

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la  
Producción**

“Caracterización de Organoarcillas tratadas con Inhibidores  
Volátiles de Corrosión”

**PROYECTO DE GRADUACIÓN**

Previo a la obtención del Título de:

**INGENIEROS MECÁNICOS**

Presentado por:

Loida Dolores Espinoza Hidalgo

Manuel Alejandro Salvatierra Arellano

**GUAYAQUIL – ECUADOR**

Año: 2014

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a Jehová Dios, la persona que ha guiado mi andar y me ha cuidado con amor; a mi abuelita Sofía Genoveva Coello de Hidalgo, quien me enseñó lo que realmente importa en la vida; a mi madre Aracelly, quien ha permanecido a mi lado dándome ánimo y aliento; a mis tíos: Pedro, Edilma, Cosme y Temístocles quienes me han cuidado como a una hija; a mis primos y primas que son como mis hermanos.

Agradezco a la familia Cajamarca-Lucero, en especial a Norma por su cariño liberal y apoyo constante.

A mis hermanos en la fe, por todos sus consejos prácticos.

A todos los politécnicos que estuvieron siempre ahí y me brindaron su generosa ayuda. De forma especial a Richard Resabala F. por la inestimable cooperación en este proyecto.

A los profesores de la ESPOL que me enseñaron lo que significa ser una buena ingeniera. Entre quienes destaco al MSc. Andrés Rigaíl por haber confiado en mis aptitudes y brindado el soporte requerido para la realización de este trabajo.

A todos los que conforman el LEMAT por su diligente colaboración.

A todas las personas de las cuales he podido aprender lo que significa vivir y que me han ayudado a ser quien soy.

***Loida Dolores Espinoza Hidalgo***

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de toda mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y más que nada el haberme enseñado que las cosas que obtenemos con sacrificio y esfuerzo son aquellas que perduran.

Le doy gracias a mis padres por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de gozar de lo más valioso para el ser humano, su educación. Doy gracias por su ahínco y haber sido un pilar fundamental en mi formación como profesional, además por ser un referente y excelente ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar.

A nuestro director de tesis, M.Sc. Andrés Rigail por el tiempo dedicado para que todo el proceso salga delante de la mejor manera y por esa confianza que depositó en nosotros desde el principio.

En fin muy agradecido con todas las personas que de alguna u otra manera fueron partícipes a que este sueño se hiciera realidad.

**Manuel      Alejandro      Salvatierra**  
**Arellano**

## DEDICATORIA

A MI MADRE

A MIS TÍOS

A MIS PRIMOS

A MIS AMIGOS

***Loida Dolores Espinoza Hidalgo***

El presente proyecto de graduación se la dedico sobre todo a mi familia que gracias a sus consejos y palabras de aliento me motivaron a que pueda terminar mi carrera a pesar de las adversidades. Gracias por ayudarme a cumplir mis objetivos como persona y profesional.

A mi padre por brindarme los recursos necesarios y estar a mi lado apoyándome siempre y ser el sustento de toda una familia.

A mi madre por hacer de mí una persona de bien a través de sus consejos, enseñanzas y amor, estando siempre presente brindándome ese aliento inclusive en momentos de desesperación.

A mi hermana Carla, dedico este logro por su invaluable ayuda y ser mi ejemplo a seguir y motivo de superación personal, de quién siempre quise seguir su ejemplo como estudiante destacada.

A mi compañera de tesis Loida Espinoza Hidalgo por su compromiso y esmero para que todo salga de la mejor manera.

**Manuel      Alejandro      Salvatierra  
Arellano.**



## TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

---

Ph.D. Kléber Barcia V.  
DECANO DE LA FIMCP  
PRESIDENTE

---

M.Sc. Andrés Rigail C.  
DIRECTOR DE TESIS

---

Ing. Rodrigo Perugachi B.  
VOCAL

## DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Graduación, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

---

Loida Dolores Espinoza Hidalgo

---

Manuel Alejandro Salvatierra Arellano

## RESUMEN

En la actualidad en el campo de la protección contra la corrosión del acero se han realizado muchas investigaciones; muy pocas de éstas están relacionadas con el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos en base a nanocompuestos utilizando arcillas modificadas u organoarcillas e inhibidores orgánicos de corrosión. Debido a esto, el objetivo del presente estudio es optimizar nanoarcillas comerciales, tratándolas con inhibidores volátiles de corrosión, las mismas que se emplearán para la producción de pinturas anticorrosivas. Se utilizaron tres tipos de inhibidores volátiles de corrosión: RM-210, VpCI-307 y el VpCI-309SF de la empresa CORTEC; los cuales fueron mezclados con las siguientes organoarcillas: Cloisite Na<sup>+</sup>, Cloisite 15A, Cloisite 20 A, Cloisite 93A y Cloisite 30B de la empresa Southern Clay Products; en las proporciones arcilla-inhibidor de 5:1, 10:1 y 50:1.

Con la finalidad de llevar a cabo la caracterización de las mezclas se hizo uso de dos técnicas muy aplicadas en este campo a nivel molecular, como son: La Termogravimetría (TGA) y Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR). Los inhibidores volátiles de corrosión y las

organoarcillas se caracterizaron por separado. Las mezclas fueron previamente calentadas para posteriormente ser usadas en equipos de rápida rotación para inducir la volatilidad del inhibidor presente en la mezcla. Las gráficas obtenidas como resultado de la caracterización de las mezclas mediante la adición de inhibidores fueron posteriormente contrastados con las que se obtuvieron como resultado del análisis de las arcillas sin modificación.

Durante la fase de experimentación se efectuaron tres pruebas de corrosión a las que denominamos “ensayos”, con el objetivo de determinar la efectividad o capacidad de inhibición de los inhibidores de corrosión al interactuar con estas organoarcillas: (1) ENSAYO ASTM D1748 (CÁMARA DE NIEBLA SALINA) (2) ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO GASEOSO (SO<sub>2</sub> TEST) Y (3) ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO. Los métodos de evaluación de las placas se establecieron en base a los protocolos desarrollados por Cortec Corporation para evaluar sus inhibidores de corrosión.

El presente proyecto está constituido por cinco capítulos. El primer capítulo presenta una descripción general que abarca el planteamiento del problema,

estado del arte de la investigación y la metodología que se utilizó para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.

En el segundo capítulo se expone el marco teórico compuesto por los conceptos de organoarcillas, modificadores orgánicos, inhibidores volátiles de corrosión, así como también las técnicas más usadas para la caracterización de organoarcillas.

Los procedimientos experimentales llevados a cabo para la caracterización de las mezclas se detallan en el capítulo 3, así como también las tres pruebas de corrosión realizadas.

Por otra parte, el análisis de los resultados tanto de las técnicas de caracterización como de los ensayos de corrosión, se presenta en el capítulo 4 denominado “Discusión y Resultados”. Y finalmente en el último capítulo se expresan las conclusiones y recomendaciones que servirán de referencia para futuras investigaciones relacionadas con el presente tema.

## ÍNDICE GENERAL

	pág
RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	V
ABREVIATURAS.....	VIII
SIMBOLOGÍA.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVIII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL.....	3
1.1. Antecedentes.....	5
1.2. Justificación.....	7
1.3. Formulación de hipótesis.....	10
1.4. Objetivos.....	11
1.4.1. Objetivo General.....	11
1.4.2. Objetivos Específicos.....	11
1.5. Metodología Aplicada.....	12
CAPÍTULO 2	
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
2.1. Montmorillonita.....	15
2.1.1. Cloisite Na+.....	17
2.2. Modificadores Orgánicos de la Montmorillonita.....	17

2.3.	Organoarcillas .....	19
2.3.1.	Organoarcillas de Southern Clay Products, Inc. ....	20
2.3.2.	Selección del tipo de Cloisite.....	23
2.3.3.	Propiedades Físicas y Químicas de las organoarcillas .....	24
2.3.4.	Aplicaciones de las organoarcillas.....	25
2.4.	Corrosión .....	27
2.4.1.	Tipos de corrosión.....	29
2.4.2.	Importancia del estudio de la corrosión .....	33
2.4.3.	Factores acelerantes de la Corrosión .....	35
2.4.4.	Protección contra la Corrosión .....	38
2.4.4.1	Métodos más utilizados a nivel industrial de protección contra la corrosión .....	38
2.4.4.1.1	Inhibidores Volátiles de Corrosión .....	43
2.4.4.1.2	Aplicaciones de Inhibidores Volátiles de Corrosión...	46
2.4.4.1.3	Ensayos para Inhibidores Volátiles de Corrosión.....	47
2.5.	Caracterización molecular de las organoarcillas .....	49
2.5.1.	Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)	50
2.5.2.	Termogravimetría (TGA) .....	57

### CAPÍTULO 3

3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1.	Materiales .....	60
3.2.	Equipos .....	60
3.2.1.	Equipos para la reducción del tamaño de partícula .....	74
3.2.2.	Equipos para la preparación de muestras .....	76
3.2.3.	Equipos para la caracterización de muestras .....	81

3.2.4. Equipos para los ensayos de corrosión .....	88
3.3. Procedimiento experimental .....	90
3.3.1. Procedimiento experimental para la reducción del tamaño de partícula .....	90
3.3.2. Procedimiento experimental para la preparación de muestras ..	93
3.3.3. Procedimiento experimental para la caracterización de muestras .....	95
3.3.4. Procedimiento experimental de los ensayos de corrosión .....	108
CAPÍTULO 4	
4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS .....	128
4.1. Análisis de Espectrometría Infrarroja (FTIR) .....	128
4.2. Análisis de Termogravimetría (TGA) .....	156
4.3. Análisis de ensayos de corrosión .....	194
4.3.1. Ensayo ASTM B117 (Cámara de Niebla Salina) .....	195
4.3.2. Ensayo en un ambiente corrosivo gaseoso (SO <sub>2</sub> Test) .....	203
4.3.3. Ensayo en un ambiente corrosivo acuoso .....	206
CAPÍTULO 5	
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	214
5.1. Conclusiones .....	214
5.2. Recomendaciones .....	219
APÉNDICES	
BIBLIOGRAFÍA	



## ABREVIATURAS

HART	Accesorio ATR Horizontal
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetona
HCl	Ácido Clorhídrico
H <sub>2</sub> O	Agua
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
Al	Aluminio
ASTM	American Society of Testing Materials
TGA	Análisis Termogravimétrico
Å	Angstrom
NACE	Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (National American of Corrosion Engineers)
KBr	Bromuro de Potasio
HT	Cadena Hidrogenada (Hydrogenated Tallow)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)
CEC	Capacidad de Intercambio Catiónico (Cationic Exchange Capacity)
C	Carbono
CA	Carboxilato de Amina
cm	Centímetro
Cs	Cesio
C15A	Cloisite® 15A
C20A	Cloisite® 20A
C30B	Cloisite® 30B
C93A	Cloisite® 93A
CNA	Cloisite® Na+
ClNa	Cloruro de Sodio
CNC	Control Numérico por Computadora
2M2HT	Dimetil – doble cadena hidrogenada

CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silicio
e-	Electrón
FTIR	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier
°C	Grados Centígrados
g	Gramo
g/cc	Gramos por Centímetro Cúbico
OH	Grupo hidroxilo
H	Hidrógeno
Fe	Hierro
h	Hora
CAC	Inhibidor Volátil RM-210
CAB	Inhibidor Volátil VmCI-309SF
CAa	Inhibidor Volátil VpCI-307
DIN	Instituto Alemán de Normalización
Cl-	Ión Cloro
Li	Litio
Mg	Magnesio
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
M2HT	Metil, cadena hidrogenada
MT2EtOH	Metil, cadena hidrogenada, 2-hidroexietil
µg	Microgramo
µL	Microlitro
µm	Micrómetro
meq	Miliequivalente
mg	Miligramos
ml	Mililitros
min	Minutos
CO	Monóxido de Carbono
MMT	Montmorillonita
nm	Nanómetro
ISO	Organización Internacional de Estandarización
SO <sub>2</sub>	Óxido de Azufre
ZrO	Óxido de Zirconio
Nox	Óxidos de Nitrógeno
O	Oxígeno
ppm	Partes por millón
pH	Potencial de Hidrógeno

DRIFT	Reflectancia Difusa de Transformada de Fourier
ATR	Reflexión Total Atenuada
NIR	Región de Infrarrojo Cercano
FIR	Región de Infrarrojo Lejano
MIR	Región de Infrarrojo Medio
rpm	Revoluciones por Minuto
Rb	Rubidio
ZnSe	Seleniuro de Zinc
Na	Sodio
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de Amonio
$\text{HSO}_4^-$	Sulfato hidrogenado o bisulfato
TG	Termogravimetría (Thermogravimetry)
DTG	Termogravimetría Derivativa (Derivative Thermogravimetry)
SDT	Termogravimetría Diferencial Simultánea
UV	Ultravioleta
VIA	Habilidad de Inhibición (Vapor Inhibiting Ability)
VPI	Inhibidor en fase – vapor (Vapor-Phase Inhibitor)
W/g	Vatio por gramo
VCI	Inhibidor Volátil de Corrosión (Volatile Corrosión Inhibitor)
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	Xileno

## SIMBOLOGÍA

A	Absorbancia
$\epsilon$	Coefficiente Molar de Extinción
C	Concentración molar
d	Distancia
$E_c$	Eficiencia de inhibición de corrosión
$M_c$	Masa perdida en la muestra de control
$M_i$	Masa perdida en los sistemas de inhibición

## ÍNDICE DE FIGURAS

		pág
FIGURA 2.1	ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA NATURAL .....	16
FIGURA 2.2	PROCESO ELECTROQUÍMICO EN EL HIERRO .....	28
FIGURA 2.3	FORMAS DE CORROSIÓN GENERAL.....	30
FIGURA 2.4	FORMAS DE CORROSIÓN LOCALIZADA .....	31
FIGURA 2.5	FORMAS DE CORROSIÓN POR EFECTOS DE VELOCIDAD.....	32
FIGURA 2.6	CORROSIÓN INTERGRANULAR EN ACERO 304.....	33
FIGURA 2.7	CONSIDERACIONES DE DISEÑO .....	39
FIGURA 2.8	PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA	41
FIGURA 2.9	MECANISMO DE PROTECCIÓN DE LOS INHIBIDORES V <sub>pCI</sub> DE CORTEC .....	45
FIGURA 2.10	APLICACIÓN DE INHIBIDORES VCI .....	47
FIGURA 2.11	MODOS VIBRACIONALES EN EL RANGO MIR .....	54
FIGURA 2.12	ESQUEMA DE LA ESPECTROMETRÍA.....	55
FIGURA 2.13	TERMOGRAMA DE UN POLÍMERO .....	58
FIGURA 3.1	INHIBIDORES VOLÁTILES DE CORROSIÓN.....	61
FIGURA 3.2	CLORURO DE SODIO .....	62
FIGURA 3.3	SULFATO DE AMONIO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO .....	63
FIGURA 3.4	METANOL.....	64
FIGURA 3.5	ACETONA.....	65

FIGURA 3.6	SUSTITUTO DE XILENO .....	66
FIGURA 3.7	DESOXIDANTE FOSTATIZANTE .....	66
FIGURA 3.8	MONEDAS DE ACERO A36.....	67
FIGURA 3.9	DESECADOR PYREX CON GEL DE SÍLICE .....	67
FIGURA 3.10	TAMICES NORMADOS.....	69
FIGURA 3.11	ROLLO DE CINTA PARAFILM M .....	70
FIGURA 3.12	PIPETAS PLÁSTICAS .....	71
FIGURA 3.13	MOLINO PLANETARIO DE BOLAS PM 100 Y ACCESORIOS.....	73
FIGURA 3.14	TAMIZADOR MECÁNICO .....	74
FIGURA 3.15	HORNO .....	75
FIGURA 3.16	BALANZA ELECTRÓNICA .....	76
FIGURA 3.17	CAMPANA EXTRACTORA.....	78
FIGURA 3.18	MEZCLADOR DE ALTAS REVOLUCIONES SPEEDMIXER DAC 400.1 FVZ CON ALGUNOS ACCESORIOS.....	79
FIGURA 3.19	DESHUMIDIFICADOR .....	80
FIGURA 3.20	ESPECTRÓMETRO PERKIN ELMER SPECTRUM 100 ...	81
FIGURA 3.21	VISTA SUPERIOR DE ACCESORIO HART .....	82
FIGURA 3.22	ANALIZADOR TÉRMICO SDT Q600.....	84
FIGURA 3.23	PARTES DEL ANALIZADOR TÉRMICO SDT Q600.....	84
FIGURA 3.24	SELLADOR DE PLÁSTICOS.....	86
FIGURA 3.25	CÁMARA DE NIEBLA SALINA Q-FOG CCT600 .....	87
FIGURA 3.26	NOMENCLATURA PARA LAS MUESTRAS DEL PROYECTO .....	92
FIGURA 3.27	ESPECTROGRAMA DEL FONDO .....	98
FIGURA 3.28	IMPRESIÓN DE PANTALLA DEL NORMALIZADO.....	99
FIGURA 3.29	ESPECTRO RESULTANTE CON ATR CORRECTION...	100
FIGURA 3.30	INSTRUMENTOS PARA TERMOGRAVIMETRÍA .....	101
FIGURA 3.31	SELECCIÓN DEL PROCEDIMIENTO .....	102
FIGURA 3.32	SOFTWARE TA ANALYSIS INICIO DEL ENSAYO TGA.	103

FIGURA 3.33	UBICACIÓN DE LOS CRISOLES .....	104
FIGURA 3.34	APERTURA DE VÁLVULA .....	105
FIGURA 3.35	LIJADO DE MONEDAS DE ACERO A36 .....	107
FIGURA 3.36	MONEDAS PULIDAS .....	107
FIGURA 3.37	PANEL DE Q-FOG CON LA CONFIGURACIÓN DEL ENSAYO .....	111
FIGURA 3.38	PROCEDIMIENTO PARA ENSAYO ASTM B117. ....	112
FIGURA 3.39	CONFIGURACIÓN INTERIOR DE ENVASES PARA SO <sub>2</sub> TEST .....	114
FIGURA 3.40	FORMACIÓN DEL AMBIENTE CORROSIVO GASEOSO .....	117
FIGURA 3.41	VALORES DE PESO MUESTRAS Y PESO DE MONEDAS .....	120
FIGURA 3.42	CONFIGURACIÓN MONEDAS ANTES DE SER SUMERGIDAS .....	121
FIGURA 3.43	ENVASES PREPARADOS PARA EL ENSAYO EN UN AMBIENTE ACUOSO .....	122
FIGURA 4.1	ESPECTROS ATR-MIR, DE CLOISITE NA <sup>+</sup> (CNA), CLOISITE 15A (C15A) Y CLOISITE 20A (20A).....	125
FIGURA 4.2	ESPECTROS ATR-MIR, DE LA CLOISITE NA <sup>+</sup> (CNA), 0 CLOISITE 30B (C30B) Y CLOISITE 93A (C93A).....	127
FIGURA 4.3	ESPECTROS ATR-MIR, DE LOS INHIBIDORES VOLÁTILES DE CORROSIÓN: VpCI-307 (CAa), VmCI-309 SF (CAc) Y RM-210 (CAc).....	130
FIGURA 4.4	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE 15A (C15A), VpCI- 307 (CAa) Y EL TRATAMIENTO C15A-5:1-CAa.....	133
FIGURA 4.5	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE 20A (C20A), VpCI- 307 (CAa) Y EL TRATAMIENTO C20A-5:1-CAa .....	134
FIGURA 4.6	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE 15A (C15A), VmCI- 309 SF (CAb) Y EL TRATAMIENTO C15A-5:1-CAb.....	135

FIGURA 4.7	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE 20A (C20A), VmCl-309 SF (CAb) Y EL TRATAMIENTO C20A-5:1-CAb.....	137
FIGURA 4.8	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE 15A (C15A), RM-210 (CAc) Y EL TRATAMIENTO C15A-5:1-CAc .....	138
FIGURA 4.9	ESPECTRO ATR-MIR DE CLOISITE 20A (C20A), RM-210 (CAc) Y EL TRATAMIENTO C20A-5:1-CAc .....	140
FIGURA 4.10	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE NA+ (CNA), VpCl-307 (CAa) Y TRATAMIENTOS: CNA-5:1-CAa, CNA-10:1-CAa Y CNA-50:1-CAa .....	141
FIGURA 4.11	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE NA+ (CNA), VmCl-309 (CAb) Y TRATAMIENTOS: CNA-5:1-CAb, CNA-10:1-CAb Y CNA-50:1-CAb .....	143
FIGURA 4.12	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE NA+ (CNA), RM-210 (CAc) Y TRATAMIENTOS: CNA-5:1-CAc, CNA-10:1-CAc Y CNA-50:1-CAc.....	145
FIGURA 4.13	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE® 30B (C30B), RM-210® (CAc) Y MEZCLAS C30B-5:1-CAc, C30B-10:1-CAc Y C30B-50:1-CAc .....	147
FIGURA 4.14	ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE 93A (C93A), RM-210 (CAc), TRATAMIENTOS C93A-5:1-CAc, C93A-10:1-CAc Y C93A-50:1-CAc .....	149
FIGURA 4.15	CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE 15A (C15A) Y EL TRATAMIENTO C15A-5:1-CAc .....	155
FIGURA 4.16	CURVAS TG Y DTG DE LA CLOISITE 20A (C20A) Y EL TRATAMIENTO C20A-5:1-CAc .....	157
FIGURA 4.17	CURVAS TG Y DTG DE LA CLOISITE 30B (C30B) Y LOS TRATAMIENTOS C30B-5:1-CAc, C30B-10:1-CAc Y C30B-5:1-CAc .....	159
FIGURA 4.18	CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE 93A (C93A) Y LOS TRATAMIENTOS C93A-5:1-CAc, C93A-10:1-CAc Y C93A-	



	5:1-CAc .....	162
FIGURA 4.19	CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE 93A (C93A) Y EL TRATAMIENTO C93A-5:1-CAc .....	165
FIGURA 4.20	CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE NA+ (CNA) Y LOS TRATAMIENTOS CNA-50:1-CAc, CNA-10:1-CAc Y CNA-5:1-CAc .....	166
FIGURA 4.21	CURVAS TG Y DTG DE LA CNA Y LOS TRATAMIENTOS: CNA-5:1-CAa, CNA-5:1-CAb Y CNA-5:1-CAc .....	169
FIGURA 4.22	CURVAS TG Y DTG DE LA C15A Y LOS TRATAMIENTOS: C15A-5:1-CAa, C15A-5:1-CAb Y C15A-5:1-CAc .....	172
FIGURA 4.23	CURVAS TG Y DTG DE LA C20A Y LOS TRATAMIENTOS: C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb Y C20A-5:1-CAc .....	176
FIGURA 4.24	CURVAS TG Y DTG DE LA C93A Y LOS TRATAMIENTOS: C93A-5:1-CAa, C93A-5:1-CAb Y C93A-5:1-CAc .....	179
FIGURA 4.25	CURVAS TG Y DTG DE LA C30B Y LOS TRATAMIENTOS: C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb Y C30B-5:1-CAc .....	181
FIGURA 4.26	RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE DE INHIBICIÓN Y LAS CONCENTRACIONES DEL INHIBIDOR PARA ACERO AL CARBONO EN SOLUCIONES DE 1MOL/L HCL Y 1MOL/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	186
FIGURA 4.27	PATRONES VISUALES TÍPICOS PARA CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS (NACE INTERNATIONAL) .....	188
FIGURA 4.28	RESULTADOS ENSAYO DE CORROSIÓN ASTM B117 (CÁMARA DE NIEBLA SALINA) PARA CNA Y CAc.....	191
FIGURA 4.29	RESULTADOS ENSAYO DE CORROSIÓN ASTM B117 (CÁMARA DE NIEBLA SALINA) PARA ORGANOARCILLAS TRATADAS .....	192
FIGURA 4.30	RESULTADOS DEL ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO GASEOSO (SO <sub>2</sub> TEST) .....	195
FIGURA 4.31	FOTOGRAFÍAS DE MONEDAS LUEGO DEL LAVADO	

	QUÍMICO EN ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO.....	197
FIGURA 4.32	FOTOGRAFÍAS DE LOS ENVASES AL INICIO Y FINAL DEL ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO.....	198
FIGURA 4.33	FOTOGRAFÍAS DE LOS ENVASES AL INICIO Y FINAL DEL ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO.....	199

## ÍNDICE DE TABLAS

	pág
TABLA 2.1 SELECCIÓN DEL TIPO DE CLOISITE® BASADO EN LA QUÍMICA DEL POLÍMERO/MONÓMERO .....	23
TABLA 2.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS ORGANOARCILLAS.....	24
TABLA 2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA LÍNEA CLOISITE® .....	25
TABLA 3.1 DIÁMETROS PARA TAMICES POR ASTM E11.....	68
TABLA 3.2 CARACTERÍSTICAS DEL ANALIZADOR TÉRMICO SDT Q600.....	85
TABLA 3.3 RANGOS ESTIPULADOS DE IMPUREZAS PARA SAL DE ENSAYO ASTM B117.....	88
TABLA 3.4 MUESTRAS PREPARADAS PARA CARACTERIZACIÓN .....	94
TABLA 3.5 CONFIGURACIÓN ESTABLECIDA PARA CÁMARA Q-FOG CCT-600 .....	111
TABLA 4.1 ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA C30B, C30B-50:1-CAc, C30B-10:1-CAc y C30B-5:1-CAc.....	160
TABLA 4.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C30B, C30B-50:1-CAc, C30B-10:1-CAc y C30B-5:1-CAc A T=800°C .....	161
TABLA 4.3 ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA C93A, C93A-50:1-CAc, C93A-10:1-CAc y C93A-5:1-CAc .....	163
TABLA 4.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C93A, C93A-50:1-CAc, C93A-10:1-CAc y C93A-5:1-CAc A T=800°C .....	164

TABLA 4.5	ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA CNA, CNA-50:1-CAc, CNA-10:1-CAc y CNA-5:1-CAc .....	168
TABLA 4.6	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE CNA, CNA-5:1-CAa, CNA-5:1-CAb y CNA-5:1-CAc A T=800°C .....	171
TABLA 4.7	PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C15A, C15A-5:1-CAa, C15A-5:1-CAb y C15A-5:1-CAc .....	174
TABLA 4.8	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C15A, C15A-5:1-CAa, C15A-5:1-CAb y C15A-5:1-CAc A T=800°C.....	175
TABLA 4.9	PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C20A, C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb y C20A-5:1-CAc .....	177
TABLA 4.10	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C20A, C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb y C20A-5:1-CAc A T=800°C.....	178
TABLA 4.11	PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C93A, C93A-5:1- CAa, C93A-5:1-CAb y C93A-5:1-CAc .....	180
TABLA 4.12	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C93A, C93A-5:1-CAa, C93A-5:1-CAb y C93A-5:1-CAc A T=800°C.....	181
TABLA 4.13	PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C30B, C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb y C30B-5:1-CAc .....	183
TABLA 4.14	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C30B, C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb y C30B-5:1-CAc A T=800°C.....	183
TABLA 4.15	REGISTRO DE PESOS EN ENSAYO DE CORROSIÓN EN UN AMBIENTE ACUOSO.....	200
TABLA 4.16	EFICIENCIA DE INHIBICIÓN EN ENSAYO DE CORROSIÓN EN UN AMBIENTE ACUOSO .....	201

## INTRODUCCIÓN

El presente proyecto de investigación tiene como finalidad la optimización de nanoarcillas u organoarcillas comerciales, tratándolas con inhibidores volátiles de corrosión mediante la aplicación del método denominado “seco”, que difiere del método tradicional conocido como “húmedo” en el que se requiere solventes y altas temperaturas.

En el proceso de experimentación se utilizaron tres tipos de inhibidores volátiles de corrosión: RM-210, VpCI-307 y el VpCI-309SF de la empresa Cortec, los cuales fueron mezclados con las siguientes organoarcillas: Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 30B, Cloisite 93A, y la arcilla sódica natural sin ningún tipo de tratamiento orgánico previo Cloisite Na<sup>+</sup> elaborada por la empresa Southern Clay Products.

Parte del estudio se enfocó en encontrar la concentración óptima a la cual la molécula del inhibidor se adsorbe mejor entre las capas interlaminares de la organoarcilla y las cadenas de alquilamonio presentes. Con la finalidad de encontrar dicha concentración óptima se realizaron tres tratamientos con las

siguientes concentraciones de organoarcilla - inhibidor y de arcilla sódica-inhibidor de 5:1, 10:1 y 50:1.

Durante el proceso de experimentación en el presente trabajo, se recurrió a la Termogravimetría y la Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier, que son dos técnicas muy aplicadas en el campo de la nanotecnología para realizar la caracterización de todas las muestras.

Con el objetivo de mostrar físicamente la existencia de enlaces entre las cadenas de los inhibidores y las nanoarcillas (compatibilidad) y su habilidad de inhibición, se ejecutaron tres pruebas de corrosión simulando diferentes ambientes corrosivos a los que comúnmente se encuentra expuesto el acero al carbono A36. Estos ensayos se denominaron: Ensayo ASTM B117, Ensayo en un Ambiente Corrosivo Gaseoso y Ensayo en un Ambiente Corrosivo Acuoso. Los objetos de prueba fueron placas circulares de 32mm de diámetro y 7 mm de espesor de acero A36 laminado en frío. Se planteó la hipótesis que si existe una mejor protección de las placas, el inhibidor se separaría de la mezcla, permitiéndonos concluir que no existe la compatibilidad con la nanoarcilla.

Para preparar las muestras, se empezó con la reducción del tamaño de partícula de los tres inhibidores. Después se pesaron las concentraciones

organoarcilla-inhibidor especificadas anteriormente, en recipientes plásticos los que fueron llevados al horno durante cinco minutos a 70°C y posteriormente al mezclador de altas revoluciones SpeedMixer. Con las muestras preparadas para la experimentación se efectuaron los ensayos de Termogravimetría, Espectrometría Infrarroja y corrosión.

# CAPÍTULO 1

## 1. INFORMACIÓN GENERAL

Durante los últimos años, la montmorillonita ha captado el interés de investigadores alrededor del mundo, debido a sus bondades y características únicas; éste material posee una gran capacidad de hinchamiento, además de una elevada carga iónica entre sus capas en forma de placas laminares, originando una alta capacidad de intercambio catiónico convirtiéndola en un material ideal para crear nanocompuestos en base polimérica. (1)

Se ha demostrado que los polímeros y las arcillas son incompatibles hasta cierto punto, dada su naturaleza (orgánico - inorgánico) y que una mezcla de estos dos materiales produce compuestos con propiedades tradicionales y no los efectos deseados en el desarrollo de nanomateriales. Con la finalidad de poder encontrar una buena compatibilidad se han desarrollado varios procedimientos para modificar orgánicamente a las arcillas, tales como el uso de surfactantes a base de sales de alquilamonio para intercalarlas entre las capas de las arcillas.



Gracias a la adaptación de esta tecnología se han utilizado diversos tipos de sales de alquilamio o surfactantes para obtener varios tipos de organoarcillas, las cuales han sido aplicadas en varias áreas como: La biología, la ecología; y en las industrias: Automotriz, pinturas, cosméticos entre otras, contribuyendo con el desarrollo de las mismas (1) (2)

La mayoría de los procedimientos para sintetizar organoarcillas involucran reacciones químicas en un medio líquido. Sin embargo, estos procedimientos hacen difícil la producción de organoarcillas en grandes cantidades. Además, debido a que emplean solventes constituyen una amenaza para el medio ambiente. Por otra parte, aunque muy poco se ha reportado de la preparación de arcillas modificadas en un medio seco, se ha evidenciado que el espacio entre capas ha aumentado ligeramente con dicho procedimiento. Este método se lo puede denominar verde al no emitir gases que provoquen el efecto invernadero o al no utilizar ácidos o solventes peligrosos de manipular. Por este motivo el presente trabajo estará enfocado en optimizar este procedimiento en seco. (3) (4)

En la industria, una reacción de intercambio de cationes entre los compuestos orgánicos e iones  $\text{Ca}^+$  o  $\text{Na}^+$  de las montmorillonitas MMT naturales, es el método preferido. No obstante, con el paso del tiempo y el interés por optimizar los procedimientos, hoy en día el punto estriba en

optimizar recursos para una fácil industrialización de dicho proceso. Por esta razón, sintetizar o modificar organoarcillas en un medio en seco resulta ser el idóneo. Sin embargo muy poco se ha reportado sobre la preparación de arcillas modificadas a pesar de que el procedimiento puede ser considerado ambientalmente amigable con el medio al no utilizar solventes en la preparación de la organoarcilla. El procedimiento necesita ser optimizado debido a que ha evidenciado durante los últimos años pequeños aumentos del espacio basal. (5) (6)

### **1.1. Antecedentes**

En la actualidad, la arcilla figura como uno de los minerales más importantes y de mayor presencia en el planeta. Sin embargo, la aplicación de las nanoarcillas en el campo industrial cronológicamente data desde principios del siglo XX hasta nuestros días. Aunque aún se siguen buscando mejoras y nuevas aplicaciones a las mismas.

Se han realizado diversos estudios que señalen que con la incorporación de una pequeña cantidad de nanoarcillas (menor al 5%) se consiguen notables mejoras en las propiedades del nanocompuesto final. Sin embargo, el tratar de conseguir una buena dispersión de las arcillas en las matrices poliméricas no resulta una

tarea sencilla debido a la incompatibilidad intrínseca entre ambos materiales. Por un lado, las arcillas son hidrofílicas o poseen mucha afinidad con el agua mientras que los polímeros son compuestos de naturaleza opuesta y en su mayoría repelen el agua.

Recientemente las organoarcillas se han utilizado frecuentemente en el control de la contaminación y remediación ambiental como agentes removedores de impurezas. Las arcillas orgánicas tienen una gran capacidad de absorción de varios compuestos orgánicos e inorgánicos en estado sólido o húmedo. Por ejemplo estudios reflejan que ciertos componentes aromáticos como el “p-nitrofenol” han sido absorbidos con éxito por varias arcillas orgánicas. La absorción de éste y otros compuestos aromáticos como el bisfenol A se han eliminado con el uso de arcillas modificadas. (7) (8) (9)

Además, se conoce que investigadores han llevado a cabo con éxito la intercalación de aminoácidos en arcillas naturales en medios líquidos no amigables con el medio ambiente obteniendo resultados bastante favorables. (10) (11)

Por otro lado, se han llevado a cabo con éxito investigaciones a nivel local, cuyo alcance ha sido únicamente lograr la modificación

orgánica de la arcilla tomada como materia prima de los yacimientos de la península de Santa Elena realizándoles los trabajos preliminares de limpieza de impurezas, eliminación de materia orgánica y carbonatos, obtención de la fracción arcilla y el intercambio catiónico del catión  $\text{Ca}^+$  con el catión sodio  $\text{Na}^+$  para obtener la apremiada montmorillonita, llamada también arcilla natural tipo sódica para posteriormente con la adición del modificador orgánico en medio líquido denominado ARQUAD convertirla en una organoarcilla, que iguale en capacidades a las organoarcillas extranjeras de uso comercial que distribuye la empresa norteamericana Southern Clays Products. (12)

## **1.2. Justificación**

La manipulación de las organoarcillas con inhibidores volátiles de corrosión en un medio seco es un método nuevo. Además, existe evidencia de investigaciones anteriores donde la arcilla se ha mezclado con inhibidor de corrosión (RM-420); en estado líquido haciendo uso del tradicional método húmedo de mezclado, el cual implica procesos de agitación durante prolongadas horas y exponiendo la mezcla a la intemperie en un agitador o batidor de laboratorio. Para tal fin, las arcillas deben ser previamente lavadas haciendo uso extensivo de disolventes para conseguir la mejor

dispersión y retirar ciertos iones presentes. Todos estos factores sirvieron de motivación para desarrollar una metodología práctica de mezclado de organoarcillas con inhibidor volátil de corrosión en seco, mediante sublimación de la molécula del mismo y contrastar su eficiencia con el método húmedo.

El Carboxilato de Amina (CA) como tal se ha utilizado con éxito como inhibidor volátil de corrosión en tratamientos de superficie de metales. Este compuesto de bajo peso molecular es capaz de volatilizarse en un entorno cercano y proteger tanto la zona anódica y catódica en metales bajo ciertas condiciones. De ahí se origina que esté sea considerado como un inhibidor mixto.

Los inhibidores volátiles de corrosión empleados, tienen la característica de cambiar su fase al llegar a una temperatura alrededor de 60 °C, aprovechando esta particularidad, las muestras de organoarcillas tratadas fueron sometidas a un calentamiento y un mezclado de gran velocidad para lograr una mejor dispersión de los componentes de los inhibidores en la organoarcilla. La idea es inducir al CA a volatilizarse en un ambiente cerrado con arcilla / organoarcillas induciendo la entrada de sus componentes dentro de

las galerías de la arcilla u organoarcilla, logrando un aumento del espacio basal interlamilar y conservando su capacidad de inhibición.

Debido al pequeño tamaño de la molécula del carboxilato de amina, por sí sola ésta no es capaz de incrementar significativamente el espacio basal. Se conoce que principalmente con las cadenas largas de alquilamonio se logra conseguir una gran intercalación y por ende un aumento considerable del espaciado basal. Existen evidencias de que variando ciertos parámetros como: La cabeza y la cola de las cadenas de alquilo presentes en los surfactantes de las organoarcilla, se está en la capacidad de desarrollar arreglos de organoarcillas totalmente diferentes. Por esta razón, se emplearon tres tipos de inhibidores uno alifático (VpCI-307), uno aromático (RM-210) y uno con parte alifática y parte aromática (VpCI-309 SF), para determinar su compatibilidad con los diversos modificadores en las organoarcillas.

Resulta complejo el mecanismo de actuación de los VCI (inhibidores volátiles de corrosión) en las galerías de la arcilla. Sin embargo se infiere que el proceso se da por sublimación del VCI que en principio es un compuesto sólido. Las moléculas se disocian y se transportan dentro de las capas interiores o exteriores de la arcilla / organoarcilla dependiendo el caso. El mecanismo de transporte y absorción de los

VCI en la superficie del metal han sido estudiadas por varios autores (3, 4).

### **1.3. Formulación de hipótesis**

La hipótesis de partida es que el mecanismo de adsorción de la molécula del CA en la cadena del surfactante va a depender altamente de la compatibilidad existente entre ambos en conjunto en cargas de surfactante relativamente bajas. Sin embargo, si la arcilla presenta iones cloruros o iones sulfatos o quizás exceso de surfactante, se va a producir el mayor grado de intercalación. Cabe recalcar que la mayoría de los surfactantes entran en las galerías por un mecanismo de intercambio iónico creando un estado desordenado, introduciendo en este caso la molécula del CA, lo cual se logra corroborar mediante las técnicas de caracterización. Si el inhibidor tiene buena afinidad con las cadenas de alquilo y la acoge o en su defecto la desplaza de las galerías de las diferentes arcillas ensayadas. Se espera que las pruebas de corrosión permitan indicar físicamente o indirectamente la existencia de éstos enlaces entre las cadenas de los inhibidores y las cadenas de surfactante de cada una de las organoarcillas.

Además durante este trabajo se planteó una hipótesis adicional que si se optimizaban parámetros tales como el tiempo de mezclado, la reducción del tamaño de grano del CA en estado sólido se podría garantizar una mejor sublimación o volatilización de la molécula del CA y su mezclado con las arcillas. El punto estriba en inducir que la molécula del CA que se sublima al encontrarse en un ambiente cerrado y con temperatura, se transporte por difusión hasta adherirse a la cadena larga del surfactante, y dependiendo de la compatibilidad entre ambos, se producirá el mayor incremento al espaciamiento basal.

#### **1.4. Objetivos**

##### **1.4.1. Objetivo General**

Desarrollar una metodología sencilla de preparación y/o modificación de arcillas y organoarcillas.

##### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Analizar el grado de intercalación o exfoliación de tres tipos de inhibidores volátiles de corrosión en una arcilla natural y cuatro organoarcillas.



- Analizar la composición química y/o interacción química mediante el uso de espectrometría de rayos infrarrojo (FTIR) por transformada de Fourier (ATR - FTIR).
- Analizar la estabilidad térmica de las arcillas y organoarcillas tratadas con inhibidores de corrosión.
- Análisis de eficiencia del inhibidor mediante pruebas de corrosión en diferentes atmósferas corrosivas.

### **1.5. Metodología Aplicada**

La metodología usada en esta investigación fue tomar como punto de partida estudios anteriores para así lograr obtener la proporción adecuada de inhibidor que se debería añadir a la mezcla. Lo que resultó en tomar como base la proporción 5:1, es decir una parte de inhibidor en 5 partes de arcilla. Esperando conocer los efectos de la concentración del inhibidor en las organoarcillas tratadas se decidió realizar tratamientos al 10:1 y 50:1.

Las arcillas empleadas tuvieron un calentamiento preliminar para eliminar la humedad, lo que permitió observar si ésta es determinante en la obtención de los resultados y si se involucra en la dispersión del inhibidor en las arcillas.

Los tres inhibidores de corrosión aplicados se sometieron a un proceso de reducción del tamaño de partícula por medio de tamices normados hasta obtener un tamaño inferior a 20 micras, puesto que la arcilla presentaba un tamaño de grano promedio de 13 micras se estimó apropiado este procedimiento.

Después de la granulometría, se pesaron las concentraciones organoarcilla-inhibidor especificadas 5:1, 10:1 y 50:1 en recipientes plásticos los que fueron llevados al horno durante cinco minutos a 70°C y posteriormente al mezclador de altas revoluciones SpeedMixer.

Posteriormente a la preparación de las muestras, siguieron los ensayos de Termogravimetría y Espectrometría Infrarroja mediante los cuales se observó la degradación de compuestos en un rango de temperatura de 40°C a 800°C y la formación de enlaces químicos en las organoarcillas tratadas.

El primer ensayo de corrosión que se realizó fue el de un ambiente acuoso, el cual tuvo una duración de 28 días. Consistió en introducir las monedas de acero al carbono en una disolución de agua y muestra de arcilla-inhibidor, organoarcilla-inhibidor e inhibidor puro en algunas

concentraciones. Al culminar el ensayo se realizó un lavado químico para poder determinar la pérdida de masa debido a la corrosión.

El segundo ensayo a ejecutarse, fue el ensayo en un ambiente corrosivo gaseoso donde las monedas estuvieron afectadas por un ambiente donde estaban presentes agentes muy corrosivos como son los cloruros, sulfuros y la humedad.

Por último, el tercer ensayo que se procedió a realizar fue el ASTM B117, en el que las monedas de acero junto a las muestras preparadas, se colocaron dentro de bolsitas plásticas, las cuales estuvieron bajo los efectos de una cámara de niebla salina, con valores de humedad y temperatura controladas.

# CAPÍTULO 2

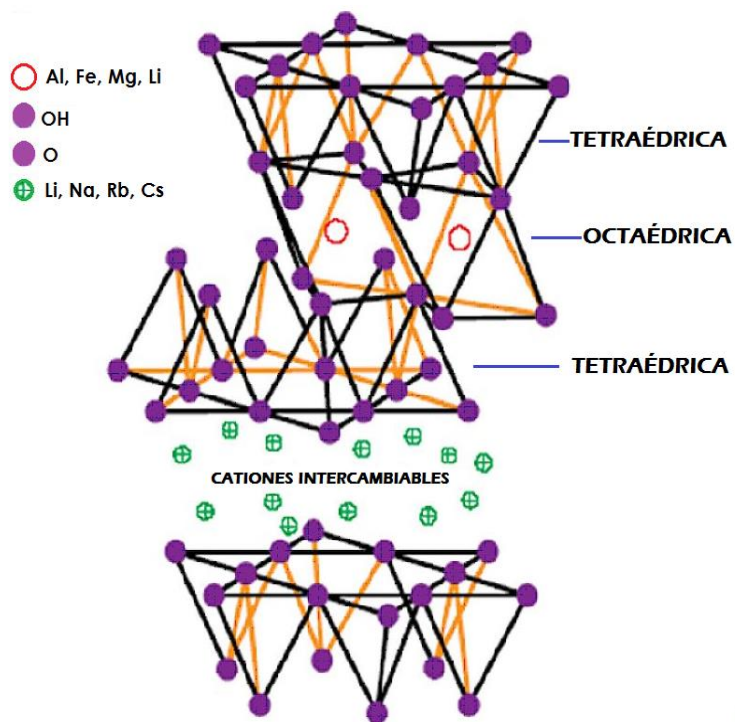
## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Montmorillonita

La montmorillonita debe su nombre a la localidad de Montmorillon, Francia; también conocida como bentonita, se encuentra en la naturaleza como un mineral dentro del grupo de los filosilicatos, con la categoría de arcilla esméctica; puede presentar diversos colores, entre estos, rosado, gris, amarillo, blanco. Es hidrófila, es decir, su cualidad de absorción del agua es alta por lo que en contacto con ésta aumenta en volumen.

La forma cristalina de la montmorillonita consta básicamente de dos láminas tetraédricas (compuestas de óxidos de silicio) separadas por una lámina octaédrica (compuesta de óxidos e hidróxidos de aluminio o magnesio). Estas tres láminas están fusionadas totalmente. En la superficie externa de las láminas tetraédricas se presentan cargas negativas, que son el resultado del cambio isomorfo de aniones

centrales de bajas valencias entre las láminas tetraédricas y octaédricas.



**FIGURA 2.1 ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA  
CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA NATURAL**

FUENTE: ELSEVIER SCIENCE LTD. UK

Se ha catalogado a la montmorillonita como una de las arcillas con mayor potencial para ser modificada de su carácter hidrofílico a organofílico para luego ser utilizada en la formación de nanocompuestos junto a algún polímero. Esto se debe a que, en contraste a otras arcillas, posee excelentes propiedades: gran capacidad de intercambio catiónico, su capacidad tanto de

absorción como adsorción, su comportamiento de hinchamiento, y su gran área superficial (1).

### **2.1.1. Cloisite Na+**

La Cloisite<sup>®</sup> Na+ es una montmorillonita natural y no contiene ningún modificador orgánico. Es un producto en polvo blanquecino procesado por Southern Clay Products, Inc. Según su hoja de especificaciones posee un porcentaje de humedad máximo de 9% y una densidad de 2.86 g/cc. El tamaño de sus partículas es menor a 13 micras. Cuando se la aplica a polímeros mejora las propiedades reológicas de éstos.

## **2.2. Modificadores Orgánicos de la Montmorillonita**

La montmorillonita puede ser modificada mediante diferentes métodos y usando diferentes compuestos orgánicos, entre los más estudiados y aplicados están las sales de alquilamonio cuaternario, los surfactantes aniónicos, los surfactantes no-iónicos.

Las sales de alquilamonio cuaternario (o alquifosfonio) son surfactantes catiónicos y han sido muy utilizados para preparar organoarcillas (1) (13) (5).

Los nanocompuestos que utilizan montmorillonita modificada con sales cuaternarias de alquilamonio (o alquifosfonio), presentan ciertas

dificultades en su procesamiento debido a que la descomposición de las sales ocurre a una temperatura inferior a la del proceso. Debido a esta característica, se despiden olores desagradables incluso el color del nanocompuesto cambia durante el procesamiento.

La disponibilidad de estas sales en el mercado es limitada debido a su alta demanda de parte de otros sectores como: La industria cosmética y de detergentes, lo que hace que este método de modificación de la montmorillonita no sea práctico o poco aplicable a la producción industrializada de nanocompuestos.

La modificación de la montmorillonita a partir de surfactantes aniónicos se da debido a la carga negativa parcial de los surfactantes, los cuales interactúan con los cationes en la superficie de la montmorillonita donde se producen fuerzas del tipo ión-dipolo.

Los surfactantes no-iónicos poseen un gran potencial de biodegradación y baja toxicidad, son muy utilizados en la industria de detergentes para uso doméstico. Ellos les brindan a la montmorillonita una mayor capacidad de absorción y mayor estabilidad en comparación a los surfactantes catiónicos. (1) (13) (5)

### 2.3. Organoarcillas

Desde mediados del siglo XX ha habido un incremento notable en los estudios relacionados a los compuestos polímero-arcilla a nivel macro, micro y nanométrico, debido a que en la gran mayoría de los casos, la inclusión de arcilla en la matriz polimérica ha mejorado notablemente sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Sin embargo, la característica hidrofílica de las arcillas ha sido una barrera para lograr una optimización de esa mixtura. Por eso es necesaria la modificación orgánica que hace que la arcilla se vuelva hidrofóbica y más compatible con compuestos orgánicos como los polímeros.

Una distribución homogénea de las capas de la arcilla modificada o nanoarcilla en la matriz polimérica establece una mejoría considerable en sus propiedades, debido a una intercalación o exfoliación de la matriz polimérica dentro de las arcillas. Las arcillas modificadas, nanoarcillas u organoarcillas son las más utilizadas para creación de nanocompuestos que existen en el mercado las cuales representan el 70% del volumen utilizado. (1)

El tipo de arcilla más utilizada para la modificación orgánica es la montmorillonita. Sin embargo se han realizado estudios donde se ha



alcanzado la intercalación química con hectorita, sepiolita y micas sintéticas. (1)

### **2.3.1. Organoarcillas de Southern Clay Products, Inc.**

La empresa Southern Clay Products ha concebido la línea de organoarcillas Cloisite® para un campo de aplicación en nanocompuestos con base plástica (ver Tabla 2.1). Dichas organoarcillas son el resultado de la modificación orgánica de la montmorillonita mineral a escala nanométrica, sus capas o láminas tienen como promedio 1 nanómetro de espesor y de 70-150 nanómetros de longitud.

Sus características organofílicas las hacen miscibles en las matrices poliméricas de termoplásticos logrando una mejor dispersión en las mismas. Por eso propiedades tales como: propiedades mecánicas (módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión), propiedades de barrera de gases y de olores, la disminución de la flamabilidad o aumenta el grado de transparencia o incluso la densidad de los productos puede disminuir en comparación a los plásticos puros.

En el mercado las aplicaciones de los productos Cloisite® son diversas y está comprobado que su inserción en las matrices

poliméricas proporcionan una mejora en las propiedades de los productos finales como piezas moldeadas por inyección, envases flexibles y rígidos (películas, botellas, bandejas, etc.), revestimientos plásticos de alambres y cables para uso electrónico.

A continuación mencionaremos características relevantes de los diferentes tipos de Cloisites<sup>®</sup> disponibles en la industria en nuestros días:

### **Cloisite<sup>®</sup> 15A**

Es una arcilla natural del tipo montmorillonita, modificada con una sal de amonio cuaternario. El uso designado por el productor para Cloisite<sup>®</sup> 15A es como un aditivo para mejorar las propiedades físicas de plásticos; entre algunas de estas propiedades están la temperatura de deflexión térmica, el coeficiente lineal de expansión térmica, y propiedades de barrera. Su modificador orgánico está designado como 2M2HT que representa dos grupos metilo y dos cadenas hidrogenada que forman la sal de amonio cuaternario (ver tabla x), donde HT significa Cadena hidrogenada (Hydrogenated Tallow) con una composición aproximada de 65% C18; 30% C16; 5% C14.

**Cloisite® 20A**

La Cloisite® 20A es muy similar a la Cloisite® 15A en su composición química, debido a que ha sido tratada o modificada con la misma sal de amonio cuaternario 2M2HT, la diferencia entre las dos radica en el valor de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) para la Cloisite® 20A es 95 meq/100 g de arcilla y para la Cloisite® 15A 125 meq/100 g de arcilla. Es un producto sólido en polvo con partículas de 13 micras, su color es blanquecino.

**Cloisite® 93A**

Es una arcilla producto de la modificación orgánica de la montmorillonita, su modificador es una sal ternaria de amonio denominada M2HT, representando un grupo metilo y dos cadenas hidrogenadas, esta sal además deja en la organoarcilla aniones de bisulfato ( $\text{HSO}_4$ ) sueltos. Se la puede emplear como un aditivo para plásticos y cauchos con el propósito de mejorar las propiedades físicas éstos como la temperatura de deflexión térmica, el coeficiente lineal de expansión térmica, flamabilidad y efectos de barrera. Las cadenas hidrogenadas en la sal ternaria, posee una composición aproximada: 65% C18; 30% C16; 5% C14.

### **Cloisite® 30B**

Cloisite® 30 B es el resultado de tratar a la montmorillonita pura con una sal cuaternaria de amonio nombrada como MT2EOH, lo cual significa que tiene un grupo metilo, una cadena hidrogenada y dos cadenas hidroexietil.

Adicionalmente, como pudimos observar existe una variedad de Cloisites®, pero para nuestro estudio, fue necesario seleccionar el tipo de Cloisite® con el cuál realizaríamos nuestra investigación. Actualmente, el fabricante da información clara acerca del tipo de Cloisite® que requeriría el usuario dependiendo del tipo de polímero o monómero considerando su grado de hidrofobicidad o incompatibilidad con sistemas acuosos. En la tabla que se muestra a continuación ( ver tabla 2.1) se resumen las recomendaciones del fabricante de acuerdo al tipo de plástico.

**TABLA 2. 1 SELECCIÓN DEL TIPO DE CLOISITE® BASADO EN LA QUÍMICA DEL POLÍMERO/MONÓMERO**

<b>TIPO DE PLÁSTICO</b>	<b>CLOISITE® RECOMENDADA</b>
Poliamidas	Cloisite® 93 y Cloisite® 30B

Polipropileno maleado	Cloisite® 20 y Cloisite® 15
Polietileno maleado	Cloisite® 20 y Cloisite® 15
Etileno vinil acetato	Cloisite® 20 y Cloisite® 15
Resina de intercambio iónico	Cloisite® 20 y Cloisite® 93
Poliuretano Termoplástico	Cloisite® 30B
Emulsión, Látex	Cloisite® 116

**FUENTE: SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC**

Adicionalmente la empresa ha realizado estudios referentes a la afinidad o grado de compatibilidad de un determinado tipo de Cloisite® con varios polímeros mayormente utilizados. Cabe recalcar que la empresa no ha conseguido en todos los casos una exfoliación completa de las organoarcillas en las matrices poliméricas.

### **2.3.2. Propiedades Físicas y Químicas de las organoarcillas**

Las organoarcillas o nanoarcillas utilizadas en este trabajo son productos de Southern Clay Products, Inc., y específicamente en su línea Cloisite®. Con lo cual, las propiedades físicas y químicas mostradas en este trabajo están referidas fielmente a las fichas del fabricante. A continuación se resumen las diferentes propiedades tanto físicas como químicas en dos

tablas con la finalidad de establecer las propiedades que se referirán a lo largo del presente trabajo (ver tabla 2.2 y 2.3)

**TABLA 2. 2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS ORGANOARCILLAS**

ORGANO- ARCILLA	% DE HUMEDAD	% PESO PERDIDO IGNICIÓN	PLANO (0 0 1)	DENSI- DAD (g/cc)	COLOR
Cloisite® 15A	< 2%	43%	31.5 Å	1.66	BLANCO
Cloisite® 20A	< 2%	38%	24.2 Å	1.77	BLANCO
Cloisite® 93A	< 2%	39.5 %	23.6 Å	1.88	BLANCO
Cloisite® 30B	< 2%	30%	18.5 Å	1.98	BLANCO

FUENTE: SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC.

**TABLA 2. 3 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA LÍNEA CLOISITE®**

PRODUCTO	MODIF. ORGÁNICO	FÓRMULA MODIF.	CEC[meq/100 g arcilla]	ANIÓN
Cloisite® 15A	2M2HT	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	125	Cloruro
Cloisite® 20A	2M2HT	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	95	Cloruro

Cloisite® 93A	M2HT	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	95	HSO <sub>4</sub>
Cloisite® 30B	MT2EtOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{T} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90	Cloruro

FUENTE: SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC.

### 2.3.3. Aplicaciones de las organoarcillas

Actualmente las aplicaciones de las nanoarcillas son muy variadas y sus campos de aplicación son diversos, pueden ir del nivel científico al industrial. Pero a la hora de elegir su campo de aplicación, las propiedades y la estructura de cada nanoarcilla influirán en gran manera.

Se mencionan a continuación las aplicaciones más relevantes:

- Nanocompuestos: polímero-organoarcilla
- Industria de Pinturas
- Cosméticos
- Barnices refractarios
- Fluidos tixotrópicos
- Lubricantes
- Productos de cuidado personal
- Fluidos para la extracción de petróleo
- Agentes de control reológico.

- Adsorbentes de contaminantes orgánicos de la tierra, el aire y el agua (1)
- Material para purificación del agua (14)
- Arenas de moldeo para fundición (5)
- Industria farmacéutica, como excipientes, sustancias activas y drogas (15)
- Tratamiento de aguas residuales
- Agrietamiento de hidrocarburos
- Industria Automotriz
- Embalaje
- Medicina
- Industria textil (16)

#### **2.4. Corrosión**

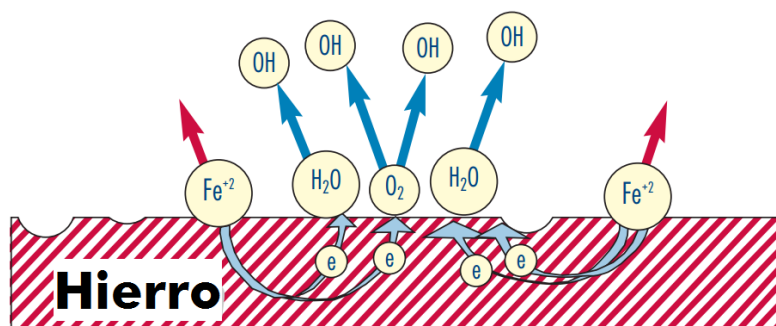
La corrosión es un proceso de degradación de un material espontáneo e irreversible. Un material se corroe cuando va de un nivel mayor de energía a uno menor o más estable, al transcurrir el tiempo. Aunque este término es utilizado para materiales metálicos actualmente se lo aplica a los materiales de cualquier naturaleza.

La mayoría de metales y aleaciones utilizados en la industria son producto de algún proceso de extracción y refinamiento de un mineral



determinado, en el cual se ha destinado una gran cantidad de energía. Se ha observado que en los metales (a excepción de los metales nobles), la tendencia a volver a su estado natural (de menor nivel energético) es más fuerte cuando mayor es la energía aplicada en la extracción. La rapidez con que ocurra este proceso dependerá en gran manera del medio donde se encuentre.

En el caso de metales y aleaciones la corrosión está definida como el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión NACE (por sus siglas en inglés) define corrosión como “el deterioro de una sustancia (usualmente un metal) o sus propiedades debido a una reacción con su medio”. (17)

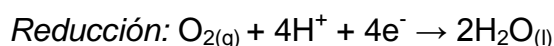
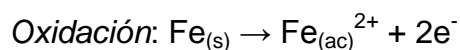


**FIGURA 2. 2 PROCESO ELECTROQUÍMICO EN EL HIERRO**

**FUENTE: THE AMPTIAC QUARTERLY, VOLUME 6, NUMBER 3 (1995)**

Aunque el análisis de la corrosión incluye múltiples factores, para materiales derivados del hierro expuestos en ambientes abiertos y en

presencia de humedad, se puede simplificar este fenómeno y expresarlo con una oxidación de las superficies anódicas y una reducción en las partes catódicas, las reacciones quedarían:



Formándose agua, luego oxidrilos, hidróxidos de hierro y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) en la superficie creando una capa de herrumbre color marrón. Sin embargo, agua y oxígeno también puede participar en la reacción catódica (reducción) y se forman hidróxidos de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

#### **2.4.1. Tipos de corrosión**

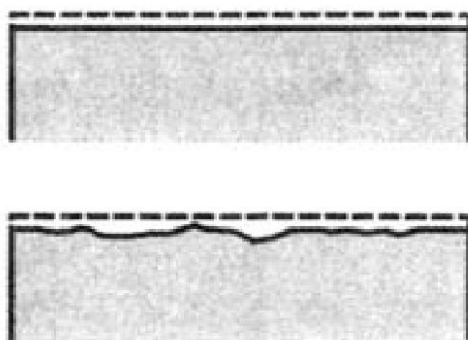
Los tipos de corrosión son variados y en ocasiones su identificación resulta complicada. A pesar de que, ya se han establecido diferencias entre un tipo y otro, casi siempre se presenta más de un tipo.

El estudio de los tipos de corrosión es muy relevante, debido a que el grado de éxito que tenga la aplicación de un método de control de corrosión depende de la correcta identificación de los tipos de corrosión en un determinado campo. A continuación se

darán unas breves descripciones de los tipos básicos de corrosión identificados por la NACE (National Association of Corrosion Engineers).

**Corrosión General o Uniforme.-** Se produce por una reacción química o electroquímica y se caracteriza por la pérdida uniforme de masa en la superficie expuesta de un material.

Cuando se presenta, se puede determinar con certeza la vida útil del material o equipo por lo que es un tipo de corrosión menos problemática.

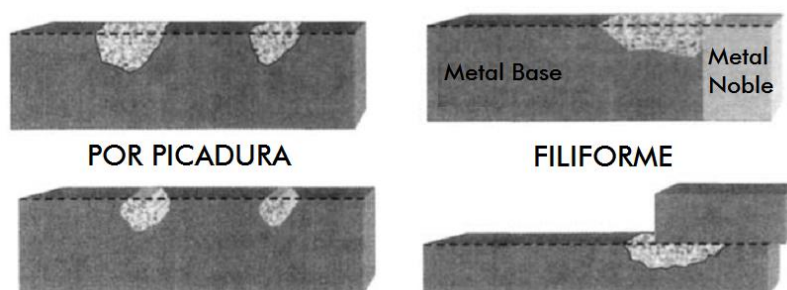


**FIGURA 2.3 FORMAS DE CORROSIÓN GENERAL**

**FUENTE: SASTRI V.S., "GREEN CORROSION INHIBITORS", 2011**

**Corrosión Localizada.-** Ocurre en áreas discretas y puede presentarse de las tres siguientes formas:

- 1) **Por picadura:** Ocurre cuando la superficie del metal o aleación no es homogénea, inclusive cuando tiene recubrimientos con defectos.
- 2) **Por fisura:** Es un caso particular de corrosión por fisura, y se presenta en hendiduras o cavidades entre dos superficies en contacto. Como por ejemplo en pernos y tuercas, uniones sujetadas por bridas, etc.
- 3) **Filiforme:** Ocurre debajo de recubrimientos orgánicos o metales en los materiales.



**FIGURA 2.4 FORMAS DE CORROSIÓN LOCALIZADA**

FUENTE: SASTRI V.S., "GREEN CORROSION INHIBITORS", 2011

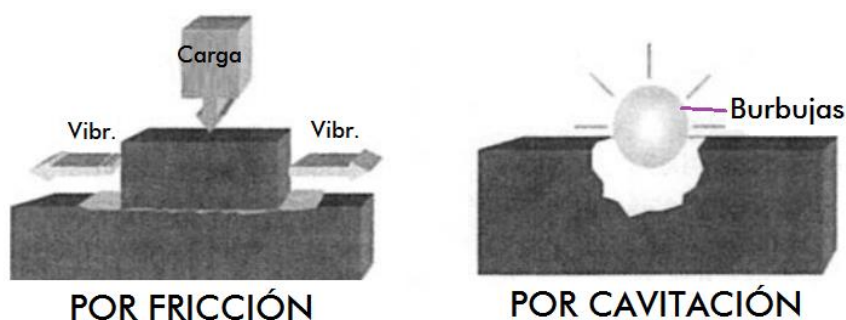
**Corrosión Galvánica.-** Ocurre cuando dos metales de diferente electronegatividad están en presencia de un electrolito, es uno

de los tipos de corrosión más comunes y se puede presentar en forma uniforme o parcial.

**Corrosión por efectos de velocidad.-** Se debe a la erosión producida por flujos de alta velocidad. Existen dos tipos particulares:

1) **Corrosión por cavitación:** Cuando burbujas de aire se estrellan en el material y formando áreas de baja presión, dejando huellas en forma hexagonal.

2) **Corrosión por fricción:** Se produce cuando hay vibraciones en el movimiento relativo de dos superficies en contacto, su detección no se puede hacer a simple vista sino con un microscopio.



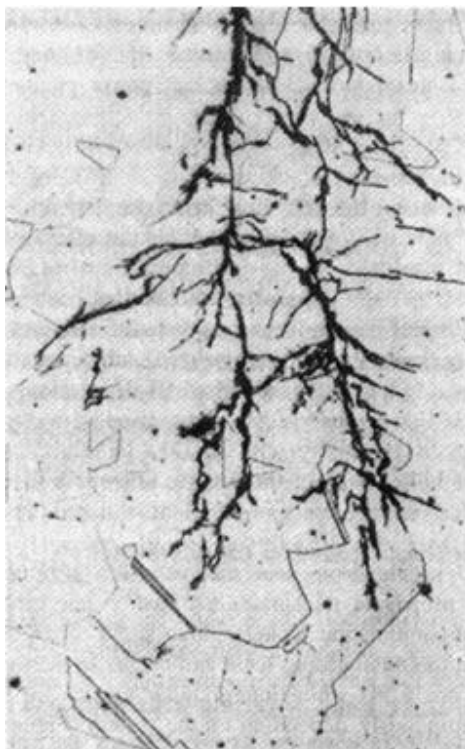
**FIGURA 2.5 FORMAS DE CORROSIÓN POR EFECTOS DE VELOCIDAD**

FUENTE: SASTRI V.S., "GREEN CORROSION INHIBITORS", 2011

**Corrosión Intergranular.-** Ataca a los límites de los granos en la estructura del metal, puede hacer que haya un desprendimiento de los granos, ocasionando gran pérdida del material.

**Corrosión por lixiviación selectiva.-** Es la disolución selectiva de uno de los componentes de una aleación. Los materiales que han sufrido este tipo de corrosión necesitan de ensayos mecánicos o microscopía.

**Corrosión por altas temperaturas.-** Se presenta en materiales que están expuestos a gases oxidantes a altas temperaturas. También se denomina corrosión por empañamiento.



**FIGURA 2.6 CORROSIÓN INTERGRANULAR EN ACERO 304**

**FUENTE: SASTRI V.S., "GREEN CORROSION INHIBITORS", 2011**

#### **2.4.2. Importancia del estudio de la corrosión**

El estudio de la corrosión en general, incluyendo los factores desencadenantes y los métodos de protección, es altamente importante debido a que están involucrados costos sociales y económicos.

Además la corrosión afecta el funcionamiento y la eficiencia de sistemas, estructuras y maquinarias, causando grandes gastos en mantenimiento, reparación y reposición de partes y piezas. Y

en el caso de industrias, el paro de la producción para realizar estas actividades, causa un gran impacto económico, donde también se ve afectada la calidad del producto final.

El sobredimensionamiento en el diseño de sistemas, con el objetivo de prevenir problemas por la corrosión es en ocasiones causa de pérdidas de eficiencia y una mayor demanda de energía reflejándose en valores altos de dinero.

En el ámbito social, ha causado graves problemas debido a accidentes en los que se han perdido vidas humanas, trayendo consigo a las empresas demandas e indemnizaciones.

Estas son algunas de las causas por las que es necesario el estudio de la corrosión, ya que conociendo su proceso y accionar, se puede seleccionar el tipo de protección apropiada. Se denomina apropiada porque los métodos de protección contra la corrosión pueden resultar más caros, que los gastos causados por la existencia de corrosión.



### 2.4.3. Factores acelerantes de la Corrosión

De forma general existen numerosos factores que aceleran el proceso de la corrosión, y su gravedad depende del campo, trabajo o ambiente al cual esté expuesto un material. Sin embargo, el presente trabajo de investigación se centra en los factores acelerantes de la corrosión presentes en la industria que representan la mayor cantidad de pérdidas económicas. Entre éstos se reconocen los siguientes:

#### Factores ambientales o atmosféricos

- **Oxígeno.-** La presencia de este elemento, favorece las reacciones que dan lugar a la corrosión.
- **Humedad relativa.-** Es uno de los factores que más promueve la corrosión, en presencia de valores de humedad relativa superiores a 70% (18) se crean películas de humedad en la superficie de materiales metálicos. Es por esta razón que en zonas urbanas y rurales con gran humedad relativa se toman medidas estrictas contra la corrosión.

- **Temperatura.-** Al aumentar la temperatura de un medio las reacciones químicas y electroquímicas relacionadas a la corrosión se aceleran, se promueve la solubilidad del aire y del oxígeno, y en el caso de materiales metálicos expuestos directamente a gases oxidantes a temperaturas muy altas ocurre la formación de películas o escamaciones que hacen las veces de electrolito sólido favoreciendo la corrosión.
- **Sales.-** Estas incrementan la velocidad de corrosión porque aumentan la conductividad del electrolito, la más común es el cloruro de sodio (presente en el agua del mar).
- **Contaminantes.-** Como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y cloruros. Cuando un material como el acero se expone a estos contaminantes, en primera instancia se observa un gran incremento en la velocidad de corrosión y ésta aumenta hasta que con el tiempo alcanza un nivel cuasi-estacionario. Estos contaminantes se encuentran en atmósferas urbanas e industriales. (18)

## **Factores Físicos**

**Material.-** Los materiales metálicos presentan imperfecciones, grietas, poros, espacios intersticiales y múltiples defectos conocidos. Usualmente los primeros indicios de corrosión se observan en las áreas adyacentes a estos defectos, por lo que la conformación del material es muy importante y el proceso del que provenga debe estar enfocado en minimizarlos. Además de los defectos la composición química de los mismos es un factor importante porque podría reaccionar con el medio de manera negativa, hablando en términos de protección contra la corrosión.

**Diseño.-** El diseño es otro de los factores físicos que podría acelerar el proceso de la corrosión, entre las consideraciones que se toman están:

- Selección de materiales de acuerdo a la aplicación
- Aislamiento del metal con el medio
- Dominio del ambiente
- Diseño de forma, que tenga facilidad de limpieza, drenaje y acceso evitando geometrías intrincadas y contacto entre materiales distintos.

## **2.4.4. Protección contra la Corrosión**

### **2.4.4.1. Métodos más utilizados a nivel industrial de protección contra corrosión**

A pesar de que se empleen métodos de protección contra la corrosión, ésta nunca se podrá eliminar por completo, lo que sí se logra es un prolongamiento de la vida útil del material. En el ámbito industrial se han utilizado múltiples recursos, técnicas o métodos con este fin, se describirán algunos de estos métodos a continuación:

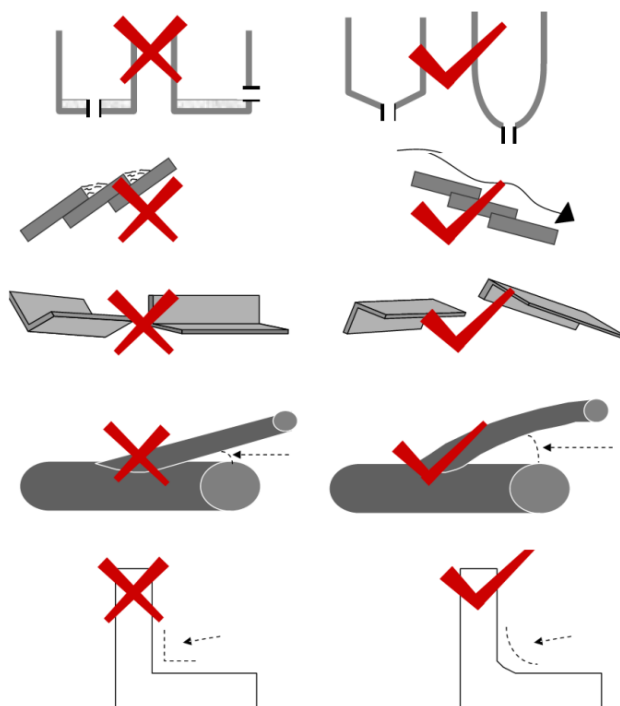
#### **Diseño**

En este método se utiliza el principio de evitar el estancamiento de suciedad, humedad y cualquier sustancia que pueda desencadenar corrosión en los materiales sobre todo cuando dos o más superficies están en contacto, es por este motivo que los diseños de equipos, partes estructurales, piezas mecánicas, etc., se realizan enfocados a facilitar el acceso para la limpieza, drenaje, revisión y mantenimiento. Sin importar el material y la aplicación, se siguen estas consideraciones

así la probabilidad de crear áreas críticas desencadenantes de la corrosión disminuye.

### Interrupción del circuito electroquímico

Existen múltiples formas de interrumpir el circuito electroquímico entre el electrolito (el medio) y el material metálico a proteger, entre estas están los recubrimientos no metálicos, la eliminación del oxígeno presente en el electrolito y cambiando la polaridad del circuito.



**FIGURA 2.7 CONSIDERACIONES DE DISEÑO**

**FUENTE: BONNET SUMINISTROS Y MÁQUINAS**

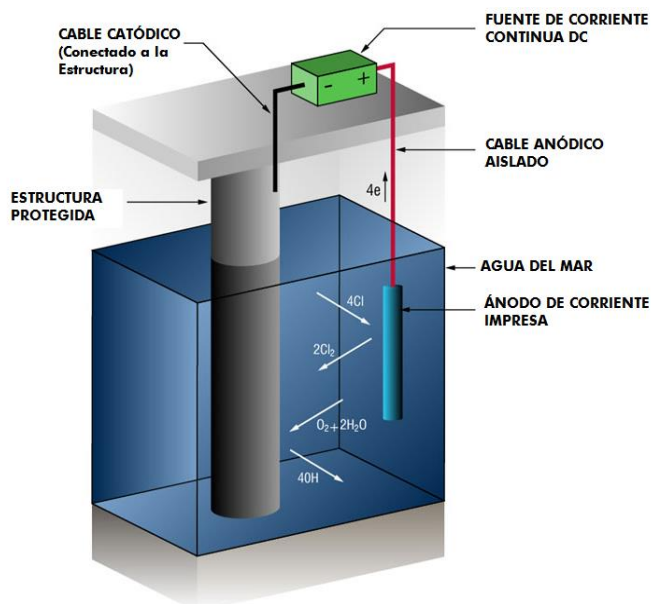
### **Recubrimientos no metálicos**

Recubrimientos no conductores a base de pinturas, resinas, polímeros e inclusive cerámicos, estos hacen posible la interrupción del circuito electroquímico entre el metal y el electrolito, aunque no se puede interrumpir completamente debido a la permeabilidad y otros factores se consigue una buena protección. Este es uno de los métodos ampliamente empleados en la industria y de los más antiguos para proteger a las partes metálicas.

### **Recubrimientos metálicos**

- **Protección catódica.-** Se basa en el principio electroquímico de la corrosión, al proveer un flujo de corriente directa hacia la superficie a proteger contrarrestando el flujo natural de la corriente de la corrosión. En este tipo de protección el metal que recubre tiene un potencial mayor que el del material, para el hierro a acero se utilizan níquel, estaño, plomo y cobre. Generalmente en la industria, se realiza la protección catódica de dos

formas: con ánodos de sacrificio y por corriente impresa.



**FIGURA 2.8 PROTECCIÓN CATÓDICA  
POR CORRIENTE IMPRESA**

FUENTE: <http://www.cathodicprotection101.com/> (2014)

**Protección anódica.-** Consiste en recubrir el metal base con una capa fina de óxido, el metal de recubrimiento es de un potencial menor que el del material. En el caso de aleaciones de hierro y acero se emplean el cromo, zinc, aluminio y magnesio. Este método es sencillo sin embargo, presenta algunas desventajas: sólo funciona con metales altamente

pasivables, su rango de aplicación es limitada y el costo de los equipos y del mantenimiento es elevado.

**Galvanizado.-** Es un método de protección simple, la pieza metálica es sumergida en una baño caliente del metal de recubrimiento (usualmente zinc fundido). El metal base se convierte en el cátodo y el metal que recubre de menor potencial en el ánodo. Los resultados son muy buenos.

**Difusión.-** este método también es conocido como cementado. Es un tratamiento termoquímico y consiste en modificar la superficie del metal base, de tal manera que resista a la formación de óxidos, incrementando su dureza (superficial) y resistencia al desgaste.

### **Modificación del ambiente**

En ciertos casos es posible modificar el ambiente al que estará expuesto el material a proteger contra la corrosión. Es factible esta modificación en lugares cerrados tales como contenedores y bodegas así como en ciclos



cerrados de sistemas acuosos. Las sustancias que sirven para este efecto se designan inhibidores de corrosión.

***Inhibidores de corrosión.***- Son compuestos que pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos que modifican químicamente un ambiente corrosivo, disminuyendo su agresividad.

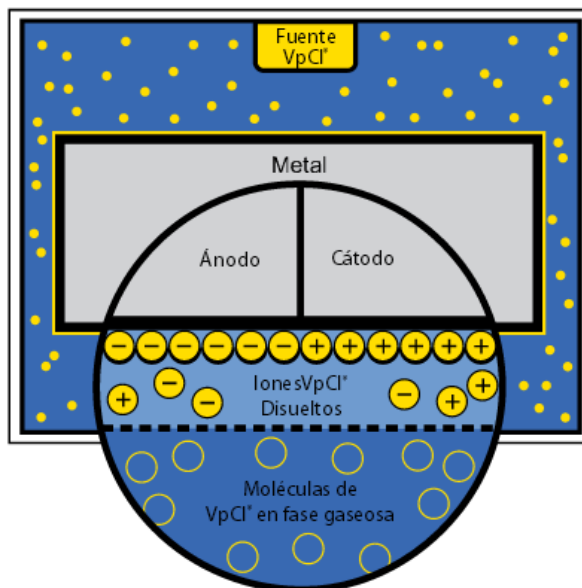
#### **2.4.4.1.1. Inhibidores Volátiles de Corrosión**

Generalmente hablando, los inhibidores de corrosión son sustancias que modifican el medio ambiente en donde se los aplica. Los inhibidores de corrosión volátiles (o de fase vapor) son sustancias químicas vaporizantes que combaten la corrosión mediante la formación de barreras iónicas sobre las superficies metálicas. Estas barreras impiden que la humedad y los agentes corrosivos disueltos en ella, reaccionen con los átomos metálicos e inicien la corrosión. (17) (19)

Sus propiedades logran disminuir la agresividad corrosiva que tiene el medio sobre un material metálico, por lo que la velocidad de la corrosión disminuye.

Los inhibidores volátiles de corrosión (Volatile Corrosion Inhibitors VCI), conocidos también como inhibidores fase-vapor (Vapor-Phase Inhibitors VPI) son compuestos nitrogenados de las series alifáticas, alicíclicas o inclusive aromáticas, que crean una atmósfera protectora sobre el metal debido a la absorción del VCI en la superficie, impidiendo el paso a la humedad y agentes corrosivos acelerantes de la corrosión. (20)

Algunos de los compuestos que actúan como VCI son los nitritos, sales de carbonato y benzoato de dicitclohexilamina, ciclohexilamina y hexametenimina y aunque no se conoce completamente el mecanismo de inhibición, parece que la volatilidad se debe a la parte orgánica de estos compuestos.



**FIGURA 2. 9 MECANISMO DE PROTECCIÓN DE LOS INHIBIDORES VpCl  
DE CORTEC**

**FUENTE: CORTEC: TOTAL CORROSION CONTROL (2010)**

En contacto con una superficie metálica, el VCI se condensa y es hidrolizado por la presencia de humedad y libera iones de nitrito, benzoato o bicarbonato. Si el oxígeno está presente en gran cantidad, los iones de nitrito y benzoato son capaces de apaciguar al acero, tal como si estuvieran en una solución acuosa. La parte de amina orgánica del VCI puede servir para ayudar a la inhibición por adsorción y por proporcionar alcalinidad al medio.

#### **2.4.4.1.2. Aplicaciones de Inhibidores Volátiles de Corrosión**

Las aplicaciones de los inhibidores volátiles de corrosión son diversas en diferentes ambientes, tales como: Acuosa, no acuosa o gaseosa. Por ejemplo, en calderos los compuestos básicos volátiles de los VCI son transportados con el vapor para prevenir la corrosión en los tubos de condensado, estos compuestos pueden inhibir a la corrosión al volver alcalino el ambiente o formando películas hidrofóbicas. (17)

Son ampliamente utilizados en el almacenamiento y transporte de materiales por vía marítima, terrestre y aérea, donde son aplicados en forma de polvos dentro de los contenedores; incluso se han fabricado bolsas y embalajes plásticos que contienen estas sustancias resultando en disminución de costos referentes a la protección contra la corrosión de maquinaria y piezas metálicas.



**FIGURA 2. 10 APLICACIÓN DE INHIBIDORES VCI**

**FUENTE:** <http://www.excor.de/index.php?id=927&L=4>

A pesar de los excelentes resultados y eficacia que presentan los VCIs, se conoce poco acerca de los procesos físico-químicos que están involucrados y que contribuyen en la protección contra la corrosión, por lo que en la actualidad es materia de investigación.

#### **2.4.4.1.3. Ensayos para inhibidores volátiles de corrosión**

Existen numerosos ensayos para probar a los inhibidores volátiles de corrosión, estos han sido desarrollados, en forma de investigación, por las

empresas que los producen y por entidades internacionales como la NACE International (National Association of Corrosion Engineers) y la ASTM (American Society of Testing Materials), ambas de Estados Unidos.

Cortec Corporation Laboratories, NACE y ASTM han desarrollado o modificado algunos de sus ensayos para evaluar inhibidores volátiles de corrosión en diferentes sistemas y materiales.

Algunos de estos ensayos son:

- Evaluation of the Effectiveness in Corrosion Protection of the System of Carbon Steel / Aluminum. Para evaluar a los inhibidores aplicados en acero al carbono y aluminio.(Cortec)
- VIA Test (Vapor Inhibiting Ability) Method CC-027, evalúa la habilidad de inhibición de corrosión en fase-vapor en presencia de humedad.

- SO<sub>2</sub> Test Method CC-003, evalúa la protección que brinda el inhibidor en un ambiente corrosivo gaseoso.

Otros ensayos para el mismo efecto, son:

- ASTM D1748 (Standard Test Method for Rust Protection by Metal Preservatives in the Humidity Cabinet), Este ensayo cubre la protección contra la oxidación bajo condiciones de alta humedad, en el cual se utiliza una cámara de humedad.
- NACE VIA-Ferrous Test (Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces), este ensayo estandarizado permite evaluar a los VCI, los cuales pueden estar en forma de polvos o formando láminas plásticas aplicados para protección de metales ferrosos.

## **2.5. Caracterización molecular de las organoarcillas**

Varias son las técnicas empleadas para caracterizar los resultados luego de tratar orgánicamente a las arcillas. La aplicación de estas

técnicas se debe a que se requiere conocer la estructura cristalina de la nueva sustancia, los enlaces químicos que se han formado y también su apariencia a nivel nano para advertir en qué aspectos ha cambiado la arcilla, y para conocer sus propiedades físico-químicas y su futuras aplicaciones. Para comprender todo lo que ocurre en las organoarcillas a nivel molecular, se deben aplicar en conjunto varias de las siguientes técnicas: Espectrometría Infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido, Difractometría de Rayos X y Termogravimetría.

Consecuentemente se describirán dos de estas técnicas, las cuales fueron empleadas en el presente proyecto con el objeto de caracterizar las organoarcillas tratadas con inhibidores volátiles de corrosión.

### **2.5.1. Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)**

Desde sus inicios la espectrometría infrarroja ha sido utilizada en la identificación de los elementos de la naturaleza: numerosos minerales, sustancias y compuestos en cualquiera de sus estados: sólido, líquido o gaseoso. La identificación de los materiales se lleva a cabo al conocer su estructura y enlaces moleculares. Los espectrogramas resultantes de este método,



tienen la particularidad de ser únicos en cada caso, por lo que se ha necesitado una gran cantidad de estudios para obtener las bases de datos de la mayoría de los elementos y compuestos conocidos en la actualidad, por lo cual es un campo fértil para la investigación.

Esta técnica descubierta a finales del siglo XIX, está basada en la interacción que tienen la radiación electromagnética y las moléculas de la materia. Cuando un haz de luz infrarroja incide sobre una molécula, su estado energético cambia y como consecuencia los modos vibracionales de la molécula cambian, esta excitación es ocasionada por la absorción parcial del haz de luz en las moléculas. Este fenómeno está descrito por la Ley de Lambert - Beer expresada en la ecuación:

$$A = \epsilon dC$$

Donde,

A: Absorbancia

$\epsilon$ : Coeficiente molar de extinción

d: Distancia en cm

C: Concentración molar

En el espectro electromagnético la región infrarroja toma lugar entre las frecuencias 12,800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , y a esta región se la ha dividido en tres sub-regiones denominadas:

- 1) *Región de Infrarrojo Cercano* (NIR Near Infrared Region) que va desde 12800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$
- 2) *Región de Infrarrojo Medio* (MIR Middle Infrared Region) desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Dentro de esta sub-región se encuentra la denominada “zona de huella dactilar” (1500 a 600  $\text{cm}^{-1}$ )
- 3) *Región de Infrarrojo Lejano* (FIR Far Infrared Region) desde 400 a 10  $\text{cm}^{-1}$

La región de infrarrojo medio (MIR) es la región infrarroja más empleada para la identificación o caracterización de elementos y compuestos. Sin embargo, desde las últimas décadas se ha estado experimentando en la región NIR con excelentes resultados.

El método de las Transformadas de Fourier fue desarrollado para acelerar la adquisición de los datos en los espectrofotómetros infrarrojos comerciales, logrando obtener espectrogramas con mayor nitidez y en un menor tiempo, en toda la región infrarroja. Por esto, la técnica denominada

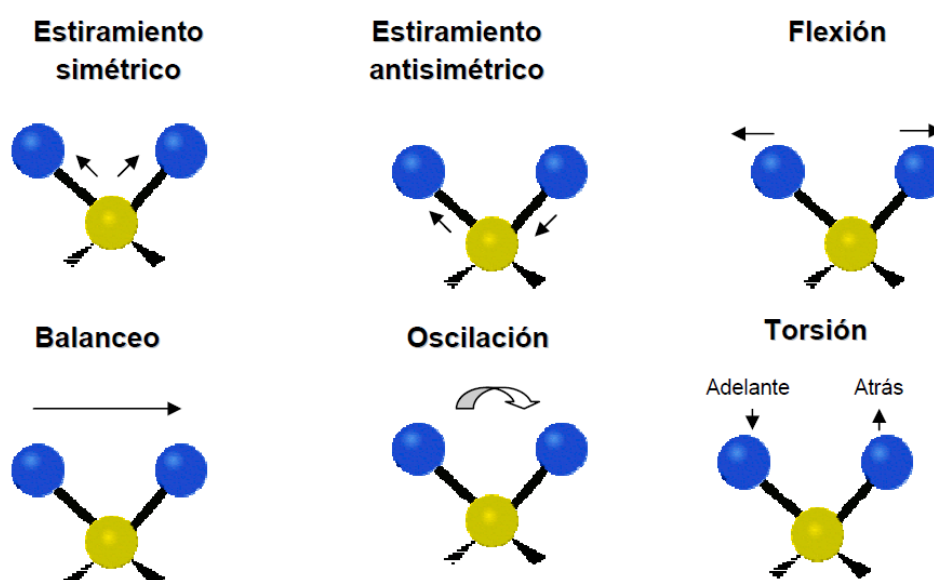
Espectrometría por Transformadas de Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, por sus siglas en inglés) se ha convertido en una de las técnicas infrarrojas más empleadas en estudios de investigación científica para conocer las interacciones moleculares en compuestos.

### **Modos Vibracionales en MIR**

Los modos normales de vibración representan las vibraciones individuales de los átomos en una molécula. Los átomos en las moléculas no están estacionarios sino que continuamente se encuentran vibrando. Si se decidieran estudiar dichas vibraciones de manera aislada sería imposible clasificarlas. Debido a la naturaleza elástica de las fuerzas de interacción entre átomos, el conjunto mecánico masa-resorte-masa ha sido designado apropiadamente para describir las vibraciones de los mismos, por lo cual se considera que los movimientos entre átomos son armónicos o cuasi-armónicos, con una misma frecuencia, facilitando su estudio.

Cada molécula queda definida por el reflejo de estos modos vibracionales correspondientes a grupos funcionales (moléculas orgánicas), en los espectrogramas infrarrojos y cuando ocurre

un cambio en la estructura química o en el medio, estos modos vibracionales se “trasladan” en el espectrograma infrarrojo.



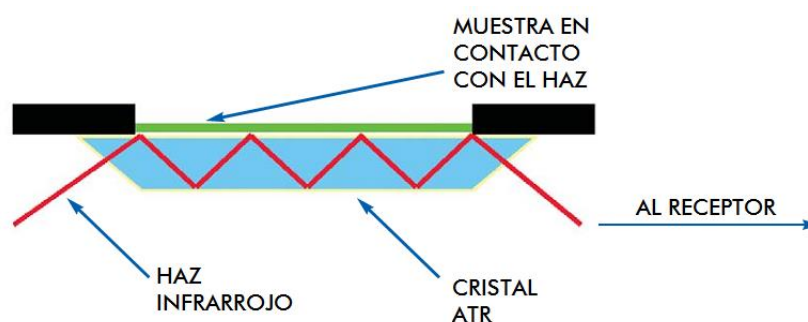
**FIGURA 2.11 MODOS VIBRACIONALES EN EL RANGO MIR**

Fuente: [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_infrarroja](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja)

### Técnicas de muestreo en FTIR

Existe una amplia gama de técnicas de muestreo en el método FTIR y se elige una u otra dependiendo del objetivo de la investigación, del tipo de muestra, del estado físico de la muestra y la disponibilidad de los accesorios en los laboratorios. Entre las más utilizadas en la actualidad para caracterizar nanoarcillas se tienen:

- **Reflexión total atenuada ATR (Attenuated Total Reflection, por sus siglas en inglés).**- Se utiliza tanto para sustancias en estado sólido (polvos) y líquido incluyendo pastas, fibras o películas. Esta técnica se basa en la reflexión total del rayo de luz infrarroja dentro de un cristal altamente reflectivo, en el caso del presente trabajo, seleniuro de zinc (ZnSe). La muestra debe estar bien distribuida y en estrecho contacto sobre el cristal para poder receptor un buen espectrograma. Los espectrogramas se forman bajo los ejes de absorbancia y número de onda y los picos presentan una intensidad menor que en otras técnicas, debido al fenómeno de reflexión total atenuada. La preparación de la muestra es casi nula.



**FIGURA 2. 12 ESQUEMA DE LA ESPECTROMETRÍA  
POR REFLEXION TOTAL ATENUADA**

**FUENTE: PERKIN ELMER: FT-IR SPECTROSCOPY**

- ***Disco comprimido de bromuro de potasio (KBr pressed disk technique).***- Se utiliza esta técnica en el rango NIR sólo para materiales en estado sólido, luego de haberlos triturado (polvo) y mezclado en una proporción específica con KBr, se recomienda de 2 a 4 mg de muestra en 175 a 225 mg de KBr. Posteriormente se prensa el polvo de la mezcla hasta formar pastillas. La preparación de la muestra es sencilla, aunque es muy sensible a la humedad porque el bromuro de potasio es higroscópico.
- ***Reflectancia difusa de Transformada de Fourier DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform, por sus siglas en inglés).***- Su uso se extiende a dos regiones del espectro infrarrojo: MIR y NIR. Sólo es posible trabajar con muestras sólidas pero sin mucha preparación en comparación a la técnica ATR. Se empezó a emplear luego del desarrollo de espectrofotómetros por transformadas de Fourier FTIR. La reflectancia difusa es un proceso físico muy complejo de analizar, porque el haz infrarrojo se dispersa en las

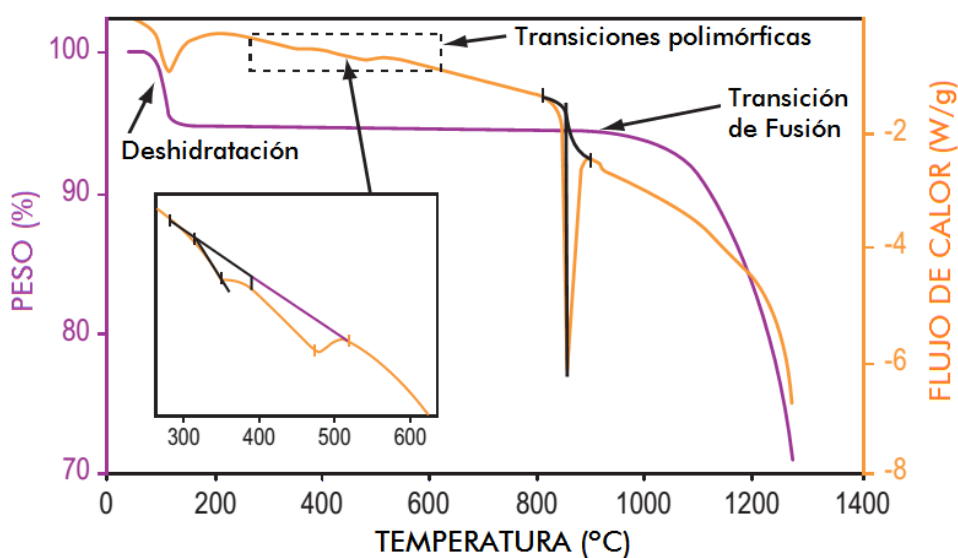
múltiples superficies planas de la muestra para luego ser recolectados por espejos parabólicos.

Entre los modelos matemáticos para la adquisición de datos más utilizados en la actualidad están los de Kubelka-Munk y Fuller-Griffiths con los que se obtienen muy buenos resultados (21). Los espectros son graficados en los ejes: Logaritmo del inverso de la reflectancia versus el número de onda o frecuencia.

### **2.5.2. Termogravimetría (TGA)**

El análisis termogravimétrico simultáneo con calorimetría diferencial de barrido o DSC-TGA, (por sus siglas en inglés). Es una técnica de caracterización de materiales que permite determinar tanto el flujo de calor como la pérdida porcentual de masa al incrementar la temperatura, de forma lineal con el tiempo. Utiliza el mismo principio de una balanza de gravedad de laboratorio que registra el peso, pero en este caso el que se pierde de manera iterativa a medida que va generando la curva de degradación y suministrando en todo momento calor proveniente de un horno, encerrado en una atmósfera reactiva controlada que bien puede ser una mezcla aire-argón o nitrógeno dependiendo del fin.

El tipo de gráfico que se producen en el TGA, se denomina termogramas y se puede observar en la Figura 2.13. Estos gráficos en forma de escalera representan la pérdida de masa casi instantánea al alcanzar una determinada temperatura del ensayo.



**FIGURA 2. 13 TERMOGRAMA DE UN POLIMERO**

**FUENTE: TA Instruments: THERMAL ANALYSIS**

Un termograma es un gráfico con el que se puede predecir parámetros como:

- Estabilidad térmica.
- Vida útil estimada
- Descomposición cinética.



- Humedad y contenido volátil.
- El efecto que induce una atmósfera reactiva
- Temperatura de transición
- Calor sensible de fusión y de reacción
- Puntos de fusión y ebullición

# CAPÍTULO 3

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiales

**Arcillas/ organoarcillas:** Todas las nanoarcillas que se han utilizado en el presente proyecto son productos comerciales de la empresa Southern Clay Products, de su línea Cloisite<sup>®</sup>, las mismas que son modificaciones orgánicas de la montmorillonita natural.

- **Cloisite<sup>®</sup> Na+ (CNA).**- Es montmorillonita natural.
- **Cloisite<sup>®</sup> 15A (C15A).**- Su productor la describe como una arcilla natural del tipo montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de amonio que posee una capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés) de 125 meq/100g de arcilla.
- **Cloisite<sup>®</sup> 20A (C20A).**- Al igual que la Cloisite<sup>®</sup> 15A es una arcilla natural del tipo montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de amonio, pero con una CEC de 95 meq/100g de arcilla.
- **Cloisite<sup>®</sup> 30B (C30B).**- Su composición es muy parecida a las dos anteriores, con una CEC de 90 meq/100g de arcilla.

- **Cloisite® 93A (C93A).**- Esta nanoarcilla es el producto de modificar montmorillonita natural con una sal ternaria de amonio, posee una CEC de 95 meq/100g de arcilla.

La manipulación de todas las arcillas de la línea Cloisite debe estar controlada evitando la exposición a la piel o a los ojos y la inhalación porque podría causar serios problemas al sistema respiratorio. Por esto, debe existir una correcta ventilación del laboratorio y los operarios deben llevar mascarillas, guantes y mandil mangas largas.

**Inhibidores de corrosión:** Los tres inhibidores volátiles de corrosión que han sido empleados son producidos por la empresa Cortec Corporation, están basados en carboxilatos de amina. Son inhibidores catiónicos-aniónicos (mixtos) y a temperatura ambiente están en forma sólida (polvos).

- **VpCI-307® (CAa).**- Es un inhibidor del tipo multi-metal en polvo, para metales ferrosos y no ferrosos. No contiene silicatos, fosfatos, nitritos o metales pesados. Tiene un ph de 6 o 7 y es de apariencia blanquecina.
- **VpCI-309® (CAb).**- Es un inhibidor de corrosión del tipo fase-vapor, en polvo que sirve para metales ferrosos. Está libre de silicio, no contiene silicatos, fosfatos, nitritos o metales

pesados. Su pH está entre 6.5 y 8, tiene apariencia blanquecina con un olor a amina.

- **RM-210® (CAc).**- Inhibidor de corrosión en polvo basado en carboxilato de amina con un grupo aromático, posee una apariencia blanquecina.



**FIGURA 3.1 INHIBIDORES VOLÁTILES DE CORROSIÓN**

**Cloruro de Sodio:** Esta sal con fórmula química  $\text{ClNa}$ , se la empleó para el ensayo de corrosión en una cámara de niebla salina. Esta sal cumple con la norma ASTM B117 y cuyos rangos aceptables de impurezas que puede contener se los observa en la TABLA 3.3.



**FIGURA 3.2 CLORURO DE SODIO**

**Agua desionizada:** Es el agua que resulta del proceso de desionización por intercambio iónico, el cual consiste en retirar las sales ionizadas presentes en el agua potable por medio de resinas cargadas eléctricamente, es muy utilizada en los laboratorios y es altamente corrosiva.

**Ácido Clorhídrico:** Su fórmula química es HCl, se presenta a temperatura ambiente en forma acuosa (cloruro de hidrógeno + agua) en diferentes concentraciones, es una sustancia muy agresiva con los metales porque acelera la corrosión. Posee un olor muy fuerte y causa irritación en partes expuestas. Debido a sus características es imprescindible el uso de guantes, mangas largas y mascarilla en su manipulación.

**Sulfato de Amonio:** Su fórmula química es  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , resultado de la reacción química de ácido sulfúrico y amoníaco, su pH es ácido entre 5 y 6, a temperatura ambiente se lo encuentra en forma de cristales, posee un color blanco-grisáceo. Este compuesto se lo utiliza mucho en la agricultura como fertilizante. Cuando se disuelve en agua, es altamente corrosivo. Causa irritación en las vías respiratorias, en la piel (si está en contacto) y en los ojos. Para su manipulación se debe emplear la debida protección.



**FIGURA 3.3 SULFATO DE AMONIO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO**

**Metanol:** También conocido como alcohol metílico,  $\text{CH}_3\text{OH}$  es su fórmula química. A temperatura ambiente está en estado líquido, es inflamable, muy volátil e incoloro. Se puede diluir totalmente en agua, a nivel comercial se lo encuentra con una gran pureza. Sirve para múltiples propósitos: como aditivo de gasolina, como solvente en pinturas y sustancias de limpieza, incluso como sustituto del petróleo. En los laboratorios se utiliza como disolvente y para esterilizar

instrumentos. Puede causar problemas de salud si se está en continuo contacto con él o si se llegara a ingerir.



**FIGURA 3.4 METANOL**

**Acetona:** Conocida también como dimetil cetona, cuya fórmula química se expresa:  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  o  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . A temperatura ambiente es una sustancia líquida incolora con un olor distintivo, muy inflamable, soluble en agua y se evapora con gran facilidad. Entre sus usos más comunes están: remover esmalte y actuar como disolvente de plásticos y otras sustancias. Cuando entra en contacto con la piel, ésta se reseca, su inhalación puede producir somnolencia, dolor de garganta incluso pérdida del conocimiento. Es una sustancia tóxica para el organismo.



**FIGURA 3.5 ACETONA**

**Xileno para microscopía:** El xileno es un líquido incoloro altamente inflamable a temperatura ambiente. Conocido como dimetilbenceno con fórmula química  $C_6H_4(CH_3)_2$  y pertenece a la familia de los hidrocarburos aromáticos. Es usado ampliamente como disolvente, se lo puede encontrar en pinturas, líquidos de limpieza y combustibles para automotores. Causa irritación en la piel, ojos y nariz; también puede producir dolor de cabeza, náuseas y vómito en caso de inhalación por mucho tiempo. En este proyecto se utilizó el producto Neo-Clear<sup>®</sup> sustituto del xileno, el cual es una mezcla de hidrocarburos alifáticos que logra una acción similar al xileno. Difiere en la rapidez de evaporación (es más lento), su olor es menos intenso y es más sensible al agua en solventes.





**FIGURA 3.6 SUSTITUTO DE XILENO**

**Desoxidante fosfatizante:** Es una sustancia líquida que tiene en su composición detergentes, fosfatos y ácidos orgánicos. Logra eliminar la corrosión superficial de un metal cualquiera y como fosfatizante crea una barrera química que inhibe la oxidación inmediatamente después de haber retirado la corrosión. Este producto se utiliza para eliminar la grasa de protección y suciedad en planchas metálicas y para preparar superficies para pintura mejorando el anclaje. Tiene un aspecto amarillo con olor intenso.



**FIGURA 3.7 DESOXIDANTE FOSTATIZANTE**

**Placas circulares / monedas:** Formadas en acero al carbono A36 laminado en frío, por una cortadora de hilo caliente CNC, con diámetro 32 mm y espesor 7 mm.



**FIGURA 3.8 MONEDAS DE ACERO A36**

**Desecador:** Recipiente con cuerpo y tapa de vidrio borosilicato (Pyrex). Posee una rejilla o base de cerámica. Permite el aislamiento de los factores ambientales, como temperatura y humedad a lo que contenga en su interior.



**FIGURA 3.9 DESECADOR PYREX CON GEL DE SÍLICE**

**Gel de sílice:** Es dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en forma de gel sólido, debido a su alta porosidad es un excelente absorbente de humedad. Este gel no es tóxico y se puede reutilizar varias veces, calentándolo con el fin de que el agua contenida se evapore. Se lo emplea o aplica para reducir la humedad en espacios cerrados y en paquetes de diversos productos para evitar su deterioro.

**Tamices normados:** Son mallas con poros graduados de un determinado diámetro colocadas en marcos circulares metálicos. La norma que establece los diámetros de los agujeros es la ASTM E-11. Son muy empleados en la granulometría. Los empleados en el proyecto fueron los números 60, 200, 325, 400 y 600<sup>1</sup>.

**TABLA 3.1 DIÁMETROS PARA TAMICES POR ASTM E-11**

No.	micras	pulgadas
60	250	0,0098
200	75	0,0029
325	45	0,0017
400	38	0,0015
635	20	0,0008

---

<sup>1</sup> El número 60 sólo sirvió para completar la pila de tamices y colocarla en el tamizador mecánico.



**FIGURA 3.10 TAMICES NORMADOS**

**Cinta Parafilm M:** (FIGURA 3.11), es una parafina plástica hecha cinta. Posee múltiples propiedades que la hacen ideal para el sellado de envases, tales como: su maleabilidad, ductilidad, grado de transparencia, termoplasticidad, cohesión, baja permeabilidad e hidrofobicidad. Es muy utilizada en laboratorios porque evita la evaporación y derrame de sustancias químicas al ajustarse a la forma de cualquier recipiente o envase sea plástico o de vidrio; además su manipulación está libre de riesgos porque no es tóxica y según su fabricante, puede emplearse hasta el empaquetamiento de alimentos.



**FIGURA 3.11 ROLLO DE CINTA PARAFILM M**

**Guantes de látex:** Sirven para proteger las manos de ciertas sustancias químicas. Están elaborados de látex y de caucho. Son muy accesibles debido a su bajo costo y gran producción. En el caso de la presente investigación, no sólo fueron utilizados proteger la salud de los operadores sino también para precautelar la asepsia de los instrumentos, evitar la mezcla de sustancias sean polvos o líquidos y rayar o contaminar la superficie de las placas metálicas.

**Gafas de protección:** Son concebidas para proteger los ojos contra gases, vapores, salpicaduras de partículas sólidas y líquidas. Su material de fabricación En la manipulación de ciertas sustancias químicas anteriormente descritas, su uso fue obligatorio.

**Pipetas plásticas:** De uso muy sencillo, con capacidad de 3 ml. Sirvieron para el manejo de soluciones en las pruebas de corrosión.



**FIGURA 3.12 PIPETAS PLÁSTICAS**

**Pinzas metálicas:** Su función es sujetar objetos que no pueden ser tomados con las manos, sea para mantener la esterilidad del objeto o evitar que el operador se exponga a sustancias peligrosas.

**Vasitos plásticos:** Se utilizaron vasos plásticos de 10 ml con tapa, para guardar muestras y realizar el ensayo de corrosión en un medio gaseoso.

**Envases plásticos:** Con capacidad de 250 ml y tapa plástica, estos envases sirvieron para realizar el ensayo de corrosión en un medio acuoso.

**Envases de vidrio:** Debido a los componentes ácidos de la prueba de corrosión en un ambiente gaseoso ( $\text{SO}_2$  Test) se utilizaron estos envases de vidrio con tapa plástica.

**Otros materiales:**

- Papel lija # 220, 320, 400, 600, 1000, 1200
- Vasos de precipitación
- Mezclador de vidrio
- Papel toalla
- Sujetadores plásticos
- Clips plásticos
- Silicón
- Hojas plásticas
- Tijeras
- Pistola de Silicón

## 3.2. Equipos

### 3.2.1. Equipos para la reducción del tamaño de partícula

**Molino planetario de bolas:** El equipo empleado corresponde al modelo PM 100 de la empresa RETSCH, el cual es ideal para la reducción de grano para materiales cerámicos y minerales como el caso de los inhibidores volátiles de corrosión en polvo.

Este molino planetario de bolas, tiene la capacidad de reducir las partículas a rangos nanométricos, en forma homogénea, a altas velocidades de revolución agilizando el proceso de granulometría.



**FIGURA 3.13 MOLINO PLANETARIO DE BOLAS PM 100 Y ACCESORIOS**



Cuenta con un sistema que permite la programación de tiempos, intervalos y velocidades para la molienda de manera sencilla. Posee sólo un puesto de molienda, por lo que tiene incorporado un mecanismo que ubica el contrapeso en el lugar apropiado para equilibrar las fuerzas y minimizar vibraciones y bamboleos.

El recipiente en el que se efectúa la molienda tiene una capacidad de 125 ml de volumen y su interior está recubierto de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), así también su tapa, como se aprecia en la FIGURA 3.13.

**Tamizador mecánico:** Este equipo funciona con un motor que mediante ciertos mecanismos produce altas vibraciones a una torre de tamices apilados, facilitando el paso de partículas de un tamiz con perforaciones de mayor diámetro a uno con perforaciones de menor diámetro, así pasan las partículas desde el primer tamiz hasta llegar a la bandeja inferior. Su accionar es muy ruidoso debido a las vibraciones que provoca.



**FIGURA 3.14 TAMIZADOR MECÁNICO**

### **3.2.2. Equipos para la preparación de muestras**

**Horno:** Horno de la marca MEMMERT, modelo UFE 500 con una temperatura máxima de calentamiento de 250 °C, posee un sistema de aire forzado por turbina. Se pueden programar espacios de tiempo con una temperatura específica. Tiene compartimentos interiores y su amplio espacio (108 litros) permite colocar varias muestras a la vez. Es de gran utilidad a la hora de secar y calentar materiales ya que en su interior la temperatura es mayormente uniforme.



**FIGURA 3.15 HORNO**

**Balanza electrónica:** En el actual proyecto se empleó la balanza BBC de la marca BOECO, la misma que tiene una capacidad de 210 g y una resolución de 0.1 mg. Este equipo es muy útil en los laboratorios porque permite medir con gran exactitud la masa de sustancias sólidas y líquidas; lo anterior se debe a que en su interior está conformada por una calibración automática y circuitos electrónicos que muestran el peso en fracciones de segundo.

Posee diversas funciones y una de las más utilizadas es “tare” que permite encerrar y a continuación realizar otra medición. Las balanzas electrónicas son muy sensibles por lo cual se deben

tomar en cuenta ciertas precauciones antes y durante de su manejo, como por ejemplo: revisar que esté correctamente nivelada y sobre una superficie libre de vibraciones, abrir y cerrar sus compuertas despacio y cuidando de no tropezar su estructura y esperar hasta que se estabilice el valor en el panel antes de registrar su lectura.



**FIGURA 3.16 BALANZA ELECTRÓNICA**

**FUENTE: BOEPCO**

**Secador de resistencias:** Denominado usualmente secadora, es un equipo que propulsa el aire (tomado del ambiente) hacia una serie de resistencias con gran temperatura, por lo que al final se tiene un flujo forzado de aire caliente. Este flujo de aire caliente permite secar superficies sin dañarlas o modificarlas disminuyendo drásticamente el tiempo de secado. Se pueden seleccionar la intensidad del flujo así como del calor que despiden de manera sencilla adaptándolo a la necesidad.

**Campana extractora:** Su función es extraer gases, vapores, humos y polvos de un ambiente cerrado, como un laboratorio, en el que se manipulan sustancias químicas peligrosas para la salud de los operarios. Este equipo en forma de caja con vitrina móvil, extrae el aire contaminado en su interior y lo expulsa hacia un sitio exterior del edificio, pasando primero por un filtro donde se espera se queden la mayor parte de estas partículas contaminantes.



**FIGURA 3.17 CAMPANA EXTRACTORA**

**FUENTE: LABCOPCO**

Además de su vitrina móvil posee iluminación interior por lo cual se puede observar muy bien el desarrollo del trabajo. Las campanas extractoras cuidan de la salud de los operarios no

solamente evitando que respiren un aire contaminado sino también de peligros de ignición y salpicaduras de ácidos y otros reactivos.

**Mezclador de altas revoluciones:** El mezclador SpeedMixer® DAC 400.1 FVZ es un equipo empleado en los laboratorios, para mezclar sustancias en estado líquido y sólido. Facilita en gran manera las actividades de mezclado debido a las grandes revoluciones que maneja, por lo que la mezcla queda totalmente homogénea.

El rango de velocidades está entre 800 y 2750 rpm y es capaz de manejar un peso total de 300 gramos, se dice total porque no sólo se considera el peso de la muestra, sino del envase y del contenedor. Tiene un panel táctil donde se pueden programar sesiones que posean diferentes intervalos para cada uno de ellos se especifica la velocidad y tiempo de permanencia de esa velocidad, inclusive se pueden hacer paradas momentáneas, también un seguro neumático que se activa al iniciar la operación.

Se utilizan en conjunto los contenedores (*holders*) y los envases fabricados exclusivamente para el mezclador SpeedMixer, tal como se observa en la FIGURA 3.18.



**FIGURA 3.18 MEZCLADOR DE ALTAS REVOLUCIONES SPEEDMIXER  
DAC 400.1 FVZ CON ALGUNOS ACCESORIOS**

### 3.2.3. Equipos para la caracterización de muestras

**Higrómetro digital:** Instrumento que mide la humedad relativa en el aire de un ambiente, permite monitorear y controlar la humedad en el laboratorio.

**Deshumidificador:** Tiene como función, minimizar la cantidad de agua contenida en el aire, es decir, la humedad relativa disminuye en el ambiente donde se instale. Este equipo sirve para brindar confort, pero su aplicación en laboratorios es trascendental porque elimina los efectos negativos de la humedad, protegiendo el correcto desarrollo de ensayos o pruebas incluso a los equipos del área. Es un equipo sencillo, portátil y que no requiere mayor instalación, posee un panel que tiene varios indicadores.



**FIGURA 3.19 DESHUMIDIFICADOR**

**Espectrómetro FTIR:** El espectrómetro utilizado fue Spectrum 100 de la marca Perkin Elmer, el cual emplea el método de las transformadas de Fourier lo que le permite ofrecer una mayor resolución, sensibilidad y rapidez en la adquisición de datos incluso en materiales reflectantes y altamente absorbentes. Este equipo hace disponible el análisis tanto en el rango MIR



(Infrarrojo Medio) como en el NIR (Infrarrojo cercano); está conectado a un computador el cual tiene el software *Spectrum* desde el que se controlan y configuran sus acciones además de visualizar, recopilan y mejorar la presentación de los resultados.



**FIGURA 3.20 ESPECTRÓMETRO PERKIN ELMER SPECTRUM 100**

Existen una variedad de accesorios para este equipo, estos accesorios permiten obtener buenos espectrogramas en el caso de que su selección sea la correcta. La elección del tipo de accesorio depende de la naturaleza del material, su estado físico y de la técnica infrarroja a aplicar. Para todas las muestras de este proyecto se utilizó la técnica denominada ATR (siglas del inglés Attenuated Total Reflectance) cuyo principio fue ampliado en el capítulo dos.

El accesorio ATR empleado fue HART (Horizontal ATR) el que posee una placa rectangular, posicionada horizontalmente, la cual tiene una hendidura donde se coloca la muestra (puede ser líquida o sólida en forma de pasta o polvo), en la parte inferior de la hendidura está una película color amarillo hecha de seleniuro de zinc (ZnSe) sobre la cual el rayo infrarrojo incide.



**FIGURA 3.21 VISTA SUPERIOR DE ACCESORIO HART**

Para el caso de pastas y polvos se requiere de una especie de tapa, la cual es comprimida con un brazo de presión, así se asegura un fuerte contacto entre la muestra y el cristal donde incide el haz infrarrojo para una mejor adquisición de datos.

El Spectrum 100 es muy sensible a la humedad y se la debe tener bajo control porque la humedad perjudica en gran manera a

los espectrogramas aunque en su interior posee absorbentes de humedad requiere que se le purgue con gas nitrógeno de una pureza de 99.999%.

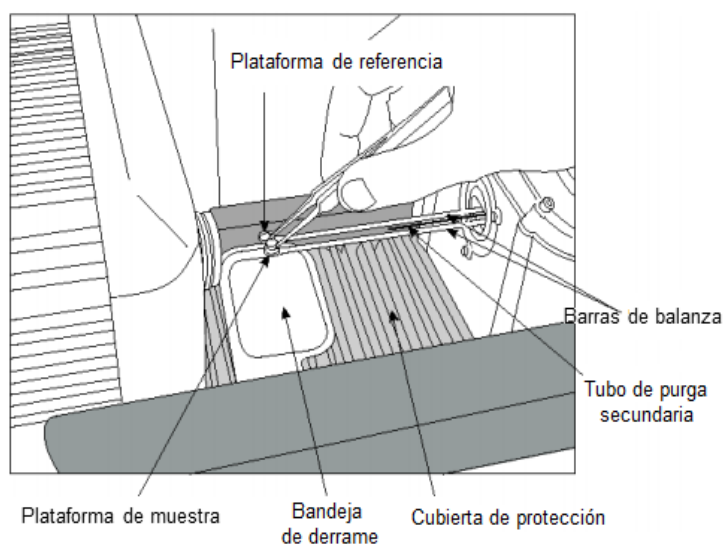
**Analizador Termogravimétrico SDT, modelo Q600:** El equipo empleado para el análisis Termogravimétrico fue un equipo Analizador Térmico SDT (Simultaneous Differential Thermogravimetry), modelo Q600 de la empresa TA Instruments. Está en la capacidad de medir simultáneamente la pérdida de masa y el flujo de calor, algunas de sus características se pueden observar en la TABLA 3.2.



**FIGURA 3.22 ANALIZADOR TÉRMICO SDT Q600**

Para los experimentos DSC-TGA se utilizaron crisoles cerámicos de alúmina. Estos recipientes a elevadas temperaturas no reaccionan con los materiales testados. En la FIGURA 3.23 se puede apreciar su configuración en el equipo.

El equipo cuenta con un mecanismo de balanza dual, por lo cual en una de sus barras se coloca el crisol vacío de referencia y en la otra el crisol con la muestra. Es controlado por medio de un software TA Analysis instalado en un computador, desde el cual se puede dar la orden de abrir y cerrar el horno, seleccionar la programación del ensayo, monitorear y visualizar los resultados.



**FIGURA 3.23 PARTES DEL ANALIZADOR TÉRMICO SDT Q600**

**FUENTE: TA INSTRUMENTS**

El equipo cuenta con un mecanismo de balanza dual, por lo cual en una de sus barras se coloca el crisol vacío de referencia y en la otra el crisol con la muestra. Es controlado por medio de un software TA Analysis instalado en un computador, desde el cual se puede dar la orden de abrir y cerrar el horno, seleccionar la programación del ensayo, monitorear y visualizar los resultados.

**TABLA 3.2 CARACTERÍSTICAS DEL ANALIZADOR TÉRMICO SDT Q600**

Capacidad máxima de la muestra	200 mg (350 mg con el crisol)
Sensibilidad de la balanza	0.1 $\mu\text{g}$
Rango de temperatura	Ambiente hasta 1500 $^{\circ}\text{C}$
Tasa de calentamiento	0.1 a 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Ambiente hasta 1000 $^{\circ}\text{C}$	
Tasa de calentamiento	0.1 a 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Ambiente hasta 1500 $^{\circ}\text{C}$	
	Aire forzado
Enfriamiento del horno	1500 $^{\circ}\text{C}$ a 50 $^{\circ}\text{C}$ en < 30 min 1000 $^{\circ}\text{C}$ a 50 $^{\circ}\text{C}$ en <20 min
Termocuplas	Platino / Platino-Rodio (Tipo R)
Sensibilidad DTA	0.001 $^{\circ}\text{C}$
Crisoles	Platino: 40 $\mu\text{L}$ , 110 $\mu\text{L}$ Alúmina: 40 $\mu\text{L}$ , 90 $\mu\text{L}$

### 3.2.4. Equipos para los ensayos de corrosión

**Sellador de plásticos:** Su función es sencilla, por medio de calor y presión funde dos láminas plásticas, haciendo que queden completamente selladas. Se tiene que controlar el calor y la presión al colocar las láminas para obtener un buen sello, si estos factores son excesivos es probable que el plástico se derrita, y por el contrario, pueden que las láminas queden separadas.



**FIGURA 3.24 SELLADOR DE PLÁSTICOS**

**Cámara de ensayos de corrosión cíclicos:** También denominada cámara de niebla salina. Se utilizó el Modelo Q-FOG CCT600 de la empresa Q-Lab (FIGURA 3.25), ésta es una cámara que recrea o simula el ambiente donde se produce la corrosión natural pero de forma acelerada, manteniendo ciclos

específicos y condiciones controladas de temperatura facilitando la investigación y análisis de la corrosión.

Este equipo está diseñado para ejecutar ensayos de corrosión bajo las normas ASTM B117, D1735, G85, DIN 50.021, ISO 9227, entre otras.

Para su correcto funcionamiento se debe alimentar con una solución salina compuesta de cloruro de sodio (ClNa) y agua destilada o purificada. Se deben mezclar  $5 \pm 1$  partes de ClNa en 95 partes de agua destilada según la norma ASTM B117. Los límites de impurezas que puede contener la sal empleada se observan en la TABLA 3.3.



**FIGURA 3.25 CÁMARA DE NIEBLA SALINA Q-FOG CCT600**

**TABLA 3.3 RANGOS ESTIPULADOS DE IMPUREZAS PARA SAL DE  
ENSAYO ASTM B117**

Descripción de la impureza	Cantidad permisible
Impurezas totales	$\leq 0.3\%$
Halogenuros (bromuro, fluoruro y yoduro) exceptuando cloruro	$\leq 0.1\%$
Cobre	$< 0.3$ ppm
Agentes Antiaglomerantes	0.0 %

### **3.3. Procedimiento experimental**

En esta sección se explicarán los detalles de lo efectuado en cada parte de este trabajo.

#### **3.3.1. Procedimiento experimental para la reducción del tamaño de partícula**

El proceso de reducción de partícula se llevó a cabo para los tres inhibidores volátiles de corrosión: RM-210, VpCI-307 y VpCI-309SF. Esto se realizó con el propósito de tener partículas de tamaño similar en las mezclas de organoarcilla-inhibidor.

Cualquier manipulación con los inhibidores de corrosión se llevó a cabo dentro de la campana extractora y tomando las medidas



de protección personal, es decir usando guantes y mandiles. El procedimiento experimental explicado a continuación, se efectuó para los tres inhibidores de corrosión.

En primer lugar se molió el inhibidor en el molino planetario de bolas, para lo cual se tomó con una espátula limpia y seca una cantidad de inhibidor desde su paquete y se llenó el recipiente del molino, se lo tapó y se lo llevó al equipo. Luego de colocarlo en la posición correcta se lo aseguró con un sujetador hasta llegar al nivel apropiado en el indicador, después de esto, se cerró la tapa del equipo y se configuró la corrida que consistió en cuatro ciclos de 400 rpm durante 30 segundos con parada de 10 segundos.

Mientras el molino estaba trabajando, se apilaron los tamices normados, colocándolos sobre la bandeja inferior, de mayor a menor número. Al terminar la corrida programada, se quitó el seguro y se retiró el recipiente con el producto y se lo vertió en el tamiz N° 200 de la parte superior. Se repitió toda la operación anterior cinco veces con el objeto de tener una cantidad considerable para pasar en el tamizador mecánico.

Ya con el tamiz N° 200 lleno, se llevó la pila ordenada de tamices al tamizador mecánico, se la ubicó en el espacio correspondiente, a continuación se encendió el equipo y se lo dejó funcionando alrededor de una hora y media. Pasando este tiempo se apagó el tamizador, se sacó los tamices y se los llevó dentro de la campana extractora. Utilizando la espátula se recogió el contenido de la bandeja inferior en un recipiente limpio y seco, el cual después de taparlo se colocó dentro del desecador.

En todos los tamices quedó material que no se coló por lo cual se realizó lo siguiente:

- El material residual de los tamices 200 y 325 pasó nuevamente al molino siguiendo el procedimiento descrito previamente.
- El material que quedó en el tamiz 400 se lo hizo pasar manualmente hacia el 635 con la ayuda de una escobilla, teniendo mucho cuidado de no dañar la malla. Lo que quedó del tamizado manual se lo volvió a pasar por el molino.
- Todo lo que tamizado desde el tamiz 400 y lo que estaba en el tamiz 635 se tamizó manualmente. Cuando la

mayor parte había sido cernida, se recolectó el polvo desde la bandeja en el recipiente correspondiente que estaba en el desecador y se lo volvió a dejar ahí.

Luego del proceso de reducción, las partículas de los inhibidores quedaron de un tamaño menor a 20  $\mu\text{m}$ , este tamaño es muy próximo al de las arcillas (13  $\mu\text{m}$ )

### 3.3.2. Procedimiento experimental para la preparación de muestras

Antes de preparar las muestras que serían utilizadas en los equipos de caracterización, se ideó una nomenclatura que permita identificar a la muestra, y que incluya el tipo de arcilla u organoarcilla, tipo de inhibidor de corrosión y proporción entre ambos. También fue necesario configurar el horno a una temperatura de 70° C.



**FIGURA 3.26 NOMENCLATURA PARA LAS MUESTRAS DEL PROYECTO**

En primer lugar se tomó la balanza electrónica y se la ubicó dentro de la campana extractora, para luego nivelarla. Teniendo la balanza operativa se pesó un envase nuevo del mezclador de altas revoluciones (*FlakTeck*), destapado y con su tapa por debajo cuando mostró el valor del peso del envase vacío, se encendió la balanza aplastando “tare”.

Con la ayuda de una espátula se fue colocando poco a poco la arcilla/organoarcilla en el envase hasta llegar a la proporción establecida y se volvió a encerrar. Con una espátula diferente se pesó la cantidad de inhibidor de corrosión hasta alcanzar la proporción. Se tomó con cuidado el envase de la balanza y se lo tapó para luego introducirlo en el horno configurado a 70°C por cinco minutos. Mientras se calentaba se encendió y programó la corrida en el mezclador Speedmixer. Al término de los cinco minutos se quitó el envase del horno y se lo colocó en el contenedor adecuado del mezclador de altas revoluciones, este conjunto se introdujo en la máquina, se cerró la tapa y se le dio inicio a la corrida. La programación consistió en 2500 rpm durante tres minutos. Con el equipo parado se retiró el envase y se lo ubicó dentro del desecador para su posterior utilización.

El procedimiento expuesto se realizó para todas las muestras necesarias para la investigación. En todo momento se usó de guantes de látex y se emplearon espátulas limpias. Las espátulas se lavaban con metanol y acetona luego de manejar una sustancia evitando que exista la mínima contaminación entre mezclas y muestras.

### **3.3.3. Procedimiento experimental para la caracterización de muestras**

Como se ha mencionado anteriormente, se recurrió a dos técnicas para caracterizar las muestras de arcillas/nanoarcillas, inhibidores de corrosión y mezclas de éstos en distintas proporciones. Bajo este tópico se describirán los procedimientos experimentales de estas dos técnicas: Espectrometría Infrarroja y Termogravimetría, los cuales se aplicaron a todas las muestras, en total 33 (ver

TABLA 3.4)

**TABLA 3.4 MUESTRAS PREPARADAS PARA CARACTERIZACIÓN**

<b>ARCILLA/ORGANOARCILLAS</b>				
CNA	C15A	C20A	C30B	C93A
<b>INHIBIDORES DE CORROSIÓN</b>				

	CAa	CAb	CAc		
<b>TRATAMIENTOS</b>					
	5:1			5:1	CAa
	10:1	CAa	C20A	5:1	CAb
	50:1			5:1	CAc
	5:1			5:1	CAa
CNA	10:1	CAb		5:1	CAb
	50:1		C30B	5:1	
	5:1			10:1	CAc
	10:1	CAc		50:1	
	50:1			5:1	CAa
				5:1	CAb
	5:1	CAa	C93A	5:1	
C15A	5:1	CAb		10:1	CAc
	5:1	CAc		50:1	

### **Espectrometría Infrarroja**

La preparación previa de las muestras que requirió esta técnica fue mínima. Primero se confirmó que el equipo estuviera operativo y dentro los niveles de humedad permisibles; se limpiaron las espátulas y la placa horizontal del equipo

Spectrum 100 con un disolvente (metanol o acetona) y se secaron con papel toalla o un secador.

Cuando la placa horizontal del accesorio HART estuvo completamente limpia y seca, se la colocó sobre el espectrómetro en el espacio correspondiente. Luego se procedió a abrir el software Spectrum en el computador y a realizar una corrida para obtener un fondo o “background” como base de las futuras mediciones. La configuración en el programa fue la siguiente:

Scan

Range

Start 4000  $\text{cm}^{-1}$  Final 650  $\text{cm}^{-1}$

Options

ScanType: Background

Units: EGY

Duration

Scan number: 4

Instrument

Settings

Resolution: 4.00  $\text{cm}^{-1}$

Advanced

Data interval: auto

Apodization: Strong

Phase correction: Magnitude

Scan speed: 0.20 cm/s

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

El fondo o “background” presentó el espectro mostrado en la FIGURA 3.27.

Al terminar de realizar la operación anterior, se vertió de a poco la muestra en polvo sobre la película de ZnSe en la hendidura de la placa horizontal y se distribuyó lo más uniforme posible con la ayuda de una espátula. Se colocó la tapa de la placa y girando el brazo de presión se compactó la muestra; en la pantalla del computador se controló la presión hasta llegar al valor máximo e idóneo. Con esto preparado, se empezó a programar la sesión de adquisición de datos para la muestra y se ejecutó la corrida con la configuración:

Scan

Range

Start 4000 cm<sup>-1</sup> Final 650 cm<sup>-1</sup>

Options



ScanType: Sample

Units: A

Duration

Scan number: 4

Instrument

Settings

Resolution: 4.00 cm<sup>-1</sup>

Advanced

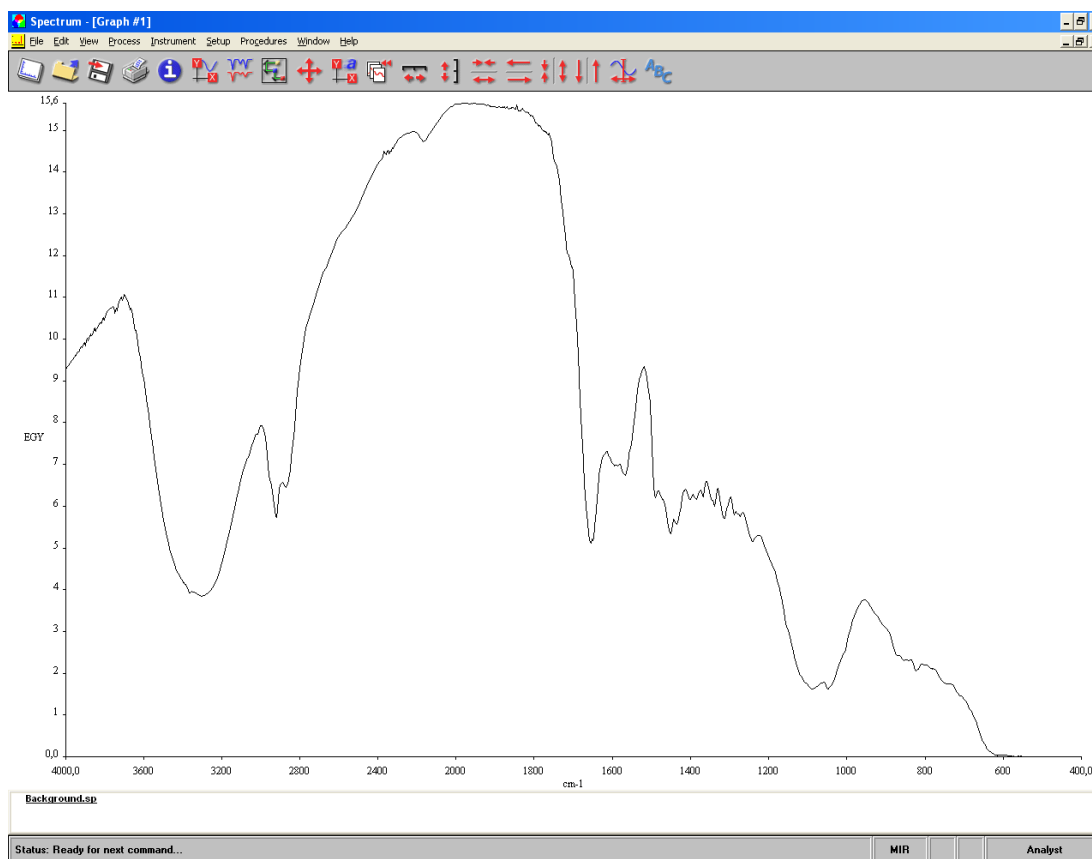
Data interval: auto

Apodization: Strong

Phase correction: Magnitude

Scan speed: 0.20 cm/s

CO2/H2O



**FIGURA 3.27 ESPECTROGRAMA DEL FONDO  
O BACKGROUND CON HART**

Al espectro generado, se le realizó una serie de mejoras, entre las cuales están:

- **Suavizado:** elimina el ruido en la gráfica a la vez que los picos se observan mejor definidos.
- **Corrección de la línea base:** Desplaza el espectro en sentido vertical hacia el valor de cero que es el valor por defecto de la línea base.

- **Normalizado:** Realiza una conversión en el eje vertical de la gráfica, estableciendo una absorbancia máxima, en el caso del presente trabajo se tomó como máximo el valor de uno.

Las impresiones de pantalla se pueden visualizar en la FIGURA 3.29 y en la FIGURA 3.28. El espectro normalizado se guardó como un archivo con extensión .sp, para su posterior análisis en el programa OMNIC.

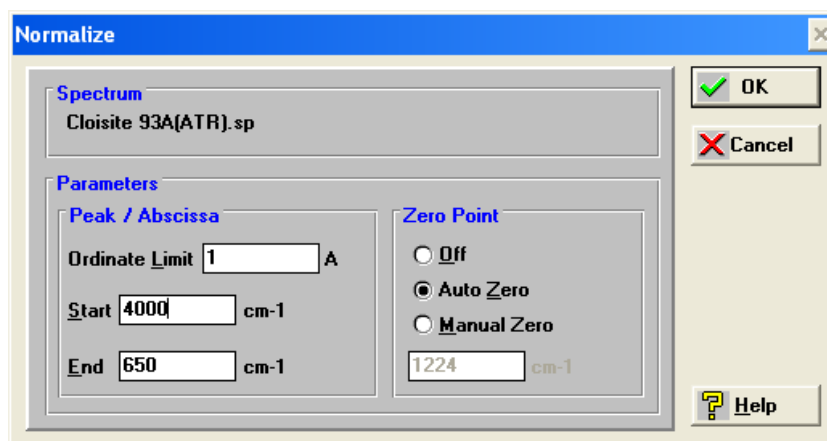
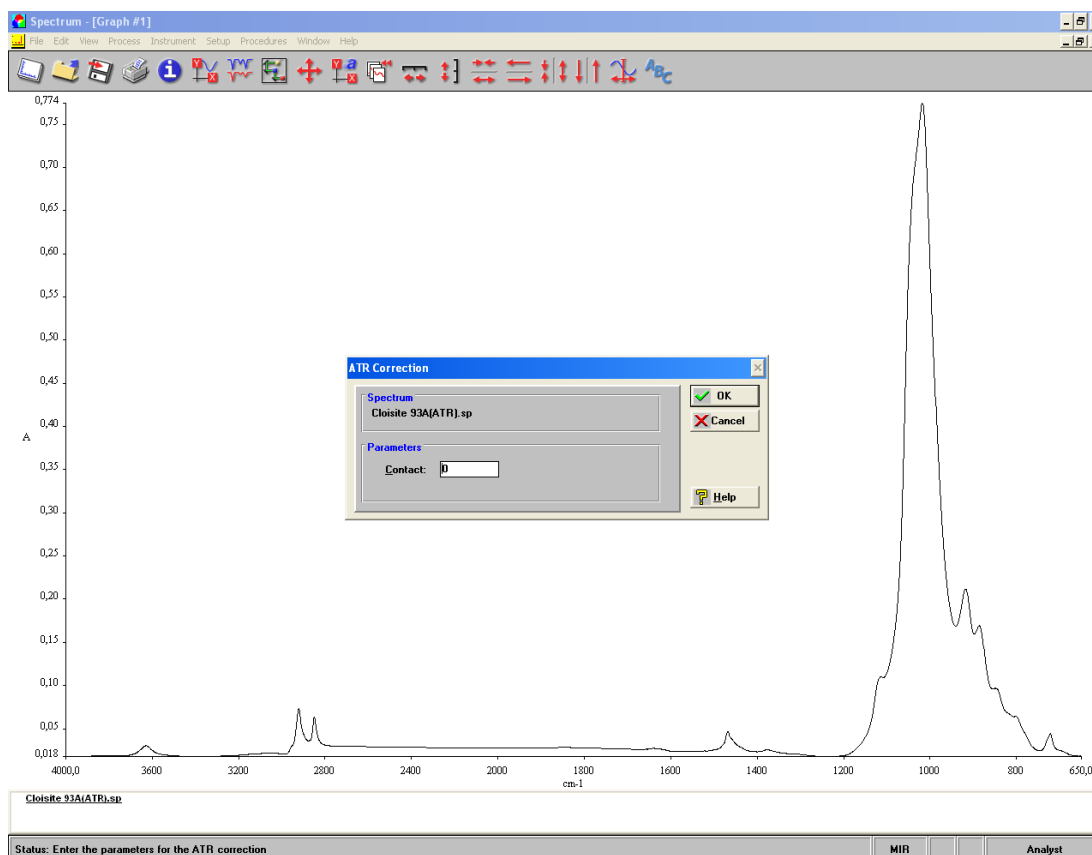


FIGURA 3.28 IMPRESIÓN DE PANTALLA DEL NORMALIZADO



**FIGURA 3.29 ESPECTRO RESULTANTE CON ATR CORRECTION**

### Termogravimetría

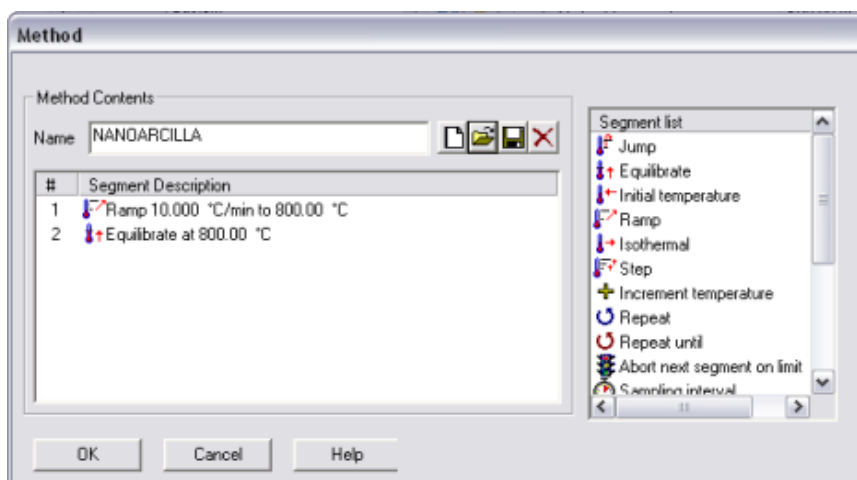
Las condiciones para el ensayo, como temperatura de estabilización y tasa de calentamiento se seleccionaron de acuerdo a estudios previos realizados al trabajar con arcillas. Aproximadamente 10 mg de la muestra en polvo se calentó en los crisoles de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Todas las muestras se calentaron a una tasa de 10.00 °C/min desde cerca de 40 °C hasta 800 °C en una atmosfera inerte de nitrógeno. El análisis

de los resultados se llevó a cabo a través del programa TA Universal Analysis 2000, instalado en el equipo.



**FIGURA 3.30 INSTRUMENTOS PARA TERMOGRAVIMETRÍA**

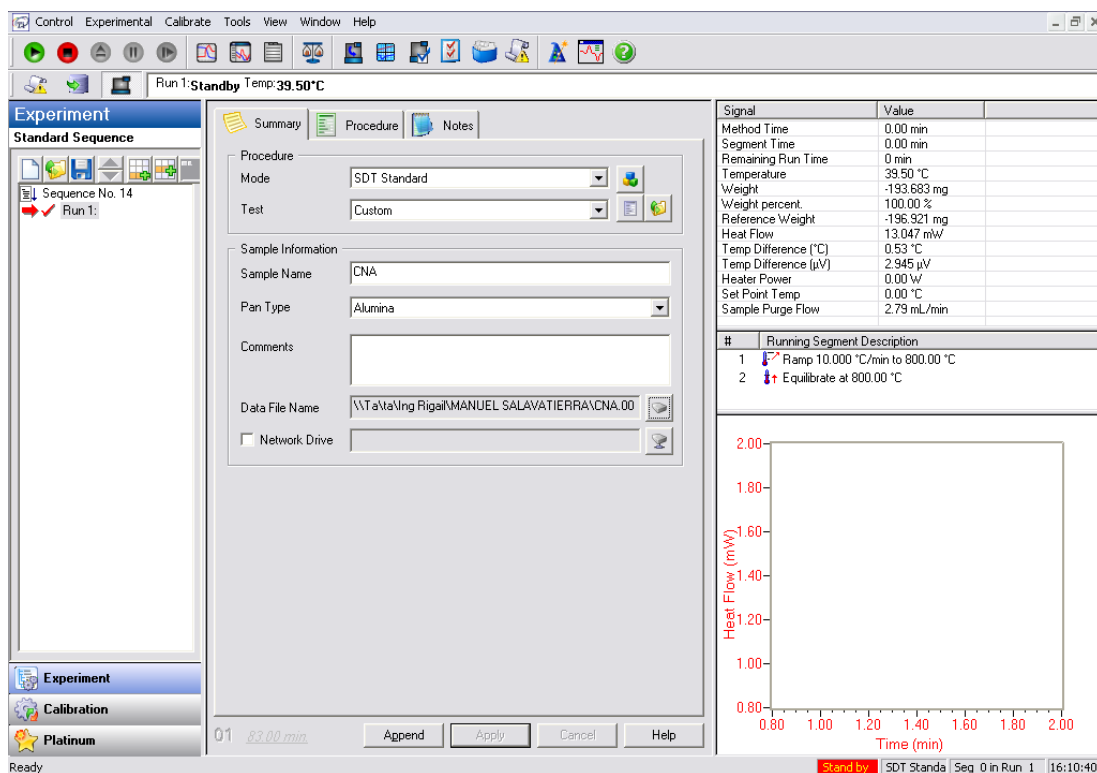
Resultó necesario crear un experimento nuevo desde la pestaña “*Custom test*”, donde se ingresaron y guardaron las condiciones experimentales para el ensayo. Luego desde la ventana *Procedure*, se dio clic en *Editor* donde aparece una pequeña página llamada *Method*, tal como se observa en FIGURA 3.31.



**FIGURA 3.31 SELECCIÓN DEL PROCEDIMIENTO**

### **EN TA ANALYSIS**

En este cuadro de diálogo se escogió la programación creada anteriormente, después se seleccionó el modo de experimento en *STDStandard* desde la pestaña *Summary* (FIGURA 3.32). Se cambió el nombre de la muestra (*Sample name*) de acuerdo a la nomenclatura establecida en este proyecto. Se le asignó una dirección donde se guardaría el archivo resultante en *Data File Name* y se guardaron todos los cambios.

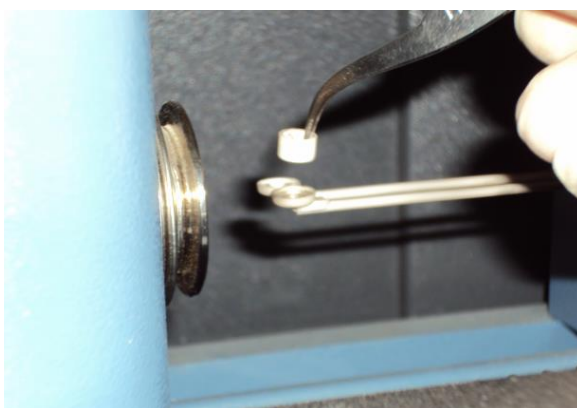


**FIGURA 3.32 SOFTWARE TA ANALYSIS INICIO DEL ENSAYO TGA**

Para iniciar con el ensayo, se abrió el horno e inmediatamente después se colocó un crisol vacío sobre la plataforma de referencia; seguido, el crisol de la muestra sobre la otra plataforma. Ambos se colocaron cuidando que estuvieran correctamente asentados.

Desde el computador se dio clic en el comando Furnace/Close para cerrar el horno y se procedió a encerar los pesos de los

crisoles usando el comando Calibrate/ Tare. El SDT automáticamente guardó los pesos como compensación.



**FIGURA 3.33 UBICACIÓN DE LOS CRISOLES**

Al finalizar la acción anterior, se abrió el horno y se retiró el crisol para la muestra con unas pinzas y se lo llevó a la balanza electrónica con el objeto de pesar la muestra el valor se encontró entre 8 a 10 mg. Se llevó nuevamente el crisol en la plataforma correspondiente y se procedió a cerrar el horno.

Al verificar que todo esté correctamente configurado, se abrió la válvula de gas nitrógeno, girando la perilla 90 grados hacia afuera. Finalmente se dio clic en el comando *Run*, desde el computador. Como se asignó una temperatura de estabilización



de 800 °C a una tasa de 10.00 °C/min, se debió esperar alrededor de 80 minutos hasta la culminación del ensayo.



**FIGURA 3.34 APERTURA DE VÁLVULA  
DE NITRÓGENO**

Luego que el programa paró el ensayo, se cerró la válvula de gas. (Girando la perrilla de válvula 90° hacia adentro). Antes de abrir la compuerta del horno y retirar los crisoles de referencia y muestra, se dejó pasar un tiempo hasta que la temperatura disminuyera a 40°C. Posteriormente se limpiaron los crisoles en especial el designado para contener las muestras.

El programa TA universal Análisis, se utilizó para trabajar con los resultados obtenidos, resaltando los valores de temperatura y pérdida de peso de interés, además para obtener las gráficas de la derivada del peso vs temperatura que servirían en el análisis de los resultados.

### **3.3.4. Procedimiento experimental de los ensayos de corrosión**

En la experimentación de corrosión se emplearon las normas de seguridad y limpieza aplicadas en la preparación de muestras y caracterización. Para el ensayo de corrosión en un ambiente gaseoso, se usaron guantes y gafas de protección, debido a las sustancias químicas manejadas.

El primer ensayo que se realizó fue el del ambiente acuoso, que duró 28 días; mientras transcurría este tiempo, se hicieron los dos ensayos siguientes, para los cuales se prepararon monedas nuevas.

Antes de utilizar las monedas en los ensayos, se les pasó la lija # 1200 y se las sumergió en metanol, esto a pesar que se encontraban pulidas y se habían conservado en el desecador, lo anterior fue con el objeto de no inducir corrosión.

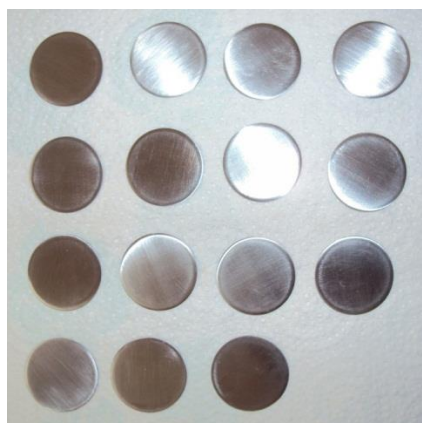
No sólo las monedas tuvieron que prepararse previamente a los ensayos, también los envases, los plásticos al igual que los de vidrio se lavaron, enjugaron y secaron; para esto se usó detergente, acetona y el metanol.

### Lijado de las placas

Se lijó las monedas metálicas con papel lija hasta que la superficie quedó visualmente limpia y uniforme. Los números de lijas aplicados fueron 220, 320, 400, 600, 1000 y 1200, en ese orden. Las monedas se pulieron por ambos lados y los contornos. Después del pulido se las sumergió en metanol para retirar cualquier residuo y se las secó con un secador de resistencias, luego se las introdujo en un desecador para evitar la corrosión ambiental.



**FIGURA 3.35 LIJADO DE MONEDAS DE ACERO A36**



**FIGURA 3.36 MONEDAS PULIDAS**

#### **3.3.4.1. Ensayo ASTM B117 Cámara de Niebla Salina**

Con el objeto de recrear un ambiente salino, se utilizó una cámara de niebla salina configurada según la norma ASTM B117 (Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus) cuyas condiciones físicas se pueden observar en la

TABLA 3.5. En este ensayo se tuvieron en total trece muestras denominadas:

- 1) CONTROL: Sin ningún tipo de polvo
- 2) CAc 100%: Inhibidor RM-210 puro, 100 mg.
- 3) CAc 50%: Inhibidor RM-210 puro, 50 mg.
- 4) CNA: Cloisite Na<sup>+</sup> pura, 500 mg
- 5) C15A: Cloisite 15A pura, 500 mg
- 6) C20A: Cloisite 20A pura, 500 mg
- 7) C30B: Cloisite 30B pura, 500 mg
- 8) C93A: Cloisite 93A pura, 500 mg
- 9) CNA-5:1-CAc: 600 mg de Cloisite Na<sup>+</sup> + RM-210
- 10) C15A-5:1-CAc: 600 mg de Cloisite 15A + RM-210
- 11) C20A-5:1-CAc: 600 mg de Cloisite 20A + RM-210
- 12) C30B-5:1-CAc: 600 mg de Cloisite 30B + RM-210
- 13) C93A-5:1-CAc: 600 mg de Cloisite 93A + RM-210

En primer lugar se pesaron las cantidades de la muestra, para esto se emplearon los vasitos plásticos con tapa, así luego de pesar se cerraban para su posterior utilización, también se etiquetaban con el tipo de muestra que contenían. Teniendo las monedas sumergidas en

metanol, se cortaron algunas hojas plásticas en pedazos de aproximadamente 8x16 cm con el objeto de hacer pequeñas bolsas, donde se introducirían las muestras y las monedas. Con la ayuda de un sellador se cerraron los bordes laterales de los trozos plásticos.

Luego se retiraron las monedas del metanol y se secaron con el secador de resistencias y se las introdujo una a una en fundas individuales, se siguió con el vaciado del contenido de los vasitos plásticos, a la vez que se rotulaban con el tipo de muestra. Nuevamente se llevó a las funditas al sellador térmico para cerrar por completo todos sus lados, asegurándose que queden completamente selladas, para evitar filtraciones durante el ensayo.

Se configuró el equipo con el ciclo A que está asignado al ensayo según la norma ASTM B117 y se le estableció el tiempo del ensayo, éste fue 500 horas (FIGURA 3.37)

Conociendo que la cámara salina posee varillas de las cuales se cuelgan las probetas, se hizo una especie de cordel en el cual se guindaron las fundas con las

monedas. Este cordel se colocó en una de las varillas, para luego ubicarla dentro de la cámara y empezar el ensayo.

Al término del tiempo especificado, se retiraron las bolsas plásticas y se las llevó dentro de la campana extractora. Teniendo en cuenta su rotulación, se sacaron las monedas del plástico y se limpiaron con metanol con el propósito de eliminar las partículas de arcilla, organoarcilla e inhibidor de corrosión que las envolvían. Luego de esto se las colocó sobre papel absorbente y en la rotulación asignada para cada una para proceder a realizar la inspección visual y categorización correspondiente.

**TABLA 3.5 CONFIGURACIÓN ESTABLECIDA PARA  
CÁMARA Q-FOG CCT-600**

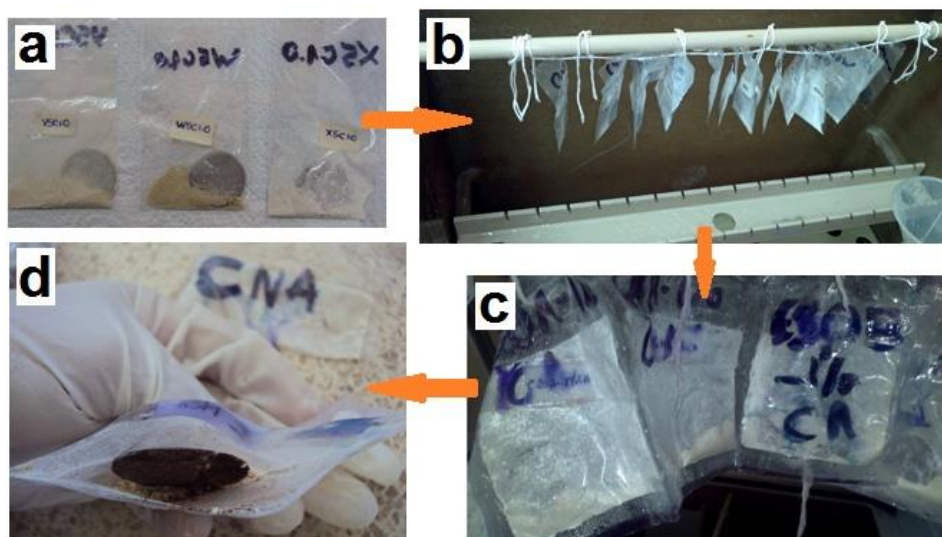
VARIABLE	CONFIGURACIÓN
Ciclo de prueba	Niebla a 35°C 24:00
Solución	5% de Cloruro de Sodio
pH	6.5 – 7.2
Tasa de deposición de la niebla	De 1 a 2 mm/h
Flujo	0.3 l/h aprox.

*Fuente: Manual de operación del equipo Q-Lab*



**FIGURA 3.37 PANEL DE Q-FOG CON LA  
CONFIGURACIÓN DEL ENSAYO**





**FIGURA 3.38 PROCEDIMIENTO PARA ENSAYO ASTM B117.**

(A) BOLSAS PLÁSTICAS CON LA MUESTRA Y MONEDA EN SU INTERIOR, (B) COLOCACIÓN DEL CORDEL EN UNA DE LAS BARRAS DENTRO DE LA CÁMARA, (C) BOLSAS DESPUÉS DEL ENSAYO, (D) REMOCIÓN DE LAS MONEDAS

#### **3.3.4.2. Ensayo en un ambiente corrosivo gaseoso (SO<sub>2</sub> Test)**

El acero es uno de los materiales más utilizados en la construcción, por lo cual se ve expuesto a contaminantes ambientales como son los cloruros y sulfuros, presentes en las atmósferas urbanas. Por esta causa se quiso evaluar el comportamiento de la mezcla de organoarcillas con inhibidores volátiles de corrosión (VCI) en un ambiente en el que se encuentren estos contaminantes gaseosos.

Se utilizó el efecto de vaporización y condensación dentro de los envases empleados, forzando la formación gaseosa de cloruros y sulfuros, para lograrlo se sometió a los envases a periodos con temperatura alta y a temperatura ambiente.

Las muestras empleadas en este ensayo fueron siete

- 1) CONTROL: Ninguna muestra
- 2) 100% CAc: 100 mg de inhibidor puro RM-210
- 3) CNA-5:1-CAc: 600 mg Cloisite Na<sup>+</sup> + RM-210
- 4) C15A-5:1-CAc: 600 mg Cloisite 15A + RM-210
- 5) C20A-5:1-CAc: 600 mg Cloisite 20A + RM-210
- 6) C30B-5:1-CAc: 600 mg Cloisite 30B + RM-210
- 7) C93A-5:1-CAc: 600 mg Cloisite 93A + RM-210

El procedimiento experimental realizado para este ensayo, se describe a continuación:

Como acción previa, se enjugaron con metanol los envases de vidrio con sus respectivas tapas y los secaron por completo con un secador de resistencias. Luego se procedió a colocar los sujetadores plásticos en cada una de las tapas plásticas con silicón, al terminar

con todos, se constató que queden bien fundidos. Como siguiente paso se cubrió de cinta parafilm todo los bordes de los envases de vidrio, procurando cubrir todo el espacio donde se enrosca la tapa.



**FIGURA 3.39 CONFIGURACIÓN INTERIOR DE ENVASES PARA SO<sub>2</sub> TEST**

Seguido, se pesó las cantidades de muestra en los vasitos plásticos y se taparon y etiquetaron inmediatamente para su posterior utilización. Se tomaron las monedas limpias y se las sumergió en metanol alrededor de diez minutos, al cabo de este tiempo se las colocó sobre papel toalla y se las secó con calor; cuando estuvieron completamente secas, se las puso una a una en cada sujetador plástico, al tapar lo envases quedaron en posición horizontal con una cara hacia el fondo del envase.

Luego se introdujeron dos vasitos plásticos vacíos y nuevos en cada envase de vidrio con las pinzas metálicas, inmediatamente se iban ubicando dentro de los envases, los vasitos plásticos preparados con las muestras, pero sin tapa y se procedió a ubicar la tapa de cada envase con la rotulación apropiada, lo que incluía el tipo de arcilla u organoarcilla, tipo de inhibidor y las proporciones de los mismos. Se comprobó además que las tapas de los envases tuvieran un buen sello.

Al tener todo esto preparado se dejó acondicionando los envases a temperatura ambiente por 24 horas.

### **Preparación de la solución**

La solución empleada en este caso se preparó siguiendo los siguientes pasos:

Verter 250 ml de agua desionizada en un frasco de vidrio con capacidad mayor a 500 ml.

Verter 10 ml de Ácido Clorhídrico y 10 ml de Sulfato de Amonio.

Agregar otros 250 ml de agua desionizada.

Mezclar bien con un agitador de vidrio.

Tapar e invertir/agitar el frasco algunas veces para asegurar el mezclado.

### **Añadiendo solución**

Después de las 24 horas se tomó uno por uno los envases y se dirigió a añadir la solución preparada, 15 ml repartidos en los dos vasitos plásticos vacíos que quedaron dentro de cada envase de vidrio, para el efecto se tomaron varias pipetas con la solución (cinco en total). Se tuvo mucho cuidado para no humedecer los polvos ni las monedas y se lo realizó con la tapa del envase de vidrio entre abierta, para no perder el ambiente creado; al terminar se cerraban inmediatamente los envases, constando el sello total con la tapa.

Cuando a todos los envases se les había añadido la solución se los llevó al horno por 20 horas a una temperatura de 50°C. Al cumplirse este tiempo se los sacó manteniéndolos a temperatura ambiente por dos horas. Al cabo de las dos horas se inspeccionaba la presencia de corrosión. Se repitió el ciclo poniendo los

envases por 20 horas y retirándolos dos horas, cuatro veces.

Al cuarto día, después de las dos horas al ambiente, se destaparon los envases y se retiraron las monedas para su revisión y categorización.



**FIGURA 3.40 FORMACIÓN DEL AMBIENTE CORROSIVO GASEOSO**

### 3.3.4.3. Ensayo en un ambiente corrosivo acuoso

Se eligió realizar este ensayo para probar el comportamiento de la mezcla de arcilla/organoarcilla-inhibidor en presencia de agua, porque este compuesto es uno de los que más acelera el proceso de corrosión y que está en casi todos los ambientes donde se aplica el acero.

Las once muestras que se probaron en este ensayo fueron las siguientes:

- 1) H<sub>2</sub>O: Agua desionizada pura
- 2) 100% CAc: 200 mg de RM-210
- 3) 50% CAc: 100 mg de RM-210
- 4) 10% CAc: 40 mg de RM-210
- 5) C15A-5:1-CAc: 1200 mg de Cloisite 15A + RM-210
- 6) C20A-5:1-CAc: 1200 mg de Cloisite 20A + RM-210
- 7) C30B-5:1-CAc: 1200 mg de Cloisite 30B + RM-210
- 8) C93A-5:1-CAc: 1200 mg de Cloisite 93A + RM-210
- 9) CNA-5:1-CAc: 1200 mg de Cloisite NA<sup>+</sup> + RM-210
- 10) CNA-10:1-CAc: 2200 mg de Cloisite NA<sup>+</sup> +RM-210
- 11) CNA-25:1-CAc: 5200 mg de Cloisite NA<sup>+</sup> +RM-210

Este ensayo duró veintiocho días, tiempo en el cual se monitoreó cambios en las disoluciones compuestas por agua y arcilla-inhibidor, al igual que el estado de las monedas. Se apuntó el peso de cada moneda al inicio y al final del ensayo para poder hallar la cantidad de masa perdida gracias a la corrosión.

Debido al estado de las monedas y a la índole de las partículas a las que estuvieron expuestas, se realizó un lavado químico antes de registrar el valor del peso final, con el propósito de medir la cantidad de material perdido de las monedas y no otro tipo de sustancia o partícula que se les pudiera haber adherido.

Como primer paso se tomó las tapas de los envases plásticos de 250 ml y a cada una se les procedió a colocar un clip plástico abierto en forma de L, en su interior (se los pegó con silicón). Luego se enjugó con metanol, los envases plásticos con sus tapas a lo que siguió el secado.



Para tener un buen sello entre el envase y la tapa se rodeó de cinta parafilm M todo el borde de los envases plásticos; así se evitó, a cierto grado, que el ambiente en el interior del envase se vea afectado por las condiciones atmosféricas. Después de tener esto listo, se pesó las cantidades de inhibidor puro y mezclas arcilla/organoarcilla-inhibidor en los vasitos plásticos y se los tapó inmediatamente para su posterior utilización, sin dejar de etiquetar cada vasito con el tipo de muestra que contenía.



**FIGURA 3.41 VALORES DE PESO DE MUESTRAS Y MONEDAS**

En un vaso de precipitación con metanol se sumergió las monedas por un mínimo de cinco minutos. En este tiempo, el contenido de los vasitos fue echado dentro de los envases plásticos de 250 ml individualmente, y se los

rotuló respecto a la muestra que contenían. También se vertió 200 ml de agua desionizada en cada envase, se cerraron y se agitaron.

Posteriormente se retiró monedas del metanol con pinzas esterilizadas, se las colocó en papel toalla y se las secó con el secador de resistencias. Teniendo nivelada la balanza electrónica se registraron los pesos de las monedas, a la vez que se les asignaba una rotulación correspondiente al envase en la que iban a ser introducidas.



**FIGURA 3.42 CONFIGURACIÓN MONEDAS ANTES DE SER SUMERGIDAS**

Con el propósito que las monedas o placas queden totalmente sumergidas dentro del envase, se les adaptó

un clip plástico para colgarlas del clip que estaba en la tapa, (FIGURA 3.42). Siguiendo con el proceso, se destaparon uno a uno los envases y se les iba enganchando la moneda de igual rotulación en el clip de la tapa del envase, consecuentemente se tapaban los envases con la certeza que haya un buen cierre.

Con todo esto preparado, se dejó los envases a temperatura ambiente por veintiocho días (cuatro semanas), se realizó inspecciones esporádicas.



**FIGURA 3.43 ENVASES PREPARADOS PARA  
EL ENSAYO EN UN AMBIENTE ACUOSO**

### **LAVADO QUÍMICO DE MONEDAS**

Después de los veintiocho días de sumersión total, las monedas requerían de un lavado químico con algunos solventes con el propósito de retirar el agua, partículas

de arcilla, organoarcilla, inhibidor de corrosión y partículas propias de la corrosión para proceder a registrar su peso final y tener así el total de masa perdida.

El procedimiento de lavado se presenta a continuación.

- 1) Verter 100 ml de desoxidante en un vaso de precipitación.
- 2) Verter 100 ml de xileno en un vaso de precipitación.
- 3) Verter 100 ml de metanol en un vaso de precipitación.
- 4) Retirar una por una las monedas de los envases plásticos de 250 ml e introducirlas en los vasos de precipitación con la ayuda de pinzas metálicas en el siguiente orden:
  - Desoxidante durante 5 minutos
  - Xileno por 5 minutos
  - Metanol por 5 minutos
- 5) Retirar cada moneda del metanol y secar con un secador de resistencias.

Después del lavado químico y secado se pesaron las monedas siguiendo un orden y respetando la rotulación correspondiente se anotaban los pesos indicados en la balanza. Acto seguido, se ubicó las monedas en una tabla rotulada para su inspección y categorización posterior.

# CAPITULO 4

## 4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

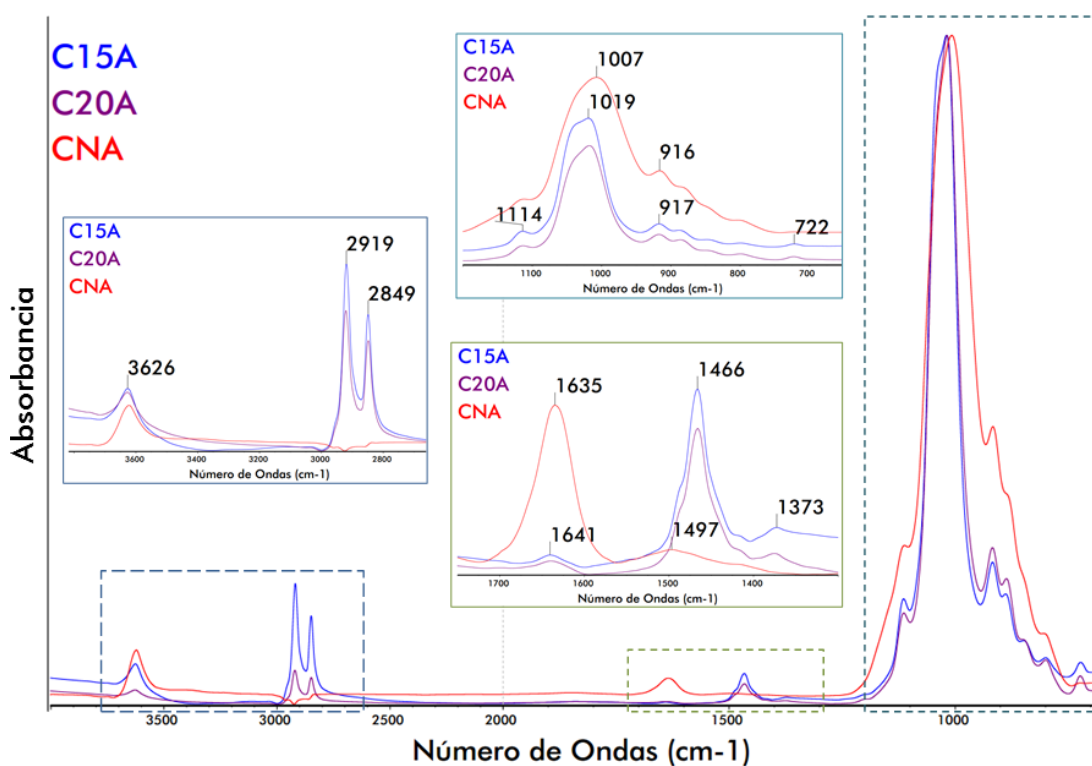
### 4.1. Análisis de Espectrometría Infrarroja (FTIR)

El ensayo de espectrometría infrarroja ha sido utilizado para comparar la similitud y reacciones que existieron en las organoarcillas y mezclas organoarcillas – inhibidor volátil de corrosión. Este análisis se centra en el rango MIR con la técnica ATR por sus siglas en inglés (Attenuated Transmission Rate). Usando el MIR-ATR se pueden analizar cualitativamente las reacciones químicas y enlaces ocurridos, pero no cuantitativamente es decir la intensidad del haz en el receptor no tiene mayor significancia, por lo cual en el eje y de Absorbancia no se visualiza valor alguno.

El análisis de los resultados se ha separado en pequeñas secciones con el objeto de tener una clara idea del origen de enlaces resultantes en cada organoarcilla tratada con inhibidor volátil. Conocer las

similitudes y diferencias con relación a la organoarcilla sin tratar y el efecto de incrementar la concentración del inhibidor de corrosión.

### DIFERENCIAS ENTRE ORGANOARCILLAS



**FIGURA 4.1 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR, DE LA MONTMORILLONITA CLOISITE® NA<sup>+</sup> (CNA) Y LAS ORGANOARCILLAS: CLOISITE® 15A (C15A) Y CLOISITE® 20A (C20A)**

Uno de los espectros ATR-MIR mostrado en la FIGURA 4.1 pertenece a CNA en donde se destacan algunas bandas de vibración. Haciendo

un barrido de izquierda a derecha se tiene: Que el pico en la proximidad a  $3622\text{ cm}^{-1}$  es asignado a las vibraciones de estiramiento de los OH que forman parte de la montmorillonita (22); siguiendo el recorrido, en la frecuencia  $1635\text{ cm}^{-1}$  se reflejan las vibraciones de flexión en el plano de las moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$  o enlaces H-O-H) (15) (16), es importante destacar que la montmorillonita es muy susceptible a la humedad de ahí la presencia de esta banda.

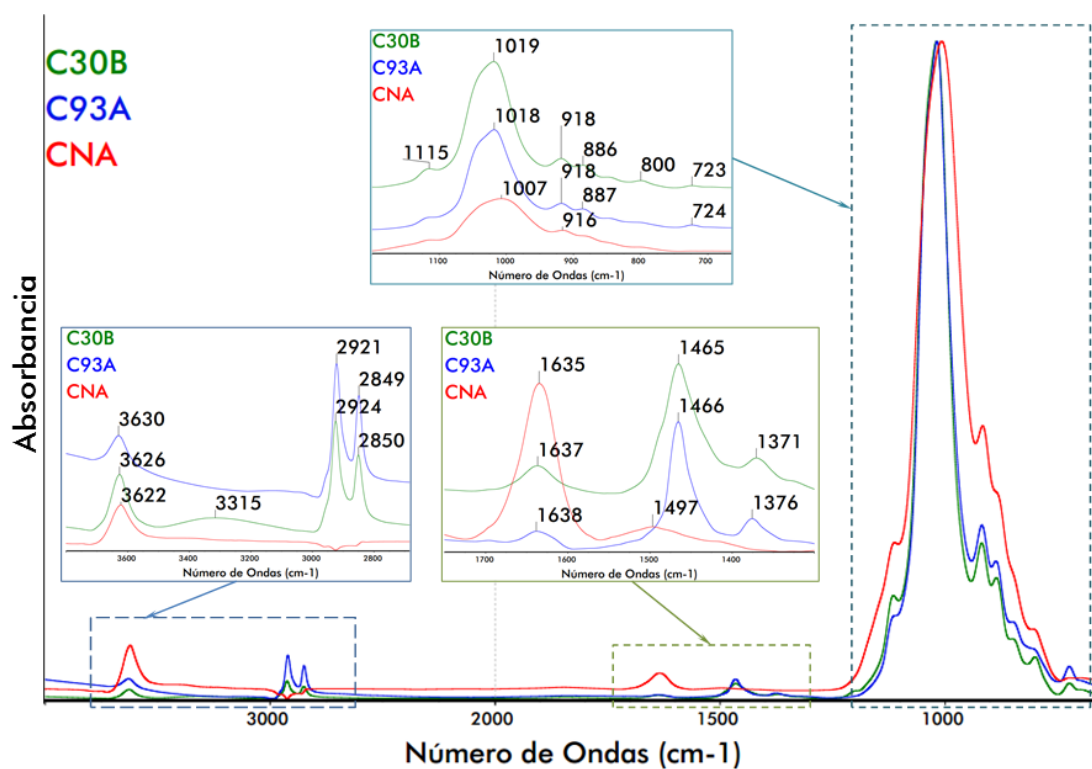
En el número de longitud de onda  $1007\text{ cm}^{-1}$  se puede visualizar una banda de vibración muy intensa la cual se atribuye al estiramiento de los enlaces SiO en las capas tetraédricas, a la derecha de esta banda, se presenta un pico en  $916\text{ cm}^{-1}$  que es ocasionado por las vibraciones en tensión de los AlAlOH de los grupos OH presentes en la estructura de la montmorillonita (22).

Para las nanoarcillas utilizadas y que en el presente trabajo se han denominado C15A, C20A, C30B y C93A. Existen bandas de vibración que demuestran la modificación orgánica que han sufrido.

En FIGURA 4.1 y FIGURA 4.2 el pico en  $3622\text{ cm}^{-1}$  en la montmorillonita pura (CNA) se ha movido a números de longitudes de onda mayores en las organoarcillas, este desplazamiento se debe a



que se han removido algunos de los grupos hidroxilos de los Si-OH y Al-OH, que forman la estructura de la montmorillonita, incluso algo de agua fue removida de entre las galerías cuando los diferentes modificadores orgánicos entraron (16) (C15A:  $3626\text{ cm}^{-1}$ , C20A:  $3628\text{ cm}^{-1}$ , C30B:  $3627\text{ cm}^{-1}$  y C93A:  $3630\text{ cm}^{-1}$ ).



**FIGURA 4.2 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR, DE LA MONTMORILLONITA CLOISITE® NA+ (CNA) Y LAS ORGANOARCILLAS: CLOISITE® 30B (C30B) Y CLOISITE® 93A (C93A)**

También se puede destacar la presencia de dos picos en el rango de  $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  para cada una de estas organoarcillas y que se atribuyen a las vibraciones de tensión del grupo CH de los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  presentes en las cadenas de los modificadores orgánicos que se utilizaron, los picos para cada organoarcilla son como siguen, C15A:  $1466$  y  $1373\text{ cm}^{-1}$ , C20A:  $1466$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ , C30B:  $1465$  y  $1371\text{ cm}^{-1}$  y C93A:  $1466$  y  $1376\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que las vibraciones de estiramiento de los grupos CH aparecen en el rango entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ , así los picos correspondientes son: C15A:  $2919$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$ , C20A:  $2921$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$ , C30B:  $2925$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , y C93A:  $2921$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  (22).

En la zona comprendida entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$  existen bandas de vibración con una intensidad mucho menor que en la montmorillonita sin modificar, recordando que algunas éstas bandas se deben a modos vibraciones de las moléculas de agua (H-O-H), se comprueba que la “afinidad” con el agua (hidrofilidad) ha disminuido en las organoarcillas, por la adsorción de cationes orgánicos (23).

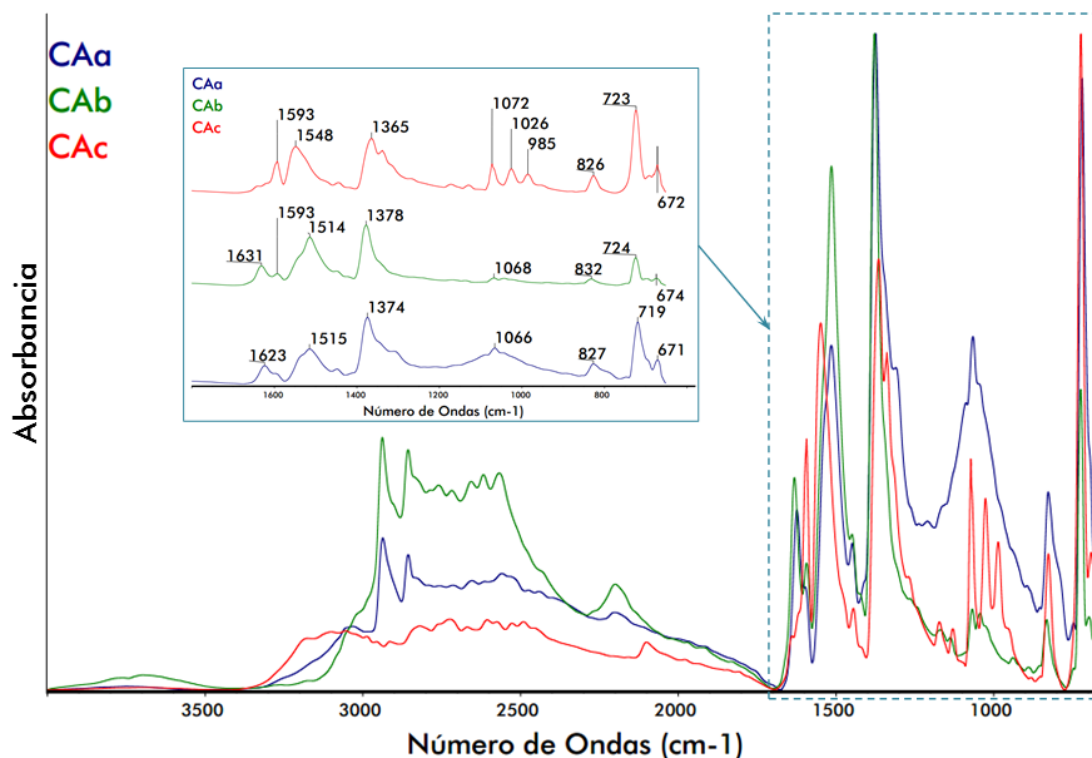
La gran banda de vibración en  $1007\text{ cm}^{-1}$  en CNA es también observada en todas las organoarcillas, sin embargo, no está bien definida para estas últimas, porque aparece una joroba (*shoulder*) a la

izquierda del valor máximo en cada uno de los espectros, estas bandas se deben a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces SiO en las estructuras de las organoarcillas la joroba es ocasionada por las vibraciones fuera del plano de SiO.

En la última sección del espectro mostrado ( $700 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ) se tienen los siguientes picos:  $722 \text{ cm}^{-1}$  para C15A,  $723 \text{ cm}^{-1}$  para C20A,  $723 \text{ cm}^{-1}$  para C30B y  $724 \text{ cm}^{-1}$  para C93A, estas bandas se deben a los modos vibracionales de balanceo (*rocking*) de los CH<sub>2</sub> (22).

En el último tramo del espectrograma mostrado ( $1100 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ) las vibraciones que se pueden observar son atribuidas casi totalmente a las vibraciones de la arcilla y no a las vibraciones de los modificadores orgánicos debido a que la intensidad de estos últimos no son tan fuertes como las de la montmorillonita natural.

## DIFERENCIAS ENTRE INHIBIDORES DE CORROSIÓN



**FIGURA 4.3 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR, DE LOS INHIBIDORES VOLÁTILES DE CORROSIÓN: VPCI-307<sup>®</sup> (CAa), VPCI-309<sup>®</sup> (CAc) Y RM-210<sup>®</sup> (CAc)**

Los espectros de la FIGURA 4.3 corresponden a los diferentes inhibidores volátiles de corrosión que se utilizaron en el presente proyecto, VpCI-307<sup>®</sup> (CAa, color verde), VpCI-309<sup>®</sup> (CAb, color azul) y RM-210<sup>®</sup> (CAc, color rojo), que son producidos por CORTEC, estos presentan similitudes en la zona MIR, lo cual se debe a su naturaleza, cada uno de ellos son variaciones de carboxilato de amina, además

los tres están clasificados como inhibidores mixtos (actúan en zonas catódicas y anódicas a la vez), por lo que presentan propiedades similares. Sin embargo, difieren al menos en un aspecto de su estructura química, en el CAa se enlazan cadenas alifáticas con el ión carboxilato, mientras que en el CAc el ión carboxilato está enlazado con un anillo aromático y el CAb posee los dos el anillo aromático y la cadena alifática.

Entre los números de longitud de onda,  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  se presentan las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{CH}_2$ , en los espectrogramas de CAa y CAb se visualizan dos picos bien pronunciados, estos picos surgen debido a las cadenas alifáticas de su estructura, en el caso del CAc no se observan picos bien definidos en esta zona y es de esperarse, porque los enlaces  $\text{CH}_2$  en su estructura son mínimos. Las vibraciones de flexión de los  $\text{CH}_2$  ocurren entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  y sólo se presentan en CAa y CAb. Entiéndase que los CAa y CAb son inhibidores con mayor presencia de cadenas alifáticas en su estructura.

Las vibraciones en flexión asimétrica del ión carboxilato ocurren en  $1548\text{ cm}^{-1}$  para CAc, y las vibraciones simétricas ocurren en  $724\text{ cm}^{-1}$  para CAb y CAc, y en  $719\text{ cm}^{-1}$  para CAa.

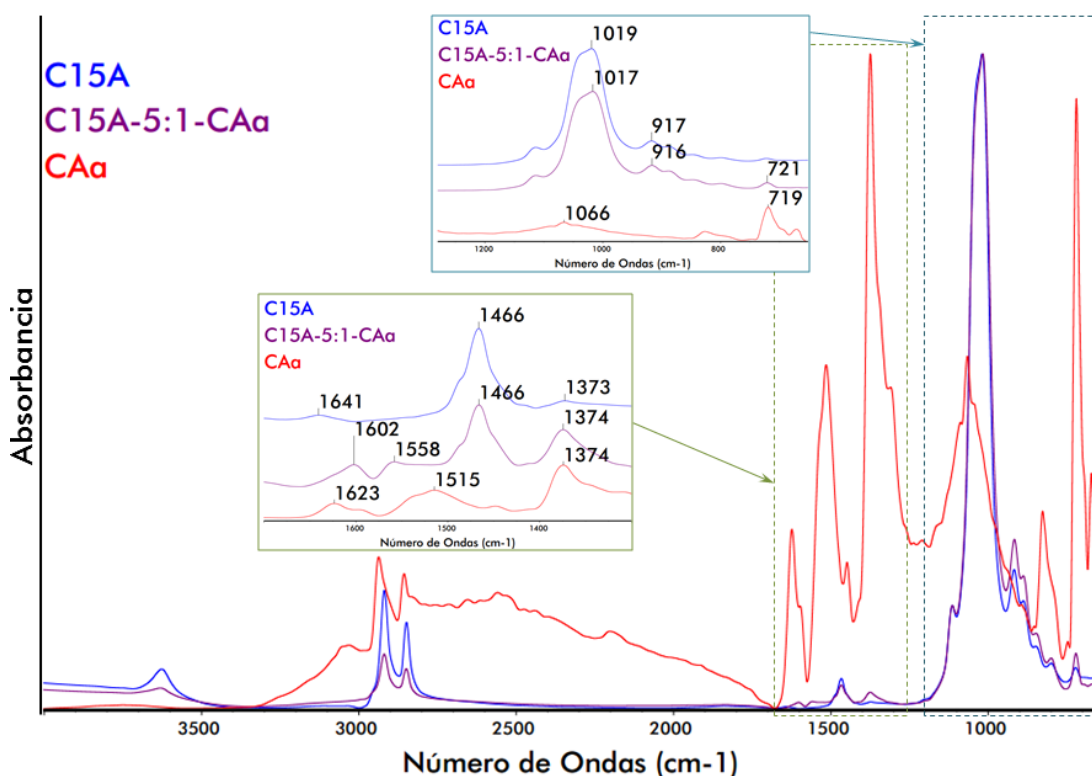
Las vibraciones de estiramiento de los enlaces dobles C=C presentes en el anillo aromático ocurren en  $1593\text{ cm}^{-1}$  para CAb y CAc, para el tipo CAc este pico tiene una mayor intensidad. Entonces se sugiere que el CAa es un inhibidor mayormente de aminas o carboxilatos alifáticos.

Las frecuencias de vibración de estiramiento simétrico del ión carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) se encuentran entre  $1540$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las vibraciones de estiramiento simétrico ocurren entre  $1300$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$  (24). Se puede observar que entre estas frecuencias hay picos en cada uno de los inhibidores. Se puede apreciar que los estiramientos simétricos estarían en  $1515$ ,  $1514$  y  $1548\text{ cm}^{-1}$  en los inhibidores CAa, CAb y CAc, respectivamente. Mientras que los estiramientos asimétricos se encuentran en  $1378$ ,  $1364$  y  $1365\text{ cm}^{-1}$  en CAa, CAb y CAc, respectivamente.

La identificación de los picos en los compuestos de carboxilato de amina es muy compleja en el rango infrarrojo MIR, esta dificultad se debe a numerosos factores entre los que están los distintos modos vibracionales del ión carboxilato y las superposiciones de picos que pertenecen a vibraciones de otros enlaces. Esto ha sido una limitante

en los trabajos investigativos, por lo que no se ha logrado obtener información concreta de asignaciones de picos (24).

### **CAMBIOS EN LA MEZCLA ORGANOARCILLA-INHIBIDOR**



**FIGURA 4.4 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR DE CLOISITE® 15A (C15A), VPCI-307® (CAa) Y MEZCLA DE C15A EN PROPORCIÓN 5:1 CON CAa (C15A-5:1-CAa)**

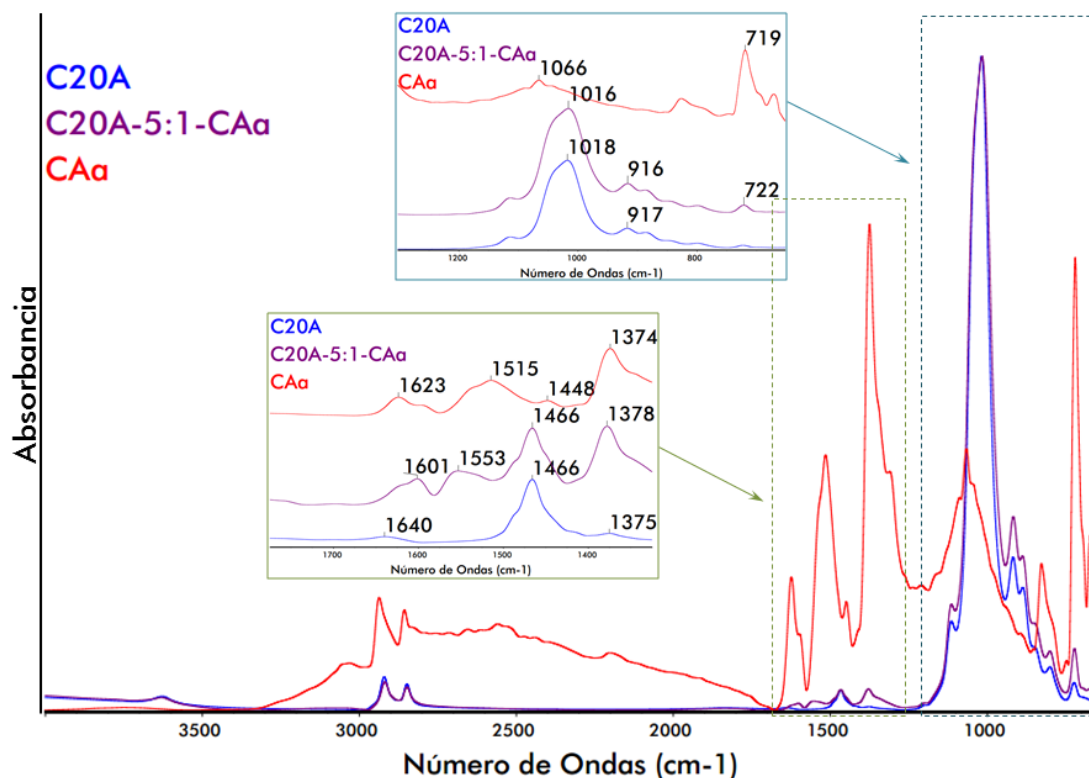
El recuadro inferior de la FIGURA 4.4 se ilustran los espectrogramas de C15A, CAa y C15A-5:1-CAa, entre los números de onda 1700 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa que los picos 1466 y 1374  $\text{cm}^{-1}$  en la mezcla

son los mismos que en la organoarcilla C15A pura, los cuales son asignados a vibraciones en flexión de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  pero el hecho que la intensidad en  $1374\text{ cm}^{-1}$  sea mayor para la mezcla es un indicador que parte de los componentes del inhibidor pudo haberse intercalado entre las galerías. También hay ciertos desfases de los picos del inhibidor en la mezcla C15A-5:1-CAa de  $1623$  a  $1602\text{ cm}^{-1}$  y de  $1515$  a  $1558\text{ cm}^{-1}$  esto se debe a formación de nuevos enlaces con el ión carboxilato y grupos amino, comprobando que hubo una interacción entre la organoarcilla y el inhibidor.

En el recuadro superior de la FIGURA 4.4, los espectrogramas de C15A y C15A-5:1-CAa son muy similares, quiere decir esto que poco, o nada se puede observar de los cambios que pudo haber hecho el inhibidor en la organoarcilla Cloisite 15A. Se presenta esto porque la intensidad de los picos de las vibraciones de enlaces Si-O es muy intensa y no permite observar las vibraciones del CAa.

Sólo se puede rescatar la aparición de dos picos en la última parte en  $721$  y  $669\text{ cm}^{-1}$ , estos picos corresponden a deformaciones de los CH, como reflejo de la presencia de las cadenas alifáticas en C15A.

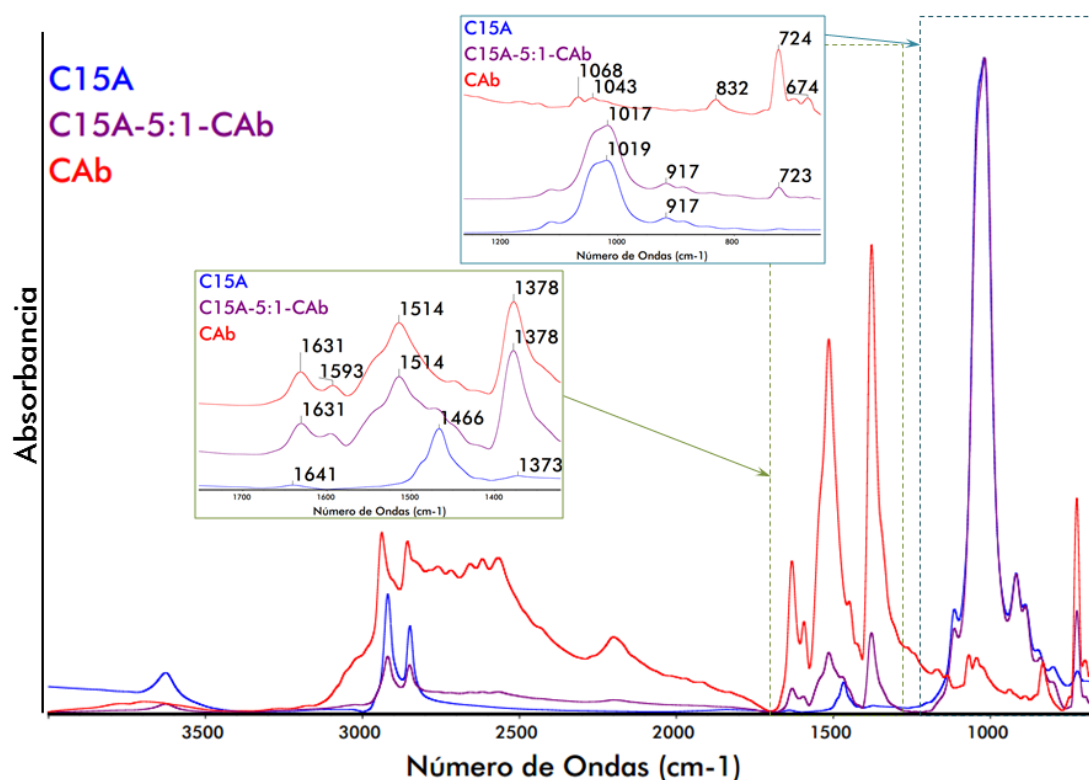




**FIGURA 4.5 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR DE CLOISITE<sup>®</sup> 20A (C20A), VpCI-307<sup>®</sup> (CAa) Y MEZCLA DE C20A EN PROPORCIÓN 5:1 CON CAA (C20A-5:1-CAa)**

La interpretación de las bandas de vibración acerca de los espectros de la FIGURA 4.5, es la misma que en el caso anterior, debido a que las organoarcillas empleadas, no difieren en su conformación química. En el recuadro inferior se observa cómo las vibraciones de COO<sup>-</sup> se mantienen en la mezcla C20A-5:1-CAa (1378 cm<sup>-1</sup>), así como las vibraciones de los CH<sub>2</sub> del surfactante de la C20A (1466 cm<sup>-1</sup>).

Para el rango del recuadro superior, luego de las fuertes vibraciones alrededor de  $1116\text{ cm}^{-1}$  de los SiO en la montmorillonita, se destaca la presencia del pico en  $722\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de las cadenas alifáticas del inhibidor CAa.



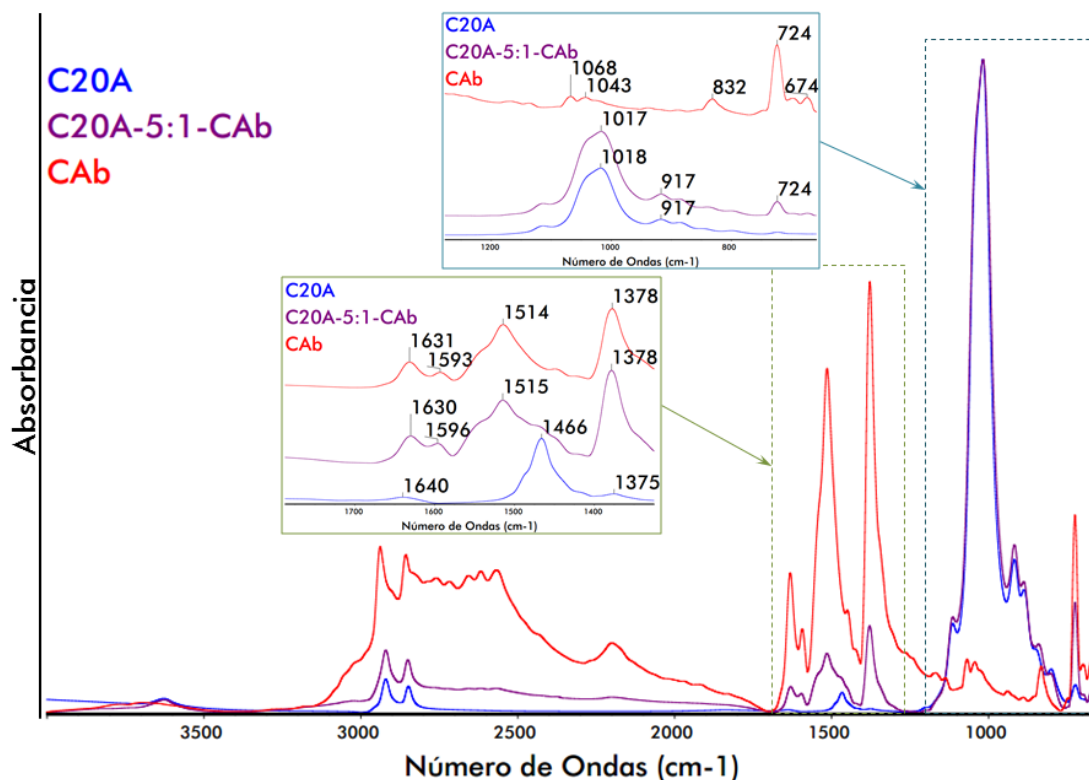
**FIGURA 4.6 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR DE CLOISITE® 15A (C15A), VpCI-309® (CAb) Y MEZCLA DE C15A EN PROPORCIÓN 5:1 CON CAb (C15A-5:1-CAb)**

Existe gran similitud en el espectro de C15A-5:1-CAb y el de CAb en la región infrarroja  $1700 - 1350\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 4.6), Esta similitud no

es muy favorable porque indica que el inhibidor no ha formado parte de la estructura de la organoarcilla. Este comportamiento difiere significativamente a lo que se ha observado en la mezcla basada en este mismo tipo de organoarcilla C15A con el inhibidor anterior CAa.

En la región comprendida entre  $1200$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ , el espectrograma de la mezcla es muy parecido al de C15A, como se explicó anteriormente, esto se debe a las intensas vibraciones de los enlaces SiO en C15A, y presente una aparición de los picos en  $723$  y  $674\text{ cm}^{-1}$  debido a las interacciones del inhibidor en C15A-5:1-CAb.

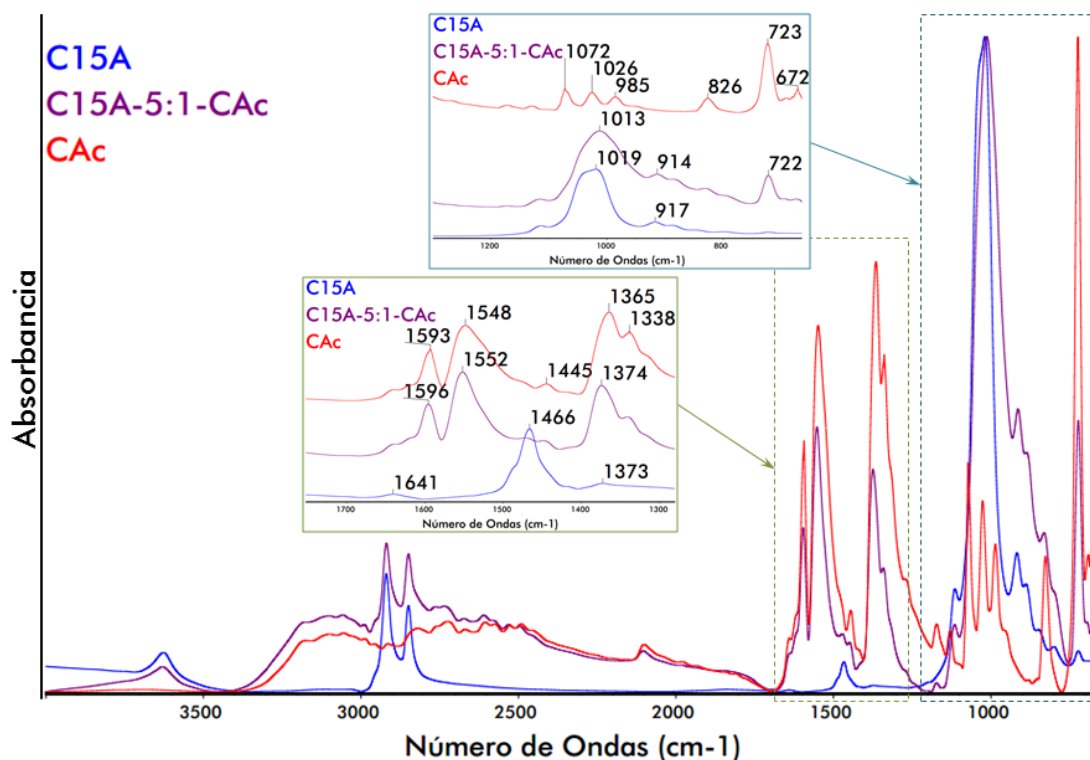
La FIGURA 4.7 expone los espectrogramas de C20, CAb y C20A-5:1-CAb en el rango MIR ( $4000\text{-}650\text{cm}^{-1}$ ). Dentro de los números de onda  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$ , se puede observar que el espectro de la mezcla es semejante a la del inhibidor CAb puro, al igual que en el caso anterior, esto demuestra una nula interacción del inhibidor dentro de las capas de la montmorillonita tratada C20A. Para el último tramo del espectrograma, se destaca la aparición de picos en  $724$  y  $673$ , como muestra de cambios en los grupos metilo del CAb en la organoarcilla.



**FIGURA 4.7 ESPECTROS ATR EN LA REGIÓN INFRARROJA MIR DE CLOISITE® 20A (C20A), VPCI-309® (CAb) Y MEZCLA DE C20A EN PROPORCIÓN 5:1 CON CAb (C20A-5:1-CAb)**

La FIGURA 4.8 muestra los espectros de infrarrojo en la región MIR de CAc, C15A y C15A-5:1-CAc en el rango que va desde 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . El cuadro superior se puede apreciar un primer plano del rango desde 1200 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , en el espectro de la C15A se observa un pico cerca de 1019  $\text{cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de estiramiento (*stretching*) de los grupos Si-O de esta organoarcilla. Este pico se desplazó hacia 1013  $\text{cm}^{-1}$  al mezclar 5 partes de C15A con 1 parte de

CAC (en peso), esto permite plantear el supuesto de que las interacciones de estos dos compuestos se realizan mayormente en las capas exteriores de la organoarcilla.



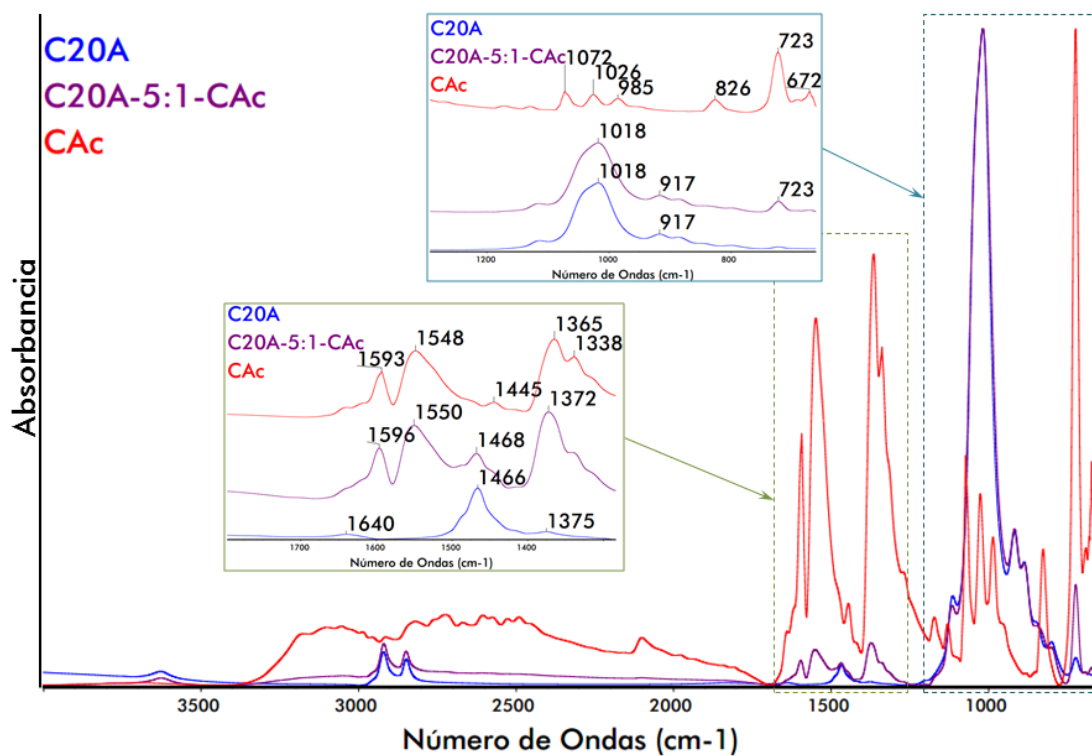
**FIGURA 4.8 ESPECTROS ATR EN EL REGIÓN INFRARROJA MIR DE CLOISITE® 15A (C15A), CARBOXILATO DE AMINA RM-210® (CAC) Y MEZCLA DE C15A EN PROPORCIÓN 5:1 CON CAC (C15A-5:1-CAC)**

En la parte inferior de la FIGURA 4.8 se muestra un cuadro con el rango de 1700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , aquí se destaca un pico alrededor de 1593  $\text{cm}^{-1}$  que es producido por el estiramiento de los enlaces dobles

de carbono (C=C) posiblemente de un anillo aromático en CAc. El pico en la frecuencia  $1548\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico del ión carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) y en la mezcla de CAc con C15A se visualiza un pequeño movimiento de este pico hacia  $1552\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica una interacción del ión carboxilato y las cadenas del surfactante en la C15A.

Por otro lado, el estiramiento simétrico del ión carboxilato se encuentra reflejado en las frecuencias  $1374\text{ cm}^{-1}$  y  $1341\text{ cm}^{-1}$  para la mezcla C15A-5:1-CAc. También se evidencia un pico en  $1466\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de C15A, el cual corresponde a las vibraciones de los grupos C-H de la cadena del modificador orgánico, los cuales están presentes en todas las organoarcillas que tiene como base la montmorillonita sódica.

Se puede observar en el espectro de C15A que el pico en  $3626\text{ cm}^{-1}$  cambia ligeramente a frecuencias más altas ( $3630\text{ cm}^{-1}$ ) al ser mezclado con el inhibidor de corrosión basado en carboxilato de amina CAc, esto indica que algunos grupos hidroxilos presentes en la organoarcilla que han interactuado con el inhibidor han entrado entre las galerías (16).

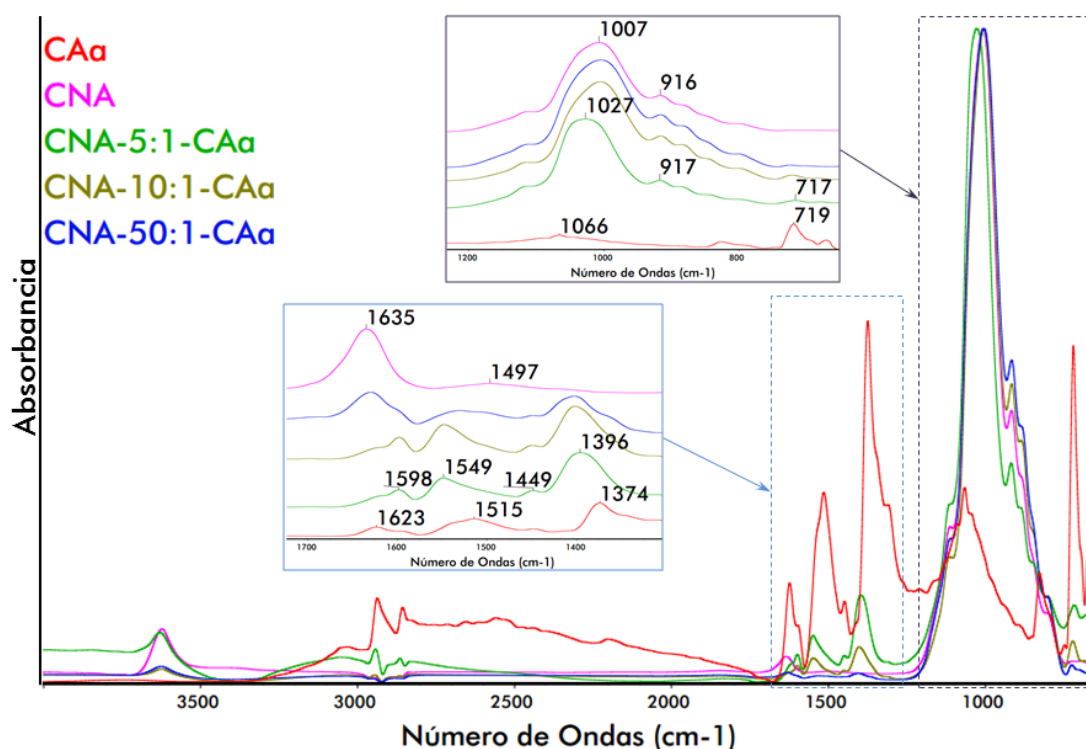


**FIGURA 4.9 ESPECTRO ATR MIR DE CLOISITE® 20A (C20A), CARBOXILATO DE AMINA RM-210® (CAc) Y C20A EN PROPORCIÓN 5:1 CON CAc (C20A-5:1-CAc)**

En la FIGURA 4.9 se observan frecuencias de vibración muy similares a las de la FIGURA 4.8. Esto se debe a que la Cloisite® 15A y la Cloisite® 20A poseen la misma composición química, pero difieren en su capacidad de intercambio catiónico (CEC) por lo que se espera que una mayor concentración de CAc sea capaz de introducirse dentro de las galerías de la C20A.

### CONCENTRACIÓN DE INHIBIDOR

A partir de esta sección se analizará lo que ocurre al incrementar la concentración de un determinado inhibidor de corrosión (sea CAa, CAb y CAc) en la arcilla CNA y las organoarcillas C30B y C93A por separado. En las figuras siguientes se podrán observar los cambios progresivos que sufren los enlaces químicos de los componentes en las estructuras de estas dos sustancias.



**FIGURA 4.10 ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE® NA+ (CNA), VPCI-307® (CAa) Y MEZCLAS CNA-5:1-CAa, CNA-10:1-CAa Y CNA-50:1-CAa**

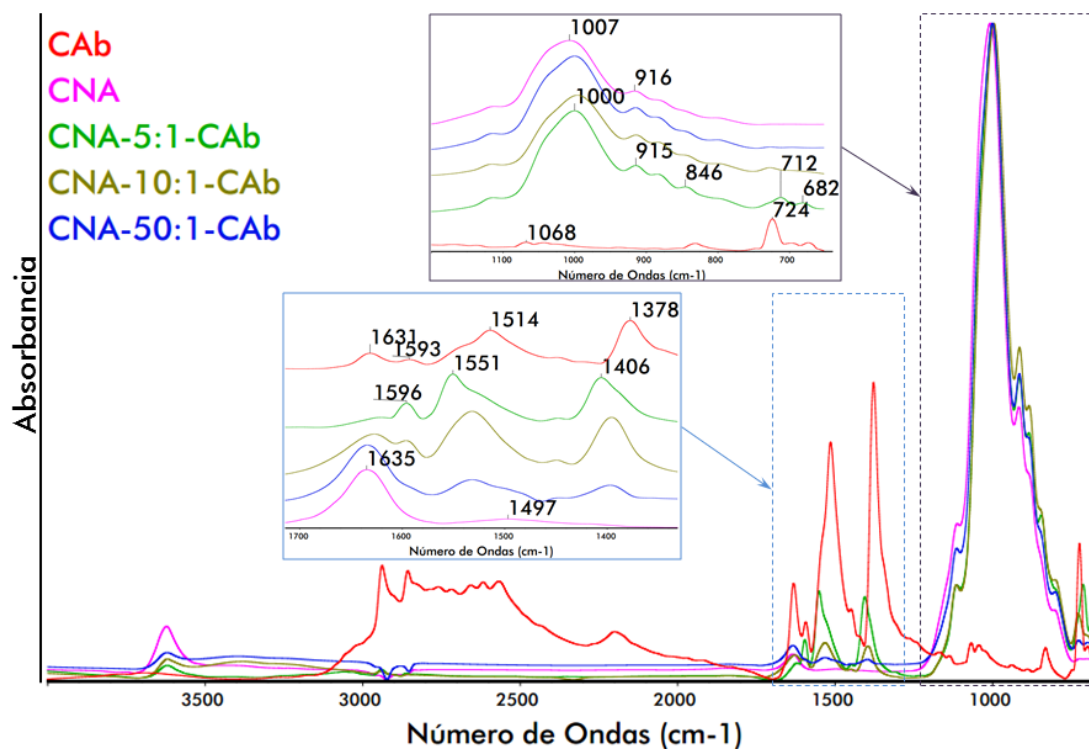
En la FIGURA 4.10 se aprecian los espectros de CNA pura, CAa puro y mezclas de CNA en proporción 50:1, 10:1 y 5:1 con CAa. En el



recuadro superior se observan cómo las bandas de vibración de la montmorillonita CNA son las dominantes y que permanecen al incrementar la concentración de CAa, pero es destacable que el pico en  $1007\text{cm}^{-1}$  se haya desplazado hasta  $1027\text{cm}^{-1}$ , este cambio de 20 unidades constata que ha ocurrido un cambio en los modos vibracionales de los enlaces Si-O en la estructura de CNA.

También se puede apreciar la aparición de los picos en 717 y 679  $\text{cm}^{-1}$  en la mezcla, como producto de las vibraciones de las cadenas alifáticas en el inhibidor de corrosión VpCI-307<sup>®</sup>.

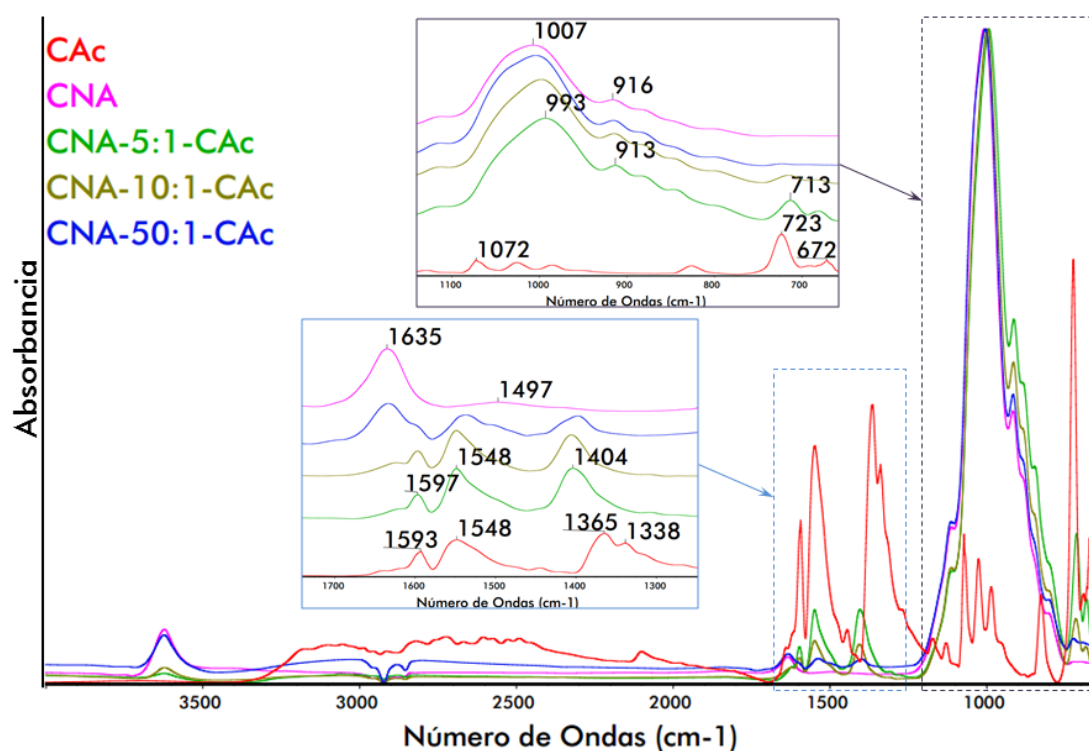
Dentro la zona comprendida entre los números de onda 1700 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  (recuadro inferior), se distingue cómo el pico en  $1635\text{cm}^{-1}$ , asignado a vibraciones de flexión de moléculas de agua, va desapareciendo al incrementar la concentración de CAa, lo cual pone en evidencia el cambio de carácter de hidrofílico a hidrofóbico; se observa además la paulatina aparición de picos originados por las interacciones de las moléculas del inhibidor en la arcilla, los cuales se han desplazado hacia la izquierda: 1549 y 1396  $\text{cm}^{-1}$ ; y hacia la derecha: 1598  $\text{cm}^{-1}$  en la mezcla 5:1, estos son asignados a ciertos cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión del ión carboxilato.



**FIGURA 4.11 ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE® NA+ (CNA), VPCI-309® (CAb) Y MEZCLAS CNA-5:1-CAb, CNA-10:1-CAb Y CNA-50:1-CAb**

Mediante la FIGURA 4.11. se presentan los espectrogramas ATR de CNA, CAb y mezclas de CNA en proporciones 50:1, 10:1 y 5:1 con CAb. En el recuadro superior se destaca que la banda de vibración de los grupos SiO en la organoarcilla sufre un desplazamiento hacia a la derecha (a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), al incrementar la concentración de CAb en CNA, diferente a lo que ocurrió con la misma arcilla y CAa. Y similar a lo que ha ocurrido en la mayoría de los casos se presentan los picos en  $712$  y  $682\text{ cm}^{-1}$  al final del espectro.

Entre las frecuencias 1700 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  se observan cambios significativos en las bandas de vibración, se observa cómo el pico en 1635  $\text{cm}^{-1}$  desaparece y cómo se forman los picos hasta tomar su posición en 1596, 1551 y 1406  $\text{cm}^{-1}$  al aumentar la proporción CNA-CAb. Se evidencia el tratamiento orgánico de la CNA con CAb y la formación de nuevos compuestos.



**FIGURA 4.12 ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE® NA+ (CNA), RM-210® (CAc) Y MEZCLAS CNA-5:1-CAc, CNA-10:1-CAc Y CNA-50:1-CAc**

La FIGURA 4.12 muestra los espectros de ATR MIR en un gráfico de superposición de la arcilla Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>, del inhibidor de corrosión RM-210<sup>®</sup> y mezclas de éstos en tres proporciones diferentes de arcilla-inhibidor 5:1, 10:1 y 50:1.

Se evidenciaron unos picos distintivos en las mezclas de montmorillonita cuando se añadió carboxilato de amina. En un primer plano el rango comprendido entre 1200 a 650 cm<sup>-1</sup>, se observa que la CNA tiene un pico aproximadamente en 1007 cm<sup>-1</sup> debido al estiramiento (*stretching*) de los grupos Si-O. Este pico sufre un leve desplazamiento hacia un número de onda inferior a aproximadamente 993 cm<sup>-1</sup> cuando se aumenta la concentración de CAc. Este cambio de alrededor de 14 cm<sup>-1</sup> implica una leve interacción de los compuestos del CAc en las capas de la montmorillonita (25).

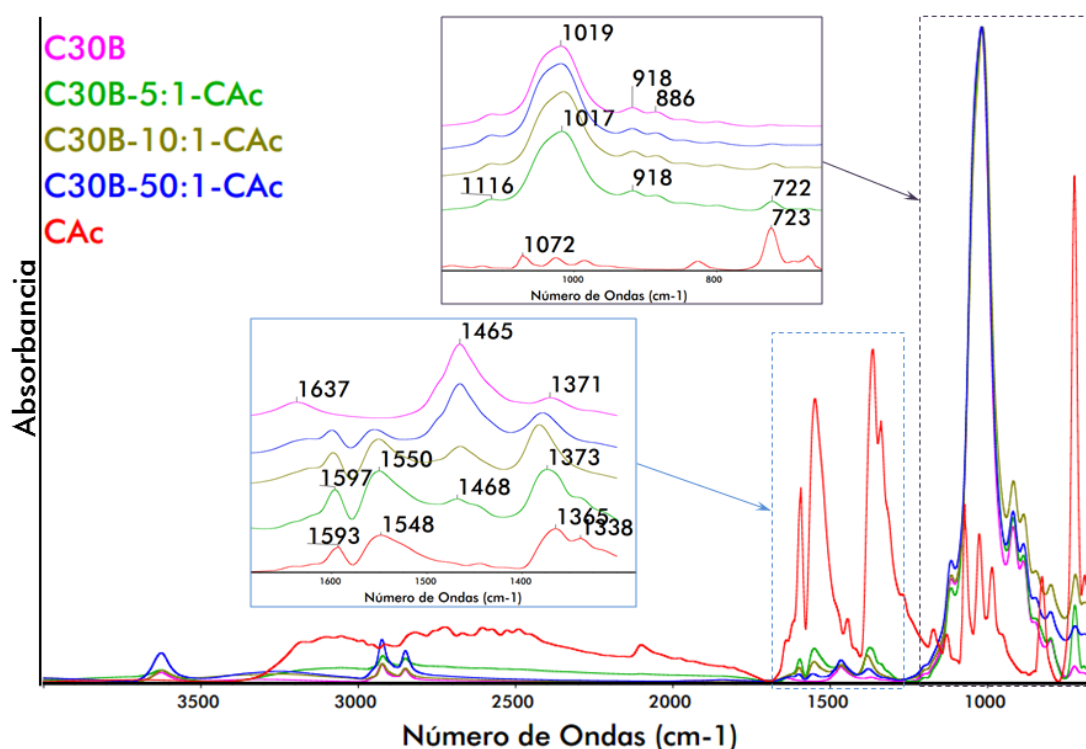
Continuando con el análisis el mismo gráfico, se observa que el CAc muestra picos alrededor de 724 cm<sup>-1</sup> asignados al modo vibracional de balanceo (*rocking*) del anillo aromático que conforma el CAc. Este pico se desplaza a 713 cm<sup>-1</sup> debido a la interacción o al cambio de configuración de los grupos funcionales C-H. El inhibidor CAc también muestra picos aproximadamente en 691 cm<sup>-1</sup> y 672 cm<sup>-1</sup> causados por las vibraciones en flexión (*bending*) y torsión (*twisting*) de los C-H

del anillo aromático, respectivamente (26). Cuando el CAc se mezcló con la CNA, se produjo una torsión del anillo aromático en torno a  $681\text{ cm}^{-1}$ . En los alrededores de estas frecuencias, se ha observado un comportamiento similar al del ácido benzoico y el benzoato de sodio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ), donde dos picos se transforman en uno solo y de menor intensidad (26).

En el cuadro más pequeño de la FIGURA 4.12 se observa un primer plano del rango comprendido entre  $1700$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ . En este rango sobresalieron picos del ión carboxilato y el ión amonio por separado (27) (28) (29). Para la CNA hay un pico aproximadamente en  $1635\text{ cm}^{-1}$  que se debe a las vibraciones en el modo de estiramiento (*stretching*) de los OH, este pico disminuye en intensidad a medida que la concentración de CAc aumenta, similar comportamiento se pudo observar también en el pico alrededor de  $3623\text{ cm}^{-1}$ .

El pico que se ve cerca de  $1593\text{ cm}^{-1}$  se debe principalmente al estiramiento de los enlaces dobles de carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ) presentes en el anillo aromático del inhibidor. El pico que se distingue en la proximidad de  $1548\text{ cm}^{-1}$  es debido a las vibraciones por el estiramiento asimétrico (*asymmetrical stretching*) del ión carboxilato y

los picos en  $1365\text{ cm}^{-1}$  y  $1338\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones por estiramiento simétrico (*symmetrical stretching*) del mismo ión (30). La gráfica del CAc presenta un pico alrededor de  $2100\text{ cm}^{-1}$ , debido al estiramiento de los grupos NH provenientes del ión amonio  $\text{NH}_3^+$ . Los picos en  $1365$  y  $1338\text{ cm}^{-1}$  desaparecen completamente cuando se mezcla CAc con CNA y aparece un solo pico; en el caso de CNA 5:1-CAc está en  $1404\text{ cm}^{-1}$ . Al parecer, el ión carboxilato interactúa con los iones metálicos del  $\text{Na}^+$  (28) (30).

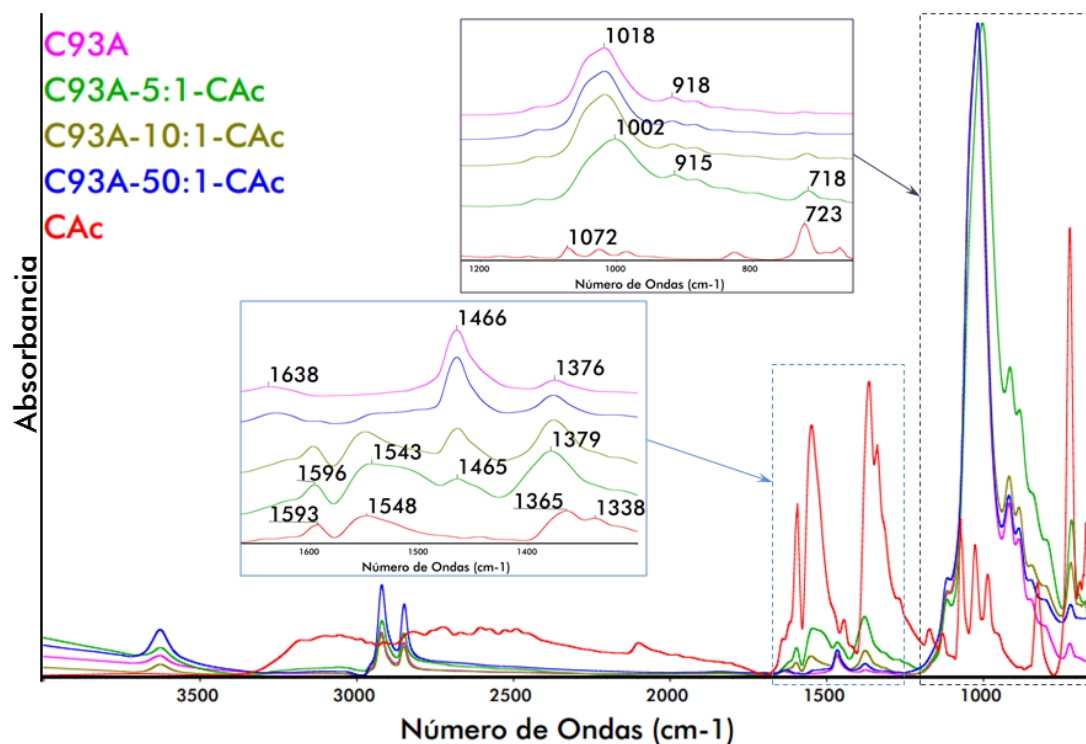


**FIGURA 4.13 ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE<sup>®</sup> 30B (C30B), RM-210<sup>®</sup> (CAc) Y MEZCLAS C30B-5:1-CAc, C30B-10:1-CAc Y C30B-50:1-CAc**

En la FIGURA 4.13 se visualiza el espectro MIR del CAc, C30B y la mezcla C30B-5:1-CAc. En el recuadro superior se observa un pico cerca de  $1018\text{ cm}^{-1}$  el mismo que se debe al estiramiento de los enlaces Si-O en la organoarcilla, se puede resaltar que este pico permanece constante en las mezclas de C30B con CAc en las diferentes concentraciones aplicadas. Esto revela que hay una leve interacción entre el alquilamonio del surfactante en la C30B y el CAc.

Otras vibraciones simétricas y asimétricas del ión carboxilato son muy similares a las mostradas previamente en las mezclas de C15A y C20A con CAc.

La FIGURA 4.14 se muestra el espectro MIR del CAc, C93A y la mezcla C93A-5:1-CAc. El recuadro superior de esta figura muestra un cambio de la banda en  $1018\text{ cm}^{-1}$  hacia  $1002\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento de Si-O en la C93A. Basado en otros espectros de otras organoarcillas estudiadas en el presente trabajo, se espera que haya una interacción entre el carboxilato de amina y el enlace Si-O de la Cloisite<sup>®</sup> 93A en mayor intensidad que para las demás organoarcillas, por existir un mayor desfase.



**FIGURA 4.14 ESPECTROS ATR-MIR DE CLOISITE<sup>®</sup> 93A (C93A), RM-210<sup>®</sup> (CAc) Y MEZCLAS C93A-5:1-CAc, C93A-10:1-CAc Y C93A-50:1-CAc**

En el otro recuadro donde se amplía el rango de 1650 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  y en el espectro de C93A-5:1-CAc se observa un pico muy ancho ocasionado por las vibraciones de estiramiento asimétrico cerca de 1543  $\text{cm}^{-1}$ , este pico se desplazó desde 1548  $\text{cm}^{-1}$  (en CAc). Es importante notar que otros picos de iones carboxilatos con vibración asimétrica en otras mezclas se han movido a números de longitud de onda mayores pero no en este caso (CAc).



El pico cerca de  $1379\text{ cm}^{-1}$  es causado por la vibración de estiramiento simétrico producido por la interacción del ion carboxilato del CAc y la C93A. Se observa además que el pico cerca de  $1338\text{ cm}^{-1}$  presente en el CAc, ha desaparecido en la mezcla con C93A. Es posible que el hidrógeno presente en la estructura cristalina del alquilamonio (del surfactante de la Cloisite 93A), le de la hidrofobicidad adecuada para que conseguir una buena interacción con CAc. Sin embargo no hay formación de ácido carboxílico cuya vibración de enlace suele aparecer cerca de  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-OH}}$ ).

## 4.2. Análisis de Termogravimetría (TGA)

Un método para la caracterización de la organoarcillas es el uso de técnicas de análisis térmico y termogravimétrico. Dichos métodos tienen la función de determinar la estabilidad térmica de la organoarcilla, así como los mecanismos de la descomposición térmica de las mismas.

El análisis termogravimétrico (Themogravimetric Analysis TGA) es herramienta de caracterización que brinda una invaluable aportación para un mejor entendimiento de cuánto se ha intercalado el agente modificador dentro de las galerías de la arcilla a fin de aumentar su espacio interlaminar. Pocas investigaciones existen por este procedimiento de intercalación en fase de vapor (por sublimación de la molécula de carboxilato de amina), ya que la mayoría se centran en procedimientos de intercalación en estado estable, es decir, que ninguno de los componentes mezclados se disocian de la mezcla a una determinada temperatura de estabilización.

Mediante el TGA como técnica de caracterización se pueden determinar las etapas de degradación que ocurren en los compuestos de arcillas cuando son sometidos a un incremento gradual de temperatura, sin embargo no es este método (TGA), el más apropiado y que con frecuencia se usa para determinar la cantidad de

compuestos orgánicos volátiles en el interior de las capas de las organoarcillas, por lo ya antes mencionado.

Se generaron curvas TG/DTG tanto para la MTT (montmorillonita natural de sodio), denotada comercialmente por Southern Clay como Cloisite Na+, así como también para otras organoarcillas comerciales denotadas por Cloisite 15A, 20A, 30B y 93A. Se emplearon tres tipos de inhibidores uno alifático (VpCI-307), uno aromático (RM-210) y uno con parte alifática y parte aromática (VpCI-309 SF), para determinar su compatibilidad con los diversos modificadores en las organoarcillas. Se mezclaron todos contra todas las arcillas / organoarcillas antes mencionadas en las concentraciones arcilla-inhibidor 1:50, 1:10 y 1:5; teniéndose un total de 29 especímenes entre muestras de arcillas solas, y mezclas con inhibidor de corrosión.

Las curvas graficadas para la interpretación son las siguientes: Temperatura [°C] versus Porcentaje de peso en la muestra [%W], también se hizo uso de la primera derivada del peso con respecto al tiempo (DTG) versus la temperatura del ensayo [%/min vs °C], la cual sirve para determinar el máximo pico de temperatura a la que ocurre cierto declive o degradación en el gráfico TG.

La descomposición de la MMT natural con cationes de sodio, se produce en sólo dos etapas: una, en el rango comprendido entre 55 - 100 °C el cual se atribuye a la volatilización del agua libre y el otro a 668 ° C es debido a el agua estructural resultante a partir de la deshidroxilación de unidades OH presentes en la arcilla. En contraste con la MMT natural (Cloisite Na<sup>+</sup>), las organoarcillas comerciales empleadas, presentaron una particularidad, la cual era que la pérdida de masa dentro del rango de los 55 - 100 °C fue prácticamente nula, lo que implica menos agua libre en la arcillas comerciales modificadas Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 30B y Cloisite 93A. Una posible explicación es que la presencia de aminoácidos reduce en parte la energía de superficie del material inorgánico, y convierte el silicato hidrofílico a una organofílico.

La presencia de cationes orgánicos aumenta también en parte el número de pasos de descomposición según estudios previos (14) (8). Tal es así que en los termogramas concernientes a las organoarcillas comerciales, para todas se pudo constatar un pico endotérmico de intensidad alta en el rango comprendido entre los 250 °C a 400 °C, atribuida a la descomposición del surfactante empleado en su fabricación. Aquí resulta oportuno hacer un paréntesis e indicar que durante el proceso de fabricación de estas arcillas modificadas

orgánicamente, se hace uso de aniones de Cloro (Cl<sup>-</sup>) para el caso de (C15A, C30B y C20A) y anión bisulfato para el caso de la Cloisite 93 A. Sin embargo, el anión bisulfato puede también incrementar la estabilidad térmica de los componentes de los inhibidores de corrosión basados en carboxilatos de amina, otros autores también han observado este comportamiento el cual será detallado posteriormente.

Muy someramente, la descomposición térmica de las arcillas tipo montmorillonita depende en gran medida de la naturaleza de los cationes interlaminares, así como de las condiciones experimentales. Pero en términos generales, este proceso se compone de cuatro etapas claramente definidas.

La primera degradación o bajada se la atribuye a la descomposición del “agua libre”, o aquella que se aloja en la superficie exterior o interior de las capas de la organoarcilla. Otros investigadores, atribuyen este fenómeno a la deshidratación de las moléculas de agua adsorbidas en los poros y entre las capas de silicato, durante el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de equilibrio.

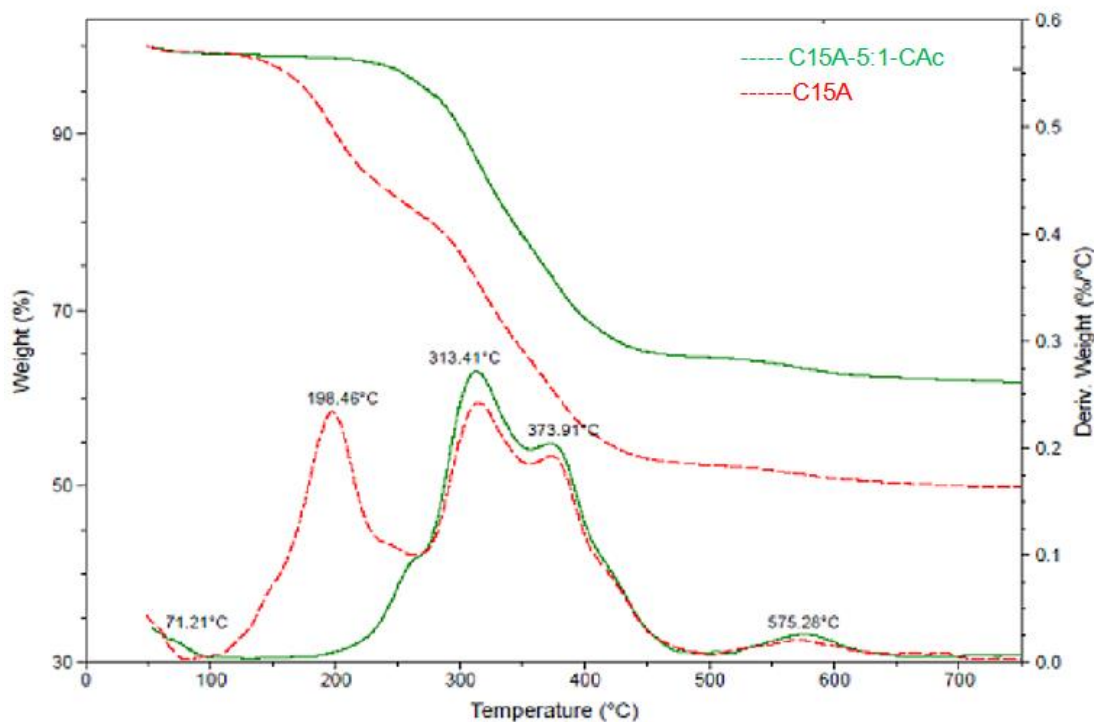
La segunda degradación, es atribuida a la descomposición de los surfactantes basados en sales de alquilamonio presentes en la estructura de las organoarcillas: C93A, C30B, C15A y C20A. Diferente para la Cloisite Na<sup>+</sup> en la cual no hay presencia de surfactante, tan sólo las moléculas de sodio o agua.

La tercera degradación que algunos la llaman desurfactación, tiene lugar pues en este rango de temperatura, y son atribuidas a la degradación térmica de las colas de alquilamonio, grupos metilo (CH) y grupos carboxílicos. (16)

El cuarto paso en la degradación, conocido también como deshidroxilación de las láminas viene provocado por la degradación térmica de los grupos oxidrilos, y el agua estructural, de la arcilla. (16)

A partir de esta sección en adelante se procede con el análisis de los resultados obtenidos.

**DIFERENTES MEZCLAS DE ARCILLAS A IGUAL PROPORCION DE UN MISMO INHIBIDOR**



**FIGURA 4.15 CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE 15A (C15A) Y EL TRATAMIENTO C15A-5:1-CAc**

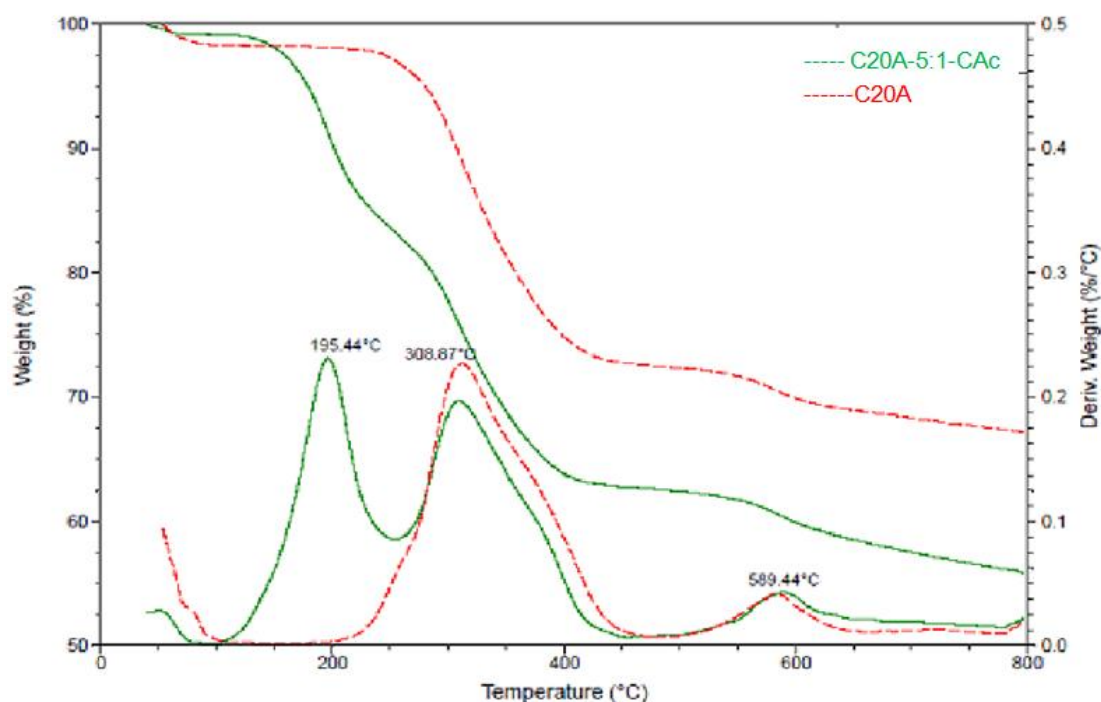
En la FIGURA 4.15 no existen picos endotérmicos significativos antes de 100 °C y la pérdida de peso es de aproximadamente 1% en ambos termogramas. Sin embargo, un comportamiento endotérmico más leve del C15A-5:1-CAc a eso de 71.21 °C nos permite inferir de cierto modo que el CA puede reducir el agua adsorbido en las capas interlaminares de la C15A.

La C15A comienza la primera etapa del proceso de pérdida de masa antes de 200 °C y terminó a los 500 °C aproximadamente.

La C15A muestra un pico endotérmico a aproximadamente 198,46 °C durante la degradación de CA. Aunque el CAc suele degradarse a aproximadamente 243 °C (31), parece como si la capacidad de actuar como aislante térmico que tienen las capas interlaminares de la montmorillonita disminuyen en parte la transferencia de calor en el interior de las capas, en comparación con el calor exterior, razón por la cual se produce este fenómeno de degradación temprana.

Además, también es posible que una disociación temprana del CAc logre inducir la degradación antes. Además la C15A muestra dos picos endotérmico a aproximadamente 313.41 °C y 373.91 °C debido a la pérdida de masa de la sal de alquilamonio (modificador orgánico). En ambos termogramas estos dos son picos endotérmicos muy similares. No obstante, en C15A-5:1-CAc se manifiestan los picos endotérmicos más altos, pasados los 300 °C, por lo cual se puede sugerir que inhibidor podría haber interactuado con parte del alquilamonio de la C15A. El pico aislado a 575.28 °C es debido a la deshidroxilación de montmorillonita en sí.





**FIGURA 4.16 CURVAS TG Y DTG DE LA CLOISITE 20A (C20A) Y EL TRATAMIENTO C20A-5:1-CAc**

La FIGURA 4.16 muestra las curvas TG/DTG de Cloisite C20A y la mezcla de C20A con CAc, C20A-5:1-CAc. Se pudo constatar que por debajo de 100 °C, la curva TG/DTG de C20A-5:1-CAc mostró menor pérdida de masa que C20A. Por esta razón, se logró inferir que la molécula del CAc puede reducir el agua adsorbida por el C20A. Estos termogramas muestran un comportamiento similar a los se ilustra en la FIGURA 4.15 (C15A y C15A-5:1-CAc), salvo el pico a aproximadamente 373.91 °C (segunda joroba en la dicho rango de degradación).

Aunque el modificador orgánico es el mismo en ambas montmorillonitas, la C15A tiene mayor concentración del modificador, mayor CEC (125 mEq /100 gr de arcilla), y la mayor distancia basal inicial (31). A esto se atribuye que el patrón de la C20A muestre tan sólo dos etapas de la degradación. La primera, producto de la desurfactación del agente orgánico la cual comienza en 175 °C y finaliza en 471 °C, evidenciando un pico endotérmico a 311,55 °C.

La segunda etapa se produjo a 590.88 °C y está relacionada con los compuestos orgánicos remanentes de las cadenas de alquilo. Las curvas de TG/DTG de C20A-5:1-CAc muestran otra etapa con un pico endotérmico a 195.44 °C debido a la pérdida de la masa de CAc.

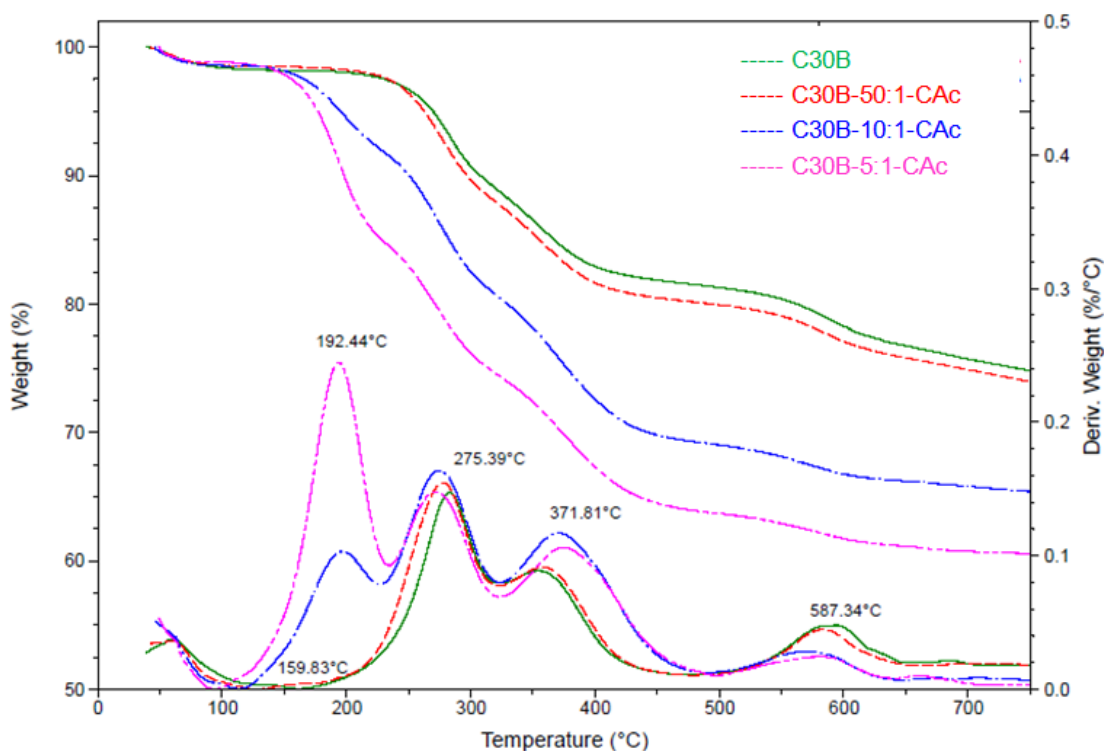
Precediendo con el análisis, en la FIGURA 4.17 se muestran las curvas TG/DTG de Cloisite C30B y la mezcla de C30B con CAc, a diferentes proporciones (5:1, 10:1 y 50:1) de un mismo inhibidor para efectos de un análisis más exhaustivo. Las curvas descritas denotadas por C30B-5:1-CAc, C30B-10:1-CAc, C30B-50:1-CAc en ese mismo orden se reflejan en la FIGURA 4.17. Se puede observar que el incremento de la concentración de CAc resulta en una disminución de las moléculas de agua libres. Por lo tanto, CAc interactúa con el agua libre dentro de las capas. Sin embargo, la

estabilidad térmica del CAc disminuye de 192.44 °C para C30B-5:1-CAc, a unos 159.83 °C para la C30B-50:1-CAc.

La temprana degradación a 159.83 °C a una baja concentración de CAc implica una reacción entre el inhibidor y el modificador orgánico de la C30B. Parece que la parte alcohol amina puede llegar a interactuar fuertemente con similares grupos del surfactante de la C30B y pueda ser que un fenómeno de *des-intercalación* esté sucediendo debido a estas reacciones. A saber, la modificación de la polaridad de la arcilla para proveerle el carácter organofílico a la misma mediante la incorporación de cabezas de surfactante (ion amonio) durante su proceso de fabricación, pudieran estar interactuando fuertemente con los componentes orgánicos presentes en los compuestos de CA. Para esta razón, varios estados desordenados debidos a esta interacción, se pueden llegar a producir durante el proceso de reacción y es lo que se ve reflejado en la temprana degradación ocurrida a la baja concentración de 50:1. Estos resultados están en conformidad con los obtenidos en espectrometría infrarroja FTIR, donde se observaron nuevas bandas de vibración correspondientes a la formación de nuevos enlaces o compuestos.

Para todas las muestras de organoarcillas tratadas, se observa que a mayor concentración de CAc ocurre una degradación cerca de los 193 °C.

Para un mayor entendimiento de los picos en la TABLA 4.1 se detallan la pérdida de peso de cada degradación y a qué temperatura ocurre para todas las concentraciones organoarcilla-inhibidor aplicadas.



**FIGURA 4.17 CURVAS TG Y DTG DE LA CLOISITE 30B (C30B) Y LOS TRATAMIENTOS C30B-5:1-CAc, C30B-10:1-CAc Y C30B-5:1-CAc**

Para concluir, los porcentajes de pérdida de peso, al final de la prueba tanto para la Cloisite 30B como para distintas mezclas a diferentes proporciones con CAc, se pueden observar en TABLA 4.2. Aquí ya han sido consideradas las pérdidas de los OH estructurales, modificador orgánico, residuos, etc. (T=800 °C).

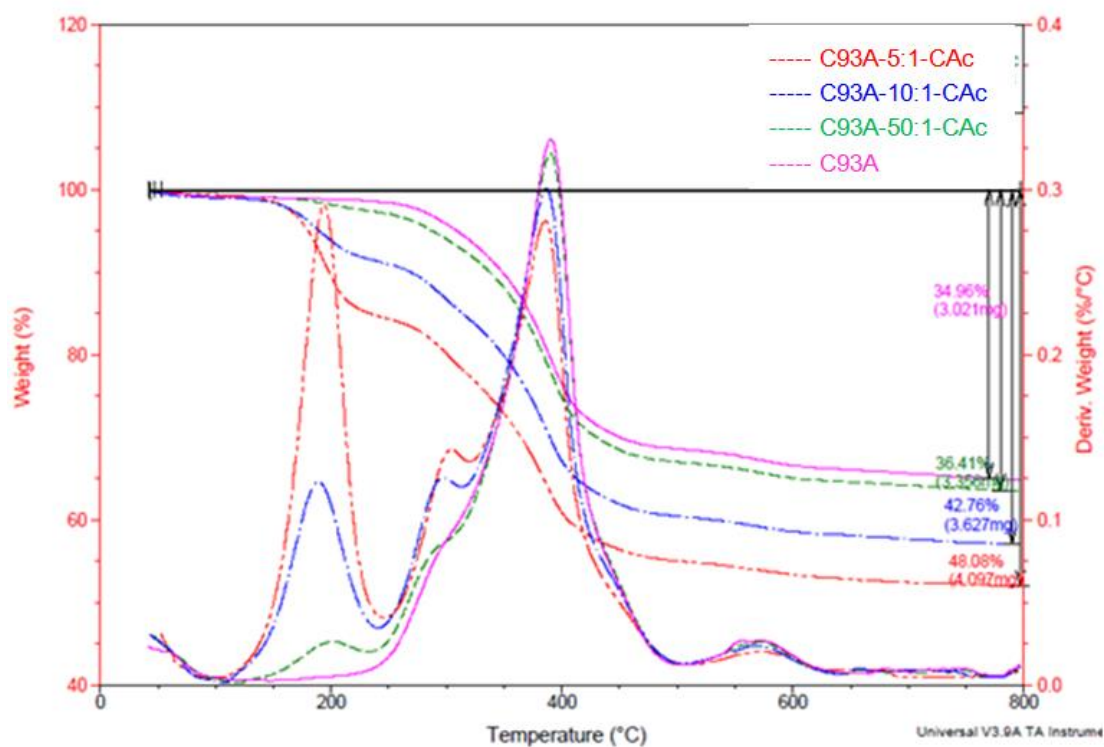
**TABLA 4.1 ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA C30B, C30B-50:1-CAc, C30B-10:1-CAc y C30B-5:1-CAc**

Muestra	Pérdida	T <sub>1</sub>	Pérdida	T <sub>2</sub>	Pérdida	T <sub>3</sub>
	Peso [%]	[°C]	Peso [%]	[°C]	Peso [%]	[°C]
Cloisite 30B	---	---	16.10	283.16	4.69	590
C30B-50:1-CAc	0.9257	196.2	17.60	277.87	4.253	586.41
C30B-10:1-CAc	6.667	195.44	22.72	274.09	2.969	581.87
C30B-5:1-CAc	13.94	192.41	21.11	270.31	2.672	587.17

**TABLA 4.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C30B, C30B-50:1-CAc,  
C30B-10:1-CAc y C30B-5:1-CAc A T=800°C**

<b>Muestra</b>	<b>[%] Peso Perdido T=800°C</b>
Cloisite 30B	25.23
C30B -50:1-CAc	27.56
C30B -10:1-CAc	34.63
C30B -5:1-CAc	39.58

La FIGURA 4.18 permite apreciar las curvas TG/DTG de C93A y C93A mezclada en las proporciones 5:1 (C93A-5:1-CAc), 10:1(C93A-10:1-CAc) y 50:1 (C93A-50:1-CAc) con CAc. Todas las curvas son muy similares antes de los 100 °C. El pico endotérmico a 194.57 °C ocurre con la mayor concentración de CAc, tal como se esperaba. La estabilidad térmica de CAc se presenta a los 200 °C con la concentración 50:1.



**FIGURA 4.18 CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE 93A (C93A) Y LOS TRATAMIENTOS C93A-5:1-CAc, C93A-10:1-CAc Y C93A-5:1-CAc**

Después de los 250 °C, hay dos picos endotérmicos en 303.75 °C y 390.55 °C en todas las curvas DTG. Es notable que el pico a 303.75 °C es mayor y mejor definido a una concentración de 5:1 de CA, lo opuesto para C93A-50:1-CA.

**TABLA 4.3 ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA C93A, C93A-50:1-CAc, C93A-10:1-CAc y C93A-5:1-CAc**

Muestra	Pérdida	T <sub>1</sub>	Pérdida	T <sub>2</sub>	Pérdida	T <sub>3</sub>
	Peso	[°C]	Peso	[°C]	Peso	[°C]

	[%]		[%]		[%]	
C93A	---	---	29.88	390.55	2.546	565.99
C93A-50:1-CAC	1.780	199.22	30.34	389.79	2.367	571.29
C93A -10:1-CAC	7.628	188.63	30.95	386.01	2.125	569.77
C93A-5:1-CAC	14.81	194.68	29.61	384.52	1.993	576.58

Este comportamiento del pico endotérmico muestra que hubo una interacción triple entre el CAC, el alquilamonio y el ión bisulfato de la C93A. Tal vez pudo haber ocurrido un aumento en la densidad de empaquetamiento del CAC-surfactante.

Mediante este análisis se puede llegar a concluir que hay una buena compatibilidad entre el inhibidor y esta organoarcilla. Cabe recalcar que este pico no muestra un comportamiento similar con el de otros termogramas de las otras organoarcillas tratadas.

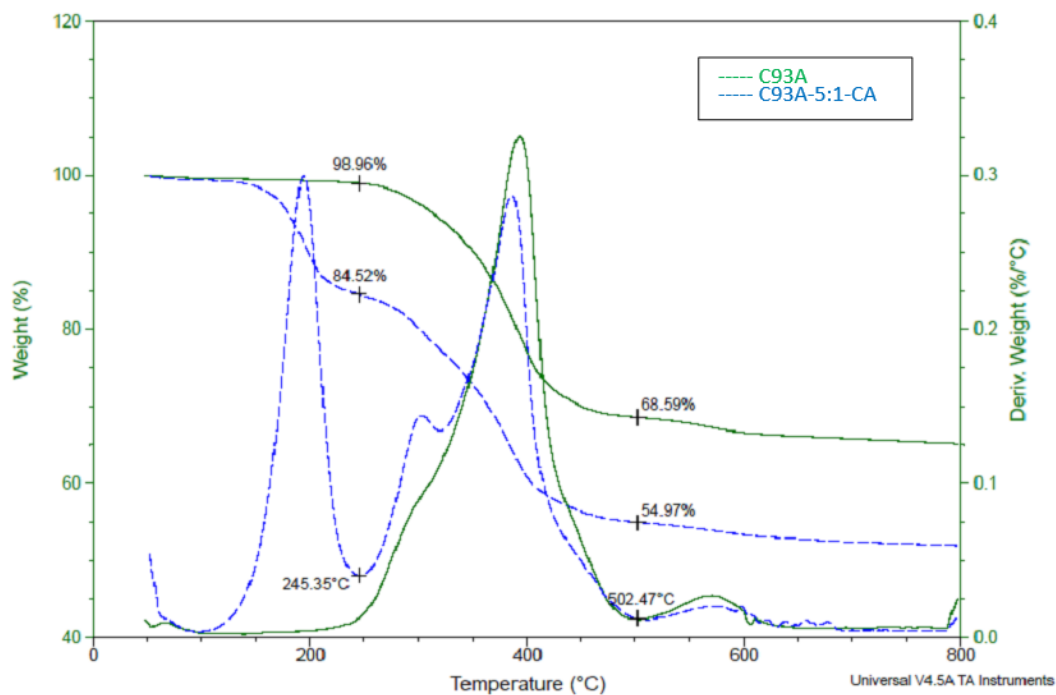
El CAC se degrada completamente a 270 °C, se espera que alguna reacción con alquilamonio se haya producido antes de esta descomposición total.



Una disociación de CAc a temperaturas más bajas puede inducir algún tipo de interacción de la cabeza o la cola del surfactante y los iones presentes sea cloruro o bisulfato. Parece ser que el anión bisulfato también puede mejorar la estabilidad térmica de los compuestos con CAc.

En las curvas de la FIGURA 4.19, se han marcados dos puntos referenciales, los cuales corresponden a la segunda degradación en C93A-5:1-CAc. Para la Cloisite 93A, el valor porcentual de peso es de 98.96 % en la temperatura 245.35 °C y a los 502.47 °C, fue de 68.59 %. Al restar ambas cantidades se tiene un 30.37 %. Esto es el porcentaje de peso perdido entre estas dos temperaturas.

Para la C93A tratada C93A-5:1-CAc, el valor porcentual de Peso es de 84.52 % en 245.35 °C y 54.97% en 502.47 °C. Por lo que un 29.55 % fue la peso perdido en este tramo. Se observa que la pérdida de Peso en ambas muestras es aproximada, sólo difieren en 0.82%, esta diferencia sería aún menor para las concentraciones más bajas.

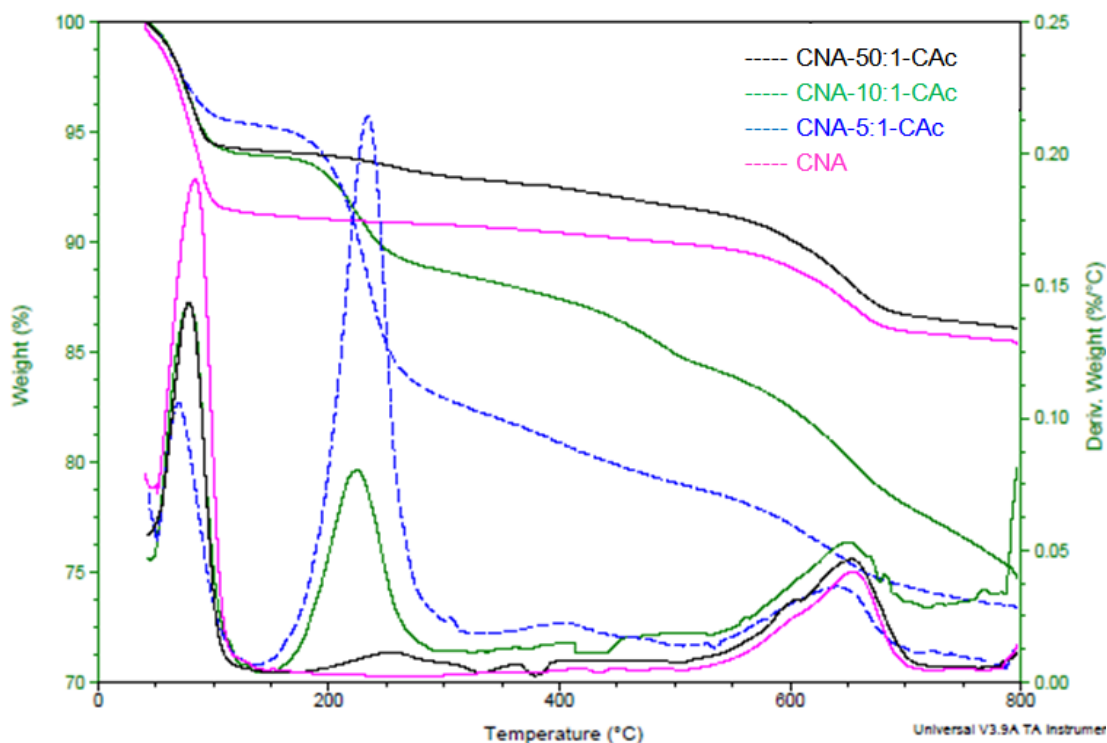


**FIGURA 4.19 CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE 93A (C93A) Y EL TRATAMIENTO C93A-5:1-CAc**

**TABLA 4.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C93A, C93A-50:1-CAc, C93A-10:1-CAc y C93A-5:1-CAc A T=800°C**

Muestra	[%] Peso Perdido T=800°C
C93A	14.54
C93A-50:1-CAc	13.96
C93A-10:1-CAc	17.49
C93A-5:1-CAc	22.48

La FIGURA 4.20 muestra las curvas TG y DTG de la Cloisite Na<sup>+</sup> (CNA) pura y los tres tratamientos establecidos. El primer proceso de pérdida de Peso comienza desde los 50 °C y termina hasta alrededor de los 110 °C, se pudo constatar del gráfico DTG un primer pico endotérmico alrededor de los 85 °C. Se notó que este pico endotérmico disminuye en intensidad, a medida que la concentración del inhibidor de corrosión aumenta. No obstante, se logra inferir que el inhibidor desplaza el agua libre, su porcentaje de pérdida de Peso durante esta etapa es cerca del 1.84 % para la CNA-5:1-CAC y del 8.427 % para la CNA pura, por lo que se demostró en base de estos resultados la hipótesis de que a mayor concentración de CAC en la mezcla, mayor será el desplazamiento del agua libre (ver TABLA 4.5). Además, hay una disminución en la temperatura hasta 71.42 °C lo cual se ilustra en termogramas de la CNA-5:1-CAC.



**FIGURA 4.20 CURVAS TG Y DTG DE CLOISITE NA+ (CNA) Y LOS TRATAMIENTOS CNA-50:1-CAC, CNA-10:1-CAC Y CNA-5:1-CAC**

La CNA inicia la segunda etapa del proceso de pérdida de Peso cerca de 150 °C y terminó a unos 350 °C. La CNA-5:1-CAC muestra un nuevo pico endotérmico a aproximadamente 250 °C atribuido únicamente al CAC presente en la mezcla, tanto en la superficie exterior como en la interior de las galerías de la arcilla. El principal pico endotérmico del CAC está en 223 °C. Se puede entender que una interacción de CAC y CNA permite degradar más lentamente el CAC presente en ese momento en la mezcla. Por lo tanto, se infiere

que una intercalación de CAc está teniendo lugar dentro de las capas de montmorillonita.

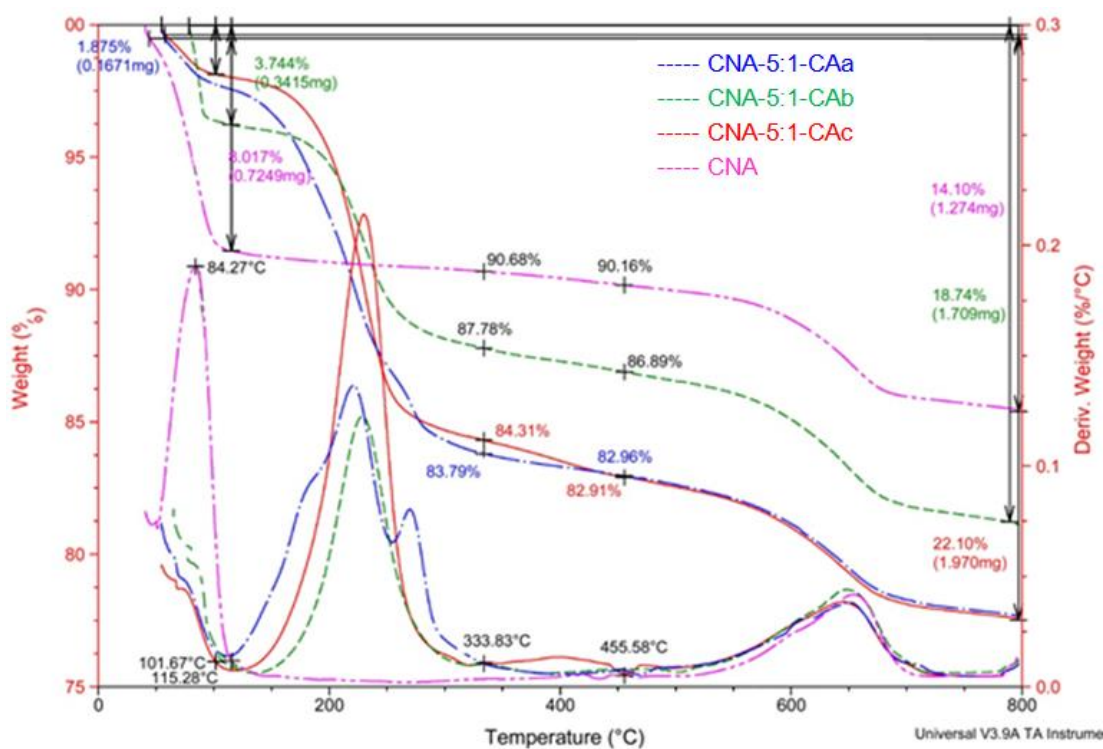
Todo el CAc se degradó en su totalidad por debajo de los picos endotérmicos de la CNA. Los picos sobre 649.94 °C son debido a la deshidroxilación de la arcilla, donde se descomponen los grupos hidroxilos OH, que son característicos de la montmorillonita. Este proceso ocurre a partir de los 500 °C hasta 650 °C.

**TABLA 4.5 ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA CNA, CNA-50:1-CAc, CNA-10:1-CAc y CNA-5:1-CAc**

	<b>Pérdida Masa [%]</b>	<b>T<sub>1</sub> [°C]</b>	<b>Pérdida Masa [%]</b>	<b>T<sub>2</sub> [°C]</b>	<b>Pérdida Masa [%]</b>	<b>T<sub>3</sub> [°C]</b>
Cloisite Na	8.427	84.27	---	----	5.514	654.47
CNa-50:1-CA	5.521	80.49	1.519	252.91	6.173	653.72
CNa-10:1-CA	3,299	78.22	6.591	221.91	7.031	646.91
CNa-5:1-CA	1.284	73.69	13.14	230.98	6.861	645.40

### TRATAMIENTO CON DISTINTOS INHIBIDORES A IGUAL PROPORCIÓN

A continuación se tiene los termogramas para la Cloisite Na<sup>+</sup> y mezclas a una concentración 5:1 con los inhibidores CAa, CAB, CAc; los cuales corresponden a VpCI-307, VpCI-309SF y RM-210 en ese mismo orden; todos ellos están conformados por Carboxilatos de Amina.



**FIGURA 4.21 CURVAS TG Y DTG DE LA CNA Y LOS TRATAMIENTOS:  
CNA-5:1-CAa, CNA-5:1-CAB Y CNA-5:1-CAc**

La FIGURA 4.21 muestra las curvas TG y DTG de la Cloisite Na<sup>+</sup> y mezclada a una proporción 5:1 junto con los diferentes inhibidores de corrosión a base de carboxilatos de amina (CA) ensayados.

Tal como se explicó anteriormente, el primer pico endotérmico es debido al contenido de humedad presente en la arcilla CNA y se hace más pequeño con la adición de inhibidor de corrosión a la muestra. Por lo que constata que no sólo el inhibidor aromático (CAc) desplaza el agua libre que se adsorbe a la superficie de las capas interlaminares de la arcilla, sino también los inhibidores VpCI-307 y VpCI-309SF.

Podemos inferir que para la mezcla CNA-5:1-CAc (color rojo), el inhibidor RM-210, fue el que mayormente desplazó el agua contenido en la arcilla. La menor pérdida porcentual de Peso para esta etapa ocurrió con este inhibidor, pues como vemos en la gráfica, se registró una pérdida porcentual de Peso del 1.875% mucho menor a los 2.305% de la curva CNA-5:1-CAa (en azul), y menos aún a los correspondientes 3.744% que se registró para la curva CNA-5:1-CAb (en verde).

Entre 120 °C y 320 °C, notamos el pico que es característico por la presencia del inhibidor en la arcilla el cual se presentó mucho más intenso para el que contenía al CAc (rojo), seguido del que contenía CAa (azul), y finalmente el de CAb (en verde), y presentaron una pérdida porcentual de peso 13.70% (roja), 13.76% (azul), y 8.435% (verde), respectivamente.

Las curvas de peso vs temperatura de CNA-5:1-CAa y CNA-5:1-CAc, tienen un comportamiento semejante; sin embargo, la curva derivada del peso vs Temperatura (DTG) nos ayuda a desmentir aquello, puesto que ambos presentan diferentes protuberancias (*shoulders*), la CNA-5:1-CAa (azul) o la correspondiente al VpCI-307 mostró una curva con dos *shoulders* y de menor intensidad, CNA-5:1-CAc (rojo) por el contrario evidenció una sola bastante intensa y bien definida.

**TABLA 4.6 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE CNA, CNA-5:1-CAa, CNA-5:1-CAb y CNA-5:1-CAc A T=800°C**

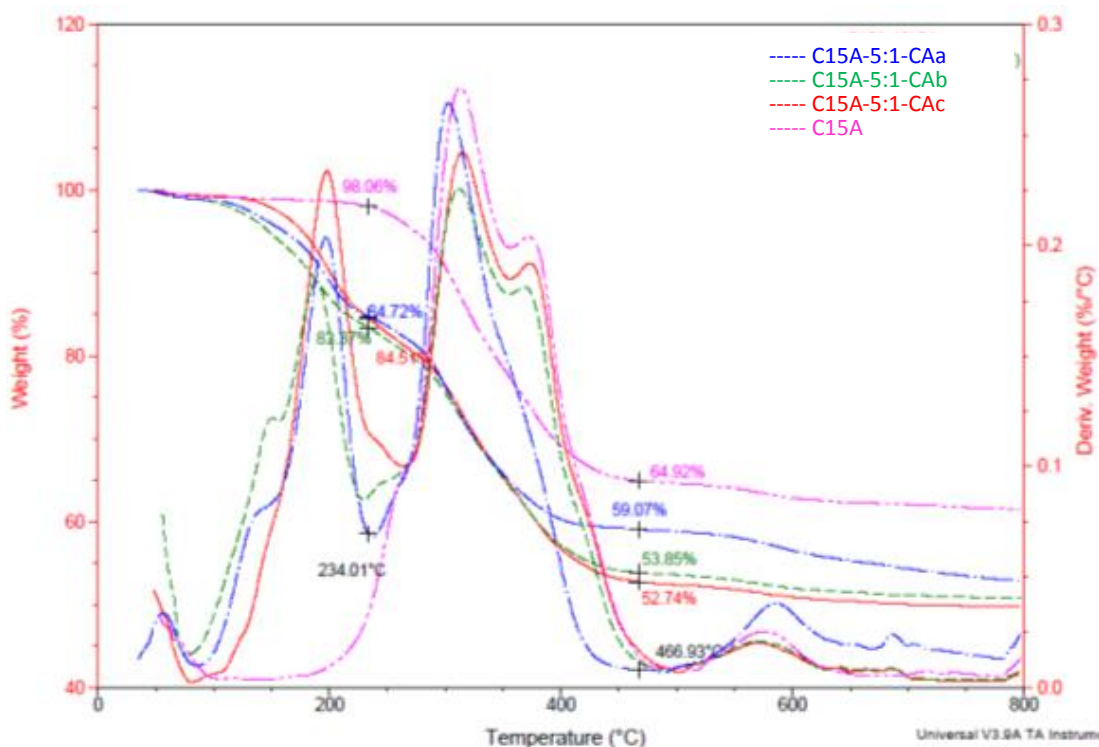
<b>Muestra</b>	<b>[%] Peso Perdido T=800°C</b>
CNA	14.10
CNA-5:1-CAa	22.10



CNA-5:1-CAb	18.74
CNA-5:1-CAc	22.48

En la TABLA 4.6 se puede observar con facilidad que el porcentaje de degradación final en la Cloisite Na<sup>+</sup> pura es mucho menor en comparación a las mezclas con inhibidor, y la mezclada con el RM-210 fue la que mayor pérdida de Peso por ignición presentó, por lo que se concluye que la molécula del CA, se degrada en mayor porcentaje en este caso.

La FIGURA 4.22 muestra las curvas TG y DTG de la C15A y C15A mezclada a una proporción 5:1 con los tres inhibidores de corrosión a base de carboxilato de amina (CA) ensayados. Los siguientes termogramas muestran un similar comportamiento al anterior de la Cloisite CNA y CNA sus tratamientos (FIGURA 4.21)



**FIGURA 4.22 CURVAS TG Y DTG DE LA C15A Y LOS TRATAMIENTOS:  
C15A-5:1-CAa, C15A-5:1-CAb Y C15A-5:1-CAc**

El procedimiento para determinar cuál de los tres inhibidores se intercaló en mayor proporción, fue el siguiente: Se definió dónde comienza el punto de interés, a una temperatura de ensayo de 234.01 °C, y la cantidad de peso correspondiente fue de 84.51%. Al final del rango de interés (es decir a una temperatura de 466.93 °C), la cantidad de peso correspondiente fue de 52.74%. Luego restando ambas cantidades se obtuvo  $84.51\% - 52.74\% = 31.77\%$ . De la misma manera se procedió a determinar la diferencia de porcentajes para la gráfica (TG) de la Cloisite 15A, con la variante de que ahora el

punto de interés es la temperatura a 234.01 °C, la cantidad de peso presente correspondiente es de 98.06% en cambio que, para donde termina el punto de interés (a 466.9 °C), la cantidad de peso presente correspondiente es de 64.92%. Entonces, si restan ambas cantidades, se tiene:  $98.06\% - 64.92\% = 33.14\%$ . Entonces siguiendo la TABLA 4.7 se puede apreciar que el inhibidor se ha degradado casi en su totalidad antes de este rango.

**TABLA 4.7 PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C15A, C15A-5:1-CAa, C15A-5:1-CAb y C15A-5:1-CAc**

Muestra	Peso [%] a	Peso [%] a	Peso
	T1= 234.01 °C	T2= 466.93 °C	Perdido [%]
C15A	98.06	64.92	33.14
C15A-5:1-CAa	84.72	59.07	25.65
C15A-5:1-CAb	83.37	53.85	29.52
C15A-5:1-CAc	84.51	52.74	31.77

Por medio de los valores de pérdida de peso calculados, y viendo las gráficas, se estima que el inhibidor que más interactuó con la Cloisite 15A, fue el VpCI-307 (CAa), pues de la FIGURA 4.22 se percibe que posee una curva más pronunciada (en color azul y línea de trazo y

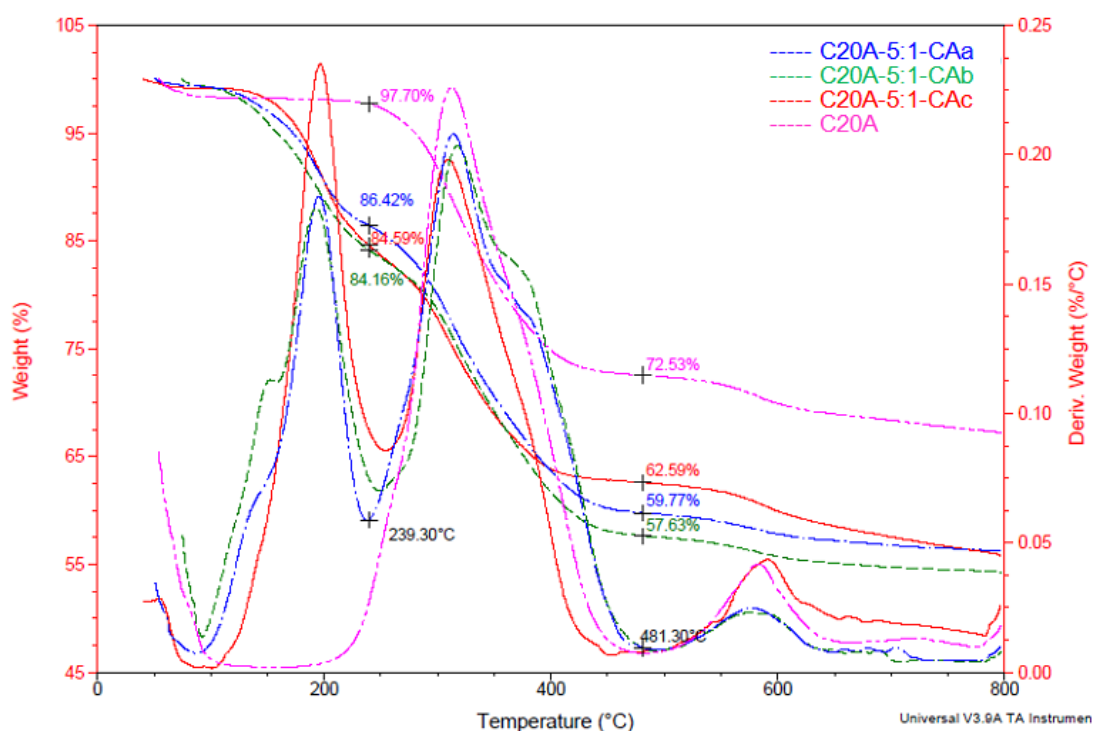
punto), y que dio un porcentaje de inhibidor intercalado del 7.49%, una cantidad bastante grande, de la cual creemos que parte se absorbió a la superficie exterior de las capas de la organoarcilla 15A.

**TABLA 4.8 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C15A, C15A-5:1-CAa, C15A-5:1-CAb y C15A-5:1-CAc A T=800°C**

<b>Muestra</b>	<b>[%] Peso Perdido T=800°C</b>
C15A	37.75
C15A-5:1-CAa	47.29
C15A-5:1-CAb	48.09
C15A-5:1-CAc	49.66

A partir de 520°C a 720°C, se produce la deshidroxilación de los grupos OH. Se puede evidenciar en la TABLA 4.8 el peso total perdido al término del ensayo a la temperatura de equilibrio de 800 ° C. El porcentaje de degradación final en la Cloisite C15A pura es mucho menor en comparación a las mezclas con inhibidor, y la mezclada con el VpCl-307 fue la que menor pérdida por ignición presentó.

Similar comportamiento a aquellos que se hizo en el apartado anterior se presentó en las curvas de la FIGURA 4.23, correspondientes a la Cloisite 20A (C20A) y sus tratamientos: C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb y C20A-5:1-CAc.



**FIGURA 4.23 CURVAS TG Y DTG DE LA C20A Y LOS TRATAMIENTOS:  
C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb Y C20A-5:1-CAc**

El pico endotérmico alrededor de 200 °C es mayor para el C20:5:1-CAc, sin embargo se investigará el siguiente rango para determinar la reacción de los inhibidores con el surfactante del C20A.

El procedimiento para determinar cuál de los tres inhibidores se intercaló en mayor proporción, es de forma parecida al análisis preliminar, para el caso de la C20A y sus tratamientos con CAa, CAb y CAc, se establecieron los límites de interés de la degradación del inhibidor. Se tomó como punto inicial 239.30 °C, y el final a 481.30 °C.

En la

TABLA 4.9 se indican los valores porcentuales de peso perdido en estos puntos para las cuatro muestras. También expone cuantitativamente la cantidad de inhibidor presente luego de la segunda etapa de descomposición térmica.

Al restar los valores de la C20A y C20A-5:1-CAa: 26.65% y 25.17% da como resultado 1.48%. Esta diferencia indica que existiría una pequeña cantidad de inhibidor VpCI-307 (CAa) en la organoarcilla o que el inhibidor contribuyó a mejorar la estabilidad térmica del surfactante. Un poco menor resultó al tratarla con VpCI-309 SF (CAb), este valor fue del 1.36%.

**TABLA 4.9 PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C20A, C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb y C20A-5:1-CAc**

Muestra	Peso [%] a	Peso [%] a	Peso
---------	------------	------------	------

	<b>T1= 239.30 °C</b>	<b>T2= 481.30 °C</b>	<b>Perdido [%]</b>
C20A	97.70	72.53	25.17
C20A-5:1-CAa	86.42	59.77	26.65
C20A-5:1-CAb	84.16	57.63	26.53
C20A-5:1-CAc	84.59	62.59	22.00

**TABLA 4.10 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C20A, C20A-5:1-CAa,  
C20A-5:1-CAb y C20A-5:1-CAc A T=800°C**

<b>Muestra</b>	<b>[%] Peso Perdido T=800°C</b>
C20A	37.75
C20A-5:1-CAa	47.29
C20A-5:1-CAb	48.09
C20A-5:1-CAc	49.66

En la TABLA 4.10 se exponen los porcentajes de peso Perdido al final del ensayo para las cuatro muestras: C20A, C20A-5:1-CAa, C20A-5:1-CAb y C20A-5:1-CAc.

El porcentaje de degradación final en la Cloisite 20A pura es mucho menor en comparación a las mezclas con inhibidor, se observó que aquella tratada con el RM-210 fue la que mayor pérdida por ignición presentó y es debido a que la molécula del CA, se degrada en mayor porcentaje que en los otros casos.

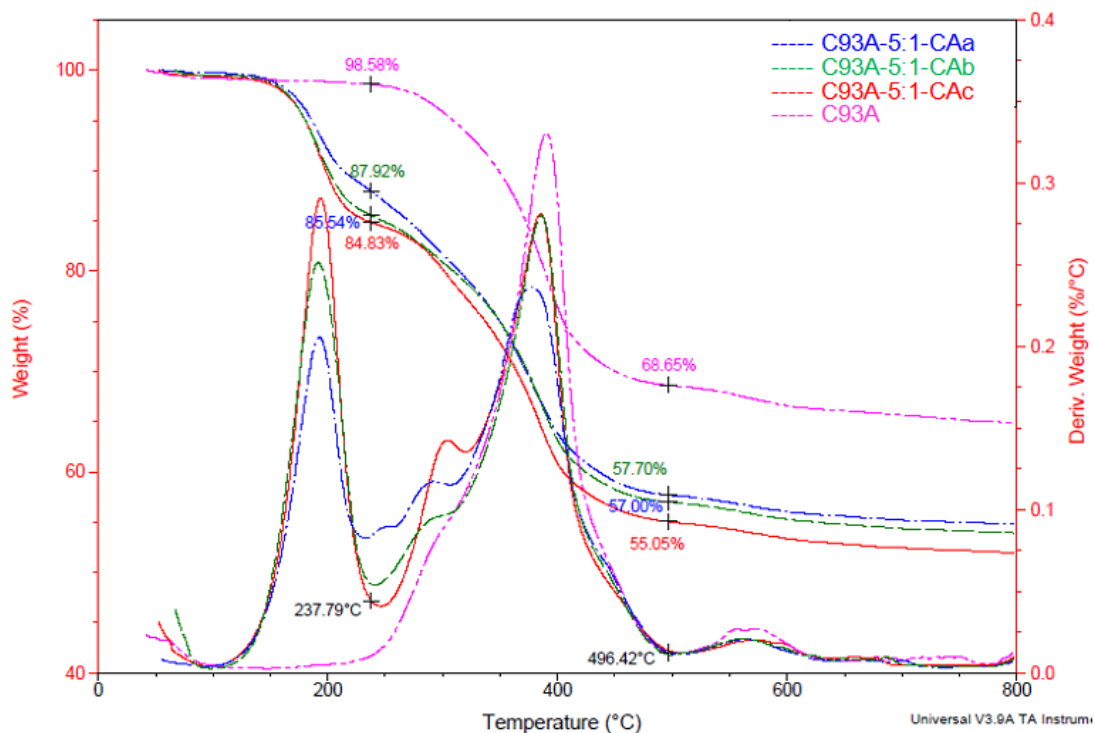
La FIGURA 4.24 expone las curvas TG y DTG de la Cloisite 93A y sus tratamientos en una proporción 5:1 con los tres inhibidores volátiles de corrosión VpCI-307 (CAa), VpCI-309 SF (CAb) y RM-210 (CAc).

Los inhibidores se degradan antes de 240 °C en las curvas de la FIGURA 4.24. Según los picos el CAc debería haberse intercalado mayormente.

Para analizar el grado de intercalación o relación entre el inhibidor y la organoarcilla se determinó como zona de interés, el rango comprendido entre las temperaturas 237.39 °C y 496.42 °C. Para



estos puntos límite se determinó el porcentaje de peso pérdida en la ignición para la C93A y los tratamientos con inhibidores diferentes. En la TABLA 4.11 se exhiben estos detalles.



**FIGURA 4.24 CURVAS TG Y DTG DE LA C93A Y LOS TRATAMIENTOS:  
C93A-5:1-CAa, C93A-5:1-CAb Y C93A-5:1-CAc**

Si se comparan los valores de la organoarcilla pura con los de las tratadas se nota que todos los inhibidores se degradaron antes de la temperatura 496.42 °C y que pudieron haberse intercalado en mayor proporción en esta organoarcilla que con las otras utilizadas en este trabajo.

**TABLA 4.11 PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C93A, C93A-5:1-CAa, C93A-5:1-CAb y C93A-5:1-CAc**

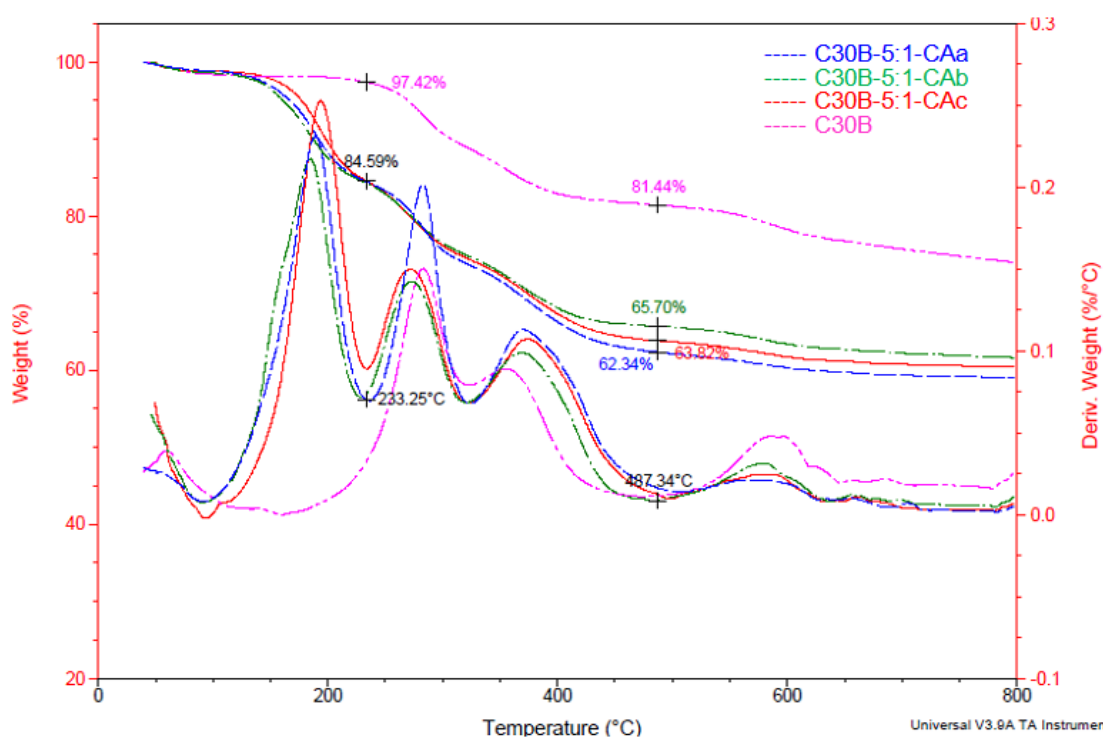
Muestra	Peso [%] a	Peso [%] a	Peso
	T1= 237.79 °C	T2= 496.42 °C	Perdido [%]
C93A	98.58	68.65	29.93
C93A-5:1-CAa	85.54	57.00	28.54
C93A-5:1-CAb	87.92	57.70	30.22
C93A-5:1-CAc	84.83	55.05	29.78

**TABLA 4.12 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C93A, C93A-5:1-CAa, C93A-5:1-CAb y C93A-5:1-CAc A T=800°C**

Muestra	[%] Peso Perdido T=800°C
C93A	35.17
C93A-5:1-CAa	45.10
C93A-5:1-CAb	46.07
C93A-5:1-CAc	48.08

En la TABLA 4.12 se han colocado los valores de la peso al término del ensayo de termogravimetría.

La FIGURA 4.25 muestra las curvas TG y DTG de la Cloisite C30B y C30B mezclada a una proporción 5:1 junto con los diferentes inhibidores de corrosión a base de Carboxilatos de amina (CA) ensayados.



**FIGURA 4.25 CURVAS TG Y DTG DE LA C30B Y LOS TRATAMIENTOS:**

**C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb Y C30B-5:1-CAc**

Para la Cloisite 30B ocurre un fenómeno diferente a las demás Cloisite puesto que en el rango de interés, donde ocurre la degradación del inhibidor, (desde 233.25 °C hasta 487.34 °C) se evidencian dos picos en la gráfica de la derivada del peso vs temperatura. No obstante para esta arcilla también se procedió de igual forma que a las anteriores.

El porcentaje de peso perdido en la etapa de degradación del inhibidor, se muestra para C30B, C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb y C30B-5:1-CAc de forma individual en la TABLA 4.13.

**TABLA 4.13 PÉRDIDA PORCENTUAL DE PESO PARA C30B, C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb y C30B-5:1-CAc**

Muestra	Peso [%] a	Peso [%] a	Peso Perdido [%]
	T1= 233.25 °C	T2= 487.34 °C	
C30B	97.42	81.44	15.98
C30B-5:1-CAa	84.59	62.34	22.25
C30B-5:1-CAb	84.59	65.70	18.89
C30B-5:1-CAc	84.59	63.82	20.77

La cantidad de peso de inhibidor RM-210 (CAc) que se intercaló dentro de las capas interlaminares de la arcilla 93A es el resultado de la diferencia de los valores  $20.77\% - 15.98\% = 4.79\%$ . Para el VpCI-307 (CAc)  $22.25\% - 15.98\% = 6.27\%$  y finalmente, en el caso de VpCI-309SF (CAb) fue:  $18.89\% - 15.98\% = 2.91\%$ .

En base de estos cálculos y observando la gráfica el inhibidor, se puede indicar que el inhibidor VpCI-307 (CAa) fue el que más reaccionó con el surfactante de la Cloisite 30B.

**TABLA 4.14 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE C30B, C30B-5:1-CAa, C30B-5:1-CAb y C30B-5:1-CAc A T=800°C**

Muestra	[%] Peso Perdido T=800°C
C30B	24.52
C30B-5:1-CAa	39.25
C30B -5:1-CAb	38.43
C30B -5:1-CAc	38.39

La TABLA 4.14 muestra la pérdida porcentual de peso al final del ensayo; para la C30B y C30B mezclada en proporción 5:1 de los diferentes inhibidores ensayados.

Los termogramas y análisis previos indicaron que los inhibidores mayormente se degradaron en los rangos menores a la estabilidad térmica de cada inhibidor. Esto no indica que los inhibidores no se intercalaron porque la vaporización de los mismos se realiza antes de la degradación de los surfactantes en las organoarcillas.

Sin embargo, los análisis determinaron que existe un comportamiento similar de los inhibidores con la organoarcillas C15A, C20A y C93A. Esta última aparentemente tendría un comportamiento similar con los tres inhibidores, aunque el CAc termina con una mayor compatibilidad.

En el caso del VpCl-307 se comporta mejor con el C15A. Solo en el caso de la C30B se observan aparentes interacciones o diferentes reacciones que originan una gran pérdida de peso después del rango de degradación de los inhibidores. Se presume que los inhibidores pueden ocasionar una des-intercalación del surfactante del C30B.

### 4.3. Análisis de ensayos de corrosión

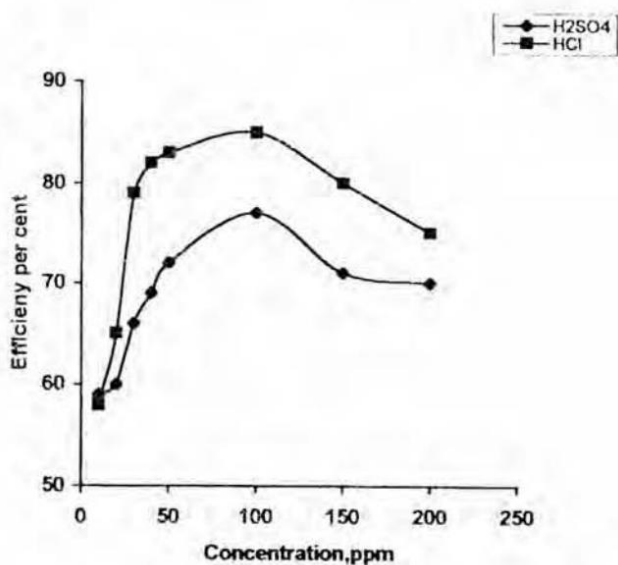
Precediendo el análisis de los tres ensayos de corrosión efectuados, es necesario advertir algunas características de la arcilla natural sódica y las organoarcillas utilizadas.

Como primer punto se tiene que la arcilla CNA, la cual al no estar tratada presenta gran afinidad con el agua, y que incluso entre sus galerías se encuentran presentes moléculas de H<sub>2</sub>O, cuando la CNA se mezcla con carboxilato de amina del inhibidor CAc, se forma el benzoato de sodio (demostrado en el análisis de ATR FTIR).

Las organoarcillas C15A y C20A están tratadas por aminas cuaternarias las cuales sobresaturan los espacios entre galerías, diferente para la C30B y C93A. Las Cloisites 15A, 20A y 30B, poseen aniones del tipo cloruro (Cl<sup>-</sup>), mientras que la 93A bisulfatos (HSO<sub>4</sub>), estos compuestos son promotores de la corrosión.

El análisis de la corrosión de cada ensayo se ve afectado por múltiples factores, algunos de estos se han expuesto en el párrafo anterior. Sin embargo, es indispensable mencionar algunos aspectos de estudios relacionados a esta temática. Se ha encontrado que una determinada concentración de inhibidor de corrosión proporciona la

máxima eficiencia de inhibición y esta se ve afectada por el medio de aplicación del inhibidor, cuando la concentración se incrementa de ese valor límite, la eficiencia disminuye (32). En la FIGURA 4.27 encontramos un gráfico donde se ilustra esta particularidad de los VCI. Además se puede apreciar que la protección de los inhibidores varía según el medio. Por ejemplo en la FIGURA 4.26 se muestra que el VCI brinda una mayor protección en un ambiente de cloruros que en un ambiente de sulfato. Por otro lado, otros VCI's pueden tener otro comportamiento.



**FIGURA 4.27 RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE DE INHIBICIÓN Y LAS CONCENTRACIONES DEL INHIBIDOR PARA ACERO AL CARBONO EN SOLUCIONES DE 1MOL/L HCL Y 1MOL/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**



#### **4.3.1. Análisis de los resultados obtenidos en el ensayo ASTM**

##### **B117 (Cámara de Niebla Salina)**

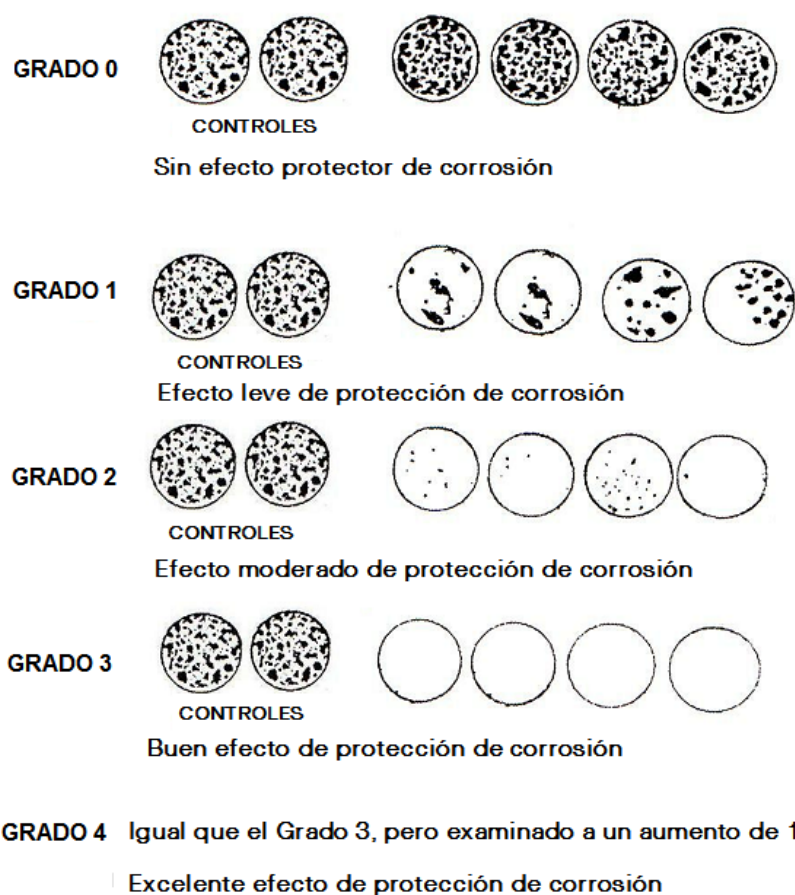
Se efectuaron pruebas de corrosión para las muestras con arcilla sola y las mezclas con un solo inhibidor el RM-210 (CAc). La concentración de inhibidor para cada caso fue en proporción 5:1.

Con el objeto de clasificar el grado de corrosión en las monedas, se tomó en consideración la categorización creada por la NACE para probar la habilidad de inhibición de los inhibidores volátiles en fase vapor, que se puede revisar en la FIGURA 4.28.

Precediendo el presente análisis es necesario mencionar que las monedas mantuvieron contacto con las muestras en polvo, las que quedaron asentadas en la parte inferior de las bolsas plásticas, creándose una interface donde una pequeña porción de las monedas quedó inmersa en la muestra y la otra parte quedó libre de ésta. Este detalle es altamente relevante debido a que las monedas mostraron una franja mayormente corroída, la cual correspondió a la parte que estuvo en contacto directo con la muestra. Esto se pudo producir debido a varios factores

entre los cuales están la humedad absorbida en la muestra y las reacciones producidas en este sistema.

Para la categorización o clasificación del grado de corrosión se despreció la franja mayormente corroída. Además se tomó como objeto de comparación las monedas cuyo contenido era sólo la organoarcilla o arcilla natural, contra aquellas que contenían el inhibidor en proporción 5:1.



#### **FIGURA 4.28 PATRONES VISUALES TÍPICOS PARA CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS (NACE INTERNATIONAL)**

Se pudo constatar que para el caso de la C15A, el grado de corrosión fue hasta tal punto que casi toda la placa fue corroída. Cuando se mezcló con el inhibidor se pudo evidenciar una mejoría notable, sin embargo, se la categorizó en el Grado 1: "Efecto leve de protección de corrosión". Al poseer algo de protección se puede inferir que una cantidad del inhibidor de corrosión CAc, ha quedado fuera de las galerías de la organoarcilla, protegiendo la moneda tal como se puede observar en la FIGURA 4.30.

La C20A es similar en propiedades a la C15A solo que la capacidad de intercambio catiónico (CEC) es menor al registrar 95meq/100gr arcilla, y por ende en este caso el efecto de corrosión fue similar. Uno de los factores que contribuyeron a la existencia de corrosión en estas dos organoarcillas puras, es la presencia de los iones cloro en su modificador orgánico además del ambiente salino. Posteriormente a este ensayo se le asignó el Grado1: "*Efecto leve de protección de corrosión*", cuando se mezcló con CAc.

Mientras que, para el caso de la C30B ocurre algo controversial ya que se esperaría que la placa mayormente corroída sea la que no tenga inhibidor presente. Sin embargo, la C30B por si sola tuvo el grado de corrosión menor en contraposición con la que sí tuvo inhibidor presente en su mezcla. Referente a esto, se conjetura que lo que ocurrió fue una reacción entre el surfactante de la C30B y el CAc, lo que provocó una aceleración en el proceso de corrosión. La corrosión de estas dos placas también se ve afectada por el grado de acidez del ambiente provocado por los OH del surfactante de la C30B, adicionándole la acción del medio corrosivo del ensayo. En todo caso la C15A-5:1-CAc luego de este ensayo se pudo categorizar dentro del Grado 0: *“Sin efecto protector de corrosión”* puesto que este grado incluye aquellos especímenes cuyo acabado superficial es igual o peor que el de control.

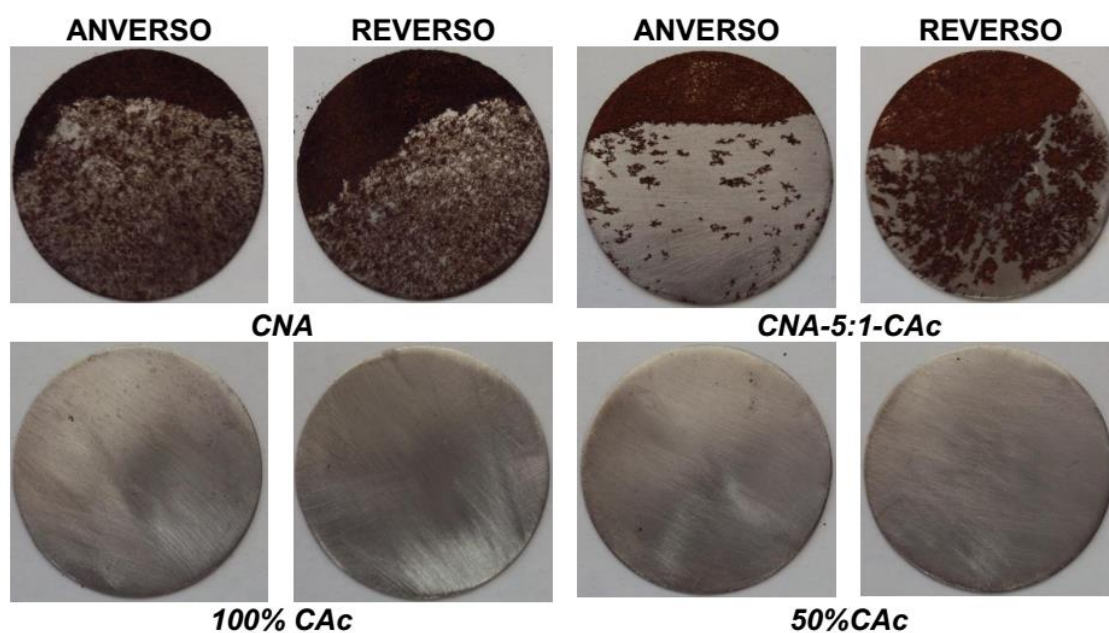
De la inspección final la C93A y C93A-5:1CAc, las cuales fueron las que presentaron menor corrosión de todas las demás arcillas. Con la obtención de este resultado pudo haber contribuido el hecho que el modificador orgánico de esta arcilla,

no presentara cloruros, los cuales si afectaron a los demás especímenes.

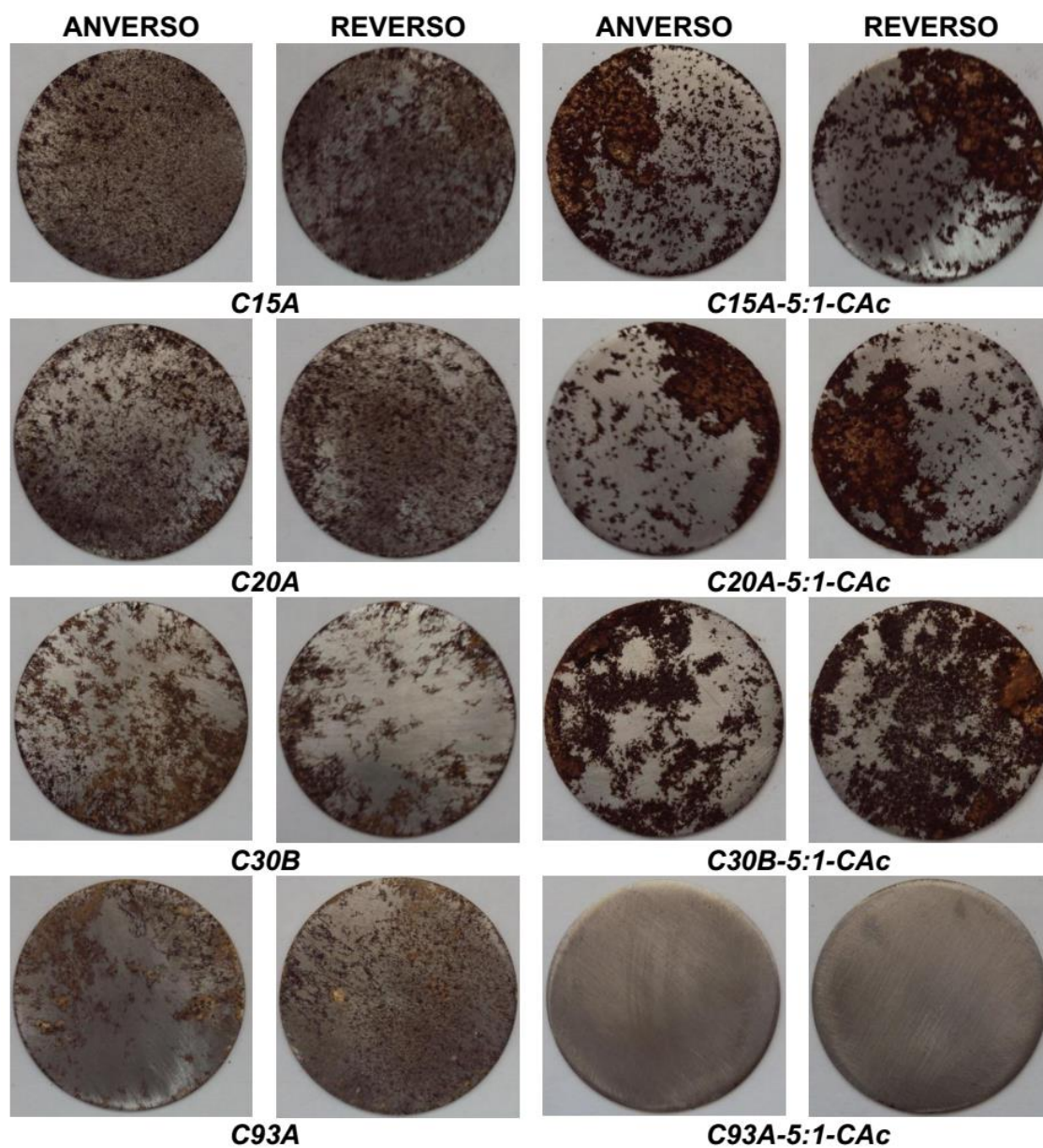
La placa representada por C93A-5:1CAc se la categorizó en el Grado 3: *“Buen efecto de protección contra la corrosión”* al compararla con la organoarcilla pura. Se pudo inducir que el inhibidor que quedó fuera del espacio entre capas, protegió a la moneda y con seguridad debido a esto, no se originaron reacciones que favorecieran a la corrosión.

La CNA sin mezclar tuvo poca protección contra la corrosión. Sin embargo, al mezclarla presentó un efecto de inhibición mejor, esto ocurrió debido al compuesto benzoato de sodio observado anteriormente en los análisis MIR-ATR. Investigadores que han analizado este compuesto, muy común en la preservación de los alimentos, aducen que éste actúa como un inhibidor. En todo caso particular se la pudo categorizar en el Grado 2: *“Efecto moderado de protección contra la corrosión”* puesto que se observaron corrosión por picaduras profundos.

Los especímenes 100% y 50% de CAc fueron los que mejor grado de inhibición tuvieron (FIGURA 4.29). Por lo cual se puede afirmar que el inhibidor de corrosión RM-210 funciona muy bien en los ambientes salinos y con temperaturas ambientales elevadas.



**FIGURA 4.29 RESULTADOS ENSAYO DE CORROSIÓN ASTM B117  
(CÁMARA DE NIEBLA SALINA) PARA CNA Y CAc**



**FIGURA 4.30 RESULTADOS ENSAYO DE CORROSIÓN ASTM B117  
(CÁMARA DE NIEBLA SALINA) PARA ORGANOARCILLAS TRATADAS**

#### **4.3.2. Análisis de los resultados obtenidos en el ensayo en un ambiente corrosivo gaseoso (SO<sub>2</sub> Test)**

Al finalizar el presente ensayo, las monedas se ubicaron en la rotulación correspondiente a la muestra en polvo de arcilla e inhibidor que fue introducida en cada recipiente. La inspección visual en busca de signos de corrosión se realizó considerando el estado de las monedas según se puede observar en la FIGURA 4.30.

Procediendo con este análisis, hay que recalcar que en todas las monedas se puede apreciar una franja superior limpia y sin corrosión, esto se debe a que las monedas se sujetaron por esta parte, la que quedó libre de la exposición al medio corrosivo. Además, es apropiado mencionar que las muestras de arcillas, inhibidor y mezclas estuvieron concentradas en uno de los vasitos colocados en el fondo de los envases de vidrio, lo que pudo haber dificultado la capacidad del inhibidor de volatilizarse en este medio y migrar con el propósito de proteger al acero.

En todos los especímenes se observa la presencia de corrosión superficial, pero es indispensable establecer relaciones y



diferencias entre éstas. Tomando como referencia el sistema de clasificación que propone la NACE en el ensayo de laboratorio para evaluar la habilidad de inhibición de los inhibidores volátiles de corrosión (VIA-Ferrous Test). Mostrado en la FIGURA 4.28, la clasificación de las monedas fue establecida para este ensayo de la siguiente manera:

Grado 0: C20A-5:1-CAc y C93A-5:1-CAc

Grado 1: C30B-5:1-CAc

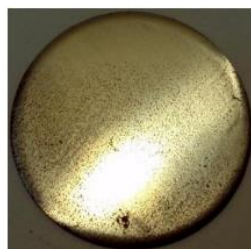
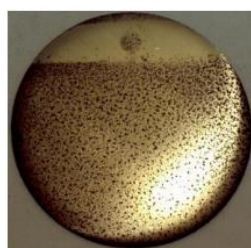
Grado 2: C15A-5:1-CAc y 100% CAc

Grado 3: CNA-5:1-CAc

Grado 4: No aplica

Adicionalmente, existen algunos aspectos que destacar en la inspección visual. A pesar de no haber introducido ninguna sustancia que proteja de la corrosión, la moneda de control, no es la que mayor corrosión presenta. Esto permite establecer que existen ciertos factores que aceleran la corrosión, los cuales están relacionados a las reacciones producidas por los modificadores orgánicos en las arcillas y el medio ácido.

Existe una notable diferencia entre los resultados de C15A-5:1-CAc y C20A-5:1-CAc, esto a pesar que ambas mezclas poseen características y propiedades muy parecidas, seguramente debido a la diferencia entre la concentración de inhibidor que quedó libre para proteger al acero A36.

**100% CAc****CNA-5:1-CAc****C20A-5:1-CAc****C15A-5:1-CAc****C30B-5:1-CAc****C93A-5:1-CAc****CONTROL**

## **FIGURA 4.31 RESULTADOS DEL ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO GASEOSO (SO<sub>2</sub> TEST)**

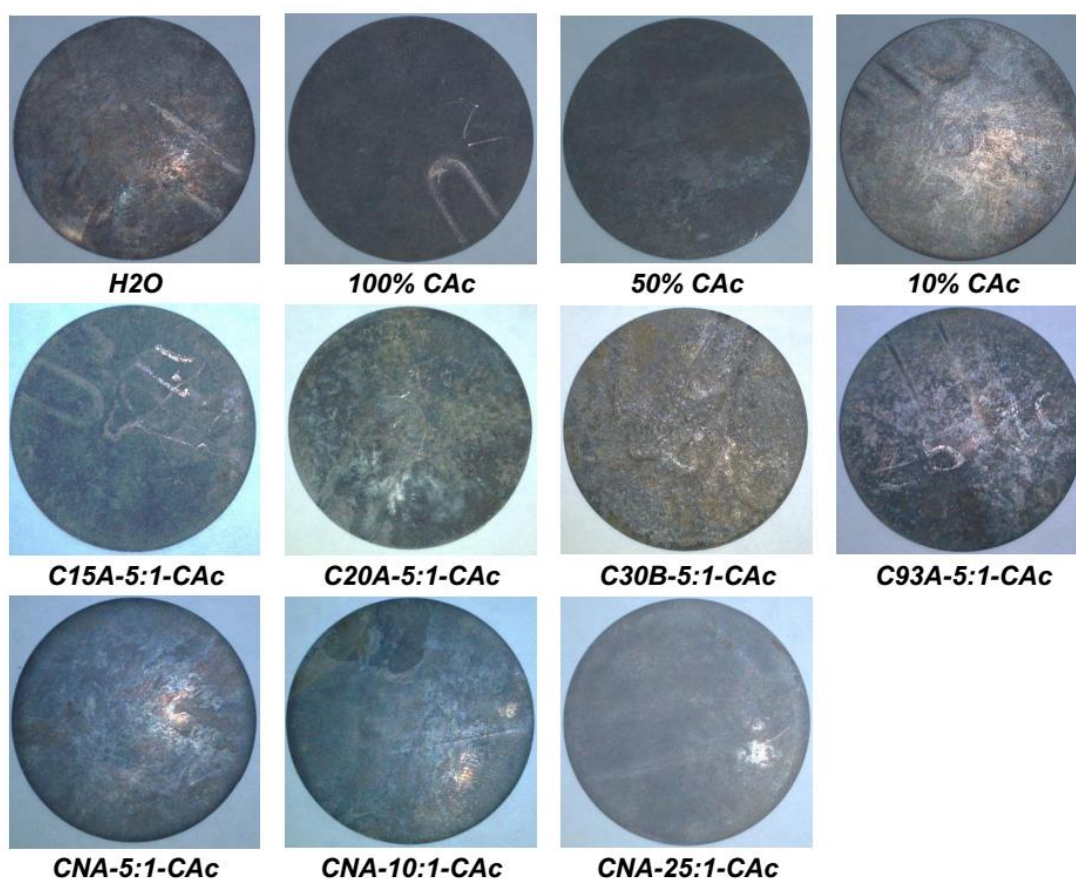
La muestra con sólo inhibidor presenta poca corrosión, pero la moneda de CNA-5:1-CAc es la que posee menor corrosión de todas. Como se ha mencionado anteriormente, esto se le atribuye a la presencia del compuesto de benzoato de sodio formado, el cual le brinda a la mezcla CNA-5:1-CAc un doble efecto de inhibición.

### **4.3.3. Análisis de los resultados obtenidos en el ensayo en un ambiente corrosivo acuoso**

En el presente análisis de resultados, más relevante que la inspección visual detallada de las monedas, ha sido el hecho de llevar un registro de sus pesos al inicio y uno al finalizar la prueba. La inspección visual se dificulta porque las monedas sufrieron un lavado químico, el que incluía un desoxidante fosfatizante, dejando las monedas de un color gris opaco y sin brillo. Con la cual la inspección visual no era una prueba concluyente para este tipo de ensayo.

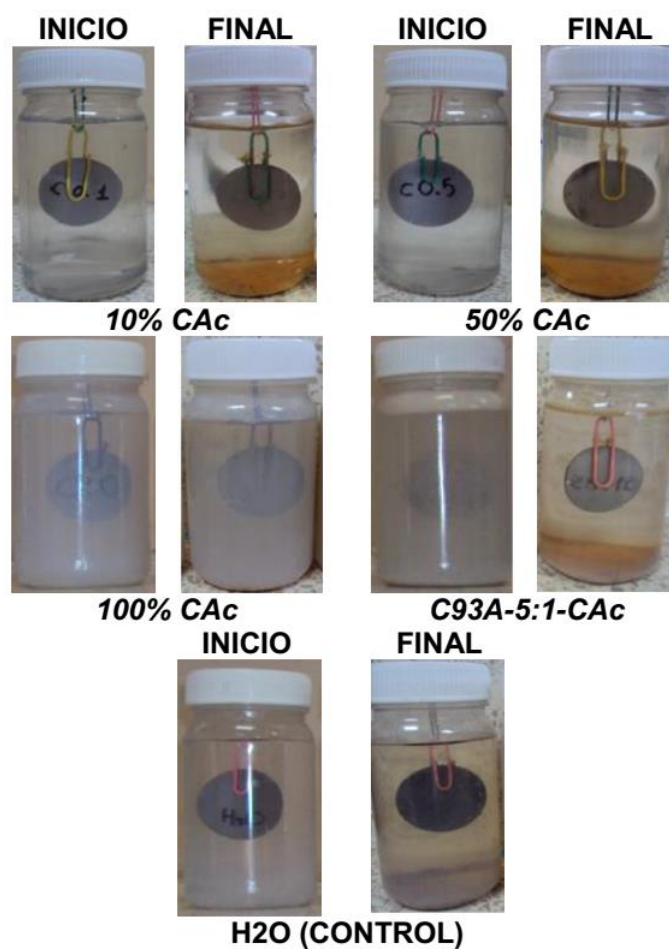
Además, fue interesante notar el comportamiento de las mezclas arcilla-inhibidor con el agua, en la FIGURA 4.33 y en la

FIGURA 4.34 se exhiben imágenes de los envases al inicio del ensayo y al término del mismo.



**FIGURA 4.32 FOTOGRAFÍAS DE MONEDAS LUEGO DEL LAVADO QUÍMICO EN ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO**

En la TABLA 4.15 se aprecian los registros de los pesos inicial y final de las monedas, bajo la referencia de la muestra con la que fueron probadas. En la cuarta columna se presenta el peso perdido atribuido al fenómeno de corrosión.



**FIGURA 4.33 FOTOGRAFÍAS DE LOS ENVASES AL INICIO Y FINAL DEL ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO**

Con la finalidad de medir el grado de eficiencia en la inhibición de la corrosión se utilizó la ecuación 4.1 (33), la cual permitió el contraste de la pérdida de peso en los distintos sistemas de corrosión contra la pérdida de peso del control, que no posee ninguna sustancia inhibidora. Los resultados al aplicar esta

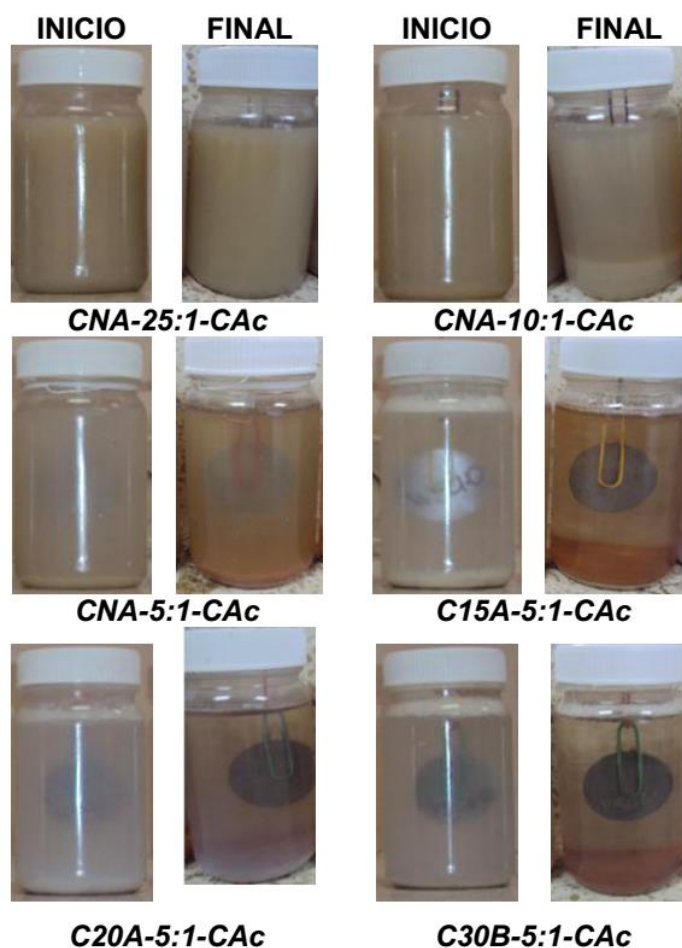
fórmula, para los sistemas creados se pueden observar en la  
TABLA 4.16

$$E_c = \frac{M_c - M_i}{M_c} \times 100\% \quad (4.1)$$

Donde

$M_c$ : masa perdida en la muestra de control.

$M_i$ : masa perdida en los sistemas de inhibición probados.



**FIGURA 4.34 FOTOGRAFÍAS DE LOS ENVASES AL INICIO Y FINAL DEL  
ENSAYO EN UN AMBIENTE CORROSIVO ACUOSO**

**TABLA 4.15 REGISTRO DE PESOS EN ENSAYO DE CORROSIÓN EN UN AMBIENTE ACUOSO**

n	MUESTRA	PESO	PESO	PESO
		INICIAL [g]	FINAL [g]	PERDIDO [mg]
1	H2O	3.9657	3.9086	57.1
2	100% CAc	3.9424	3.8977	44.7
3	50% CAc	4.0452	3.9991	46.1
4	10% CAc	3.9819	3.9364	45.5
5	C15A-5:1-CAc	4.0865	4.0587	27.8
6	C20A-5:1-CAc	3.9899	3.9542	35.7
7	C30B-5:1-CAc	4.0035	3.957	46.5
8	C93A-5:1-CAc	4.0701	4.0147	55.4
9	CNA-5:1-CAc	3.9863	3.9790	7.30
10	CNA-10:1-CAc	3.9705	3.9606	9.90
11	CNA-25:1-CAc	4.0486	4.0359	12.7

La moneda que más masa perdió fue la H2O (57.1 mg). Este resultado era esperado, debido a que el medio corrosivo sólo contenía agua desionizada sin ningún inhibidor, lo que afectó bruscamente al acero A36. Esta moneda fue designada como el objeto de control durante todo el proceso. A pesar de que, en la

inspección visual se observó grandes picaduras y a diferencia de las demás, ésta presentaba un mayor deterioro.

**TABLA 4.16 EFICIENCIA DE INHIBICIÓN EN ENSAYO DE CORROSIÓN  
EN UN AMBIENTE ACUOSO**

<b>n</b>	<b>MUESTRA</b>	<b>EFICIENCIA Ec [%]</b>
1	H2O	-
2	C93A-5:1-CAc	2.98
3	C30B-5:1-CAc	18.56
4	50% CAc	19.26
5	10% CAc	20.32
6	100% CAc	21.72
7	C20A-5:1-CAc	37.48
8	C15A-5:1-CAc	51.31
9	CNA-25:1-CAc	77.76
10	CNA-10:1-CAc	82.66
11	CNA-5:1-CAc	87.22

En la TABLA 4.16 se ha ordenado de forma ascendente los valores de eficiencia de inhibición para los sistemas corrosivos



del ensayo. Donde se destaca que la de menor eficiencia de inhibición se dio en la muestra C93A-5:1-CAc con un 2.98%, lo cual en comparación con el resto es muy baja, esto indica que el inhibidor de corrosión no protegió a la moneda. Por lo que se presume que se quedó en las galerías de la C93A.

Posteriormente a ésta, vienen las muestras de inhibidores puros, y es curioso que estos no sean los que brinden la mayor protección en este ambiente sino las mezclas con la Cloisite Na+.

La muestra C15A-5:1-CAc es la que mayor eficiencia presenta al compararla con las mezclas de las demás organoarcillas con el inhibidor, seguida de la C20A-5:1-CAc. Recordando que la C15A y C20A son las organoarcillas que mayor cantidad de surfactante poseen. Se puede afirmar que esta gran cantidad de surfactante en las galerías no ha permitido el paso del carboxilato de amina en gran cantidad, por lo cual el inhibidor ha quedado fuera combinándose con el agua y creando una barrera de protección en las monedas. Diferente al caso de C93A-5:1-CAc y C30B-5:1-CAc.

El hecho que las mezclas de CNA con RM-210 hayan presentado mejor protección que los inhibidores puros, se pudo suscitar debido a la formación de benzoato de sodio, el cual actúa también como inhibidor de corrosión.

Otro factor que pudo haber contribuido con los resultados presentados, es el hecho que la moneda a lo largo del ensayo estuvo rodeada de la solución cuasi-homogénea de arcilla-inhibidor-agua, creándose una barrera protectora. Diferente fue en el caso de los sistemas de mezclas de organoarcillas e inhibidor, donde ocurrió un asentamiento de las partículas inhibidoras y organoarcilla dejando con una concentración menor de mezcla organoarcilla -inhibidor el área donde colgaba la moneda.

Por otra parte, el carácter hidrofílico de la Cloisite Na<sup>+</sup> (propio de la montmorillonita natural) debió haber contribuido a que las partículas de arcilla y agua se mezclaran muy bien y queden suspendidas mayor tiempo durante el ensayo, tal como puede apreciarse en las fotografías de la FIGURA 4.33 y la FIGURA 4.34.

# CAPÍTULO 5

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. Conclusiones

1. La disminución del tamaño de partícula, no presentó mayor eficiencia en cuanto a la posible intercalación de los inhibidores de corrosión en las capas de la montmorillonita. Por lo cual los gráficos en la caracterización de las muestras resultaron muy similares a otros trabajos de investigación previamente realizados.
2. Los espectrogramas infrarrojos ATR sirvieron para la identificación de nuevos enlaces formados al tratar las organoarcillas con inhibidores volátiles de corrosión en un medio seco. Mediante el uso de dichos espectrogramas se observaron cambios significativos en las bandas de los inhibidores luego de la mezcla.

3. Se puede apreciar que los estiramientos simétricos estarían en 1515, 1514 y 1548  $\text{cm}^{-1}$  en los inhibidores CAa, CAb y Cac, respectivamente. Mientras que los estiramientos asimétricos se encuentran en 1378, 1364 y 1365  $\text{cm}^{-1}$  en CAa, CAb y Cac, respectivamente.
4. El inhibidor alifático VpCl<sup>®</sup>-307 (CAa) tiene una mejor compatibilidad con las arcillas de la línea Cloisite, que los inhibidores VpCl<sup>®</sup>-309 (CAb) y RM-210<sup>®</sup> (CAc).
5. Existe formación de benzoato de sodio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ) o ácido benzoico cuando se introduce el carboxilato de amina en la estructura de la montmorillonita sódica.
6. Los termogramas en la sección de Termogravimetría indicaron que los inhibidores de corrosión mayormente se degradaron en los rangos menores a la estabilidad térmica de los surfactantes de las organoarcillas. El carboxilato de amina desaparece casi en su totalidad antes de la etapa de degradación de los surfactantes de las organoarcillas.

7. Para el caso de la mezcla del inhibidor RM-210<sup>®</sup> (CAc) con la Cloisite<sup>®</sup> 93A, el anión bisulfato presente contribuyó a mejorar la estabilidad térmica.
8. Existió similar comportamiento para los termogramas de la Cloisite<sup>®</sup> 15A y Cloisite 20A y sus tratamientos, se infiere que es debido a que el modificador orgánico es muy similar para ambos organoarcillas siendo para ambos casos muy parecido el patrón de degradación salvo que para la Cloisite 15A se observaron dos jorobas (shoulders) de diferente intensidad.
9. En todos los termogramas existe un ligero incremento en la temperatura de descomposición del inhibidor, a medida que éste aumentaba en concentración de la mezcla, lo que significa que hubo absorción del inhibidor orgánico en las mismas.
10. Con el uso de los termogramas se pudo demostrar que todos los inhibidores volátiles de corrosión fueron capaces de disminuir la cantidad de agua libre tanto en el interior o exterior de las arcillas y organoarcillas.

11. La termogravimetría por sí sola, no es una técnica de caracterización que nos demuestre el efecto de la inclusión de nanoarcillas e inhibidor de corrosión.
12. La capacidad de inhibición de las mezclas de organoarcillas tratadas con un inhibidor volátil del tipo carboxilato de amina y su interacción con las arcillas u organoarcillas dependió del medio utilizado.
13. Existen factores que incidieron en la protección de los inhibidores tales como: Cantidad o concentración variable de surfactante dependiendo del tipo de organoarcilla, estructura del surfactante, iones presentes en sus modificadores orgánicos, espacio basal de cada organoarcilla es diferente.
14. Los iones cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) y bisulfatos ( $\text{HSO}_4^-$ ) presentes en las organoarcillas de la línea Cloisite<sup>®</sup> en la aceleración de la corrosión del acero A36 al reaccionar con los elementos ambientales. Y entre los dos tipos de iones, los que presentan mayor agresividad, bajo las condiciones de los tres ensayos de corrosión, fueron los cloruros.

15. A pesar que la aplicación del método seco para tratar a las arcillas con inhibidores volátiles de corrosión presentó buenos resultados, debido a la presencia de los aniones corrosivos de las organoarcillas, no es viable su implementación en la producción de pinturas anticorrosivas sin la remoción previa de los iones.
16. La muestra de organoarcilla tratada que protegió mejor a la moneda metálica en el ensayo de corrosión ASTM B117 (cámara de niebla salina), fue la C93A-5:1-CAc a la que según la clasificación de NACE se le otorgó el grado 3. Mientras que la mezcla C30B-5:1-CAc fue la peor en este medio.
17. En el ensayo en un ambiente corrosivo gaseoso ( $\text{SO}_2$  Test), la muestra con arcilla tratada CNA-5:1-CAc fue la que mejor comportamiento tuvo en lo relacionado a la protección contra la corrosión, por encima de la del inhibidor puro (100% CAc), lo que constata el doble efecto de inhibición por la formación de benzoato de sodio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ).
18. La arcilla Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup> tratada con inhibidor volátil RM-210<sup>®</sup>, tiene un excelente comportamiento en un medio acuoso, corroborando

su capacidad hidrofílica. Las mezclas en distintas proporciones de CNA y CAc fueron las que más protegieron al acero de la corrosión en este ambiente.

## **5.2. Recomendaciones**

1. La preparación de las muestras debe realizarse inmediatamente antes de realizar los ensayos de caracterización, para evaluar sobre las mismas condiciones.
2. La realización de pruebas de Espectrometría Infrarroja por transformadas de Fourier, es altamente relevante para lograr caracterizar materiales como las arcillas. Aunque esto sí se ejecutó en el presente trabajo, sería muy bueno que se le aplique la técnica de Disco de Bromuro de Potasio (KBr) para visualizar las bandas en el rango infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés).
3. Para los ensayos en el analizador térmico se debe cerciorar que el crisol de alúmina donde va la muestra a ensayar se encuentre libre de residuos remanentes que hayan quedado de ensayos anteriores ya que puede inducir a termogramas errados.



4. En el desarrollo del presente proyecto de graduación se repitió el ensayo ASTM B117 en la cámara salina debido a que no se seleccionó el espesor adecuado para las fundas plásticas y el sello de estas no fue bueno, por lo cual las monedas de acero A36 recibieron directamente el agua salada y se deterioraron en su totalidad. Con esto presente, se recomienda tomar en consideración estos puntos, y en lo posible mejorar la configuración de la moneda, para que no esté en contacto directo con los polvos de las arcillas, inhibidores volátiles y organoarcillas tratadas.
  
5. Para evaluar los resultados de los ensayos de corrosión se recomienda la realización de pruebas más exhaustivas que permitan conocer la concentración del inhibidor en la superficie del acero, y en el ambiente entre las técnicas que se podrían emplear está la Espectrometría Ultravioleta Visible (UV), y la Espectrometría Infrarroja.
  
6. En estudios posteriores se recomienda realizar una inspección por metalografía para observar con mayor profundidad los efectos de

la corrosión en el metal, su gravedad y tipo para cada caso particular.

# APÉNDICES

**APÉNDICE A**  
**DOCUMENTACIÓN TÉCNICA DE ARCILLA / ORGANOARCILLAS E**  
**INHIBIDORES DE CORROSIÓN**



Southern Clay Products, Inc.  
1212 Church Street  
Gonzales, TX 78629  
Phone: 800-324-2891  
Fax: 830-672-1903  
www.scpod.com

## Cloisite® Na<sup>+</sup>

### Typical Physical Properties Bulletin

**Description:**

Cloisite® Na<sup>+</sup> is a natural montmorillonite.

**Designed Used:**

Cloisite® Na<sup>+</sup> is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

**Typical Properties:**

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® Na <sup>+</sup>	None	None	4-9%	7%

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µm	6µm	13µm

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
12.45	20.95	2.86

X Ray Results:  $d_{001} = 11.7\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc.  
toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.



Southern Clay Products, Inc.  
 1212 Church Street  
 Gonzales, TX 78629  
 Phone: 800-324-2891  
 Fax: 830-672-1903  
 www.scpod.com

## Cloisite® 15A

### Typical Physical Properties Bulletin

#### Description:

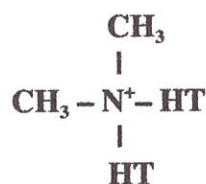
Cloisite® 15A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

#### Designed Used:

Cloisite® 15A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

#### Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 15A	2M2HT	125 meq/100g clay	< 2%	43%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Anion: Chloride**

(1) 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µm	6µm	13µm

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
10.79	18.64	1.66

X Ray Results:  $d_{001} = 31.5\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.





Southern Clay Products, Inc.  
 1212 Church Street  
 Gonzales, TX 78629  
 Phone: 800-324-2891  
 Fax: 830-672-1903  
 www.scprod.com

**Cloisite® 20A**

**Typical Physical Properties Bulletin**

**Description:**

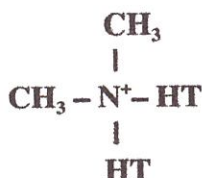
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

**Designed Used:**

Cloisite® 20A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

**Typical Properties:**

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Anion: Chloride**

(1) 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium



Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2μ	6μ	13μ

Color: Off White

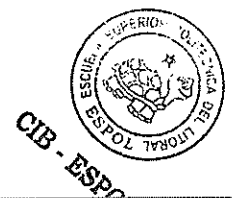
Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results:  $d_{001} = 24.2\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.





Southern Clay Products, Inc.  
 1212 Church Street  
 Gonzales, TX 78629  
 Phone: 800-324-2891  
 Fax: 830-672-1903  
 www.scprod.com

## Cloisite® 93A Typical Physical Properties Bulletin

**Description:**

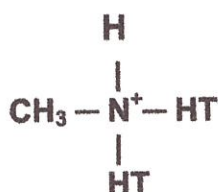
Cloisite® 93A is a natural montmorillonite modified with a ternary ammonium salt.

**Designed Used:**

Cloisite® 93A is an additive for plastics and rubbers to improve various physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

**Typical Properties:**

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 93A	M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	39.5%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Anion: HSO<sub>4</sub>**

(1) M2HT: methyl, dihydrogenated tallow ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µm	6µm	13µm

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
10.56	18.03	1.88

X Ray Results:  $d_{001} = 23.6 \text{ \AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

**Disclaimer of Warranty:** The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. BEALL, G., & GOSS, M. (2004). Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 27, 179-186.
2. BREAKWELL, I., HOMER, J., LAWRENCE, M., & McWHINNIE, W. (1994). Studies of Organophilic Clays: The distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. *PERGAMON*, 14(17), 2511-2518.
3. BRITAIN, H. (210). Cocrystal products formed by Benzenecarboxylic Acids and their sodium salts. *Vibrational Spectroscopic Studies of Cocrystals and Salts*, 10, 1990-2003.
4. BURGENTZLE, D., DUCHET, J., GERARD, J., JUPIN, A., & FILLON, B. (2004). Solvent based nanocomposite coating I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 26-39.
5. CÁCERES, J., & GARCÍA, A. (2013). Caracterización de nanocompuestos de polietileno de baja densidad usando organoarcilla e inhibidor de corrosión en fase vapor. Guayaquil-Ecuador: ESPOL.

6. CHERNYSHOVA, I., RAO, H., & VIDYADHAR, A. (2000). Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz. *Langmuir*, 16, 8071-8084.
7. (1984). En S. COBURN, *Corrosion Source Book "A collection of outstanding articles from the technical literature"* (págs. 6-10). American Society for Metals.
8. DE PAIVA, L., MORALES, A., & VALENZUELA, F. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *ELSEVIER*, 42, 8-24.
9. ESTEVAO, L., & NASCIMENTO, R. (2001). Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems. *Corrosion Science*, 43, 1133-1153.
10. FINOCCHIO, E., BACCINI, I., CRISTIANI, C., DOTELLI, G., STAMPINO, P., & ZAMPORI, L. (2011). Hybrid Organo-Inorganic Clay with Nonionic Interlayers. Mid- and Near-IR Spectroscopic Studies. *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, 115, 7484-7493.
11. HAY, M., & MYNENI, S. (2007). Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy. *ELSEVIER*, 71, 3518-3532.

12. HE, H., MA, Y., ZHU, J., YUAN, P., & QING, Y. (2010). Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *ELSEVIER*, 48, 67-72.
13. HEINZ, B., VAIA, R., LRISHNAMOORTI, R., & FARMER, B. (2007). Self-Assembly of alkylammonium Chains Exchange Capacity. *Chem. Mater*, 19, 59-68.
14. (2009). Chapter 2: Organoclays. En M. JABER, & J. MIEHÉ-BRENDLÉ, *Ordered Porous Solids* (págs. 31-49).
15. KEERA, S. T. (2003). Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in Acid Solutions by Tetratriethanolamine Trioleate. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 62, 188-192.
16. LEIFER, A., & LIPPINCOTT, E. (1957). The Infrared Spectra of Some Amino Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 79(19), 5098-5101.
17. MADEJOVÁ, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *ELSEVIER*, 31, 1-10.
18. MADEJOVÁ, J., JANKOVIC, L., PENTRAK, M., & KOMADEL, P. (2011). Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites. *ELSEVIER*, 57, 8-14.

19. MADEJOVÁ, J., PÁLKOVÁ, H., PENTRÁK, M., & KOMADEL, P. (2009). Near-Infrared Spectroscopic Analysis of acid-treated organo-clays. *Clays and Clay Minerals*, 57, 392-403.
20. MARIACA, L., GENESCÁ, J., URUCHURTU, J., & SALVADOR, L. (1999). *Corrosividad Atmosférica*. México: MICAR-MÉXICO.
21. MADEJOVÁ, J., & KOMADEL, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay and Clay Mineral*, 49, 410-432.
22. MERINSKA, D., MALAC, Z., POSPISIL, M., & WEISS, Z. (2002). Polymer/clay nanocomposite based on MMT/ODA intercalates. *Composites Interfaces*, 9(6), 529-540.
23. NACE (National Association of Corrosion Engineers). (1970). En A. BRASUNAS, & N. HAMNER, *NACE Basic Corrosion Course Scope and Language of Corrosion* (págs. 15-25).
24. NACE (National Association of Corrosion Engineers). (1982). En C. P. DILLON, *Forms of Corrosion Recognition and Prevention* (págs. 1-4). NACE.
25. NARA, M., TORII, H., & TASUMI, M. (1996). Correlation the Vibrational Frequencies of the Carboxylate group and the types of coordination to



- a Metal Iron: An Initio Molecular Orbital Study. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 19812-19817.
26. OOMENS, J., & STEIL, J. D. (2008). Free Carboxylate Stretching Modes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 3281-3283.
27. PARK, Y., AYOKO, G., & FROST, R. (2011). Characterization of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 44-456.
28. PAVLIDOU, S., & PAPASPYRIDES, C. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *ELSEVIER*, 33, 1119-1198.
29. RIGAÍL, A. (2012). *Report to Dr. Daniel Schmidt*.
30. SARIER, N., ONDER, E., & ERSOY, S. (2010). The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. *ELSEVIER*, 371, 40-49.
31. SASTRY, V. S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors. Theory and Practice*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
32. SILVERSTEIN, R., WEBSTER, F., & KIEMLE, D. (2005). Spectral Identification of organic compounds. *John Wiley & Sons*, 97, 101-103.
33. SKOOG, D., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. (2001). *Principio de Análisis Instrumental*. Madrid: Concepción Fernández Madrid.

34. SWARTZEN-ALLEN, S., & MATIJEVIC, E. (1974). Surface and Colloid Chemistry of Clays. *Chemical Reviews*, 74(3), 385-397.
35. TRAN, N., DENNIS, G., MILEV, A., KANNANGARA, G., WILLIAMS, P., WILSON, M., y otros. (2006). Dispersion of organically modified clay with n-alcohols. 541-545.
36. VAIA, R., TEUKOLSKY, R., & GIANNELIS, E. (1994). Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chem. Mater*, 6, 1017-1022.
37. XI, Y., FROST, R., HE, H., KLOPROGGE, T., & BOSTROM, T. (2005). Modification of Wyoming Montmorillonite Surfaces Using a Cationic Surfactant. *Langumuir*, 21, 8675-8680.
38. YEH, J.-M., & CHANG, K.-C. (2008). Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. *ELSEVIER*, 14, 275-291.
39. YUEONG, M., JIANXI, Z., HONGPING, H., PENG, Y., WEI, S., & DONG, L. (2010). Infrared investigation on organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122-129.
40. ZHENG, S., SU, Z., PARK, Y., AYOKO, G., & FROST, R. (s.f.). Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite

modified with selected surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 416-422.

41. ZHOU, Q., FROST, R., HE, H., & XI, Y. (2007). Changes in the surface of adsorbed para-nitrophenol on HDTNA organoclay - The XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 50-55.