión, evidentemente, se ve afectada por ambos ambientes, al igual que la efectividad de los diversos extractos utilizados. De allí se explica las menores de tasas de corrosión en Panamá con respecto a Colón (Tablas 4.5 y 4.7 respectivamente), en donde la estación Panamá, presenta una categoría de corrosividad atmosférica de acuerdo a la norma ISO 9223 (Tabla 2.3, página 25), como **C4**, es decir de agresividad alta ($50-80 \mu\text{m/año}$), ($P= 52.78 \mu\text{m/año}$). Ciertamente estadísticamente está en el borde entre esta categoría y la **C3** ($25-50 \mu\text{m/año}$). No obstante, aún así se trata de un valor un poco alto al valor esperado para una categoría de atmósfera del tipo **S₁P₀** y TDH de τ_4 , que de acuerdo a otros trabajos (Morcillo et. al. 1998 y Villalaz et. al. 2000), debería esperarse niveles menores de corrosividad (**C3** intermedio ó **C2**). No obstante, en tales trabajos, se utilizó otros tipos de aceros al carbono (SAE 1020), la preparación de las láminas fue diferente y algunos parámetros climatológicos fueron distintos. La estación Colón, con una penetración de $P= 122.22 \mu\text{m/año}$, al primer año de exposición, se clasifica como **C5**, es decir de agresividad extrema ($C5 = 80-200 \mu\text{m/año}$, es la quinta y máxima categoría) y está dentro de los rango esperados para una categoría de atmósfera del tipo **S₁P₂** y TDH de τ_5 , y consistente con trabajos previos

(Morcillo et. al. 1998 y Villalaz et. al. 2000), en donde ya se había asignado este grado de corrosividad. Este microclima es muy extremo.

Las diferencias observadas en ambos microclimas pueden afectar el proceso de reactivación o limitación de la corrosión, así como la formación y cantidad de las fases detectadas. Tal influencia se puede evidenciar en las láminas de 3 meses, en especial la de Panamá (ver Tabla 4.5 y Figura 4.10), expuestas a diferentes ciclos de 3 meses, a los largo de 15 meses, observándose diferencias en las tasas de corrosión, dependiendo del clima específico del período de 3 meses a la que se expuso. Esto no es tan evidente en muestras expuestas a períodos mayores (6, 9, 12 y 15 meses), ya que la velocidad de corrosión representa un promedio para el período de exposición, que incluye diferentes tipos de climas y lo que se observa, por lo tanto, una conducta promedio

La **eficiencia inhibidora** de los extractos depende del microclima. En Panamá la eficiencia inhibidora se observa a cortos períodos de exposición, hasta 6 meses. Y es más efectivo cuando el extracto se aplica al metal base más no en el metal precorroído (o sea a la herrumbre). Si se pinta varias veces a corto períodos, la eficiencia aumenta. En las muestras expuestas a largo período, se pierde la eficiencia de los extractos por la alta porosidad de los óxido y el lavado de los mismos que ocasiona la lluvia.

Ninguna de estas observaciones aplican para la estación Colón, pues es un microclima altamente agresivo.

Los gráficos de \ln penetración en función del \ln tiempo para las muestras control y los extractos, de ambas estaciones presentan la misma conducta esperada, es decir una línea recta que se ajusta con la ecuación $\ln P = n \ln t + a$, que es la expresión bilogarítmica de la ecuación de Passano, $C = at^n$ (donde C es la penetración P en $\mu\text{m/año}$), (Espada et. al 1989).

Para los controles de Panamá la ecuación es $\ln P = 0.4624 \ln t + 3.9082$ y para Colón, $\ln P = 0.6436 \ln t + 4.7696$. Los valores de n y a son algo superiores a los reportados previamente, (Morcillo et. al. 1998 y Villalaz et. al. 2000). Sin embargo, las condiciones de trabajo difieren en cierto grado al igual que las condiciones climáticas.

En cuanto a los extractos en Panamá, hasta un año de exposición (Tabla 4.7), se observa en general una mejor conducta de los extractos frente al control, que se refleja por la pendiente menor obtenida, incluso el **cedro y herrero** presentan menor n , que el control, y por ende mejor conducta a largo plazo. Mientras que en Colón, el **cedro y la pitahaya** presentan una conducta ligeramente mejor que el control hasta un año. Para Panamá, y en base a estos resultados podemos presentar la siguiente tendencia relativa de eficiencia de los extractos y el control:

ácido tánico > cedro > pitahaya > acacia > tuna > herrero > control.

El espectro Mössbauer de los productos de corrosión removidos de todas las muestras de la estación Panamá y Colón, consiste de un doblete

cuadrupolar, dos sextetos superimpuestos y característicos de la fase espinela magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) y un patrón magnético ancho no bien resuelto. El doblete cuadrupolar puede asociarse a una mezcla de lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ y partículas superparamagnéticas. El patrón magnético ancho, no bien resuelto, puede atribuirse a goethita $\alpha\text{-FeOOH}$ de tamaño de partícula intermedio (20 -100 nm). La distribución de tamaños de la goethita es responsable del ensanchamiento de las líneas del espectro Mössbauer. Se ha demostrado que la goethita de tamaño intermedio contribuye significativamente a la formación de capas protectoras, hasta el límite dado por la saturación de la superficie con este componente. También ha sido aceptado la validez de la aproximación del tipo langmuir para explicar esta saturación a nivel superficial. La misma se describe a través de un gráfico de $\ln P/Ag$ vs P , el cual se puede observar en la Figura 4.24 y 4.25 para Panamá y 4.28 para Colón.

Se puede observar que para los controles (figura 4.24a) se obtiene una conducta lineal que se explica por la ecuación: $P/Ag=0.0267P + 0.0885$ ($R^2 = 0.6874$), mientras que para los extractos de 3 meses de exposición (figura 4.24b), la ecuación es: $P/Ag=0.0383P - 0.149$ ($R^2 = 0.6354$). En ambos casos los coeficientes de correlación son bajos, pero mejor en los controles con respecto a los extractos.

La ecuación con mayor pendiente para los extractos se asocia a una disminución de la cantidad de goethita, por efecto de la presencia del extracto, que reduce el área efectiva donde ocurre la formación de esta fase. Evidentemente esta observación reafirma la ocurrencia de las posibles

reacciones de conversión del acero y el óxido con los extractos de las plantas para dar complejos insolubles. En ambos casos la reacción de acomplejamiento con el substrato de acero (Fe) o con el óxido más externo formado sobre la superficie (γ -FeOOH), produce un complejo insoluble extracto-hierro, similar al tanato férrico. Tales películas contribuyen a retardar el proceso de la corrosión y al mismo tiempo interfiere con la formación de goethita. Es interesante notar que la γ -FeOOH es el componente de la herrumbre más reactivo, dando tanatos férricos en la reacción con soluciones acuosas de ácido tánico y compuestos relacionados (Gust, J. y Suwalski, J, 1994) A temperatura ambiente los parámetros Mössbauer de los tanatos férricos son similares a los del doblete atribuido a la γ -FeOOH y partículas superparamagnéticas. La α -FeOOH confiere en algunos casos, al acero al carbono cierto grado de protección, limitado por la saturación de la superficie cubierta por esta fase.

Lo importante es que en esta estación los extractos tienen una mayor influencia que en Colón, y por lo tanto debe existir un sinergismo positivo entre el papel de goethita y los extractos aplicados, que han mostrados mejor protección.

Para la estación Colón, se obtiene para los controles la ecuación: **$P/AG = 0.0267P + 0.1527$** ($R^2 = 0.9463$), mientras que para los extractos: **$P/AG = 0.0184P + 0.1270$** ($R^2 = 0.9798$). En ambos casos los coeficientes de correlación son próximos a la unidad, y como se observa las diferencias son mínimas, algo menor la pendiente de los extractos, que pudiese sugerir una

leve acción benéfica de los mismos con respecto al control, por la presencia de un leve incremento de la goethita. Sin embargo, este clima es simplemente sumamente extremo que descarta mayores comentarios al respecto

Los cambios de composición del óxido con el período de exposición y el incremento de la penetración de la corrosión, se presentó en los diagramas ternarios de las Figuras 4.26 y 4.29 para Panamá y Colón respectivamente, con la fracción de las áreas del espectro Mössbauer de los tres productos de corrosión. Para Panamá, a períodos de exposición cortos contiene una larga cantidad de fase espinela y la alta velocidad de corrosión inicial podría ser asociada a esta fase. Se puede observar que con respecto a la fase γ -FeOOH los cambios en composición son menos drásticos y los cambios importantes se dan entre la magnetita y la goethita, de forma inversa, es decir una disminución significativa de la magnetita implica un incremento de goethita. Para el caso de Colón, en donde ya se había indicado igualmente que a cortos periodos de tiempo, el porcentaje de magnetita es mayor y que disminuye con el tiempo, lo cual es consistente con la estación Panamá, sin embargo la cantidad relativa de la misma presenta una menor contribución. La γ -FeOOH adquiere una mayor relevancia ya que incrementa su cantidad con el tiempo, es decir tiene una mayor participación y por lo tanto el intercambio entre estas dos fases, rige la composición de la herrumbre en esta estación. Ya se ha indicado previamente las condiciones especiales de este microclima, con alta precipitación y HR, que limita la existencia de los ciclos de Humedad-secado, que ocasiona que la fase espinela inicialmente formada por la reducción de la capa de óxido, se

transforme posteriormente a γ -FeOOH, probablemente a través de una reacción de estado sólido.

La Difracción de rayos X, técnica utilizada como complemento para la caracterización de las herrumbres (ver figuras (4.30 a la 4.33), confirma la presencia de γ -FeOOH, α -FeOOH y Fe_3O_4 , como componentes principales, en ambas estaciones. Para Panamá se puede observar la disminución de la Fe_3O_4 en el tiempo (hasta 6 meses). Hay evidencia de cambios de composición de las fases γ -FeOOH y α -FeOOH, dependiendo del extracto utilizado pero no es tan claro en este caso. Así vemos que en la figura 4.30, la α -FeOOH es ligeramente mayor que el resto de las muestras. No obstante, debemos recordar que esta técnica presenta limitaciones en cuanto a la necesidad de contar con una muestra de buena cristalinidad y orden estructural, para la obtención de un difractograma de rayos X adecuado. Es decir, la discusión antes indicada corresponde a la fracción de componentes cristalinos y no se incluye a los componentes de baja cristalinidad, amorfos, con defectos estructurales y de tamaño de nano partículas. No obstante, vemos que hay consistencia con lo desarrollado y obtenido por la Espectroscopía Mössbauer. Para la estación Colón se observa las mismas fases que para Panamá: γ -FeOOH, α -FeOOH y Fe_3O_4 , como componentes principales. Pero en la mayoría de las muestras, la presencia de magnetita es siempre menor en relación a la estación Panamá. Igualmente en el tiempo, la cantidad de Fe_3O_4 disminuye, observándose entonces un incremento de la γ -FeOOH. No hay

tendencia clara sobre un mayor o menor nivel de γ -FeOOH ó α -FeOOH en función del extracto utilizado.

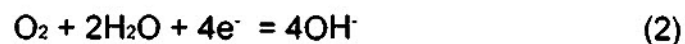
Como comentario final respecto a la difracción de rayos x podemos indicar que la misma no nos permite excluir la presencia de maguemita γ -Fe₂O₃ en la composición de las muestras evaluadas, ya que presenta el mismo patrón de difracción que la Fe₃O₄.

De los espectros infrarrojos, que fue otras de las técnicas complementarias utilizadas, para ambas estaciones, nos permite identificar con claridad las bandas de absorción características de la γ -FeOOH (720 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹ y 3000-3600 cm⁻¹) y la α -FeOOH (630 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ y 900 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹ y 3000 - 3600 cm⁻¹). En vista que la Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃ presentan bandas de absorción similares a la γ -FeOOH y la α -FeOOH, se hace difícil asignar las bandas respectivas para ambos compuestos. No se detecta evidencias de los componentes orgánicos de extractos. Los espectros infrarrojos de Colón con respecto a Panamá, presentan bandas en la zona de 3000-3600 cm⁻¹ de mayor intensidad, confirmado el incremento de la γ -FeOOH y la α -FeOOH, lo cual es consistente con la exposición desarrollada previamente con la espectroscopia Mössbauer y la Difracción de Rayos X.

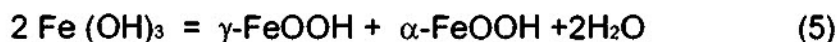
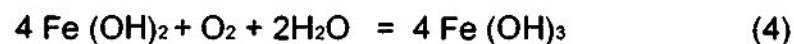
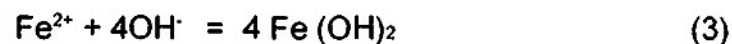
Luego de esta discusión, dejando en claro las dos conductas observadas en los microclimas de Panamá y Colón, así como el efecto de los contaminantes, el papel de los extractos y la forma de aplicarlos, proponemos un mecanismo de reacción sencillo basado en la información de la literatura

especializada, que permite explicar la formación de las diversas fases encontradas y el papel de los extractos utilizados:

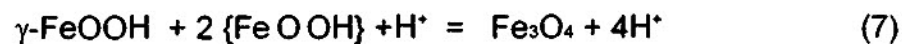
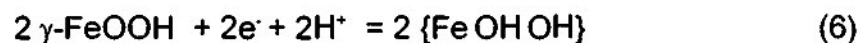
Para la estación Panamá, en presencia de oxígeno el hierro se corroe y se disuelve formando Fe^{2+} , reacción que se complementa por la reducción de oxígeno.



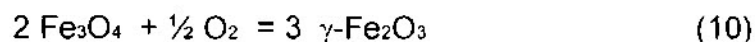
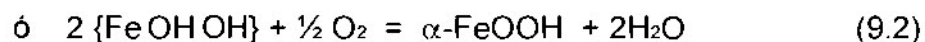
Luego prosiguen las clásicas etapas que dan origen a la variedad de compuestos de hierro que encontramos en la herrumbre inicialmente, es decir:



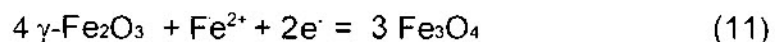
Por efecto de los ya explicados y conocidos ciclos de humedad y secado, a partir del $\gamma\text{-FeOOH}$ y de la $\alpha\text{-FeOOH}$ se da origen a productos intermedios, $\{\text{Fe O OH}\}$, similares estructuralmente a estos, que bajo condiciones fuertemente reductoras, por ejemplo en la vecindad del metal base, permite la obtención de fases como la magnetita:



Con el acceso del oxígeno, favorecido durante el secado de los poros de la herrumbre, las condiciones cambian a re-oxidación, dando origen a otros compuestos como la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a través de etapas como las siguientes:

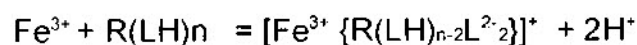
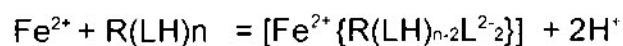


Si luego, nuevamente se está bajo condiciones reductoras, en donde los electrones son suplidos por la disolución anódica del hierro, se vuelve a formar la Fe_3O_4 , o sea:



Y de esta forma se van alternando los ciclos de oxidación-reducción, todo depende de las condiciones que imperen durante el proceso corrosivo.

Sin embargo, la presencia de los extractos de las plantas utilizadas, que como indicado previamente son ricas en taninos y productos relacionados, representa una interrupción a este proceso, dando origen a una serie de complejos insolubles. Si se tratase efectivamente de los taninos, se puede proponer la formación los complejos del tipo mono y bis CII, luego de su aplicación, y a cortos periodos de tiempo (menor de 3 meses), que son productos intermedios de corta existencia, tales como:



Y como vemos todas las formas de hierro pueden verse involucradas: Fe metálico, viéndose limitada la reacción de disolución del mismo (y por ende la

presencia de iones de Fe^{2+} y Fe^{3+}); los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} , dando lugar a mono complejos del tipo C-I y bis CII, y estos a su vez, complejos insolubles de Fe^{3+} . La γ - FeOOH y la α - FeOOH pueden reaccionar, dando complejos insolubles de Fe^{3+} .

Para el caso de Colón, en vista de las condiciones climáticas agresivas, con alta humedad y contaminantes, así como la carencia de ciclos de humedad-secado, la formación de los complejos ocurre a un tiempo corto, pues son lavados y afectados por este clima. El mecanismo es el que ocurre bajo climas como los típicos de la estación, que pudiesen estar asociados a las ecuaciones: (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9.1), (9.2), (10) y (11), descritas previamente. Sin embargo por la naturaleza del medio y los productos de corrosión encontrados, que son más porosos y que facilitan el acceso de oxígeno a través de los mismo, las reacciones más relevantes son (5), (6), (9.2), (10) y la (11), pues permiten explicar la mayor concentración de γ - FeOOH encontrada con respecto a la Fe_3O_4 , sobre todo a largos períodos de exposición

**SECCIÓN 6
CONCLUSIÓN**

CONCLUSIONES

Luego de haber finalizado el presente trabajo y como productos de las deliberaciones desarrolladas en la discusión presentamos las siguientes conclusiones:

1. La estación Panamá tiene niveles moderados de contaminación, que corresponde a una clasificación de acuerdo a la norma ISO 9223, como un microclima del tipo S_1P_0 . Llama la atención la aparente reducción de los niveles de SO_2 atmosférico, en este el periodo de medición con respecto a años anteriores, en donde se había clasificado como S_1P_1 , lo cual sugiere un medio menos agresivo (S_1P_0). Colón se clasifica como S_1P_2 , o sea, industrial-marina, y que es consistente, con los trabajos previamente efectuados.
2. El TDH constituye una variable de gran importancia, pues representa una medida de la humedad superficial de la película del óxido, sujeta a corrosión, y en el caso de los extractos empleados, afecta su solubilidad luego de aplicarse. Para Panamá, se observó un nivel de TDH de τ_4 de acuerdo a la norma ISO 9223 y para Colón, un nivel de τ_5 ($\tau_5 >$ de 5500 horas/año), o sea, el rango es el máximo de la clasificación.

3. Se demuestra la importancia del tipo del microclima y la efectividad de los extractos utilizados, en cuanto a la mejor conducta observada en la estación Panamá, donde hay ciclos de humedad y secado, respecto a Colón, donde no se observan tales ciclos, y lo que existe es lluvia abundante
4. La reacción de los extractos acuosos de las plantas evaluadas con las láminas de acero al carbono limpias y oxidadas proporcionan cierta protección contra la corrosión atmosférica. Se plantea la formación de un producto insoluble, sobre la superficie de la lámina, que contribuye, en conjunto con la goethita, a cubrir la superficie y retardar la corrosión.
5. Se observa una mayor efectividad del extracto al aplicarse a la lámina previo a su exposición (láminas tipo A), al igual si se efectúan aplicaciones de forma reiterada, en períodos posteriores (láminas PA1-6-2, PA1-9-2, etc.).
6. Para Panamá, hasta el primer año de exposición se observa la siguiente tendencia de eficiencia relativa de los extractos con respecto al control: **ácido tánico>cedro>pitahaya>acacia>tuna>herrero> control**. En Colón, sólo el cedro y la tuna, muestran una conducta ligeramente mejor que el control.

7. La herrumbre formada consiste principalmente de magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) de partícula de tamaño intermedio, lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y partículas superparamagnéticas.
8. Se propone que la goethita de tamaño de partícula intermedio da cierta resistencia hasta el límite dado por la saturación de este componente sobre la superficie, sin embargo en presencia de los extractos hay una reducción de los sitios a nivel de la superficie, donde se dan los eventos corrosivos, y por ende una menor cantidad de goethita, sobre todo a periodos cortos de exposición, que afecta el papel de esta fase como protector de la corrosión.
9. Se observa influencia del microclima sobre la composición de fases de los productos de corrosión en el acero al carbón de las estaciones Panamá y Colon, a pesar de la homogeneidad aparente de nuestro clima tropical.

SECCIÓN 7
RECOMENDACION

RECOMENDACIONES

Luego de haber finalizado nuestro trabajo, presentamos las siguientes recomendaciones:

- ❖ Hacer un estudio con sólo un de los extractos, cedro por ejemplo, rico en taninos, y someterlo a un proceso de purificación a fin de limitar el nivel de especies iónicas reactivas que pudiesen competir con las reacciones de conversión y/o acomplejamiento de los taninos con el hierro metálico y la herrumbre.
- ❖ Desarrollar una formulación del extracto seleccionado y purificado, que incluya los componentes típicos de una pintura, es decir: ligantes, surfactantes, rellenos, solventes, etc..
- ❖ Promover a nivel de los industriales nacionales e interesados, la necesidad del uso de productos más amigables al ambiente, en la formulación de pinturas anticorrosivas.

SECCIÓN 8
BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

ANÓNIMO, 1998. Nuevas Tecnologías Anticorrosivas en la protección de metales en la Atmósfera. Memoria-Anteproyecto. Subproyecto 1: Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica.

ANÓNIMO, 1997. Panamá en Cifras, Años 1992-1996. Contraloría Gral. de la Rep. de Panamá. Pág. 154.

BOSQUEZ, A., VILLALAZ, M., ARAQUE, L. y JAEN, J.A. 1994. Estudio Cinético de la Corrosión Atmosférico del Acero de bajo Contenido de Carbono en Panamá. Memorias del XXI Congreso latinoamericano de Química, Panamá 1994.

BROWN, B.F., 1991. Corrosion and metal Artifacts, a dialogue between conservators and archaeologists and Corrosion Scientists. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 240 págs.

ESPADA, L. SANCHEZ, A., PENA, G. y MERINO, P. 1989. Corrosión atmosférica en zonas costeras gallegas. Rev. Iber. Corros. y Prot. 20 (5): 267-272.

GALVAN, J.C., FELIU Jr, S., SIMANCAS, M., MORCILLO, M., BASTIDAS, J.M. ALMEIDAS, E., FELIU, S. 1983. *Electrochim. Acta* 37.

GANCEDO, J.R. y GRACIA, M., 1989. Mössbauer study of the some rust converters. *Hyperfine Interactions* 46: 461-465.

GUST, J. 1991. Applications of the infrared spectroscopy for the investigations of rust phase component conversion by agent containing oak tannin and phosphoric acid. *Corrosion* 47 (6)

GUST, J. Y WAWER, I 1995. Relationship between radical scavenging effect and anticorrosive properties of polyphenols. *Corrosion Science* 51 (1) 37-44.

GUST, J. Y SUWALSKI, J. 1994. Use of the Mössbauer spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds. *Corrosion science* 50 (5): 355-365.

HERNÁNDEZ B., C. y VALENCIA, J. 1988. Estudio Mössbauer de la Corrosión del Acero en Agua de Mar, Panamá. Tesis. Universidad de Panamá, Panamá, Panamá. 142 págs.

JAÉN, J. A., HERNÁNDEZ B., C. Y FERNÁNDEZ, B. 1988. Estudio Mössbauer de la Corrosión del Acero en Agua de mar. Rev. Iber. Corros. y Prot. XIX (3): 151-153.

JAEN, J.A., A., VILLALAZ, M., ARAQUE, L. y BOSQUEZ, A. 1994. Análisis Mössbauer de Productos de Corrosión Atmosférica del Proyecto MICAT-Panamá. Memorias del XXI Congreso latinoamericano de Química, Panamá 1994.

JAEN, J.A., A., BOSQUEZ, A., HERNÁNDEZ, C., SALDAÑA, E., VILLALAZ, M. y ARAQUE, L. 1996. Memorias del XXI Congreso latinoamericano de Química, Panamá 1994.

KEISER, J.T. y BROWN, C. 1983. Characterization of the passive film formed on weathering steels. Corrosion Science 23 (3): 251-259.

MORCILLO L., M. y FELIU M., S., 1993. Mapas de España de Corrosividad Atmosférica. Programa CYTED, España, 431 págs.

KNOWLES, E. y White, T 1958. The protection of metals with tannins. J. Oil. Col. Chem Assoc. 41 : 10-23.

LAHODNY-SARC, O. 1982. On the mechanism of inhibitive action of the complex formic species on the corrosion of iron and mild steel. Rad. JZU, kem. 1 (394/18): 1-13.

MATAMALA, G., SMELTZER, W. y Droguett, G. 1994. Use of Tannin Anticorrosive Reaction Primer to Improve Traditional Coating Systems. Corrosion Science 50 (4): 270-275.

MORCILLO, M., FELIU, S., SIMANCAS, J., BASTIDAS, J.M., GALVÁN, J.C., FELIU Jr., S. y ALMEIDA, E.M. 1992. Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid. Corrosion Engineering december :1032-1039.

MORCILLO, M., FELIU., S., SIMANCAS, J., BASTIDAS, J.M., GALVAN, J.C., FELIU Jr., S. y ALMEIDA, E.M. 1992. Corrosio 48.

MURALIDHARAN, S., PHANI, K.L.N., PITCHUMÁ, S., RAVICHNDRAN, S. y IYER, S.V.K. 1995. Polyamino-benzoquinone polymers: a new class of corrosion inhibitors for mild steel.

OH, S.J., COOK, D.C. Y TOWNSEND, H.E., 1998. Study of the Protective Layer Formed on Steels. Hyp. Int. 93: 100-104

RAMESH K, V. Y NIGAM, R.K. 1998. Mössbauer spectroscopy study of corrosion products beneath primer containig anticorrosive pigments. Journal of the Radioanalytical and Nuclear Chemistry 227 (1-2): 3-7.

RINCON, A., RINCON O.T., HACES, C., FURET, N.R. y CORVO, F. 1997. Evaluation of steel corrosion products in tropical climates 53 (11): 835-841.

ROSS, T.K. y FRANCIS, R.A. 1978. The treatment of ruststeel with mimose tannin. Corrosion Science 18: 351-361.

SANGHVI, M.J., SHUKL, S.K., MISRA, A.N., PADH, M.R. y MEHT, G.N. 1997. Inhibition of hydrochloric acid corrosion of mild steel by aid extracts of embilica officianalis, terminlia bellirica and terminalia chebula. Bulletin of the Electrochemical 13 (8-9): 358-361.

SÁNCHEZ, M, ARAQUE, L., DE BÁRCENAS, J., HERNÁNDEZ, C., DE LA CRUS, J., TEJADA, J., FÓTI, A. Y JAÉN J. 1998. Protección Anticorrosiva de los metales en la Atmósfera. PATINA red temática/CYTED. IV Congreso nacional de Ciencia y Tecnología.

SEAWELL, A.J. 1978. Anticorrosive properties of mimosa (Wattle) Tannin. J. Oil. Col. Chem Assoc. 61 : 439.462.

SHAH, S., 1994. Surface and interface Characterization in Corrosion. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 366 págs.

SLAVCHEVA, E., SOKOLOV, E. Y RAICHEVA, S. 1993. Corrosion inhibition of mild steel in neutral solutions by organic compounds with quinonoid structure. British Corroiosn Journal 28 (2) 125-129.

STRATMANN, M., BOINENKAMP, K. y ENGELL, H.J. 1983. Electrochemical estudy of the phase-transitions in rust layers. Corrosion Science 23: 969-985.

TOWNSEND, H.E, SIMPSON, T.C. y JOHSON, G.L. 1994. Strusture of rust on weathering steel in rural and industrial environments Corrosión Science july: 546-554.

TRENT, O. A. 1988. Estudio de la Corrosión Atmosférica por Espectroscopía Mössbauer, Panamá. Tesis. Universidad de Panamá, Panamá, Panamá. 59 págs.

UHLIG, H. H. y WINSTON R., R., 1985. Corrosión and Corrosión Control, an introduction to corrosion science and engineering. 3th. ed. J. WILEY & SONS, N. Y., 441 págs.

VAGO, E.R., CALVO, E.J. y STRATMANN, M 1994. Electrocatalysis of oxygen reduction at well-defined iron oxide electrodes. Electrochemica Acta 39 (11/12): 1655-1659.

VAN DELINDER, L.S., 1984. Corrosión Basics, an introduction. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 363 págs.

VERGARA, D. M. 1988. Caracterización de Herrumbres de Aceros al carbono del Proyecto Micat-Panamá, Panamá. Tesis. Universidad de Panamá, Panamá, Panamá. 51 págs.

www.nace.org/nace/content/publicaffairs/cocorrindex.asp#order