



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales

“OPTIMIZACIÓN DE ARCILLAS TRATADAS CON UN INHIBIDOR
ORGÁNICO VOLÁTIL PARA SU APLICACIÓN COMO MEDIO DE
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS DE BAJO CARBONO”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentada por:

Néstor Iván Rodríguez Cruz

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2011

AGRADECIMIENTO

A todas las personas que han contribuido para el desarrollo de esta tesis, en especial a mi director de tesis Ms. Andrés Rigail C., por su confianza depositada en mí, colaboración y apoyo incondicional. A la Ing. Olga González por su asesoramiento e interés en el desarrollo de esta investigación. Al personal del LEMAT, CIDNA y del ICQA que con su valiosa colaboración y facilitación de equipos se pudo culminar esta tesis.

DEDICATORIA

A mi Dios por guiarme e llenar mi camino con bendiciones.

A mi familia, mis padres Gladys e Iván, a mis hermanos por brindarme siempre su apoyo para la culminación de mis estudios.

A mis sobrinos que son mi fuerza de vida, mi motivación para seguir creciendo espiritual y profesionalmente.

A mis mejores amigos que gracias a sus palabras de ánimo y amistad sincera, día a día me daban ese apoyo incondicional, que con sus palabras de aliento nunca me di por vencido a pesar de las adversidades.

NÉSTOR IVÁN RODRÍGUEZ CRUZ

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

PHD. David Matamoros M.
DIRECTOR ICQA

Msc. Andrés Rigail C.
DIRECTOR DE TESIS

MSc. Olga González S.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

NÉSTOR IVÁN RODRÍGUEZ CRUZ

RESUMEN

El desarrollo de esta tesis tiene como fin optimizar un tipo de organoarcilla para su aplicación como medio de protección contra la corrosión en aceros de bajo carbono, ya que en nuestro país es muy necesario un tipo de protección adecuada para prevenir la corrosión debido a altas temperaturas y humedad existentes especialmente en la región costeña, originando que estructuras y partes metálicas se corroan con mayor rapidez, para lo cual se utilizó un inhibidor orgánico mixto volátil de corrosión que para esta investigación fue el carboxilato de amino (RM-210) en conjunto con una arcilla sódica Na y una arcilla orgánica 20A ambas son arcillas comerciales de tipo montmorillonita, las cuales serán mezclada aplicando temperatura en el equipo Reómetro Brabender, utilizando el método seco de mezclado para una correcta intercalación o exfoliación de la mezcla arcilla-inhibidor. La arcilla 20A ya posee en su estructura un surfactante es decir su estructura ya está modificada, por lo cual fue necesario someterla a un proceso de lavado para la eliminación de cloruros, posteriormente fue secada para luego ser empleada en los diferentes análisis de la investigación.

La cloisite Na no requirió el proceso de lavado ya que no presentaba cloruros en su estructura. Se realizaron pruebas con diferente porcentaje de CEC (capacidad de intercambio catiónico de la amina), para verificar su intercalación se realizó el análisis de las nanoarcillas en el XRD, luego en el TGA y FTIR para determinar y analizar algún cambio a nivel estructural.

Una vez obtenidas las arcillas se llevaron a cabo pruebas de corrosión con placas de acero de bajo carbono simulando diferentes medios corrosivos para determinar la absorción del inhibidor en la arcilla, verificando que los vapores desprendidos enriquecen la superficie del metal previniendo la corrosión, para este procedimiento se cortaron placas metálicas.

Para la cloisite Na se procedió a colocar las placas metálicas rectangulares en soluciones al 1% de cloisite Na, organoarcilla a diferentes CEC-CA, e inhibidor y una muestra solo con agua que servirá de blanco para los cálculos respectivos, se colocan en recipientes de vidrios, se determinó la eficiencia del inhibidor en la fase líquida, de aérea e interface, obteniendo datos de corrosión rate para cada muestra, evaluándolas de forma visual. Para la cloisite 20A no se procedió a realizar el procedimiento de sumergir las placas rectangulares en soluciones porque la composición química de la cloisite 20A no permite diluirla en agua debido a su K_p (constante de solubilidad) bajo.

Tanto para la Cloisite Na y 20A, se procedió a realizar el muestreo sometiendo las placas redondas a diferentes medios corrosivos comunes a nivel industrial como: agua marina, humedad, cloruro de hidrógeno, sulfuro de hidrogeno, en los casos donde los agentes corrosivos se utilizan, el agua desionizada contenía 50 ppm cloruro de hidrógeno o sulfuro de amonio 1 ppm contenido en un recipiente plástico que se colocó en el interior del recipiente de vidrio. Los resultados demuestran que tanto la cloisite Na y 20A se dió un intercambio catiónico con el inhibidor volátil orgánico carboxilato de amino, logrando un mayor espacio basal entre las capas de las arcillas tipo MMT en especial en la cloisite 20A.

El análisis de XRD mostró un incremento en el espacio basal de la cloisite 20A pura de 22,48Å a 26,94Å, 33,78Å , 33,96Å a 0.1CEC, 0.5CEC y 1CEC respectivamente. Los resultados del TGA mostraron un ligero incremento en la temperatura de descomposición a medida que aumentaba la concentración del inhibidor. En la espectrometría del FTIR, se pudieron observar los posibles compuestos formados al momento del intercambio catiónico. Hay mayor protección contra la corrosión con la Cloisite 20A, a diferencia de la Cloisite Na, que se produjo mayor corrosión en los medio corrosivos en especial del HCl y H₂S, pero tiene un comportamiento irregular en las placas sumergidas en diluciones de Cloisite Na a diferente CEC CA, que demuestran que el inhibidor se encuentra entre la galería de la cloisite.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	VI
ABREVIATURAS.....	XII
SIMBOLOGÍA.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIX
INTRODUCCIÓN.....	XXI

CAPÍTULO 1

1. DESCRIPCIÓN GENERAL	1
1.1 Antecedentes y Justificación.....	3
1.2 Planteamiento del Problema.....	5
1.3 Objetivos.....	7
1.3.1 Objetivo General.....	7
1.3.2 Objetivos Específicos.....	7
1.4 Metodología Utilizada.....	8

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 12

2.1. Montmorillonita 13

2.2. Nanoarcillas 17

2.2.1. Nanoarcillas Comerciales 18

2.2.1.1. Cloisite 20A 20

2.2.1.2. Cloisite Na 21

2.2.2. Aplicaciones de las nanoarcillas 23

2.2.3. Propiedades Físicas y Químicas de las Nanoarcillas 25

2.3. Corrosión 27

2.3.1. Importancia 28

2.3.2. Corrosión del Acero 30

2.3.2.1. Corrosión del Acero en Condiciones Cíclicas de Humedad.....31

2.3.2.2. Mecanismo de reacción en medio corrosivo con Cloruros.....33

2.3.2.3. Mecanismo de Reacción en Medio Sulfuroso.....35

2.3.2.4. Mecanismo de Reacción en Medio Acuoso.....36

2.3.2.5. Cinética de la Corrosión 38

2.3.3. Mecanismos Desencadenantes de la Corrosión 39

2.4. Métodos de Prevención contra la Corrosión 40

2.4.1. Inhibidores Volátiles de Corrosión 41

2.4.1.1. Clasificación de Modificadores Orgánicos	45
2.4.1.1.1. Aniónicos	46
2.4.1.1.2. Catiónicos	48
2.4.1.1.3. Mixtos	49
2.4.1.2. Aplicaciones de Inhibidores Volátiles Orgánicos	52
2.5. Métodos de Análisis Corrosivos	54
2.5.1. Simulación de Ambientes corrosivos	54
2.5.2. Determinación de Corrosión Rate	55
2.5.3. Eficiencia del Inhibidor	56

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL	57
3.1. Descripción de materiales y reactivos.	57
3.2. Equipos y accesorios usados en el tratamiento y aplicación de las organoarcillas.	62
3.3 Equipos y condiciones experimentales para la caracterización de las Organoarcillas.	66
3.3.1 Análisis de Difractometría de rayos X (XRD)	66
3.3.2 Análisis de Termogravimetría(TGA)	72
3.3.3 Análisis de Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)	73
3.3.4 Equipo Reómetro de Torsión - Brabender	74

3.4	Proceso de tratamiento de las Organoarcillas	75
3.4.1.	Lavado de Cloisite 20A	76
3.4.2.	Preparación del Método Seco- Brabender	79
3.5.	Procesos experimentales de Test de Corrosión	83
3.5.1.	Procedimiento de preparación de diluciones Cloisite Na	83
3.5.2.	Procedimiento Medios Corrosivos con Ciclos de Humedad	84

CAPÍTULO 4

4.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	87
4.1.	Difracción de Rayos X	87
4.1.1.	Optimización de las Cloisites - Método seco en Brabender	88
4.1.1.1	Arcilla Na–Carboxilato de Amino	88
4.1.1.2.	Cloisite20A	95
4.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	99
4.2.1.	Cloisite Na	100
4.2.2.	Cloisite 20A	106
4.3.	Análisis de Espectrometría Infrarroja (FTIR)	111
4.3.1.	Cloisite Na	113
4.3.2.	Cloisite 20A	116
4.4.	Aplicación de Organoarcillas en Medios Corrosivos	118
4.4.1.	Cloisite Na	118

4.4.1.1. Placas Rectangulares sumergidas en soluciones de Organoarcilla	118
4.4.1.2. Medios Corrosivos	128
4.4.1.2.1. Medio Marino	131
4.4.1.2.2. Cloruro de Hidrógeno	134
4.4.1.2.3. Sulfuro de Amonio	136
4.4.2. Cloisite 20A	139
4.4.2.1. Medios Corrosivos	140
4.4.2.1.1. Medio Marino	140
4.4.2.1.2. Cloruro de Hidrógeno	142
4.4.2.1.3. Sulfuro de Amonio	143
4.5. Difracción de Rayos X de placas metálicas expuestas medios corrosivos	144
4.6. Corrosión Rate	147
4.6.1. Cloisite Na	148
4.6.1.1. Placas Rectangulares en Medio Acuoso	148
4.6.1.2. Medios Corrosivos	149
4.6.1.2.1. Medio Marino	149
4.6.1.2.2. Cloruro de Hidrógeno	150
4.6.1.2.2. Sulfuro de Amonio	151
4.6.1. Cloisite 20A	152
4.6.1.1. Medios Corrosivos	152

4.6.1.1.1. Medio Marino	152
4.6.1.1.2. Cloruro de Hidrógeno	153
4.6.1.1.3. Sulfuro de Amonio	154
4.7. Eficiencia del Inhibidor Volátil de Corrosión.....	155
4.7.1. Cloisite Na	155
4.7.1.1. Placas Rectangulares sumergidas en medio acuoso	155
4.7.1.2. Medios Corrosivos	157
4.7.1.2.1. Medio Marino	158
4.7.1.2.2. Cloruro de Hidrógeno	158
4.7.1.2.3. Sulfuro de Amonio	159
4.7.2. Cloisite 20A	159
4.7.2.1. Medios Corrosivos	159
4.7.1.1.1. Medio Marino	159
4.7.1.1.2. Cloruro de Hidrógeno	160
4.7.1.1.3. Sulfuro de Amonio	160

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	161
5.1 Conclusiones.....	161
5.2 Recomendaciones.....	165

APÉNDICES

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABREVIATURAS

TGA	Análisis de Termogravimetría
CEC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CA	Carboxilato de Amino
CIDNA	Centro Ecuatoriano de Investigación y Desarrollo en Nanotecnología
CNA	Cloisite Na
C20A	Cloisite 20A
XRD	Difractometría de Rayos X
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
FTIR	Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier
ICQA	Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales
MC	Medio Corrosivo
LEMAT	Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales
SM	Semana

SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong	
Al	Aluminio	
A	Área	XIII
°(2θ)	Angulo 2 teta	
β-FeOOH	Akaganeite	
NaCOO-R	Benzoato de Sodio	
HCl	Cloruro de Hidrógeno	
cm	Centímetro	
Cu	Cobre	
K	Constante	
Δ	Densidad del metal	
C	Factor de confianza	
°C	Grados centígrados	
-OH	Grupos Hidroxilos	
COO-	Grupo carboxílico	
γ-FeOOH	Goetita	
gr.	Gramos	
Fe	Hierro	
kV	Kilovoltios	
α- FeOOH	Lepidocrocita	
Mg	Magnesio	
γ-Fe ₂ O ₃	Magnetita	
W	Masa	
Mils/year	Milésima de pulgada por año	
	Militros	
ml	Milímetro	
mg	Miligramos	
m/g	Metros por gramos	
meq/100g	Miliequivalentes por cien gramos	
nm	Nanómetro	
AgNO ₃	Nitrato de Plata	
O ₂	Oxígeno	
%	Porcentaje	
ppm	Parte por millón	
Na	Sodio	
(NH ₄) ₂ S ₂	Sulfuro de Amonio	
t	Tiempo	
V	Volumen	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Metodología de desarrollo de tesis.....	9
Figura 1.1	Metodología de desarrollo de tesis.....	9.....XIV

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I	VALORES DE CEC DE LA CLOISITE NA Y 20A	79
TABLA II	CANTIDAD DE INHIBIDOR CARBOXILATO DE AMINO USADA EN EL MÉTODO SECO-BRABENDER POR 10GR. DE ARCILLA	80
TABLA III	ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE NA, A 0.5CEC CA (MÉTODO SECO-BRABENDER) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2θ) A DIFERENTE INTERVALO DE TIEMPO.....	91
TABLA IV	ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE NA A 0.1CEC/ 0.5CEC/1CEC-CA (MÉTODO SECO-BRABENDER).....	93
TABLA V	COMPARACIÓN DE ESPACIO BASAL (Å),DE LA CLOISITE NA A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (MÉTODO SECO- MOLIENDA A MANO)	94
TABLA VI	COMPARACIÓN DE ESPACIO BASAL (Å),DE LA CLOISITE 20A 1CEC/0.5CEC/5CEC CA (MÉTODO SECO-BRABENDER).....	96

TABLA VII NA A	COMPARACIÓN DE ESPACIO BASAL (Å) DE LA CLOISITE 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (MÉTODO SECO- MOLIENDA A MANO Y BRABENDER).....	98
TABLA VIII MASA DE LA 0.1CEC	DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE NA A /0.5CEC/1CEC CA (MÉTODO SECO-BRABENDER).....	103
TABLA IX MASA DE LA	DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE NA A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC- CA (MÉTODO SECO-MOLIENDA A MANO).....	106
TABLA X MASA DE LA	DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A 0.1CEC /0.5 CEC/1CEC CA (MÉTODO SECO-BRABENDER)	109
TABLA XI MASA DE LA 0.1CEC/0.5	DETALLE DE LOS PICOS Y PORCENTAJE DE PERDIDA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A CEC /1CEC CA (MÉTODO SECO-MOLIENDA A MANO) [36]	110

TABLA XII	DATOS OBTENIDOS DE ESPECTROS DE LA CLOISITE 20A Y NA.....	112
TABLA XIII	DETALLES CORROSIVOS VISIBLES DE PLACAS METÁLICAS EN MEDIO ACUOSO.....	128

INTRODUCCIÓN

Los inhibidores volátiles de corrosión orgánicos (VCIs) contienen productos químicos anticorrosivos, que extienden sus propiedades inhibidoras de la corrosión al volatilizarse en un espacio cerrado hacia una superficie metálica. A pesar de que VCIs se han utilizado durante mucho tiempo para la inhibición de la corrosión atmosférica, el mecanismo de acción

de estos compuestos no está del todo claro, se cree que los parámetros principales responsables de su eficacia son presiones de vapor y las interacciones con la superficie del metal.

El desarrollo de esta tesis es estudiar y optimizar una organoarcilla para luego aplicarla como medio de protección contra la corrosión en aceros de bajo carbono, ya que se sabe que las nanoarcillas mejoran las propiedades de barrera si se encuentra correctamente dispersas, para lo cual se utilizó un inhibidor volátil mixto orgánico con una arcilla sódica y una orgánica, tanto la arcilla como el inhibidor volátil serán mezcladas a baja revolución aplicando temperatura para su acoplamiento, este mecanismo lo usamos para no dañar la estructura de la organoarcilla a investigar.

Se le realizarán 3 repeticiones variando el CEC (Capacidad de intercambio Catiónico) mediante el método seco, una vez obtenida la correcta intercalación del inhibidor en la arcillas, se procederá a realizar pruebas o test de corrosión para determinar la eficiencia del inhibidor en la arcilla simulando diferentes medios corrosivos. Se investigará el comportamiento del inhibidor tanto en fase líquida, interfase y fase de vapor, es importante para este proyecto la utilización adicional de técnicas como difracción de rayos X para determinar la cantidad de corrosión de las placas y se comparará con métodos tradicionales como pérdidas de peso, también el uso de técnicas avanzadas como termogravimetría y espectrometría de rayos

infrarrojos para determinar eficiencia de los tratamientos de las arcillas y composición química de los nuevos productos que puedan resultar de la interacción de la arcilla con el inhibidor.

Esta investigación está orientada a encontrar una solución a la problemática que genera un material corroído, mejorar los métodos de protección ya existentes o innovador un nuevo método. Su proyección es a nivel investigativo con fines industriales para dar a conocer nuevas metodologías de protección de materiales metálicos contra la corrosión, encontrando un equilibrio entre costos-beneficio, produciendo una alternativa muy relevante aprovechando las propiedades fisicoquímicas, hidrofilia y organafóbica modificadas a escala manométrica.

CAPÍTULO 1

1. DESCRIPCIÓN GENERAL

Actualmente muchos minerales inorgánicos como las arcillas, que son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos, ya que en gran parte son productos finales de la meteorización de silicatos formados a presiones y temperaturas elevadas y que en el medio exógeno se hidrolizan [1].

Las arcillas son explotadas y utilizadas principalmente a nivel industrial. Algunos investigadores han desarrollado varias aplicaciones para el uso de arcillas modificadas o tratadas a escala nanométrica (10^{-9} m) en el campo industrial en la fabricación de papel, caucho, pinturas, plásticos, resinas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.

En los últimos años se han realizado muchos estudios a los yacimientos de arcillas ecuatorianas, los cuales se basan en la aplicación para la fabricación de materiales de construcción y agregados.

Las arcillas ecuatorianas no forman parte de esta investigación, debido al alto grado de impurezas, tampoco existen en el país empresas o instituciones dedicadas al tratamiento físico adecuado para posteriores aplicaciones tecnológicas. Por esta razón, el estudio se enfoca en arcillas de tipo montmorillonita que son fabricadas por la empresa SOUTHERN CLAY PRODUCTS INC (Cloisite Na y 20A) y el inhibidor mixto de corrosión Carboxilato de Amino (RM- 210), importado de la empresa Cortec.

La presente investigación permitirá la obtención de nanoarcillas tratadas con amino-compuestos mediante la modificación a nivel nanométrico de su estructura física por intercalación del inhibidor de corrosión entre las placas de la nanoarcilla, con el fin de mejorar sus propiedades y su posterior aplicación como medio de protección de metales de bajo carbono. El proceso para el acoplamiento y/o intercalación entre la arcilla y el inhibidor, para no dañar la estructura

de la arcilla originaria, se utilizó el reómetro de torsión Brabender a baja revolución y 100°C de temperatura.

Con esta investigación se busca aportar en el desarrollo de nuevas aplicaciones de las arcillas en la industria para mejorar su tecnología, además de determinar la velocidad de corrosión y estimar la vida media del material en el ambiente en el que se encuentra.

Así mismo, este trabajo aporta con las bases para crear un nuevo “nanocompuesto” para uso en recubrimientos y pinturas protectoras con mejores propiedades que con sus componentes básicos originales.

1.1 Antecedentes y Justificación

En nuestro país no existe una producción de nanoarcillas o investigaciones relevantes en mejoras de propiedades de arcillas para una óptima aplicación a nivel industrial, aunque en la industria de pintura, cauchos, plásticos ha generado un gran impulso en la última década, creciendo y abasteciendo el mercado interno, pero el uso de nanoarcillas no ha sido estudiado y utilizado

ampliamente, debido a las barreras tecnológicas que representan la fabricación y desarrollo de este tipo de materiales. En países industrializados el uso de nanoarcillas ha traído grandes mejoras a nivel costo-beneficio. Las nanoarcillas utilizadas son tipo montmorillonita tratadas con sales de alquilamonio, las cuales son las más utilizadas para la fabricación de Nanocompuestos.

Debido a la agresividad del clima en nuestro territorio, en especial en la Costa ecuatoriana, el ambiente salino es muy alto, o ambientes corrosivos agresivos en zonas industrializadas, estos factores aceleran la corrosión en estructuras, partes metálicas de equipos, maquinarias, etc.

El campo de aplicación para el desarrollo de medios anticorrosivos es muy grande y diverso a nivel de recubrimiento y/o protección, esta investigación está orientada a encontrar una solución a la problemática que genera un material corroído, se espera que el material desarrollado en esta tesis cubra las expectativas y fomente posteriores investigaciones, como la fabricación de otros materiales, que suplan el resto de necesidades de la industria de recubrimientos anticorrosivos del país.

La tesis a desarrollar será de gran importancia a nivel investigativo ya que buscará determinar cuál de los dos tipos de arcilla a utilizar en esta investigación se intercalará con el inhibidor al optimizar el proceso de reacción inhibidor-arcilla, por medio de cambios de factores y niveles de intercambio catiónico (CEC), generando un medio de protección contra la corrosión mediante una organoarcilla de materiales metálicos de bajo carbono contra la corrosión.

Las arcillas proporcionadas por la empresa SOUTHERN CLAY PRODUCTS INC. son de alta pureza lo cual permitirá observar un mejor grado de intercambio y/o intercalación en esta investigación. Las arcillas utilizadas son: la Cloisite Na (arcilla sódica), la Cloisite 20A (silicatos modificados con sales de alquilamonio).

1.2 Planteamiento del Problema

En la actualidad con mucha frecuencia consideramos a la corrosión de los metales, como algo que se origina de forma natural e inoportuna, según las condiciones ambientales a la cual se encuentre el objeto expuesto, que trae consigo un gran perjuicio

económico y de infraestructura a nivel industrial o doméstico, por cuya razón se debe prevenirla o evitarla recubriendo las infraestructuras metálicas con un material anticorrosivo que prolonguen su vida útil y que reduzcan costos.

A nivel mundial la corrosión es un fenómeno natural que trasciende en la economía de muchos países lo cual hace que se estudien nuevas alternativas amigables al ambiente para proteger maquinarias, equipos, infraestructuras, construcciones industriales o domésticas, en fin utensilios metálicos de uso diario contra la corrosión.

Esta tesis se enfoca en el desarrollo de un nuevo tipo de organoarcilla mediante la combinación de una arcilla Na (sódica), una organoarcilla 20A con un inhibidor volátil de corrosión mixto Carboxilato de Amino, evaluar en base a sus propiedades, la interacción de la arcilla con compuestos orgánicos, para lograr una aplicación efectiva y eficiente en la protección de superficies metálicas o recubrimientos orgánicos, determinando la eficiencia del inhibidor y velocidad de corrosión.

Las aplicaciones de las organoarcillas fundamentadas en sus propiedades fisicoquímicas, hidrofilia y organofóbica modificadas a escala nanométrica en pinturas anticorrosivas respaldan la ejecución de esta tesis.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Desarrollar un proceso de optimización de arcillas modificadas con un inhibidor orgánico volátil mixto de corrosión con fines investigativos.
- Aplicar las organoarcillas desarrolladas como medio de protección y resistencia a la corrosión de aceros de bajo carbono en diferentes condiciones ambientales.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Realizar un análisis comparativo entre las nanoarcillas desarrolladas en medio seco mediante molienda a mano y Brabender usando arcillas con un variado

CEC (capacidad de intercambio catiónico) del inhibidor, comprobando el intercalamiento.

- Analizar propiedades de intercalamiento de la organoarcilla con el inhibidor utilizando Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.
- Determinar el alcance de protección, proporcionada por el inhibidor de corrosión y las arcillas en metales de bajo carbono en presencia de medios corrosivos simulados.

1.4 Metodología Utilizada.

Se escogió el método seco de intercalación, luego se procedió a elegir los tipos de arcillas e inhibidor volátil, así como su respectiva capacidad de intercambio catiónico, con el fin de lograr el intercambio catiónico y/o interacción adecuados, se procederá a elegir la temperatura, revolución y tiempo adecuado

en el equipo Brabender para este método. Se usaron las nanoarcillas cloisite Na, cloisite 20A así como también un tipo de inhibidor o surfactante para realizar el tratamiento que fue el carboxilato de amino.

Elección de método y variables de interacción para esta investigación.

Proceso de modificación y optimización de arcillas con el inhibidor.

Aplicación de nanoarcillas como medio de protección contra la corrosión en metales de bajo carbono.

4. Análisis y conclusiones de la metodología

FIGURA 1.1 METODOLOGÍA DEL DESARROLLO DE TESIS

Luego de elegir el método, se determinó que la temperatura adecuada es de 100°C a 20min^{-1} de revoluciones por 5 minutos en el Reómetro Brabender.

- Método Seco-Brabender el cual consta de la mezcla de los componentes bajo presión para obtener un intercambio y/o

intercalación a temperatura elevada en el equipo Brabender y una molienda a baja revoluciones.

- Se efectuaron los respectivos análisis para determinar los posibles cambios en las estructuras de las nanoarcillas, debido a los tipos de tratamientos realizados:
 - **Difractometría de rayos X:** Este estudio nos permite conocer el espacio basal entre las placas de las arcillas y determinar la presencia de intercalación entre el inhibidor y las arcillas en base a los tratamientos efectuados.
 - **Espectrometría Infrarrojo:** Equipo empleado para determinar los grupos funcionales presentes en las organoarcillas tratadas. Con estos datos se puede estimar si existe o no la presencia de los surfactantes en las organoarcillas.
 - **Equipo Brabender de Reómetro de Torsión Universal:** Equipos usado para mezcla de plásticos con molienda a una temperatura deseada para una mejor homogenización, utilizado principalmente en investigación de laboratorio y simulación. Cuenta con un

motor digital de 3.8-kW, el rango de medición es de 200 Nm, y el de velocidad es de 0.2 a 150 min⁻¹.

- **Análisis de Termogravimetría:** Análisis mediante el cual se analiza la descomposición de las arcillas en función de la temperatura. Un aumento o disminución de temperatura puede verse reflejado en el comportamiento de la gráfica obtenida en el equipo.

Se realizaron pruebas de corrosión en diferentes medios corrosivos (cloruro de hidrógeno, sulfuro de hidrogeno, agua marina, humedad) utilizando placas metálicas de bajo carbono rectangulares y circulares, luego se analizaron en el XRD para determinar compuestos corrosivos presentes en la placa.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

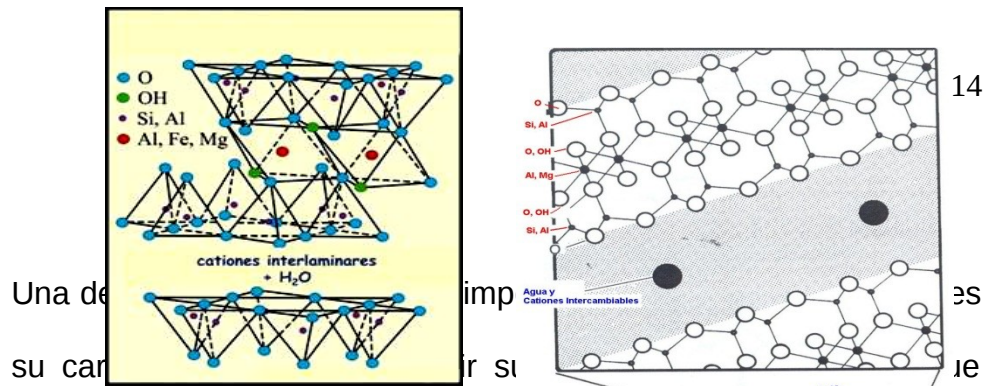
El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados, desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano muy fino (inferior a 2 mm). Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.[1]

Las arcillas son reconocidas como rellenos potencialmente útiles para formar nanocompuestos; por su pureza, capacidad de intercambio de cationes y el aspect ratio (relación de aspecto) que es el resultado de la división de L/D , siendo L el largo de las placas de la nanoarcillas y D su

espesor), que son las características más importantes de las arcillas. Las arcillas del grupo Esmectita, en este grupo encontramos a la montmorillonita, hectorita y saponita, los dos tipos de organoarcillas utilizados para la realización de esta tesis son del tipo montmorillonita, puesto que, por lo general son las más utilizadas para este tipo de investigaciones.

2.1 Montmorillonita

La montmorillonita es un filosilicato de estructura 2:1, por lo que posee una lámina octahedral central de alumina fusionada entre dos hojas tetrahédricas silíceas externas, una descripción más clara de la estructura atómica y arreglo cristalino de la montmorillonita se puede apreciar en la Figura 2.1. El espesor de lámina de silicato es de aproximadamente 1 nm, y sus dimensiones laterales pueden variar de 30 nm a varias micras. La distancia entre capas es de 9,5Å aproximadamente. El apilamiento de las capas conlleva a una regular separación debida a las fuerzas de Van der Waals llamada galería (Ver Figura 2.2). [2]



puede absorber hasta 7 veces su peso en agua [3]. La sustitución isomórfica dentro de las capas (por ejemplo Al^{+3} remplazado por Mg^{+2} o Fe^{+2}) genera cargas negativas que son equilibrados por cationes alcalinos dentro de las galerías. [4]

FIGURA 2.1. ESTRUCTURA TIPO 2:1 DE LA MONTMORILLONITA (1)

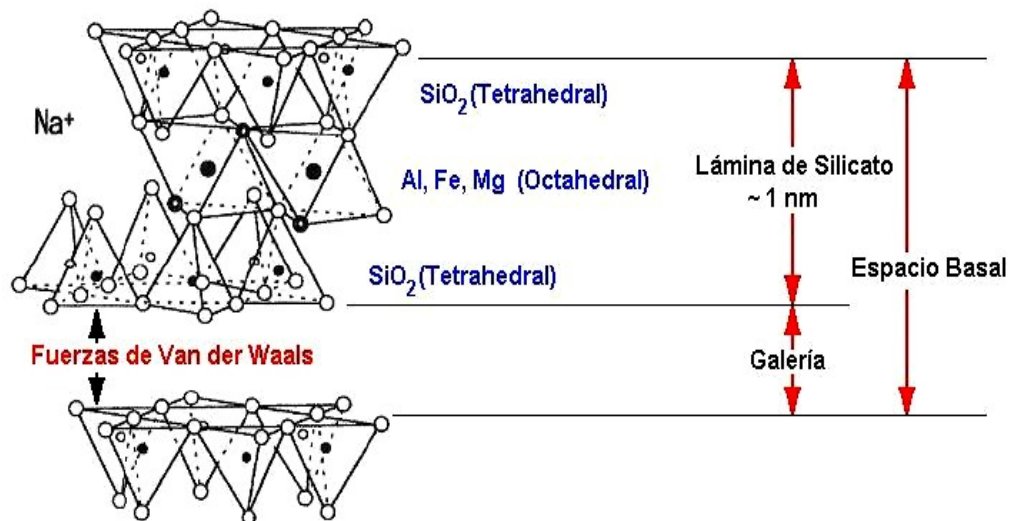
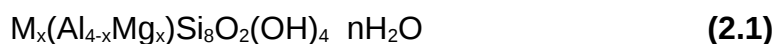


FIGURA 2.2. FUERZA DE VAN DER WAALS EN LA GALERÍA DE LA MONTMORILLONITA (1)

La montmorillonita por ser un mineral inorgánico da como resultado a que exista incompatibilidad con muchos materiales orgánicos, por ello es importante conocer que a su vez los cationes inorgánicos absorbidos también pueden ser intencionalmente sustituidos por otros cationes hidratables donde los más prominentes respectivamente son (Na⁺, Ca⁺², Mg⁺², K⁺) incluyendo cationes orgánicos tales como aminas y alcoholes (Grim, 1962), dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espacio basal) y por lo tanto, hinchamiento [5].

La fórmula química de la Montmorillonita es:



M: catión monovalente;

x : grado de substitución isomorfa (entre 0.5 y 1.3)

pero para fines prácticos y de aplicación se utiliza la siguiente fórmula:



La pureza relativa de la montmorillonita, su estructura e inusual geoquímica da un material único en el mundo con cualidades

extremas entre las arcillas. Debido a su acidez por el agua y las moléculas orgánicas las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo. [6].

La pureza se caracteriza por la cantidad de montmorillonita sódica presente con otro mineral, el color del material puede ir desde blanco a verde oliva claro, crema, amarillo, rojo, café y algunos azul cielo cuando está fresca, pero se torna amarillenta rápidamente al exponerlo al aire. Cuando ésta, está mojada, tiene alta plasticidad y es resbaladiza, frecuentemente tiene apariencia grasosa o pálida [7]

El grado de potencial sustitución de las Montmorillonitas está expresado como la capacidad de intercambio catiónico, medido en miliequivalentes de sustitución por 100 gramos de mineral seco, demuestra que comercialmente las arcillas para procesos industriales son purificadas a un nivel mayor al 98%, donde generalmente existen minerales mezclados con gravedad específica similares a esta, la carga depende de los requerimientos de la aplicación a realizarse. [8].

2.2 Nanoarcillas

Las nanoarcillas también llamadas organoarcillas son arcillas modificadas a nivel nanométrico, las nanopartículas más utilizadas son las derivadas del mineral natural montmorillonita que son mezclas hidratadas de alúmina y sílica; de naturaleza hidrofílica, pero su superficie es tratada con sales de amonio (pequeñas cadenas entre placa y placa (Ver Figura 2.3) para hacer la organoarcilla compatible con los materiales en la cual se desea aplicar y compatible con materiales poliméricos.[8]

Estas sales de amonio u otros componentes similares originan diferentes tipos de nanoarcillas dependiendo del reactivo químico con que sean tratadas o modificadas. El mineral disperso forma plaquetas con una alta relación de aspecto, las cuales actúan como buenas barreras al flujo de gases y vapores.

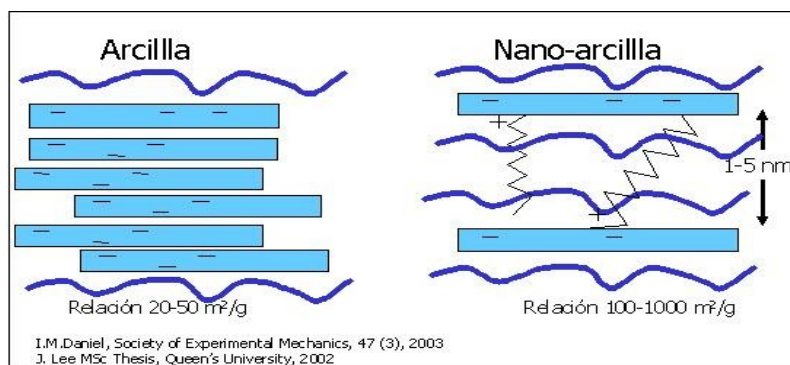


FIGURA 2.3. PARTÍCULAS DE ARCILLA Y DE NANOARCILLA

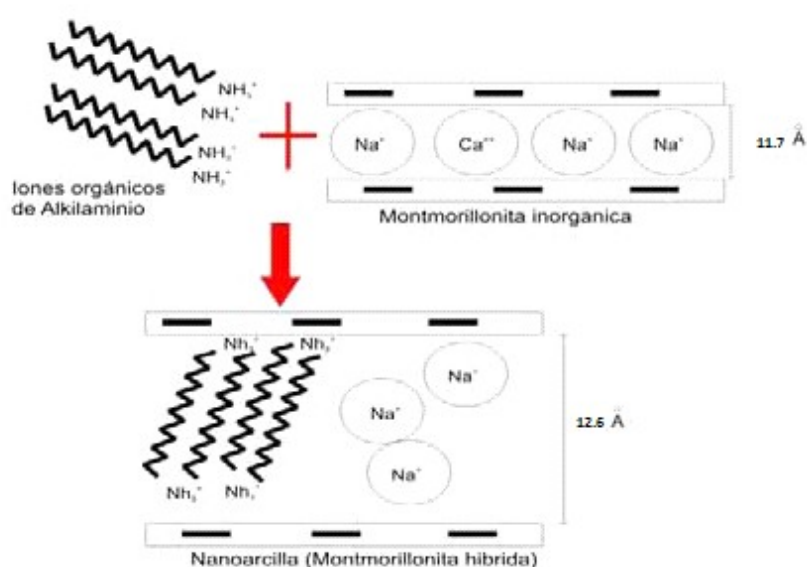
Existen investigaciones que documentan que el nivel de barrera obtenido depende de la relación de aspecto de las plaquetas y aglomerados resultantes en el compuesto final, del grado de dispersión o distribución uniforme que tengan las nanoarcillas en la matriz del polímero y de la forma en que estén ordenadas y orientadas; particularmente, de qué tan perpendiculares estén a la dirección de flujo del gas, vapor de agua, resultados que se obtienen de acuerdo al tipo de proceso con que se ha fabricado el nanocompuesto.[8]

2.2.1 Nanoarcillas comerciales

En el caso de las nanoarcillas podemos decir que su desarrollo es antiguo, sin embargo, en la actualidad se han optimizado los procedimientos para la preparación y

obtención de las mismas aumentando la eficiencia del proceso, es un nombre dado exclusivamente por empresas comercializadoras. Las organoarcillas tradicionalmente han sido utilizadas como absorbentes de aceites, sensores o modificadores reológicos de pinturas, plásticos y grasas.

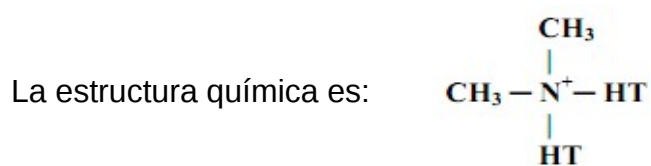
La nanoarcilla es un material híbrido (orgánico e inorgánico), donde los cationes inorgánicos entre las capas de arcillas como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , etc., son reemplazados por cationes orgánicos, lo que conlleva a un incremento entre las capas tetraédricas de silicio promovido por la penetración de modificadores orgánicos entre las capas. (Ver Figura 2.4) [9].



**FIGURA 2.4. PROCESO DE INTERCAMBIO DE CATIONES
INORGÁNICOS POR CATIONES ORGÁNICOS [9]**

2.2.1.1 Cloisite 20A

Es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario (2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium); donde la cadena larga es una molécula denominada Tallow que posee ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14 y Aniones de cloruro.



Donde HT es Talow Hidrogenado

La nanoarcilla Cloisite 20A, está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener

placas con un espesor aprox. de 1nm y dimensiones de 70 a 150nm de largo y ancho, ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros, mejorando varias propiedades físicas como refuerzo y de barrera. El espacio entre las láminas o placas es de 22.6 Å como se observa en la figura 2.5) [10].

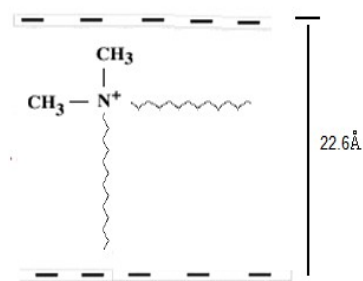


FIGURA 2.5. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA ORGANOARCILLA CLOISITE 20A [10]

2.2.1.2 Cloisite Na

Es una arcilla natural tipo montmorillonita. Se la usa frecuentemente como aditivo para los plásticos mejorando varias de las propiedades físicas como la resistencia mecánica, HDT, CLTE y mejorar la barrera contra la humedad. El espacio entre las láminas o placas es de 11.7Å [10].

El proceso de transformación de arcilla sódica a nanoarcilla mediante tratamiento superficial con sales de alquilamonio. Se dispersa la arcilla en una solución que se le agrega la sal de alquilamonio con la que se va a realizar el intercambio catiónico.

Al final la arcilla sódica tendrá en su estructura el catión de alquilamonio. Ver Figuras 2.6.

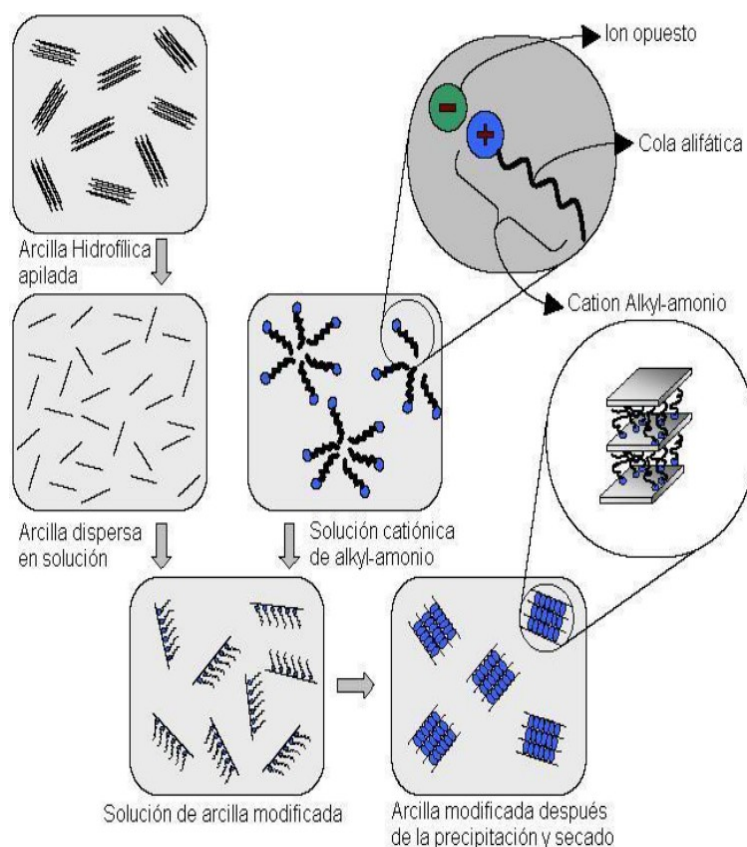


FIGURA 2.6. PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE ARCILLA SÓDICA ORGANOARCILLA MEDIANTE TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON SALES DE ALQUILAMONIO [11]

2.2.2 Aplicaciones de las nanoarcillas

La principal aplicación de las organoarcillas es la de actuar como refuerzos en nanocompuestos de matriz polimérica, interactuando tanto con termoestables (resinas epóxicas) como con termoplásticos (Polietileno, Poliestireno, Polipropileno), con el fin de mejorar sus propiedades físicas. Además de actuar como refuerzo en plásticos, las nanoarcillas pueden ser utilizadas como absorbentes de aceites, sustancias orgánicas y petróleo en caso de derrames, gracias a su carácter organofílico.

Últimamente las nanoarcillas han sido aplicadas para la prevención de contaminantes y remediación medioambiental mediante la absorción de contaminantes de suelos, para remoción de aceites en aguas residuales y para remoción de

metales pesados mejorando los procesos hasta ahora utilizados [12].

La nanotecnología permite extender investigaciones para prevenir y/o reduciendo la corrosión (metales nobles y óxidos). Actualmente las nanoarcillas son dispersadas en termoplásticos y termofijos dando ventajas al producto final tales como Incremento del módulo de tensión; esfuerzo de tensión; incremento de propiedades de barrera a humedad, solventes, vapores químicos, gases, reduce transmisión de rayos UV; incremento de la estabilidad dimensional; buenas propiedades de reciclaje; plástico tiñe más fácilmente; la apariencia de partes pintadas es mejorada; reduce adherencia estática en films.

En el ámbito regional, se pretende integrar los esfuerzos de centros tecnológicos, grupos universitarios y empresas del sector para introducir la nanotecnología de materiales con fines aplicativos, nuestro país no se debe quedar al margen del conocimiento y lejos de tendencias investigativas a nivel mundial en el campo de los nanomateriales.

2.2.3 Propiedades Físicas y Químicas de las Nanoarcillas

Entre las propiedades químicas se pueden mencionar:

- El carácter híbrido de las nanoarcillas las hace compatibles con materiales orgánicos, logrando absorber del 40 al 70% de su peso. [15].
- El carácter organofílico se logra mediante el intercambio de los cationes inorgánicos de la arcilla por iones tipo onium de las sales de alquilamonio en la superficie de la galería, con el fin de emparejar la polaridad de superficie de la arcilla con la polaridad del intercambio catiónico, además de expandir la galería entre placas de silicato [11].
- El “aspect ratio” es el resultado de la división de L/D , al tener espesores muy bajos (del orden de 1nm) y dimensiones de

largo y ancho muy grandes (mayores a 100 nm), los valores del aspect ratio pueden variar desde 100 hasta 1000. Cabe recalcar que es un valor adimensional [11]. El área superficial de las nanoarcillas es en promedio 750m²/g siendo proporcional al aspect ratio [16].

- Una de las propiedades más importantes de las nanoarcillas es su Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), y se lo puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que la organoarcilla puede absorber a un determinado pH, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas. Se expresa en miliequivalentes por 100 gramos de mineral seco (meq/100g). Los valores de CEC para las nanoarcillas se encuentran alrededor de 80 meq/100 g [16].

Entre las principales propiedades físicas que se pueden describir en forma general tenemos las siguientes:

- El color del material puede ir desde blanco a verde oliva claro, crema, amarillo, rojo, café y algunos azul cielo cuando está fresca, pero se torna amarillenta rápidamente al exponerlo al aire. Cuando ésta, está mojada, tiene alta plasticidad y es resbaladiza, frecuentemente tiene apariencia grasosa o pálida [12].

- Buena resistencia a la exposición continua al agua, incluso a elevadas temperaturas.
- Resistencia al calor
- Gran durabilidad.

Las nanoarcillas aparte de reducir costos proporciona propiedades especiales tales como:

- Mayor resistencia a la corrosión y ralentización a la flama.
Incremento de las propiedades de barrera a humedad, solventes orgánicos, vapores químicos, gases, gasolina y sabores.
- Baja densidad, mejor claridad y brillo
- Mayor resistencia mecánica. [12]

2.3 Corrosión

La *corrosión* es la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas [18], es decir es el resultado destructivo por una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación y su medio ambiente, en donde los átomos metálicos pasan a

compuestos químicos o minerales, ya que la corrosión es la tendencia que tienen los metales a volver al estado combinado, es decir, al mismo estado en que se encontraban en la naturaleza, que en términos termodinámicos, es el estado más estable, también se puede afirmar que la corrosión electroquímica es un proceso espontáneo donde existe una zona anódica (que sufre la corrosión, una catódica (la cual está protegida) y un electrolito y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre cátodos. [19]

La oxidación de los metales por la reacción del oxígeno existente en el aire forma óxidos estables, estos óxidos protegen el material de los ataques, dependiendo de su origen o mecanismo los dos tipos de corrosión que se pueden dar es la corrosión electroquímica y la oxidación a alta temperatura.

La corrosión más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de muchas zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica. El problema de la corrosión del acero no ha sido resuelto completamente, hasta la actualidad.

2.3.1. Importancia

Siendo un país de amplios recursos costeros y cambios climáticos constantes, el uso de nanoarcillas en pinturas epóxicas anticorrosivas puede tener un tremendo impacto en la industria de recubrimientos protectivos y un amplio rango de aplicaciones, usando nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas que pueden alargar la vida útil de estructuras expuestas a ambientes agresivos corrosivos.

Una de las características primordiales de las pinturas es su baja permeabilidad, al adicionar nanoarcillas en su estructura se espera poder reducir el ingreso o paso de oxígeno, humedad o iones corrosivos, convirtiendo al recubrimiento en una capa protectora en ambientes agresivos. [36]

La oxidación al aire libre del acero de bajo carbono, es un hecho común, estos efectos son causados por la "corrosión". Ingenieros, en consecuencia, somos responsable de minimizar costos y riesgos generados por la corrosión, lamentablemente muchos investigadores no prestan la verdadera importancia,

que debe tener la comunidad científica, al estudiar e innovar métodos relevante de prevención contra la corrosión.

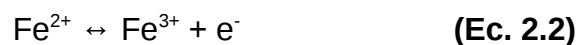
2.3.2. Corrosión del Acero

El acero es una aleación de hierro y carbono, aunque algunas veces se añaden otros elementos para diferentes propósitos. El acero contiene una concentración de carbono que oscila entre 0,05% y 2%, y el resto de hierro. El hierro puro no se encuentra en la naturaleza, ya que reacciona fácilmente con el oxígeno del ambiente formando óxido de hierro o herrumbre. Este fenómeno se debe a que el hierro tiene un estado energético más elevado que sus óxidos. (Ver figura 2.8)

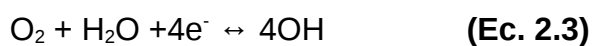
Esta facilidad del hierro para volver a su estado natural, como óxido, es el principal inconveniente del acero de corroerse con facilidad. [20]

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de corrosión son:

Ánodo (reacción de oxidación):



Cátodo (reacción de reducción):



Resultando como reacción global:

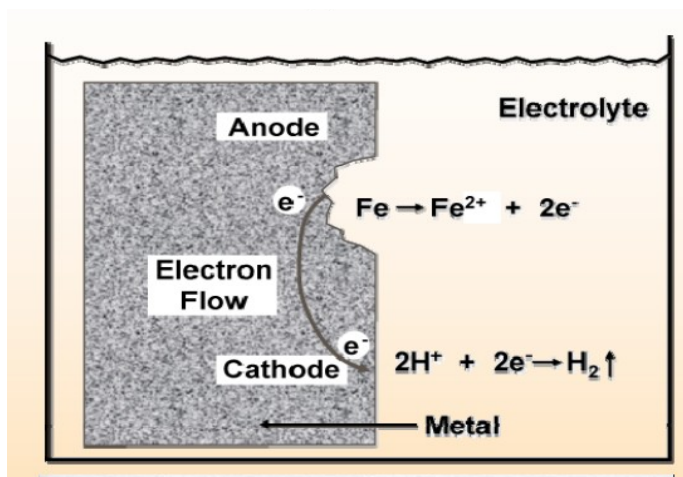
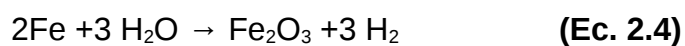


FIGURA 2.7. REACCIONES EN EL PROCESO DE CORROSIÓN

2.3.2.1. Corrosión del Acero en Condiciones Cíclicas de Humedad

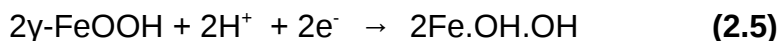
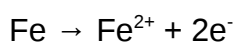
Etapas 1: Humectación de la superficie seca. [41]

Reducción de óxido

Semiconductor (conducción electrónica alta)

cátodo grande.

Se genera la siguiente reacción:



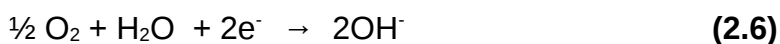
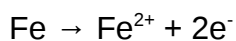
Capa de superficie reducida en el cristal FeOOH

Etapla 2: Superficie mojada de la placa[41]

Disminución del espesor de electrolito

La difusión de oxígeno alta.

Velocidad de corrosión alta



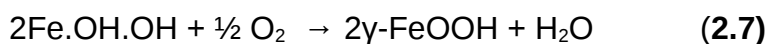
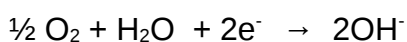
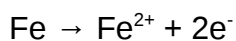
Etapla 3: Secado de la superficie de la placa [41]

Disminución del espesor de electrolito

La difusión de oxígeno de alta

Re-oxidación de óxido

Cátodo pequeño ---- baja la tasa de corrosión



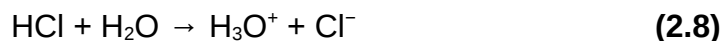
Para una mejor comprensión de lo que sucede en la superficie mojada, el óxido se reduce, es decir, el óxido funciona como un antioxidante de forma natural, por lo que, la reacción anódica de disolución de hierro se compensa con la reducción de la oxidación, $\gamma\text{-FeOOH}$ que se reduce al Fe^{2+} dopado de intermediarios como el Fe.OH.OH [41]

Durante la etapa de secado en el que disminuye el espesor de electrolitos, la reducción del O_2 en la superficie del $\gamma\text{-FeOOH}$ aumenta, debido a la disminución de la difusión del medio, la reducida superficie del $\gamma\text{-FeOOH}$ actúa como un cátodo grande, por lo tanto acelera la corrosión. (Ver Apéndice C1)

2.3.2.2. Mecanismo de reacción en medio corrosivo con Cloruros

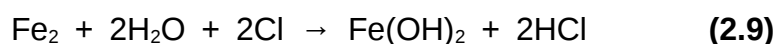
El mecanismo de reacción por el medio corrosivo de Cloruro de Hidrógeno, tiene las principales características, el cloruro de hidrógeno es un ácido

monoprótico, lo que significa que sólo puede liberar un ion H^+ (un protón). En soluciones acuosas, este protón se une a una molécula de agua para dar un ión oxonio, H_3O^+



El otro ión formado es Cl^- , el carácter ácido está dado por la concentración de H^+ , que se representa como H_3O^+ (ya que el H^+ no puede existir en estado libre), el ión Cl^- se queda en la superficie debido a su carga negativa. [17]

Por la reacción de hidrólisis ácida, con cationes se produce la corrosión:



$Fe(OH)_2$ es una base débil, el HCl es un ácido fuerte, por lo que se produce la corrosión por picadura, ahora mientras la superficie esta húmeda en la etapa 2 no se sabe exactamente cómo interactúa con el cloruro de la película pasiva, donde $FeOOH$ representa la película pasiva hidratada con el hierro en el estado de oxidación férrico. (Ver figura 2.10).

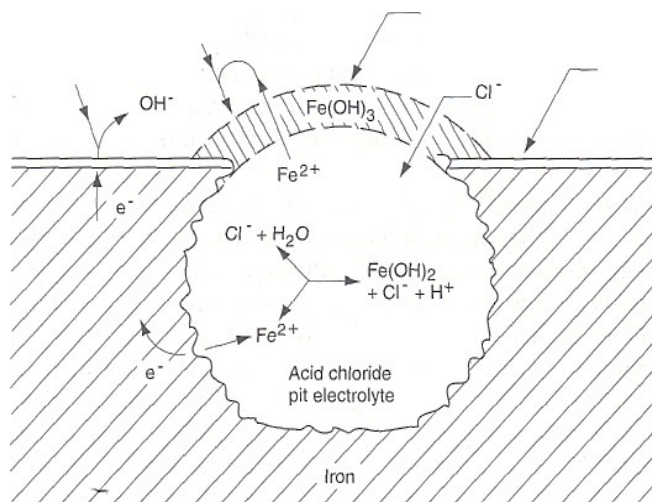
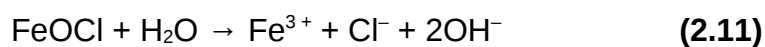
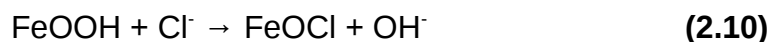
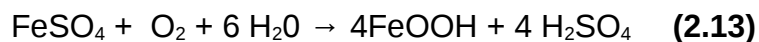


FIGURA 2.8. PROCESO DE OXIDACIÓN EN LA PLACA METÁLICA EN MEDIO CORROSIVO CON CLORUROS

2.3.2.3. Mecanismo de Reacción en Medio Sulfuroso

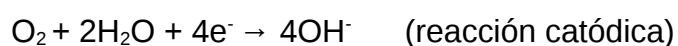
El SH_2 y el SO_2 proceden de la descomposición de los sulfatos, se forma sulfato ferroso por acción directa del SO_2 y aire sobre el hierro en la que el SH_2 , forma herrumbe (FeOOH) a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con la liberación de ácido sulfúrico, la cual reacciona con el hierro para obtener nuevamente sulfato ferroso que es higroscópico.



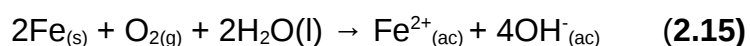
El ácido sulfúrico se regenera con el consumo de agua, el proceso de corrosión del metal depende del tiempo de humectación de la placa, por lo que se forma un proceso cíclico.

2.3.2.4. Mecanismo de Reacción en Medio Acuoso.

Primera etapa: el oxígeno del aire se reduce a ión hidróxido, donde los electrones son suministrados por la oxidación del hierro metálico de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

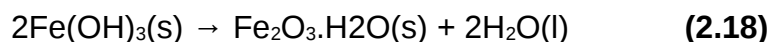
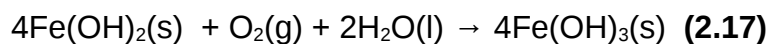
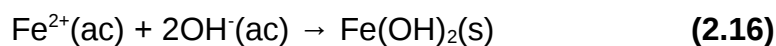


Ecuación global:



Si la concentración de oxígeno disuelto es muy baja, la corrosión se suprime debido a que la reacción en la ecuación. (2.2) no llega a ocurrir, ahora en presencia del inhibidor presente en la arcilla, puede jugar un papel importante en la reacción en la ecuación. (2.2) impidiendo la oxidación en la parte sumergida de la placa.

Segunda etapa: se forma el hidróxido de hierro (II), el cuál se oxida a hidróxido de hierro(III) y este se convierte en óxido de hierro(III) llamada herrumbre y se representa en las siguientes ecuaciones:



Durante la corrosión, cationes metálicos que se forman rápidamente llegan al límite de solubilidad en la capa de electrolito (placa metálica), puede formar una pasivación, que son películas en la parte superior de la superficie del metal que impiden la corrosión a nivel microscópico, que no es objeto de

estudio en esta tesis pero como referencia se la cita, ya que es un proceso natural que ocurre en un proceso corrosivo. [44]

2.3.2.5. Cinética de la Corrosión

Un aspecto importante a considerar es la velocidad con la que tiene lugar la corrosión y los factores que afectan a la misma. La corrosión es un fenómeno donde interviene una reacción anódica y otra catódica.

En el instante que se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica tiene que ser igual a la velocidad de reducción catódica. La velocidad de corrosión del acero aumenta a medida que disminuye el pH, el cual al ser muy altos suele ser muy corrosivo. La velocidad de corrosión con el pH está influenciada por la composición del electrolito. Al aumentar la concentración del ion hidrógeno es más ácida la solución y es menor el pH. [20]

2.3.3. Mecanismos Desencadenantes de la Corrosión

La corrosión atmosférica, conocido por algunos investigadores como fase de vapor a la corrosión, se debe a la acción individual y conjunta de oxígeno, la humedad y los contaminantes atmosféricos contribuyentes adicionales, como son la lluvia, nieve, polvo, hollín, cenizas, el viento y la radiación (luz, calor, etc.), tiempo de humectación, presencia de contaminantes, cambios climáticos, etc. La tasa de corrosión puede ser acelerada por los ácidos y bases, dependiendo del metal.

Humedad Ambiental

El agua es necesaria para el movimiento de los iones en el medio electrolito. De esta manera, con un mínimo de contenido de humedad en los poros de este, disminuirá la resistividad eléctrica y, por ende, se producirán el desarrollo de los procesos corrosivos.[17]

Temperatura

En procesos de corrosión, la temperatura juega un doble papel. Se tiene que su incremento activa la movilidad de las moléculas

facilitando el transporte de sustancias; por otro lado, su disminución da lugar a condensaciones que, al mismo tiempo, producen incrementos locales de la humedad. Es importante señalar que la humedad, oxígeno y la temperatura tienen efectos contrapuestos. De manera que, no es fácil predecir la evolución del proceso de corrosión a partir de uno de ellos. Por ejemplo, a mayor humedad se facilita la corrosión pero impide el acceso de oxígeno, o bien a mayor temperatura mayor velocidad de corrosión pero decae la condensación. [17]

Gases y Químicos Disueltos

Se pueden mencionar Cl⁻, sulfatos, iones corrosivos, SO₂, H₂, sales, medios marinos, entre otros, causados por procesos industriales o naturales. [17]

2.4. Métodos de Prevención contra la Corrosión

Una vez conocidos los mecanismos de la corrosión y los factores que la propician, se debe proceder a proteger los materiales de la mejor manera posible, controlando de la manera eficaz la velocidad

de corrosión. La protección va ligada a factores de diseño, económicos y otros. Los métodos de protección comprenden:

- Protección con revestimientos:
 - Revestimientos metálicos
 - Revestimientos inorgánicos (no metálicos)
 - Revestimientos orgánicos
 - Revestimientos con planchas
 - Revestimientos con pinturas
- Protección catódica
- Protección con inhibidores

2.4.1. Inhibidores Volátiles de Corrosión

Son compuestos orgánicos o minerales, líquidos o sólidos que, situados en un recinto cerrado, pueden vaporizarse y entrar en contacto con el metal a proteger. Son sustancias que actúan a distancia en medio gaseoso, son de gran interés para las empresas, por sus características. Los inhibidores volátiles son generalmente nitritos o carbonatos orgánicos.

Los inhibidores de corrosión, son productos que actúan ya sea formando películas sobre la superficie metálica o bien entregando sus electrones al medio. VCIs generalmente vienen en forma de sólidos, por comodidad en el manejo es simplemente un medio de transporte. Su funcionamiento es por medio de los vapores de protección al difundirse dentro de un espacio cerrado determinado por el vapor parcial de la presión hasta que de un equilibrio.

El proceso de la inhibición se inicia cuando los vapores en contacto con la superficie del metal, se condensan para formar una película fina de microcristales. [22]

A pesar de que VCIs se han utilizado durante mucho tiempo para la inhibición de la corrosión atmosférica, el mecanismo de acción de estos compuestos no está del todo claro. Se cree que los parámetros principales responsables de su eficacia son presiones de vapor y las interacciones con la superficie del metal [37], el resultado de tal actividad es la adsorción de iones de protección en las superficies de metal.

Un exceso de presión de vapor hará que el inhibidor que se aplica, a tal punto que una concentración de protección no se puede mantener. Por otro lado, una baja presión de vapor inhibidor actúa con la mayor rapidez y no puede por lo tanto asegurar una protección más duradera, pero también el tiempo es necesario para una concentración de vapor de protección, esto plantea el riesgo de corrosión durante el período inicial de saturación.

Las investigaciones sobre el comportamiento electroquímico muestran que estos compuestos, son capaces de frenar tanto la corrosión anódica y catódica, son derivados de aminas de bajo peso molecular que contienen dos heteroátomos, nitrógeno y oxígeno.

Metal - R_1 - R_0 - R_2 :

Son moléculas que contienen al menos un grupo hidrofílico de cabeza y un grupo de cola hidrofóbico. El grupo funcional R_1 , están vinculados al núcleo, R_0 de la molécula controla la firmeza de adsorción. El grupo funcional, R_2 también vinculados al núcleo, controla el espesor y la penetración de la

película. La química de los inhibidores no está del todo desarrollada aún. [22]

Los inhibidores orgánicos son un importante componente de las nanoarcillas u organoarcillas, donde los iones de alquilamonio son los cationes orgánicos generalmente utilizados para el proceso de intercambio con la montmorillonita, ya que pueden intercambiarse fácilmente con los cationes situados en las galerías [46].

Además, la naturaleza no polar de sus cadenas reduce las interacciones electrostáticas entre las láminas, lo que resulta en un amplio espacio interlaminar, el cual facilita la difusión. Los iones de alquilamonio más empleados se basan en alquiláminas primarias.

Su fórmula básica es $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$, donde n representa la longitud de cadena, la cual oscila entre 1 y 18 carbonos, demostrando que la exfoliación laminar se ve favorecida cuando se emplean iones con una longitud de cadena superior a 8 átomos de carbono; mientras que con cadenas más cortas, se conducía a la formación de estructuras aglomeradas [47].

Dentro de las galerías, los iones de alquilamonio se acomodan de diversas formas en función de la densidad de carga de la arcilla. Así, los iones adoptan formas monocapa, bicapa, o monocapas tipo parafina [48], tal como se esquematiza en la figura 2.9.

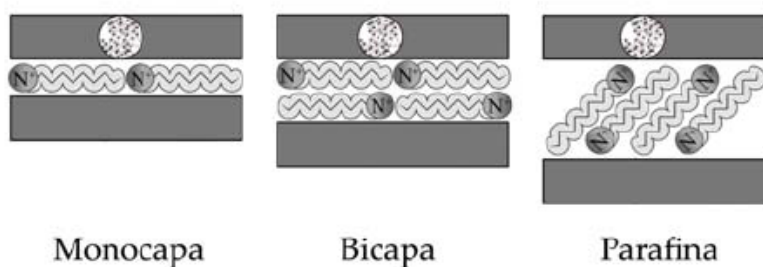


FIGURA 2.9. CONFIGURACIÓN DE LOS IONES DE ALQUILAMONIO DENTRO DE LAS GALERÍAS DE LAS ARCILLAS. [48]

2.4.1.1. Clasificación de Modificadores Orgánicos

Existen varios tipos de inhibidores de corrosión entre los más importantes tenemos los siguientes:

- **Inhibidores de Contacto** no migratorios, los cuales se pueden dividir en: Anódicos (Nitritos

de Calcio, cromatos, fosfatos de monofluoruros)
y Catódicos (Zinc, Arsénico)

- **Inhibidores en Fase de Vapor** migratorios, los cuales pueden dividirse en: Aminoalcoholes y Mixtos (Carboxilato de Amina).

De la clasificación de inhibidores de corrosión, el CA que es un inhibidor volátil de corrosión, es el que se va a utilizar en esta tesis. Son sustancias químicas vaporizantes que combaten la corrosión mediante la formación de barreras iónicas sobre las superficies metálicas. Estas barreras obstaculizan que la humedad y los agentes corrosivos disueltos en ella, reaccionen con los átomos metálicos e inicien la corrosión.

2.4.1.1.1. Aniónicos

Los surfactantes anódicos son moléculas con carga negativa en los grupos de

cabeza. Como ejemplos tenemos las sales ácidas de carboxilato y las sales ácidas sulfónicas. El anión del inhibidor forma sobre los ánodos locales, con los cationes que provienen de la oxidación del metal, un compuesto insoluble. Por ejemplo, el fosfato de sodio, es un inhibidor de la corrosión del hierro por una solución acuosa de cloruro sódico gracias a la formación de fosfato de hierro sobre los ánodos.[23]

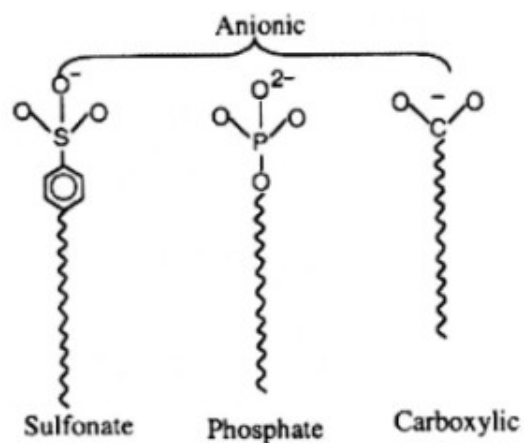


FIGURA 2.10. ESTRUCTURA COMÚN DEL INHIBIDOR ANIÓNIC

2.4.1.1.2. Catiónicos

Los surfactantes catiónicos son moléculas con carga positiva en los grupos de cabeza. Estos surfactantes usualmente están formados de largas cadenas de grupos amino y largas cadenas de sales de amonio. El catión del inhibidor forma sobre los cátodos locales un hidróxido insoluble. Por ejemplo, el cloruro magnésico, es un inhibidor de la corrosión del hierro en el agua de mar por formar hidróxido magnésico $Mg(OH)_2$ sobre los cátodos. [23]

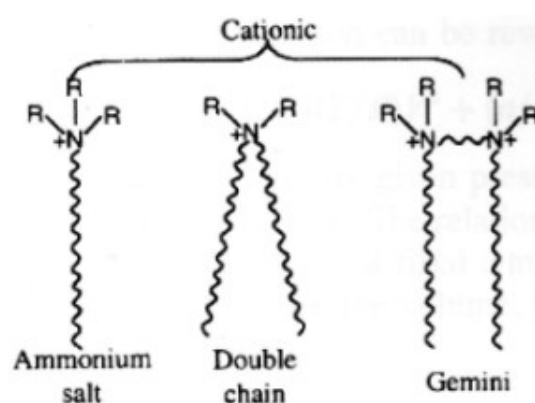


FIGURA 2.11. ESTRUCTURA COMÚN DEL INHIBIDOR CATIÓNICO

2.4.1.1.3. Mixtos

Los surfactantes mixtos (zwitteriónicos) son moléculas que contienen grupos de cabeza con ambas cargas; grupo positivo (Amonio) y grupo negativo (carboxilato o sulfónico). Actúan sobre los ánodos y cátodos. Por ejemplo, el bicarbonato cálcico, forma carbonato de hierro sobre los ánodos e hidróxido cálcico sobre los cátodos. [23]

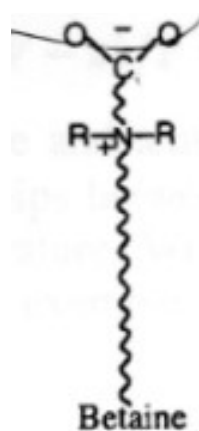


FIGURA 2.12. ESTRUCTURA COMÚN DEL INHIBIDOR ZWITTERIONIO

Los inhibidores mixtos pertenecientes al grupo de los inhibidores de corrosión volátiles retrasan el inicio de la corrosión y cuando esta se inicia disminuyen las reacciones anódicas y catódicas que se presentan en las estructuras metálicas, están presentes en el mercado desde 1996 [49], y son basados en Carboxilatos de Amino cuya estructura se puede apreciar en la figura 2.6.

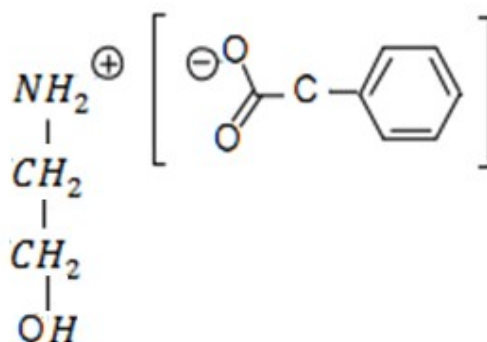


FIGURA 2.13. ESTRUCTURA DEL CARBOXILATO DE AMINO

Carboxilato de Amino RM 210. ha sido utilizado en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales, de aspecto sólido cristalino. Es

un inhibidor de tipo mixto ya que posee un grupo carboxilo y un grupo amino.

Protege en tres fases que son: contacto, vapor e interface, es decir utiliza una técnica VpCI para realizar la protección tal como se indica en la figura 2.14 y la cual consiste en:

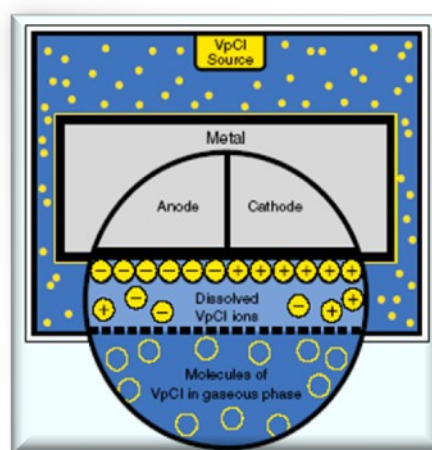


FIGURA 2.14. TÉCNICA DE EMISION DE VAPORES PROTECTORES (VpCI) [49]

Este dibujo representa a una pieza metálica dentro de un recipiente cerrado. En la parte superior, se encuentra el VCI que se vaporizan y migran hacia la placa

metálica. Los puntos amarillos representan al vapor inhibidor y el color azul a la humedad.

Dentro del círculo, que representa la magnificación de una lupa, podemos observar como los puntos amarillos (con cargas + y -) han formado una barrera de átomos (monomolecular) cargados con iones entre la superficie de la pieza metálica y el agua líquida que se ha condensado sobre ella. [49]

2.4.1.2. Aplicaciones de Inhibidores Volátiles Orgánicos

Inhibidores de la fase de vapor se han utilizado para control de la corrosión en los recipientes que varían en tamaño, desde el volumen en miniatura de un audífono a las cavidades a espacios vacíos en buque.

También son utilizados para reforzar propiedades funcionales como: limpieza, desecación, retardación de fuego, remoción de óxido, recubrimiento de polímeros, entre otros.

Hay poca o ninguna limitación de uso en relación con el tipo de atmósfera, y los compuestos han el uso en ambientes industriales locales que contienen dióxido de azufre, cloro o sulfuro de hidrógeno. Se cuenta con gran variedad de inhibidores, dependiendo del proceso de corrosión que se desee inhibir. Muchos de ellos actúan por mecanismos ya definidos, cuyo conocimiento permitió el desarrollo de nuevos y más eficaces inhibidores.

Otros, en cambio, se han hallado un tanto al azar, sin conocerse con precisión el porqué de su eficacia. Hay casos en que el medio contienen inhibidores natural. Su uso es en el campo de sistemas de enfriamiento o disipadores de calor, tales como, radiadores, torres de enfriamiento, calderas y "chillers".

2.5. Métodos de Análisis Corrosivos

Las pruebas de corrosión acelerada son las pruebas que se utilizan para evaluar un material o sistema de rendimiento a largo plazo en un plazo de tiempo reducido. Los métodos de ensayo varían dependiendo del servicio esperado (simular este ambiente), y las pruebas pueden incorporar factores únicos o múltiples.[23]

Hay métodos que se enmarcan en normas ISO (Organización Internacional de Normalización) que especifican formas de test para evaluaciones corrosivas y evaluar de formas específicas.

2.5.1. Simulación de Ambientes Corrosivos

La condición típica de a la corrosión atmosférica es la de humectación y secado de la superficie del metal, que se derivan de las fluctuaciones de temperatura entre el día y la noche, así como los cambios de clima. Si la superficie se mantiene siempre húmeda o si la muestra se sumerge en un electrolito neutro. Métodos y dispositivos para montar los muestras de exposiciones corrosivos sólo están limitadas por la imaginación del investigador.

2.5.2. Determinación de Corrosión Rate

Los métodos de ensayo de exposición para la medición de la corrosión son fundamentales para determinar el grado de corrosión. El énfasis está en medición de la corrosión uniforme, pérdida de peso de las muestras de expuestas a medios agresivos o corrosivos. Sin embargo, los métodos para determinar la exposición ataque localizado son esencialmente los mismos, que sólo difieren en la forma de la muestra y del método de evaluación. La velocidad de corrosión en milésimas de pulgada (1 mil = 0,001 pulg.) penetración por año (MPY) puede ser calculada a partir de: [17]

$$(K \times W) / (A \times t \times Q) \quad (2.19)$$

donde, K = constante, 3.45×10

W = pérdida de masa; (gramos)

A = área del cupón de metal, (cm^2),

t = tiempo, (horas)

Q = densidad del metal (gr / cm^3)

2.5.3. Eficiencia del Inhibidor

La eficiencia se refiere a la capacidad de disponer de alguien o de algo para conseguir el efecto determinado, está relacionado con la acción, fuerza o producción del inhibidor.

La eficiencia del inhibidor es necesaria para saber, el grado de compenetración con la placa metálica, y determinar qué tan eficiente es al protegerlo contra la corrosión. [17]

$$IE(\%)= ((CR_1 - CR_2)/CR_1) \times 100 \quad (2.20)$$

Donde: CR_1 = Corrosión rate del blank referente sin inhibidor

CR_2 = Corrosión rate de muestra con inhibidor

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Descripción de materiales y reactivos.

A continuación se describen los reactivos y materiales empleados para el tratamiento de las organoarcillas y respectiva aplicación como protección de aceros de bajo carbono:

- **Agua desionizada:** Es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de [sodio](#), [calcio](#), [hierro](#), [cobre](#) y otros, y aniones como el [carbonato](#), [fluoruro](#), [cloruro](#), etc. mediante un proceso de intercambio [iónico](#) [27].

- **Alcohol Etílico:** El etanol o alcohol etílico es un compuesto líquido, incoloro, volátil, inflamable y soluble en agua cuyas moléculas se componen de carbono, hidrógeno e hidroxilos [28].
- **Inhibidor Carboxilato de Amino (RM- 210):** Es un surfactante de tipo mixto ya que posee un grupo carboxilo y un grupo amino [25]. Surfactante que ha sido utilizado como inhibidor de corrosión orgánico, en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales, tiene aspecto sólido cristalino [26].



FIGURA 3.1. CARBOXILATO DE AMINO

- **Cloisite Na:** Es una arcilla natural tipo montmorillonita. Se la usa frecuentemente como aditivo para los plásticos mejorando varias de las propiedades físicas como la resistencia mecánica, HDT, CLTE y mejorar la barrera contra la humedad [10].



FIGURA 3.2. CLOISITE Na

- **Nanoarcilla Cloisite 20A:** Es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario. La nanoarcilla Cloisite 20A, está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener placas con un espesor aprox. De 1nm y dimensiones de 70 a 150nm de largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas como refuerzo, HDT y barrera [10].



FIGURA 3.3. CLOISITE 20A

- **Desecante Gel de Sílice:** Es un absorbedor de humedad con indicador de saturación. Su principal característica es el indicador de humedad que funciona cambiando de color el compuesto de

acuerdo a la cantidad de humedad absorbida, la descripción de esta propiedad pueden ser observadas por el cambio de color: [32]

Azul: Desecante activado

Violeta: 10% de humedad absorbida

Rosa: 19% de humedad absorbida

Rosa Pálido: 28% humedad absorbida

- **Ácido Clorhídrico:** Es un líquido irritante, tóxico y sumamente corrosivo con temperatura de ebullición 48°C . Su fórmula química es HCl . El ácido clorhídrico puede ser usado para preparar sales llamadas cloruros, como el cloruro de sodio. El ácido clorhídrico es un [ácido fuerte](#), ya que se disocia casi completamente en agua [29].



FIGURA 3.4. ÁCIDO CLORHÍDRICO

- **Acero de bajo carbono:** Acero es la denominación que comúnmente se le da en ingeniería metalúrgica a una aleación de hierro con una cantidad de carbono variable entre el 0,1 y el 2,1% en peso de su composición, aunque normalmente estos valores se encuentran entre el 0,2% y el 0,3%. Es un metal

maleable, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas; es ferromagnético a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es extremadamente duro y pesado. [33]

- **Sulfuro de Amonio:** Es un material cristalino amarillento (como la arena) que se encuentra comúnmente en soluciones, huele a huevos podridos y se utiliza en reveladores forotgraficos y en textiles. Es una sustancia química corrosiva peligrosa [30]
- **Nitrato de Plata:** Es un compuesto químico, sólido blanco cristalino, inodoro e incoloro cuya fórmula es el AgNO_3 . Tiene punto de fusión igual a 212°C y se descompone al punto de ebullición de 440°C . Es muy tóxico capaz de causar muerte si se ingiere [30].



FIGURA 3.5. NITRATO DE PLATA

- **Agua Marina:** Es salada por la concentración de sales minerales disueltas que contiene (3,5%) como media, entre las que predomina el cloruro sódico, también conocido como sal de mesa. El agua de mar es una disolución en agua (H_2O) de muy diversas

sustancias. Hasta los 2/3 de los elementos químicos naturales están presentes en el agua de mar, aunque la mayoría sólo como trazas. Seis componentes, todos ellos iones, dan cuenta de más del 99% de la composición de solutos. [31]

3.2 Equipos y accesorios usados en el tratamiento y aplicación de las Organoarcillas.

Los equipos y accesorios descritos en esta sección fueron necesarios para realizar los tratamientos a las nanoarcillas, con el fin de aumentar el espacio basal entre las respectivas placas, y la aplicación como medio de protección contra la corrosión.

- **Vasos de precipitación:** marca Boeco, usados en el método húmedo en la cual la temperatura máxima usada es de 60°C, capacidad 250 ml.
- **Fundas herméticas:** de plástico, usadas para almacenar las nanoarcillas obtenidas en el método Seco-brabender.
- **Higrómetro digital:** Para registrar la temperatura y humedad relativa del ambiente donde se realizaron los experimentos.



FIGURA 3.6. HIGRÓMETRO DIGITAL

- **Balanza Analítica Digital:** Para determinar el peso de las orgnoarcillas, muestras químicos líquidos, se utilizó una balanza electrónica marca Sartorius modelo CP4201 con una capacidad de carga máxima de 4200 g. y una precisión de +/- 0.1 gr.



FIGURA 3.7. BALANZA ANALÍTICA DIGITAL

- **Desecador:** con capacidad para 10 Litros, utilizado para almacenar las muestras obtenidas que necesitan ser secados o mantenidos en ambiente completamente secos. Dentro del recipiente se encuentra una cama de desecante Gel de Sílice que mantiene el ambiente interior completamente seco [31].



FIGURA 3.8. DESECADOR

- **Espátulas:** Metálicas con mango de madera, que sirvió para agitar manualmente cualquier sustancia o suspensión.
- **Secador de cabello:** secador usado para sacar y secar humedad de las placas metálicas, marca CONAIR.



FIGURA 3.9. SECADOR DE CABELLO

- **Vasos de plásticos:** vasos de plásticos biodegradables de capacidad 6oz para colocar el medio corrosivo y las organoarcillas.
- **Mortero:** Para recolectar muestras de Cloisite 20A lavada.

- **Manguera de PVC:** para sostener las placas metálicas, con el objetivo que no toque ningún medio corrosivo.



FIGURA 3.10. MANGUERA DE PVC

- **Estufa:** Se utilizó para secar la arcilla 20A y almacenar las closisite para evitar humedad y ara colocara las muestras con las placas metálicas expuesta al medio corrosivo al realizar el ciclo de humedad.



FIGURA 3.11. ESTUFA

- **Microscopio:** Marca WILD M400 para observar las placas corroídas en su super



FIGURA 3.12. MICROSCÓPIO

- **Recipientes de vidrios:** de capacidad 720cc y 400cc para colocar las muestras y exponerlas al medio corrosivo.
- **Lijas:** pliegos de lijas para limpiar las placas metálicas de Grano 220.

3.3 Equipos y condiciones experimentales para la caracterización de las Organoarcillas.

Todos los análisis fueron realizados a las orgaoarcillas puras, lavadas y tratadas de las cloisites Na y 20A .

3.3.1 Análisis de Difractometría de rayos X (XRD)

Se utilizó el difractómetro modelo XPERT-PRO (Ver Figura 3.13) con las siguientes características:

Configuración: Spinner de Reflexión-Transmisión

Goniómetro: PW3050/60 (Theta/ 2Theta)

Etapas de la muestra: Spinner de Reflexión-Transmisión
PW3064/60 (Theta/2Theta)

Sistema de Difractometría: XPERT-PRO

Posición Inicial ($^{\circ}2\text{Th.}$): 2.00

Posición Final ($^{\circ}2\text{Th.}$): 9.00

Tamaño del paso ($^{\circ}2\text{Th.}$): 0.0083

Tipo de escaneo: Punto

Tipo de rejilla de divergencia: Fija

Tamaño de rejilla de divergencia ($^{\circ}$): 0.2393

Longitud de la muestra (mm): 10

Tamaño de rejilla receptora: 0.1

Temperatura de mediciones: 25 $^{\circ}\text{C}$

Material del Ánodo: Cu

Radio K-A2/K-A1: 0.5

Configuración del generador: 40 mA, 45kV

Radio del Goniómetro (mm): 240

Distancia del foco a la rejilla de divergencia (mm): 91



**FIGURA 3.13. EQUIPO DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X, LABORATORIO
CIDNA , ESPOL.**

Para el análisis de las placas metálicas puras y corroídas se usó el accesorio "X'CELERATOR":



FIGURA 3.14. EQUIPO DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X, ACCESORIO X'CELERATOR LABORATORIO CIDNA, ESPOL

Para las placas metálicas se utilizó la configuración:

Tiempo total (h: m: s): 00:02:18

Configuración = XCeLerator_Spinner,

Goniómetro = PW3050/60 (Theta/2Theta);

Mínimo el tamaño de paso 2Theta: 0,001;

Omega mínimo tamaño de paso: 0.001

Muestra la etapa de reflexión = Transmisión Spinner

Difractómetro sistema = XPERT-PRO

Longitud de onda utilizada

Longitud de onda tipo intención: $K\alpha_1$

$K\alpha_1$ (A): 1,540598

$K\alpha_2$ (A): 1,544426

$K\alpha_2/K\alpha_1$ intensidad ratio: 0,50

$K\alpha$ (A): 1,541874

$K\beta$ (A): 1,392250

Trayectoria del haz incidente

Radio (mm): 240,0

Tubo de rayos X

Nombre: PW3373/00 Cu LFF DK175341

Ánodo de material: Cu

Voltaje (kV): 40

(MA): 45

Foco

Sistema de enfoque: Línea

Longitud (mm): 12,0

(mm): 0,4

Despegue ángulo (°): 6.0

Filtro

Nombre: Níquel

Material: Ni

Espesor (mm): 0.020

Soller raja

Nombre: Soller 0,04 rad.

Apertura (rad.): 0,04

Máscara

Nombre: Inc. máscara fija de 15 mm (MPD / ERM)

Ancho (mm): 11,60

La divergencia de hendidura

Nombre: rendija fija 1 / 2 °

Tipo: Fijo

Altura (mm): 0,76

Tipo de Movimiento: Spinning

Tiempo de rotación (s): 2.0

Trayectoria del haz difractado

Radio (mm): 240,0

Antidifusora raja

Nombre: AS hendidura 5,0 mm (X'CELERATOR)

Tipo: Fijo

Altura (mm): 5,00

Detector: X'CELERATOR

Tipo: RTMS detector

PHD - Bajo nivel (%): 51,0

PHD - El nivel superior (%): 80,0

Modo: Escaneo

Longitud activa (°): 2.122

Instrumento de control de SW: XPERT-PRO vs 1.9c

Exploración de distancia (°): 20,0060 a 129,9996

Tamaño de paso (°): 0,0334

Número de puntos: 3291

El modo de escaneo: Continuo

Phi (°): 0.0

3.3.2 Análisis de Termogravimetría (TGA)

Se utilizó para el Análisis Termogravimétrico un equipo Analizador Térmico SDT, modelo Q600 (Ver Figura 3.15). En el análisis la tasa de calentamiento fue de 40°C por minuto en atmósfera de nitrógeno y temperatura máxima de 900°C.

Running Segment Description

- a) Ramp 40.00 °C to 900.00 °C
- b) Equilibrate at 900.00 °C
- c) Air cool: on



FIGURA 3.15. EQUIPO TÉRMOGRAVIMETRICO, LABORATORIO LEMAT, ESPOL

3.3.3 Análisis de Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrómetro con transformada de Fourier marca Thermo scientific modelo NICOLET IS10 (Ver Figura 3.16). Los análisis fueron realizados por transmitancia, siendo los espectros registrados entre 4000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . El detector utilizado para los análisis es del tipo KZn. En este análisis se obtuvieron los espectros de los grupos funcionales tanto de las cloisites sin tratar como las tratadas en sus diferentes medios.



FIGURA 3.16. EQUIPO DE ESPECTROMETRÍA INFRAROJO, ESPECTROMETRÍA, LABORATORIO ICQA, ESPOL.

3.3.4 Equipo Reómetro de Torsión Brabender

Este equipo se utilizó para la mezcla de arcilla-inhibidor a una temperatura de 100°C y 20min⁻¹ de revoluciones. Consta de 3 niveles de temperatura un frontal, intermedio y posterior, con una pesa para evitar que las muestras salga del recipiente en el cual se está mezclando, es digital y se puede cambiar el nivel de temperatura y de revoluciones a la cual se desea mezclar. Utilizado principalmente en investigación de laboratorio y simulación. Para esta experimentación se programó a 100°C por 5 minutos a 20 min⁻¹ de revoluciones.



FIGURA 3.17. EQUIPO REÓMETRO DE TORSIÓN BRABENDER, LABORATORIO ASEPLAS, ESPOL.

3.4 Proceso de tratamiento de las Organoarcillas.

Las nanoarcillas cloisites fueron suministradas por la empresa Southern Clay Products. Una vez obtenidos los materiales y los reactivos nombrados se realizó el tratamiento en base a la capacidad de intercambio catiónico, siguiendo los procedimientos descritos:

3.4.1 Lavado de Cloisite 20A

El proceso de lavado inicialmente se realizó a la cloisite 20A ya que esta presenta iones cloruro en su estructura, los cuales son necesarios eliminar para la experimentación.



FIGURA 3.18. LAVADO DE CLOISITE 20A

- El lavado consistió en agregar una mezcla de agua desionizada y alcohol con relación 1:1.
- Dicha solución se dejó decantar hasta observar las dos fases de manera clara, este procedimiento sirvió para eliminar los iones cloruros y posteriormente expulsarlos con el agua sobrenadante. (Ver figura 3.19)



FIGURA 3.19. DECANTACION DE LA CLOISITE 20A

- Para verificar la presencia de cloruros, se tomó una alícuota de cada lavada en un tubo de ensayo ASTM, para luego centrifugar a 1600 rpm. La muestra ya centrifugada se la colocó en tubos de ensayo y se agregó 2 a 3 gotas de AgNO_3 . (Ver figura 3.20)



FIGURA 3.20. ALÍCUOTA PRUEBA DE CLORUROS

- Se repitió este proceso de verificación hasta que el Nitrato de Plata no reaccionó con el sobrenadante, es decir hasta que no forme un precipitado color turbio lo cual indica la presencia de cloruros (Ver Figura 3.20).

- Luego se envió la muestra a 60°C en la estufa por una semana hasta que se volatilice y elimine la mezcla alcohol-agua, el siguiente paso fue moler la nanoarcilla obtenida en un mortero, hasta obtener un sólido de la cloisite 20A sin residuo de cloruros.



FIGURA 3.21. MOLIENDA DE LA CLOISITE 20A SECA

- Finalmente se colocó la muestra en el desecador para eliminar humedad.(ver figura 3.23.)

En el caso de la cloisite sódica no se procedió a lavar, debido a que no posee en su estructura iones cloruros.

3.4.2 Preparación del Método Seco- Brabender

Para realizar el tratamiento de intercalación y/o intercambio catiónico a las cloisite Na y 20A en el método seco-Brabender, se llevó a cabo la siguiente metodología:

- Se pesó 12 gr de Cloisite sódica y 20A lavada.
- Para obtener la cantidad necesaria de surfactante se utilizó la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de las cloisites Na y 20A (Ver Tabla I).

TABLA I

Cloisite	CEC
Na	92 meq/100g clay
20A	95 meq/100g clay

VALORES DE CEC DE LAS CLOISITES Na, Y 20A

- Los resultados de las cantidades del inhibidor a 0.1, 0.5 y 1 CEC, para cada arcilla se presentan en la Tabla II.

Método Seco-Brabender			
Cloisite	Cantidad de Inhibidor CA (gr)		
	0.1 CEC	0.5 CEC	1 CEC
Na	0.1647	0.8235	1.647
20A	0.1738	0.8690	1.738

TABLA II

CANTIDAD DE INHIBIDOR CARBOXILATO DE AMINO USADA EN EL MÉTODO SECO-BRABENDE POR 10GR. DE ARCILLA

- Cada muestra fue llevada al equipo Reómetro Brabender por 5 minutos a 100°C que fue la temperatura elegida después de varios ensayos y análisis previos al procedimiento y 20 revoluciones minuto.



FIGURA 3.22. MEZCLADO EN REÓMETRO BRABENDER

- Por efectos de humedad se la almacenó en un desecador con Gel de Sílice. (Ver figura 3.23)

FIGURA 3.23. PROCEDIMIENTO DEL MÉTODO SECO- BRABENDER

- **Adición del inhibidor Carboxilato de Amino para producir el intercambio catiónico y/o intercalación**

El proceso de intercambio catiónico con el surfactante carboxilato de amino consiste en intercambiar cationes de las nanoarcillas con los cationes contenidos del inhibidor.

La síntesis de intercambio ocurre debido a que la molécula del surfactante contiene una parte positiva y parte negativa, dentro de las causas que afectan la capacidad de intercambio de cationes además de los tipos de carga iónica y carga estructural son el pH, la temperatura, tiempo de reacción, concentración de electrolito y la composición química de la partícula los factores esenciales de estudio para el desarrollo de un proceso eficiente.

La existencia de una intercalación ocurre cuando las moléculas del surfactante se introducen dentro del espacio interlaminar, aumentando así el espacio basal de la misma, razón, por la cual, se realiza la mezcla en el equipo Brabender.

3.5 Procesos Experimentales de Test de Corrosión

3.5.1 Procedimiento de preparación de diluciones Cloisite Na

- Se procedió a cortar placas metálicas rectangulares de 12 x 4 cm de largo y ancho respectivamente, se las lijó y limpió con alcohol y agua destilada, para luego almacenarla en el desecador.

- Se llenan los recipientes de 720 cc de capacidad con 300 ml de agua desionizada,(Ver figura 3.24) conteniendo:
 - o Blank
 - o 1% Cloisite Na
 - o 1% Cloisite Na 0.1 CEC-CA
 - o 1% Cloisite Na 0.5 CEC-CA
 - o 1% Cloisite Na 1 CEC-CA

o 0.1, 0.5, 1 CEC-CA



FIGURA 3.24. RECIPIENTES DE VIDRIOS CON PLACAS METÁLICAS RECTANGULARES

- Removerlas diariamente por 12 días consecutivos, se pesan las placas metálicas con su respectiva rotulación, en el cual se monitorea la tasa de corrosión (CR) y eficiencia del inhibidor (IE%), se anotan los cambios que se producen en la fase líquida, interfase y fase aérea de la placa.

Para la cloisite 20A no se procedió a realizar el procedimiento de sumergir las placas rectangulares en soluciones porque la composición química de la cloisite 20A no permite diluirla en agua debido a su k_p (constante de solubilidad) bajo, por lo que solo se procedió a realizar el segundo procedimiento ya detallado



Humedad.

vos con Ciclos de

- Se cortan placas metálicas de forma circular de 3,2 cm de radio, lijarlas y limpiarlas con alcohol - agua desionizada, luego se las seca con una secadora para extraerle la humedad y almacenarlas en un desecador para su posterior monitoreo por 21 días.

FIGURA 3.25. LIJADA, LIMPIEZA Y ALMACENAMIENTO DE LAS PLACAS METÁLICAS

- Se colocaron en recipientes de vidrio de 400cc que en su interior contenían la placa metálica con la organoarcilla, en un horno calentado eléctricamente a $50 \pm 2^\circ\text{C}$, por 2 horas periodo en el cual el inhibidor se desprenderá cubriendo todo el volumen del recipiente formando una monopelícula del inhibidor sobre la placa metálica. (Ver figura 3.26)



FIGURA 3.26. RECIPIENTES DE VIDRIO CON MUESTRAS

- Se utilizó 2,5 gr de mezcla arcilla-inhibidor para las respectivas test de corrosión y la cantidad de inhibidor presente en la mezcla, y se colocó en un vaso de 5 onzas.
- Luego las placas son llevadas a diferentes medios corrosivos comunes a nivel industrial como: agua marina, humedad, cloruro de hidrógeno, sulfato de amonio, se añaden 20 ml del agente corrosivo, para cada caso el agua desionizada contenía 50 ppm cloruro de hidrógeno y sulfuro de amonio 1 ppm, contenido en un recipiente plástico que se colocó en el interior del recipiente de vidrio. (Ver figura 3.26)
- El horno se calienta durante 8 horas a $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$, luego se apagará durante 16 horas progresivamente por 21 días, la placas circulares serán analizadas cada semana en el XRD,

de forma visual llevando un control de corrosión rate y eficiencia del inhibidor.

CAPÍTULO 4

4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

A continuación en este capítulo se muestran los resultados obtenidos en los ensayos y pruebas realizadas, además de su discusión e interpretación.

4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Este equipo y técnica de investigación se utilizó para evaluar el grado de intercambio y/o intercalación del inhibidor y la arcilla, encontrando según el análisis respectivo un aumento en el espacio basal, además permitió elucidar la estructura cristalina de los dos tipos de arcilla, se puede analizar las posiciones, forma e intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares. Habitualmente se utilizó como referencia la

primera señal de difracción por ser la más intensa y la que determina el espacio interlaminar. [32].

En caso de obtenerse una estructura intercalada, la señal correspondiente al primer plano de difracción, la gráfica aparece desplazada a ángulos menores, lo cual estaría relacionado con un incremento de la distancia interlaminar como consecuencia de la presencia del inhibidor orgánico, este mismo análisis ocurre en la presencia de un intercambio catiónico [35].

Espacio basal: espacio entre capas interlaminares de la arcilla.

4.1.1 Optimización de las Arcillas: Método Seco-Brabender

4.1.1.1. Cloisite Na–Carboxilato de Amino

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de la arcilla Na, la cual se procedió a mezclar para su intercalamiento en el equipo brabender a 50°C con 0.5 CEC de carboxilato de amino, para verificar si la temperatura influye en la intercalación arcilla-inhibidor. Se observa que no hay un cambio significativo en el espacio basal de la arcilla

intercalada por molienda[36] ($11,78549\text{A}^\circ$), con respecto a este método Brabender $11,6764\text{A}^\circ$ a los 15 minutos, es decir, hay menor grado de intercambio de los cationes sódicos con el inhibidor. Conforme transcurre el tiempo, el espacio basal de la arcilla se mantiene casi constante, descartando esta experimentación.

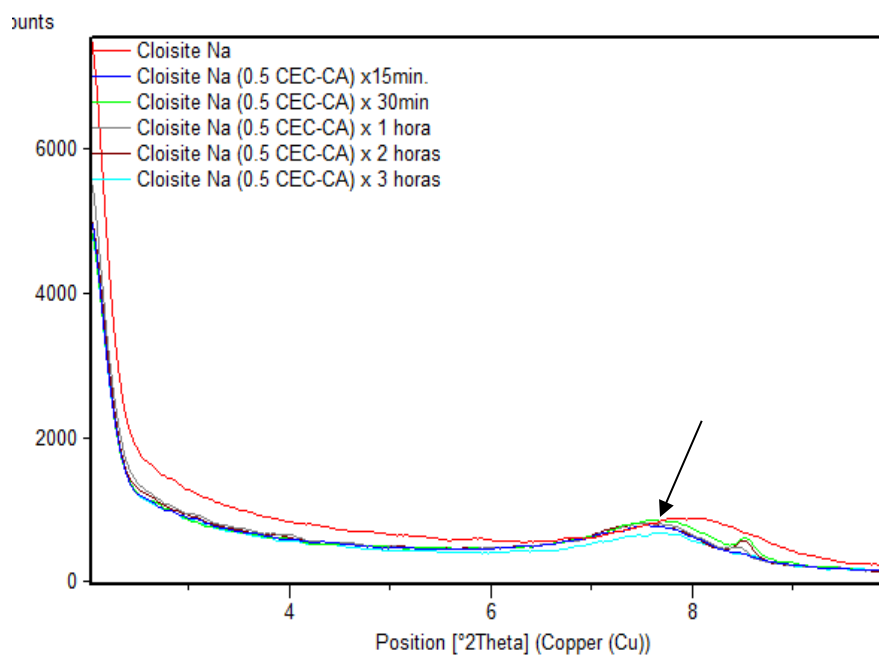


FIGURA 4.1. XRD DE LA CLOISITE Na A 50°C EN EL BRABENDER A DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO

A 100°C el igual intervalo de tiempo, se observa un cambio muy significativo en el espacio basal de la

arcilla Na de $(11,78549A^\circ)$ a $12.1251A^\circ$ a los 15 minutos, informe detallado en la tabla I, con respecto a la intercalación con molienda [36].

El tiempo de mezclado y temperatura influye en el crecimiento del espacio basal conforme transcurre el tiempo, se puede decir, que la reacción es inmediata en los primeros minutos del ensayo.

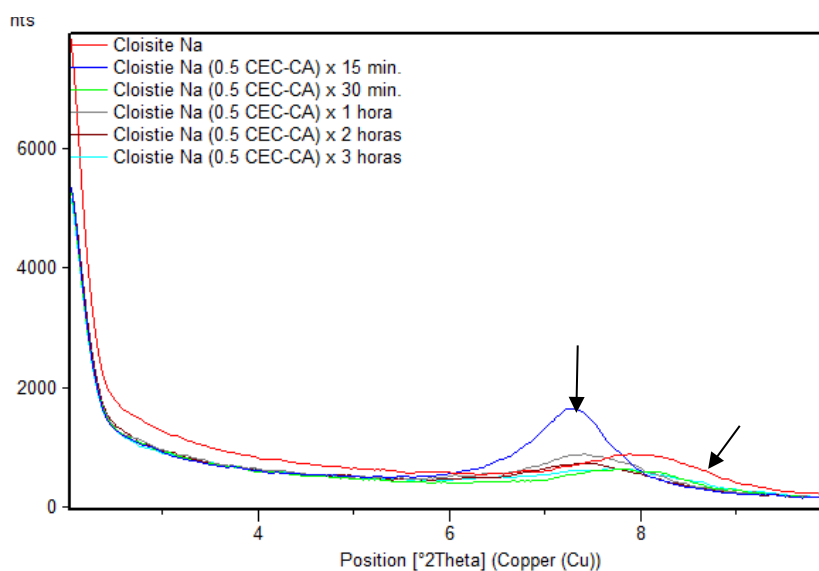


FIGURA 4.2. XRD DE LA CLOISITE Na A 100°C EN EL BRABENDER A DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO

Se decide realizar la experimentación de mezclado para una correcta intercalación inhibidor-arcilla, a una temperatura de 100°C por 5 minutos de mezclado en

el equipo Brabender a 20 min^{-1} de revoluciones con el fin de mantener el inhibidor entre las capas de la arcilla y a su vez evitar algún cambio significativo en la estructura de la arcilla, según la figura 4.3., se aprecia el espacio basal aumenta significativamente.

TABLA III

	Temp. (°C)	Espacio basal (Å)	Posición 2θ (Theta)
CNa-0.5CEC-CA	----	11.78549	7.498
15 min.	50	11.6764	7.565
	100	12.1251	7.284
30 min.	50	11.5920	7.620
	100	11.2748	7.835
60 min.	50	11.7034	7.548
	100	11.9694	7.379
120 min.	50	11.7616	7.510
	100	11.9011	7.422
180 min	50	11.5350	7.658
	100	11.4056	7.745

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na, A 0.5 CEC CA (MÉTODO SECO BRABENDER) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2θ) A DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO

La cadena de carboxilato de amino es extendida, la longitud es aproximadamente de 10.78Å; la longitud alrededor del grupo carboxílico es de 5.52Å y la de amino es de 5.26Å.

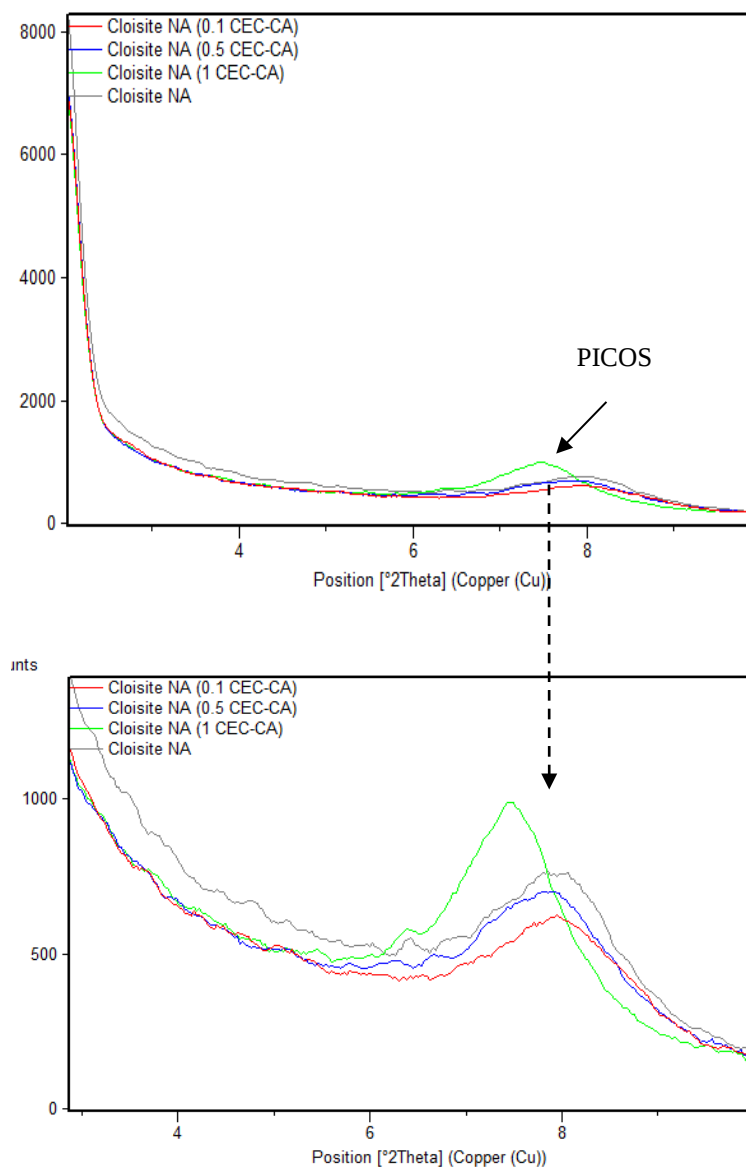


FIGURA 4.3. XRD DE LA CLOISITE Na A 100°C MÉTODO SECO-BRABENDER

Por lo tanto, la longitud de la estructura molecular del carboxilato de amino, es muy pequeña para determinar un aumento significativo en la distancia del espacio basal. Por sus propiedades físicas químicas el inhibidor CA se disocia en un ambiente húmedo, al ingresar temperatura elevada en un medio seco, puede que parte del inhibidor se volatilice y otra parte se intercale entre las capas de la arcilla y la formación de $\text{NaOO}=\text{C}-\text{R}$ puede ser limitado, sin embargo algo del carboxilato de amino pudo haberse absorbido en la superficie de la arcilla Na.

TABLA IV

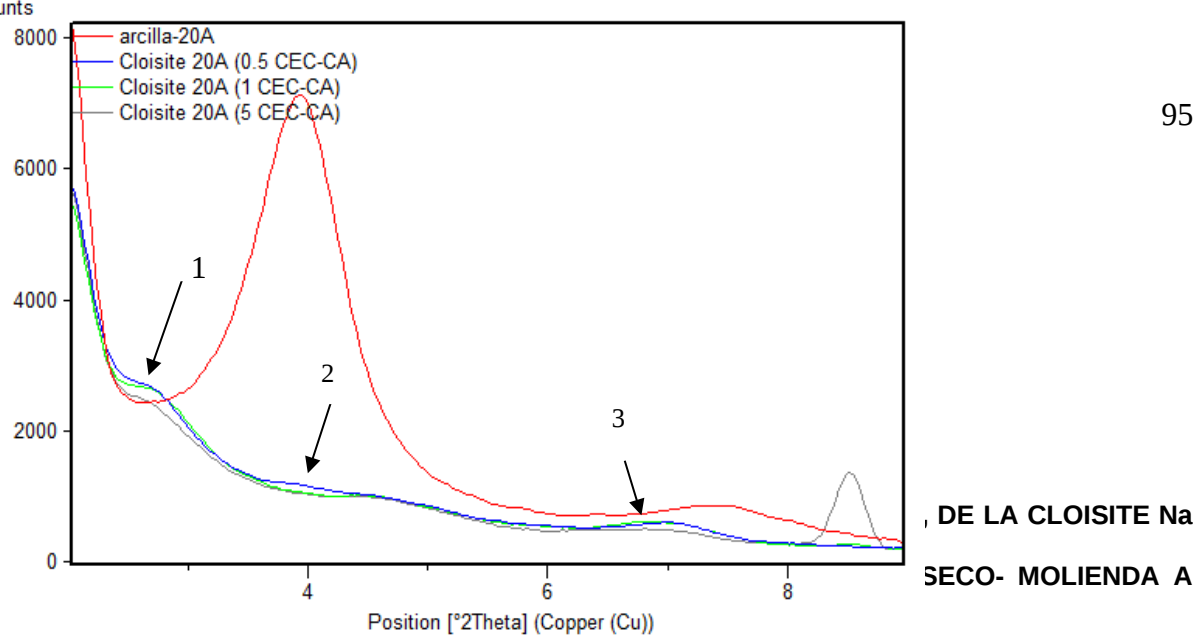
	# rep.	Espacio basal (Å)	Posición 2Θ (Theta)
CNa	----	11.1778	7.903
CNa-0.1CEC-CA	1	11.5018	7.949
	2	11.6345	7.592
CNa-0.5CEC-CA	1	11.2359	7.862
	2	11.3424	7.788
CNa-1CEC-CA	1	11.8220	7.471
	2	11.9387	7.399

**ESPACIO BASAL (\AA), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na,
A 0.1CEC/0.5 CEC/ 1CEC CA (METODO SECO- BRABENDER)**

A las mismas concentraciones pero mediante molienda a mano y temperatura ambiente se obtiene tiene la siguiente tabla V comparativa [36].

TABLA V

	Brabender	Molienda a mano [36]
CNa	11.09	11,24837
CNa-0.1CEC-CA	11.6345	11,38396
CNa-0.5CEC-CA	11.3424	11,78549
CNa-1CEC-CA	11.9387	12,00859



Ahora cabe recalcar que la intercalación puede depender de muchos factores, como la humedad, la temperatura, mayor cantidad de agua presente en la arcilla, la molienda previa al mezclado que se realiza al inhibidor según el método de molienda a mano, por lo que, es el espacio basal aumenta o disminuye en las experimentaciones realizadas.

4.1.1.2. Cloisite 20A

Se realiza el procedimiento a temperatura de 100°C, ya que, se disponía de poca cantidad de arcilla 20A tratada y lavada, con los datos obtenidos de la arcilla Na, se procedió a realizar el mezclado con las mismas variables, el resultado fue óptimo, se observa que aumenta notablemente el espacio basal con respecto al

método de molienda a mano[36], (ver figura 4.4.) y detallada en la tabla VI, demuestran que hubo una afinidad significativa, el aumento de la temperatura de difusión dentro de la galería de la arcilla.

PICO CA
↓

FIGURA 4.4. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 1 CEC / 0.5 CEC / 5 CEC CA (METODO SECO-BRABENDER) POR 5 MIN. A 100°C

En la zona entre $2^\circ(2\theta)$ y $3.5^\circ(2\theta)$ del análisis de la arcilla tratada se presenció una interacción entre el carboxilato de amina y la arcilla 20A, se observan ligeros picos en dicha zona, aumentando el espacio basal, como ya se interpretó en la arcilla Na, esto sucede cuando aumenta la cantidad de CA en la galería de la arcilla. (Ver figura 4.4)

TABLA VI

	#Pico	Espacio Basal (Å)	Posición 2 θ (Theta)
C20A	1	22,40	3.931
	2	11,9820	7.454
C20A-0.1CEC-CA	1	26. 9413	4.080
	2	12.4774	7.078
	3	-----	-----
C20A-0.5CEC-CA	1	33.7804	2.766
	2	22.4046	4.771
	3	12.670	6.970
C20A-5CEC-CA	1	33,9671	2.785
	2	19.8396	4.450
	3	12.9054	6.843

**COMPARACIÓN DE ESPACIO BASAL (\AA), DE LA CLOISITE 20A
0.1CEC/0.5CEC/5CEC CA (METODO SECO- BRABENDER)**

El pico entre 8 y 10 \AA es debido a la estructura del inhibidor CA, y su intensidad aumenta a medida que aumenta la concentración, según se puede apreciar en la figura 4.5 en el análisis de la mezcla a diferentes CEC que se fijó para el desarrollo de la tesis.

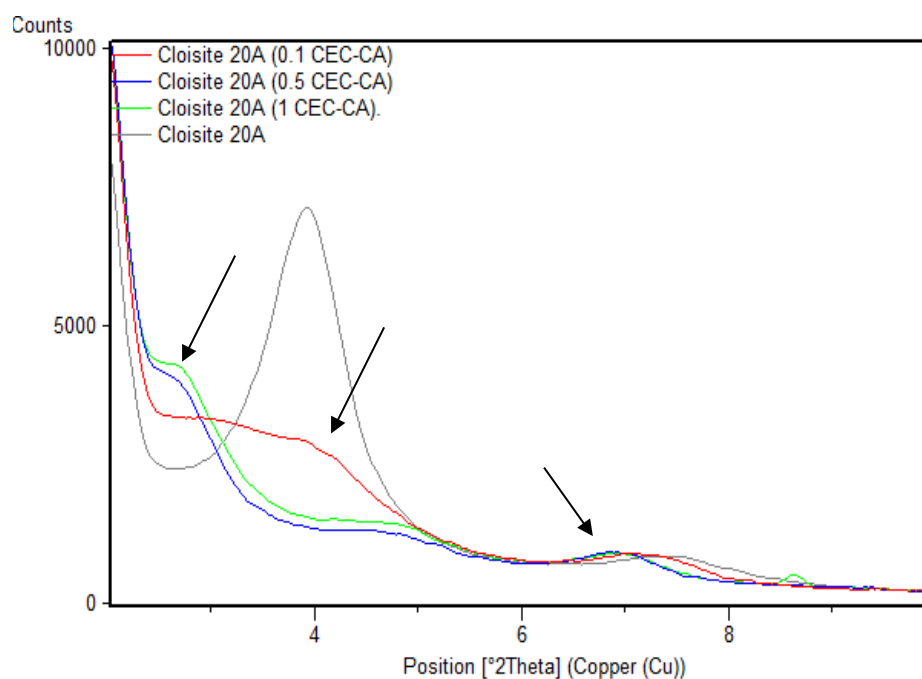


FIGURA 4.5. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 0.1CEC / 0.5CEC / 1CEC CA (METODO SECO-BRABENDER) POR 5 MIN. A 100 $^{\circ}$ C

A continuación en la tabla VII se encuentra la comparación de espacios basales entre ambos métodos.

TABLA VII

	Espacio Basal (A°)		
	#Pico	Molienda a mano	Brabender
C20A	1	22,48967	22,40
	2	11,98847	11,9820
C20A-0,1CEC-CA	1	21,74755	26. 9413
	2	11.87170	12.4774
	3	---	-----
C20A-0,5CEC-CA	1	21,17392	33.7804
	2	11,82944	22.4046
	3	---	12.670
C20A-1CEC-CA	1	21,10387	33,9671
	2	11,83589	19.8396
	3	--	12.9054

COMPARACIÓN DE ESPACIO BASAL (Å) DE LA CLOISITE Na A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (MÉTODO SECO- MOLIENDA A MANO Y BRABENDER) [b]

4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó termogravimetría para cada una de las 6 muestras inhibidor-arcilla y a las arcillas puras, para poder ver los cambios que se generan. Los valores graficados son Peso (%) versus Temperatura (°C) y %W/°C versus Temperatura. Inicialmente se muestran dos gráficos de TGA, en el primero se hace una comparación del entre la arcilla y arcilla-inhibidor a diferente porcentaje de CEC. Este análisis afirma que el aumento del espacio basal ocurre cuando la cantidad de CA aumenta.

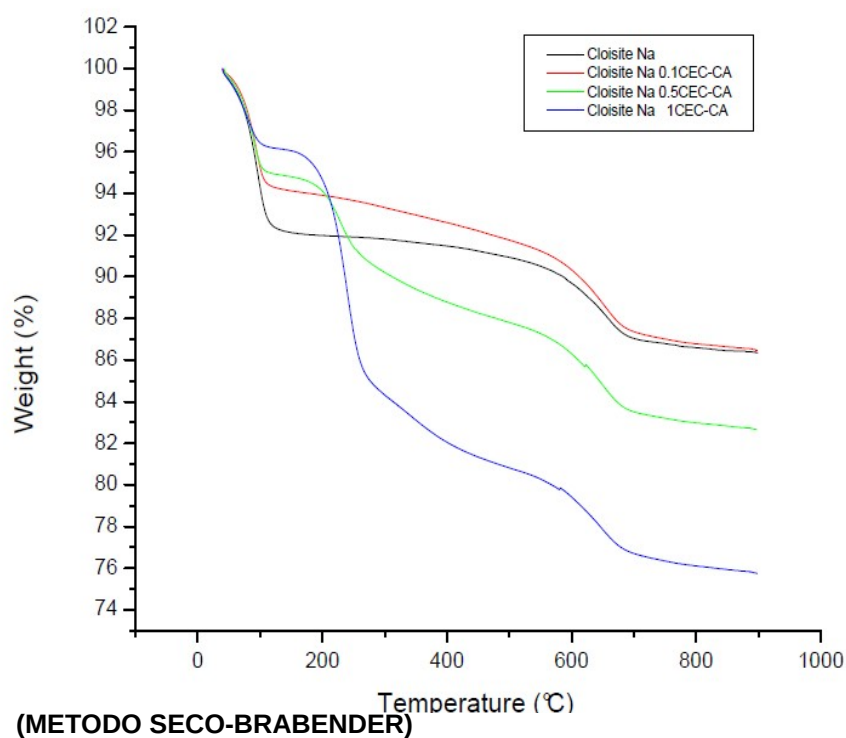
Los análisis y resultados siguientes son de arcilla-inhibidor a 100°C del método seco-Brabender, la descomposición térmica de las organoarcillas depende en gran medida de la naturaleza de los cationes interlaminares, así como de las condiciones experimentales en general este proceso comprende de cuatro fases:

- Pérdida del agua físicamente adsorbida en la superficie exterior de los cristales (agua libre - humedad)
- Pérdida del agua presente en el espacio interlaminar

- Descomposición del surfactante
- Descomposición del agua estructural (deshidroxilación de las láminas) [35]

4.2.1 Cloisite Na

La figura 4.6. muestra la termogravimetría de la arcilla Na pura y de los tratamientos a 0.1, 0.5 y 1 CEC respectivamente, tanto en la gráfica de Peso vs Temperatura y la de su respectiva derivada vs Temperatura.(ver figura 4.7.), el pico de temperatura de degradación, es muy similar para la Cloisite Na y sus diferentes tratamientos, es alrededor de 100°C. Hay una menor degradación de masa al haber mayor cantidad de CA.



Esta degradación a 100°C es de la deshidratación de la arcilla. Hay menos agua cuando el CA se incrementa. Sin embargo, todavía hay agua en 1 CEC CA, esto se debe a las cadenas corta del CA. Por lo tanto, el espacio basal es debido a la mezcla de agua y CA, pero el inhibidor es más responsable del espacio basal en concentraciones más altas de CA.

En la figura 4.7. se muestra la derivada del peso con respecto a la temperatura (% W / °C) de curva TGA se puede observar claramente los primeros picos entre el rango de 80°C y 100°C son por el agua presente en la cloisite Na, en cuanto más inhibidor contenga la arcilla más se incrementa el pico entre 200°C y 250°C, es decir a medida que hay más inhibidor este se va a degradar con mayor facilidad según este análisis, y a su vez este desplaza al agua presente en la arcilla.

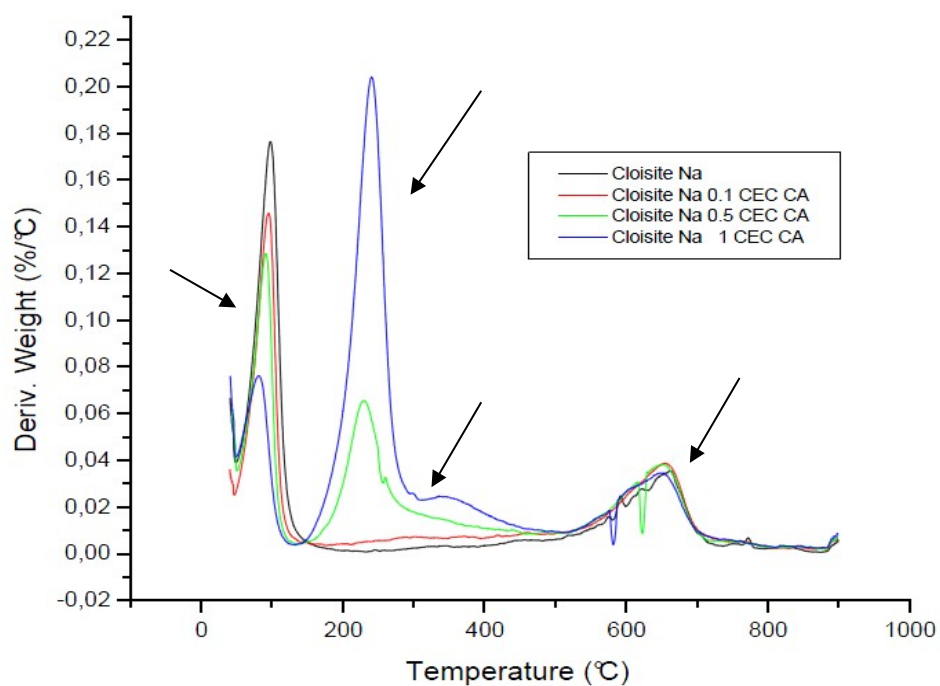


FIGURA 4.7. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 0.1CEC / 0.5CEC / 1CEC CA (METODO SECO-BRABENDER)

En la tabla VIII se detallan estos picos para una mejor comprensión y visualización de las temperaturas de degradación de inhibidor-arcilla.

TABLA VIII

	Pérdida Masa (%)	T ₁ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₂ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₃ (°C)
Cloisite Na	5,18	97,09	---	----	----	----
Cloisite Na 0,1 CEC CA	3,94	87,26	---	----	----	----
Cloisite Na 0,5 CEC CA	3,16	94,45	8,16	229,24	----	----
Cloisite Na 1 CEC CA	2,41	80,30	10,66	239,69	16,51	334,96

DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (METODO SECO- BRABENDER)

La presencia del CA a los 300°C es prácticamente nula, pero los picos que se aprecian entre 300°C y 400°C significan que aún hay inhibidor intercalado entre las placas de la arcilla que impedían que este se degrade a los 243°C, como puede apreciar en la figura 4.7 que a 0.5 y 1 CEC CA Na, fenómeno que no ocurre a 0.1 CEC debido a su baja concentración,

debido a que parte del carboxilato reacciona con el Na ocurriendo así el intercambio catiónico; como la molécula del CA es pequeña, pudo interactuar dentro de las capas, observado en el análisis de FTIR hay un pequeño cambio en el número de longitud de onda de los óxidos de Al, Mg y Fe y en el grupo Si-O en los diferentes CEC. Esto corrobora los análisis del XRD, el cual indicó la formación de nuevos compuestos.

A partir de 600°C los picos que se observan son característicos de la arcilla, ya que a temperaturas mayores de 400°C sufren una transformación por lo cual se pierden grupos hidroxilos OH y se produce la deshidroxilación de la misma o algún otro proceso de la arcilla, a partir de los 800°C se muestran los residuos inorgánicos de las nanoarcillas, que pueden ser Al₂O₃, MgO, SiO₂.

Esto puede ser el apoyo de algunas investigaciones que muestran iones de amina de cadena corta pueden desplazar alrededor del 89% de Na⁺ en la MMT-Na.

No existe una gran diferencia entre el método seco de mezclado a mano y método Brabender, comprueba la presencia de más inhibidor entre las capas de la cloisite Na.

Este análisis refleja el proceso de degradación térmica de la organoarcilla, como se puede apreciar en la figura 4.8. y en la tabla IX, indican que la organoarcilla preparada con este método tienen la misma tasa de degradación.

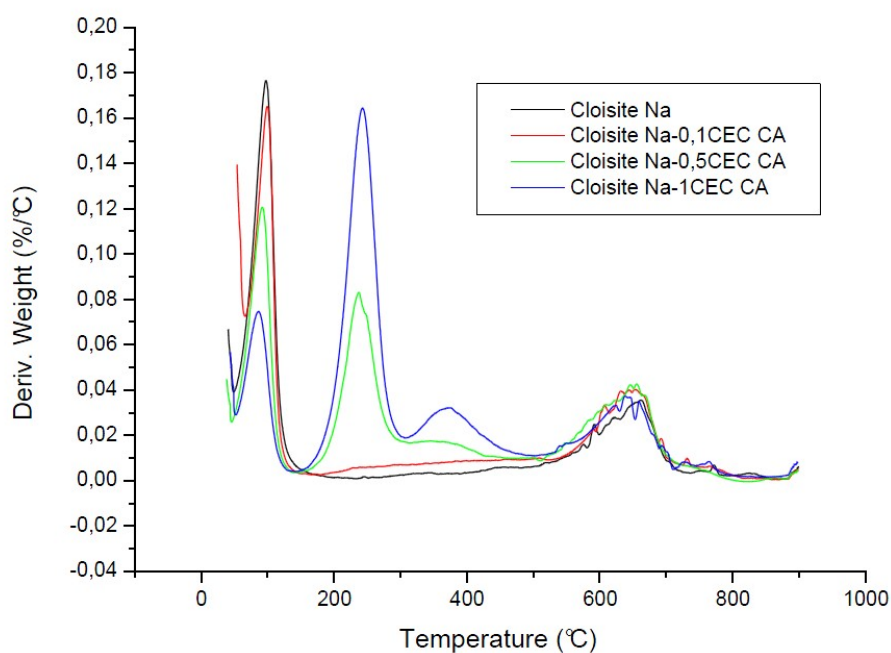


FIGURA 4.8. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 0.1CEC / 0.5CEC / 1CEC CA (METODO SECO-MOLIENDA A MANO) [36]

TABLA IX

	Pérdida Masa (%)	T ₂ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₃ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₄ (°C)
Cloisite Na	5,14	96,94				
Cloisite Na 0,1 CEC CA	5,03	94,97				
Cloisite Na 0,5 CEC CA	3,44	91,24	7,89	237,15		
Cloisite Na 1 CEC CA	2,2	85,71	8,91	242,42	15,14	373,77

DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA DE LA
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na A
0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (MÉTODO SECO- MOLIENDA A MANO) [36]

4.2.2 Cloisite 20A

La figura 4.9 y figura 4.10 se puede observar que la cloisite 20A el pico de descomposición alrededor de 328°C es debido a algún tipo de surfactante presente en este tipo de arcilla debido a su carácter orgánico y/o su tratamiento previo realizado por la empresa fabricante de este tipo de organoarcilla. Se observan 4 picos definidos en la gráfica 4.9. Alrededor de 650°C se presenta la deshidroxilación o la descomposición del agua estructural presente dentro de la estructura de la nanoarcilla.

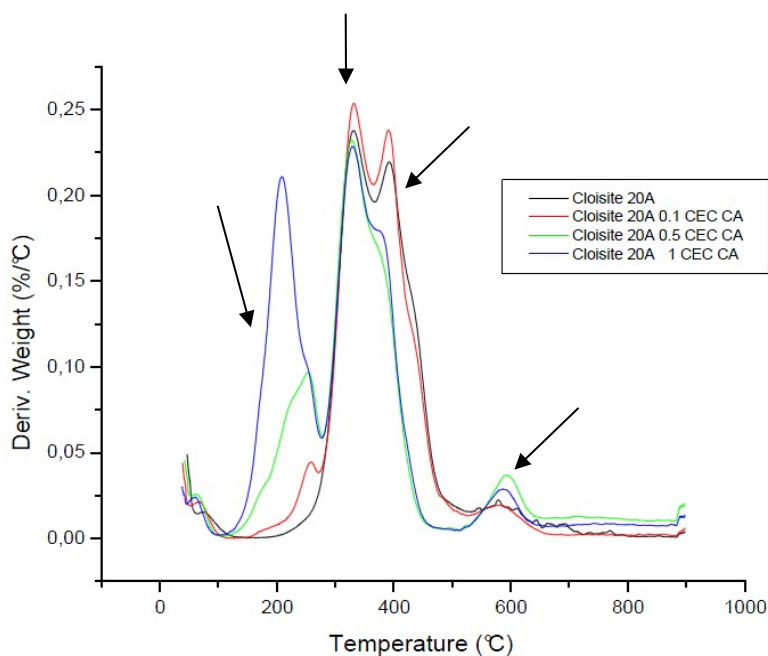


FIGURA 4.9. DERIVADA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A 0.1 CEC/0.5CEC/ 1 CEC CA (MÉTODO SECO BRABENDER)

Se observa un movimiento en el segundo pico indicando un aumento en la temperatura para la descomposición de la cloisite 20A, picos entre 300°C y 350°C se debe al inhibidor CA que se encuentra en la superficie de la cloisite.

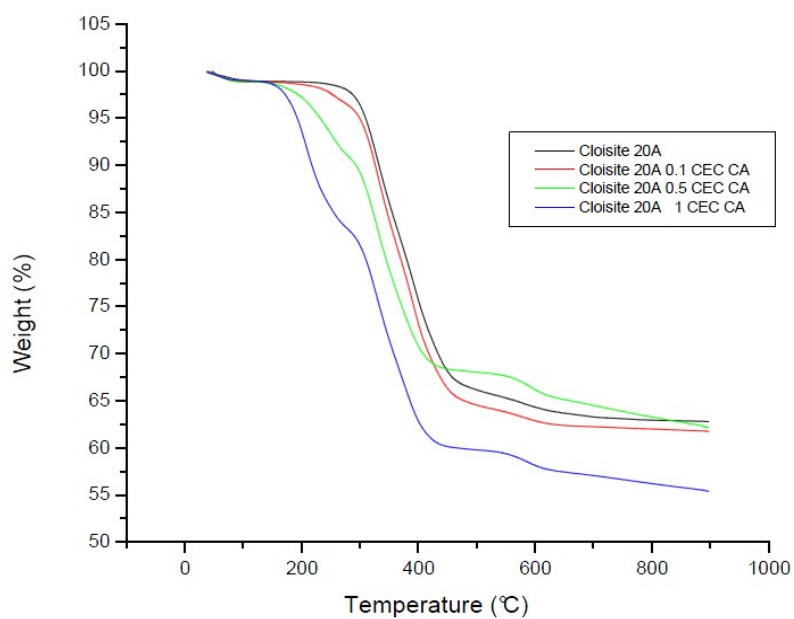


FIGURA 4.10. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A 0.1 CEC/0.5CEC/ 1 CEC CA (MÉTODO SECO-BRABENDER)

Valores entre 520°C y 620°C se deben al inhibidor dentro de las capas los cuales se deben al carboxilato de amino intercalado y/o el surfactante propio de la organoarcilla 20A.

Se puede apreciar que el pico originario de la cloisite 20A a 391,11°C desaparece conforme se agrega CA, en especial en 0.5 CEC CA con se observa en la tabla X, debido a que algunas cadenas del alquilamonio pudieran haber reaccionado con el inhibidor, ya que estos compuestos se descompone antes de los 400°C.

TABLA X

	Pérdida Masa (%)	T ₁ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₂ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₃ (°C)
Cloisite 20^a	----	----	9,24	328,95	22,45	391,11
Cloisite 20A 0,1 CEC CA	2,64	257,02	10,72	330,72	24,6	390,22
Cloisite 20A 0,5 CEC CA	6,9	252,58	16,16	327,17	----	----
Cloisite 20A 1 CEC CA	7,93	207,09	24,05	328,95	33,18	375,12

DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PÉRDIDA MASA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (METODO SECO-BRABENDER)

En relación a la mezcla mediante molienda a mano se puede apreciar aproximadamente los mismos cambios de temperatura de degradación y la pérdida de masa un poco más elevada debido a mayor cantidad de inhibidor presente en la arcilla, y el mismo comportamiento de cloisite-inhibidor que en el método seco Brabender, como se aprecia en la tabla XI.

TABLA XI

	Pérdida Masa (%)	T ₁ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₂ (°C)	Pérdida Masa (%)	T ₃ (°C)
Cloisite 20A			9,60	330,43	22,57	391,43
Cloisite 20A 0,1 CEC CA	2,52	259,75	10,72	328,29	21,61	381,48
Cloisite 20A 0,5 CEC CA	6,62	250,87	15,88	327,14		
Cloisite 20A 1 CEC CA	7,64	213,67	22,24	332,79	32,77	384,48

DETALLE DE PICOS Y PORCENTAJE DE PERDIDA DE MASA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (METODO SECO-MOLIENDA A MANO) [36]

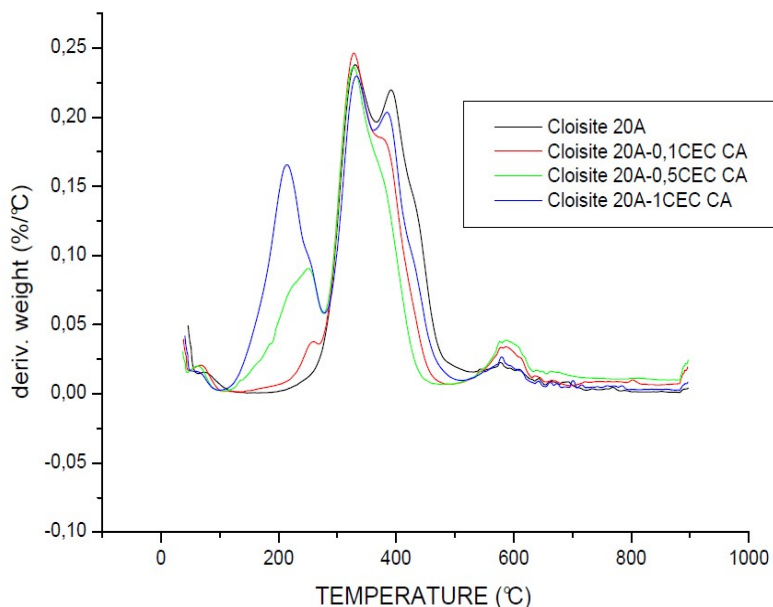


FIGURA 4.11. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A A 0.1CEC/0.5CEC/1CEC CA (METODO SECO-MOLIENDA A MANO) [36]

4.3 Análisis de Espectrometría Infrarroja (FTIR)

A continuación se muestran varias Espectros infrarrojos, en las que se observan las diferentes organoarcillas ya sean en gráficos superpuestos o intercalados, con el fin de poder comparar sus espectros y realizar un análisis más profundo, básicamente lo que buscamos es encontrar los cambios en la estructura molecular de las organoarcillas, no solamente con la adición de picos característicos de las organoarcillas, sino con la observación de cambios en todo el espectro.

La espectrometría infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. La radiación absorbida corresponderá a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de las cloisites, a los cuales esté asociada una variación de momento dipolar [37].

Primero analicemos los espectros característicos de las dos nanoarcillas utilizadas, Cloisite Na y 20A (Ver figura 4.12). La asignación de las bandas de absorción se pueden observar en las tablas XII. Los picos en 2921-2848 cm^{-1} a las cadenas de alquilamonio.

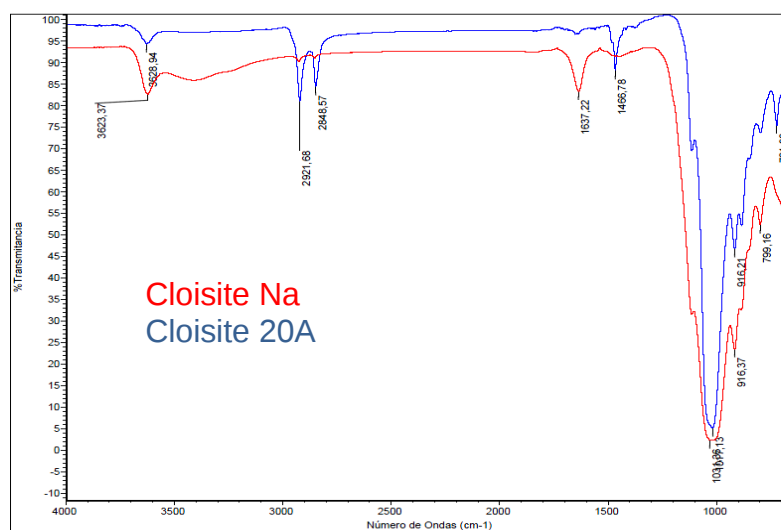


FIGURA 4.12 ESPECTROSCOPÍA FT-IR DE CLOISITES 20A Y Na

TABLA XII

Número de Onda (cm⁻¹)	Asignación tentativa
3623-3628	Estiramiento de los grupos OH presentes en la montmorillonita
2921- 2848	Grupos C-H. Cadenas de Alkilamonio (Cloisite 20A)
1636	Flexión grupo OH. Hidratación
1467	Flexión grupo CH. Cadena de alquilamonio(Cloisite 20A)
1031	Estiramiento en plano Si-O
916	Flexión AlOH
721	Flexión AlFeOH

DATOS OBTENIDOS DE ESPECTROS DE LAS CLOISITES 20A Y Na

4.3.1. Cloisite Na

En el caso de las arcillas modificadas, es posible observar las variaciones en las bandas de los grupos funcionales del inhibidor como el grupo carboxilo, el grupo amino y los grupos hidroxilos como consecuencia de la interacción de las sustancias modificantes con las organoarcillas, y también la aparición de nuevas bandas debidas a enlaces de grupos que se formaron por una fuerte interacción [36].

En el análisis FTIR de la Cloisite Na con los tratamientos a 0.1, 0.5 y 1 CEC CA, se puede observar que existe variación en la longitud de onda, este pertenece al cambio que sucede en el grupo aromático del CA, de $688 - 681 \text{ cm}^{-1}$, que posiblemente se tendría una reacción que provoca el intercambio catiónico entre el surfactante y la Cloisite. (Ver Figura 4.13).

Se observa en la Figura 4.14 que a medida que aumenta la concentración de CEC aumenta también la intensidad del espectro a 0.5 y 1 CEC CA, lo que coincide con los análisis de XRD y TGA.

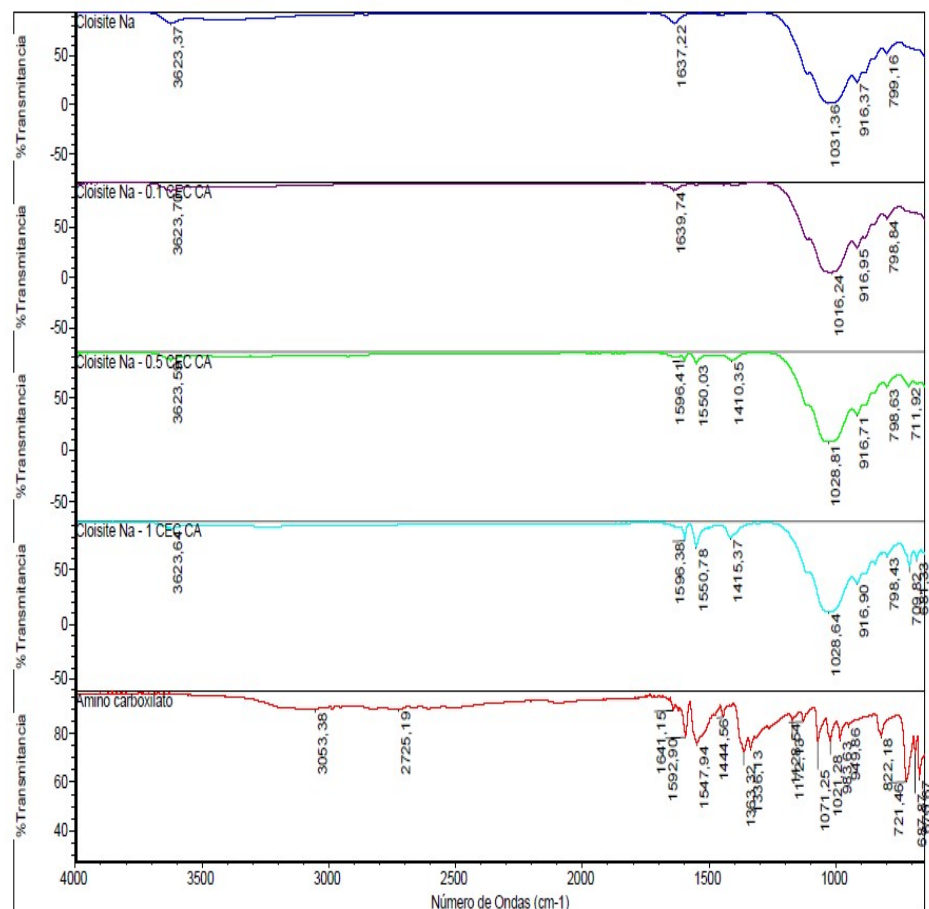


FIGURA 4.13. ESPECTROSCOPIA FTIR DE LA CLOISITE Na

También se observa los picos que se generan de 1400 a 1440 cm^{-1} debido al enlace COOH del ácido carboxílico junto al NA de la Cloisite, los picos entre 1410 y 1415 cm^{-1} en 0.5 y 1 CEC CA respectivamente, es la reacción que ocurre entre arcilla-inhibidor, lo que indicó la formación de un compuesto similar al benzoato de sodio de forma asimétrica, al producirse el

intercambio catiónico entre el CA y la cloisite Na, el pico de 1444 cm^{-1} hay una flexión del CH

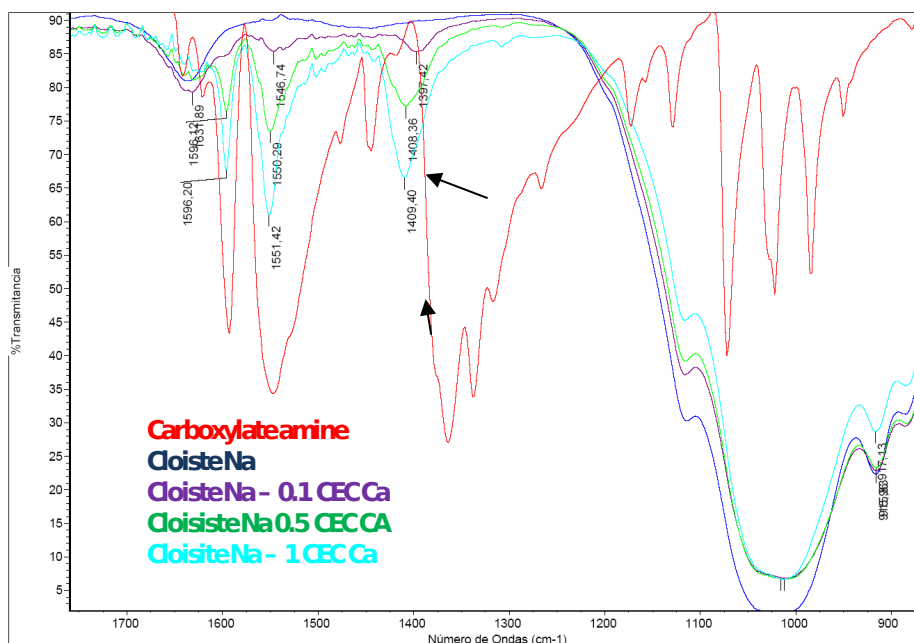


FIGURA 4.14. PICOS REPRESENTATIVOS DEL FTIR DE LA CLOISITE Na

Otros picos que se generan en la interacción es en el rango de 720 cm^{-1} que es el rango de los C H de la amina (metilo) en 0.5 y 1 CEC CA se mueven a 711 y 709 cm^{-1} ese movimiento se debe a que el C H como molécula se haya movido de posición o se haya comprimido, pero no profundizaremos en este tipo de análisis de movimiento de la partícula, porque es un estudio más avanzado y objetivo, y por el momento no corresponde al análisis que se quiere realizar en esta tesis.

La longitud de onda que se observó debido a los enlaces de Si-O, presentó una variación de 1031 cm^{-1} que es de la Cloisite Na sin inhibidor, a $1016, 1028\text{ cm}^{-1}$ para 0.1, 0.5 y 1 CEC respectivamente, indica que hubo una fuerte interacción entre el CA y la cloisite Na.

En ambos métodos mediante molienda a mano y en el Brabender, se observaron pequeños cambios en el número de longitud de onda de los óxidos de Al, Mg y Fe en las cloisites tratadas, lo cual indicaría que existe una interacción del CA dentro de las capas de la molécula.

4.3.2. Cloisite 20A

En el método seco en el Brabender se obtuvo que las bandas de C=C del inhibidor se encuentran presentes a $1599, 1598$ y 1596 cm^{-1} a 0.1, 0.5 y 1 CEC respectivamente en las organoarcillas. Movimientos en las bandas de SiO que varía de 1017 cm^{-1} a $1113, 1115\text{ cm}^{-1}$ a 0.1, 0.5 y 1 CEC CA respectivamente indican pequeños cambios en la estructura de cloisite en sus capas laminares.

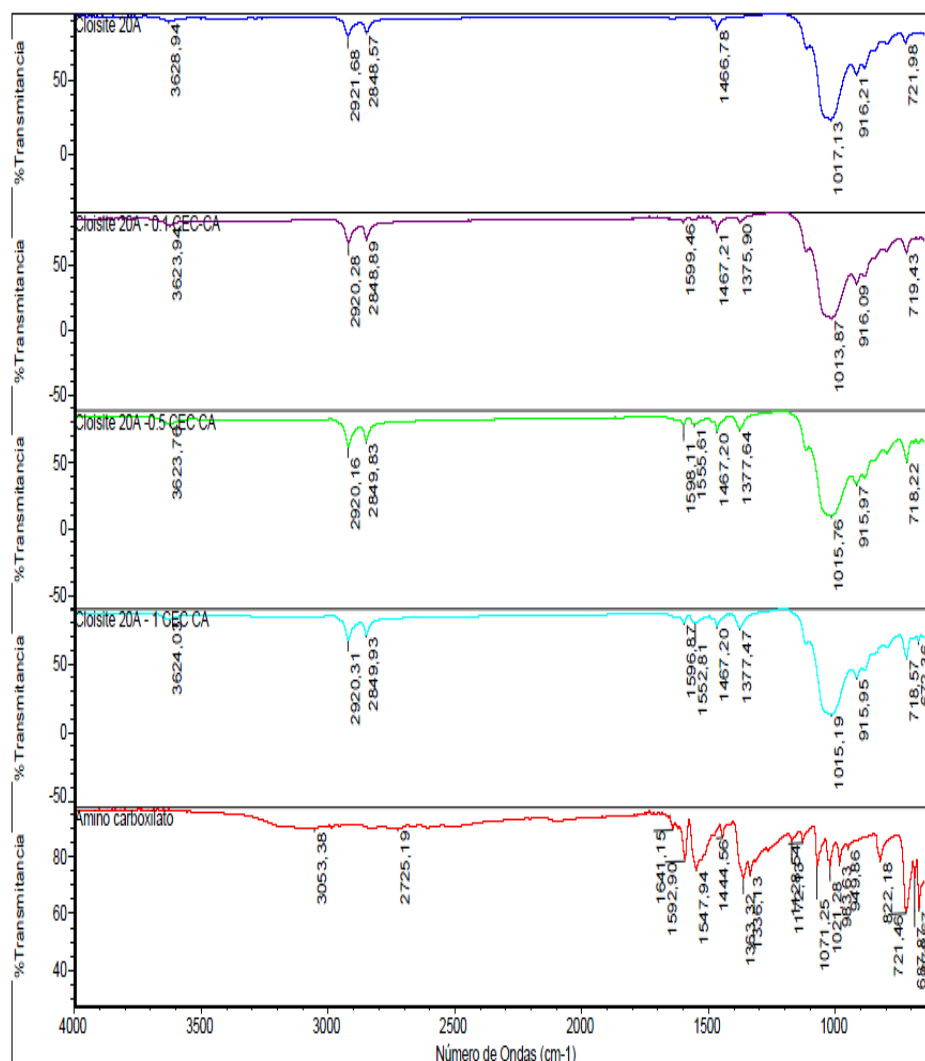


FIGURA 4.15. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE 20A TRATADAS MÉTODO SECO-BRABENDER

Estos ligeros movimientos en las bandas de los grupos funcionales indicaron la interacción que se puede observar en difracción y en el análisis térmico gravimétrico. (Ver Figura 4.15) A medida que aumenta la concentración de organoarcilla también se incrementa la Absorbancia.

4.4. Aplicación de Organoarcillas en Medios Corrosivos

En presencia de humedad u otro agente corrosivo, en cuestión de minutos, los cristales del VCI se disuelven y comienzan a desarrollar una actividad iónica fuerte. El resultado de tal actividad es la adsorción de iones de protección en las superficies de metal, con la formación simultánea de una película molecular que fomenta la ruptura de contacto entre el metal y un electrolito. La presencia de una película monomolecular invisibles no altera ninguna de las características importantes del metal.

4.4.1. Cloisite Na

4.4.1.1. Placas Metálicas Rectangulares sumergidas en soluciones de Organoarcilla

La corrosión en fase aérea se da por cambios de la temperatura ambiente, aire húmedo o se pueden dar por salpicaduras o de forma natural. Se observa en la figura 4.16 a la figura 4.20, como varía la interacción de la organoarcilla en una dilución en medio acuoso al 1%, la tabla XIII se describe los

cambios que ocurren visiblemente por 12 días consecutivos de estar sumergida la mitad de la placa metálica, a 55,2% de humedad, 22.3°C de temperatura ambiente y sumergido a un pH de 7,60 de las soluciones, en la figura 4.16 se muestran como ingresan las placas a la soluciones antes de iniciarse la experimentación, luego en la figura 4.17 se ven partes localizadas en la cual se ha genera corrosión sobre la placa conforme pasan los días que se demuestra con una ligera reducción de peso de las placas. (Ver Anexo B1)

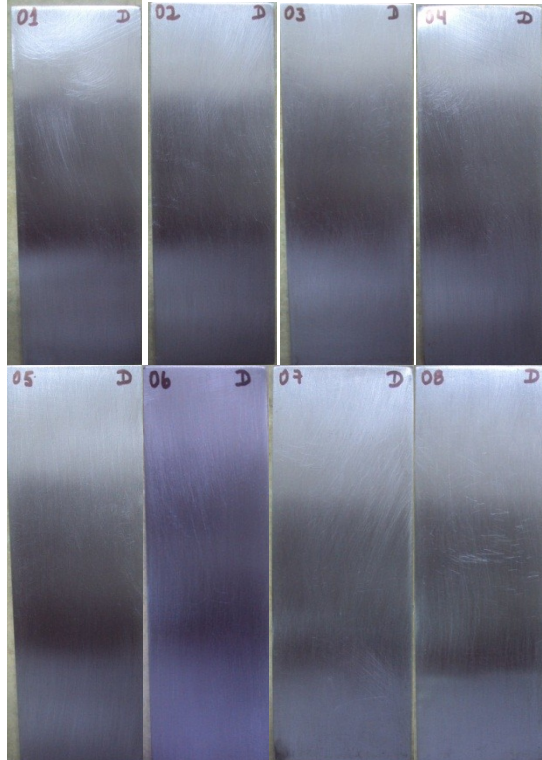
Se realizan algunos ensayos de corrosión con el fin de demostrar la interacción entre el Na⁺ e iones de carboxilato de amina en todas las mezclas de arcilla a diferente CEC-CA. Se sumerge parcialmente la placa para estudiar el comportamiento de protección del CA en la zona líquida, la interface y aérea.

Dentro del recipiente la mitad de la placa de acero se sumerge en el agua y la otra mitad se expone al aire,

si la CA es libre de moverse, puede proteger en todas las fases.

Si hay compuestos en forma de benzoato, no se encuentra suficiente inhibidor volátil para proteger en la zona aérea. El compuesto que se forma, puede proteger en la zona de líquida como se muestra en la figura 4.20.

La pérdida de peso se determinó para calcular la velocidad de corrosión figura 4.36. y la figura 4.44. muestra la eficiencia del inhibidor en todas las muestras. Es notable la disminución de la eficiencia en la Cloisite 1CEC CA, conforme pasan los días, ya que al inicio no se produjo corrosión, esto indica que algunas moléculas del CA fue capaz de proteger desde el comienzo de la experimentación.



**FIGURA 4.16. PLACAS MÉTALICAS RECTANGULARES
LIMPIAS**

Existe una ligera corrosión en la zona aérea conforme pasa el tiempo sumergida la placa en el recipiente (ver figura 4.17), en la interfase, sobre todo en la zona sumergida de la placa se observa según la figura 4.20 no existe corrosión alguna, la parte que se encuentra en contacto con el O_2 , que es la zona aérea de la placa aproximadamente a unos 2 cm. de la interfase posiblemente no hay corrosión, pero

pasado este intervalo se puede observar corrosión en la superficie.

En el tiempo de experimentación de 12 días, las placas sumergidas que contienen la solución solo inhibidor se observar ligera corrosión en los bordes laterales de la zona aérea, como se observa en la figura 4.17. el último día de experimentación.

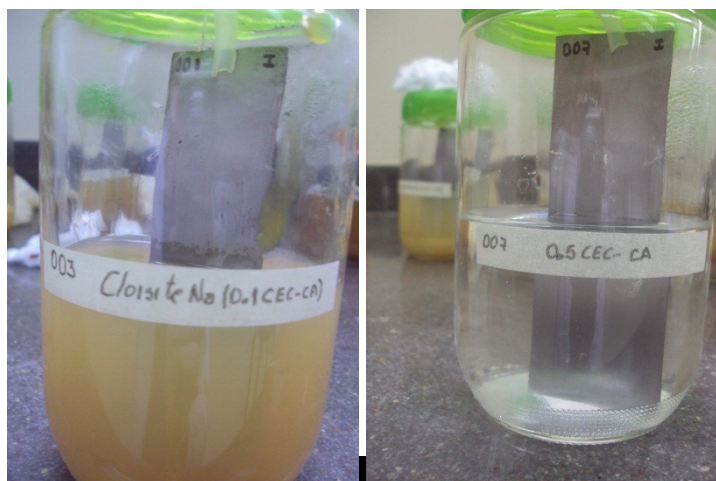
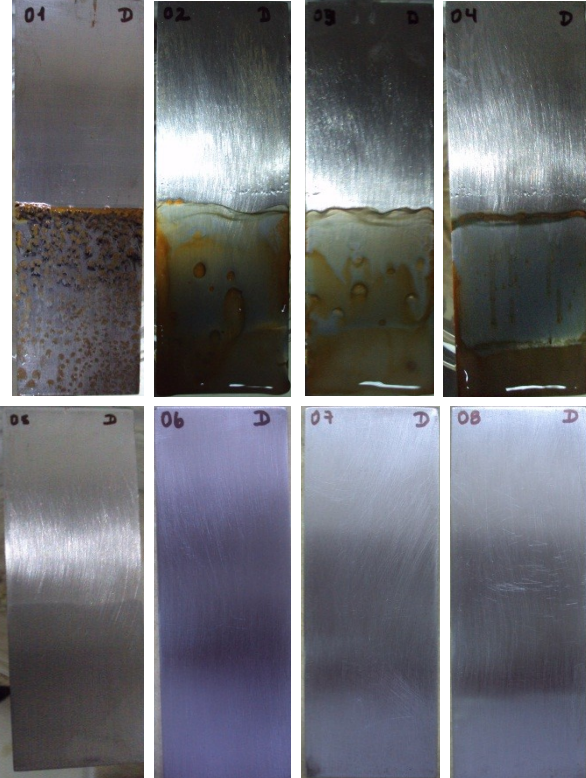


FIGURA 4.17. PLACAS METALICAS SUMERGIDAS EN SOLUCIONES DE CLOISITE Na

Esta experimentación, tiene como fin corroborar con los análisis hechos en los equipos XRD FTIR y TGA que el inhibidor se encuentra en el interior de las capas laminares de la cloisite junto a las cadenas cortas del inhibidor y no tiene capacidad de salir, la

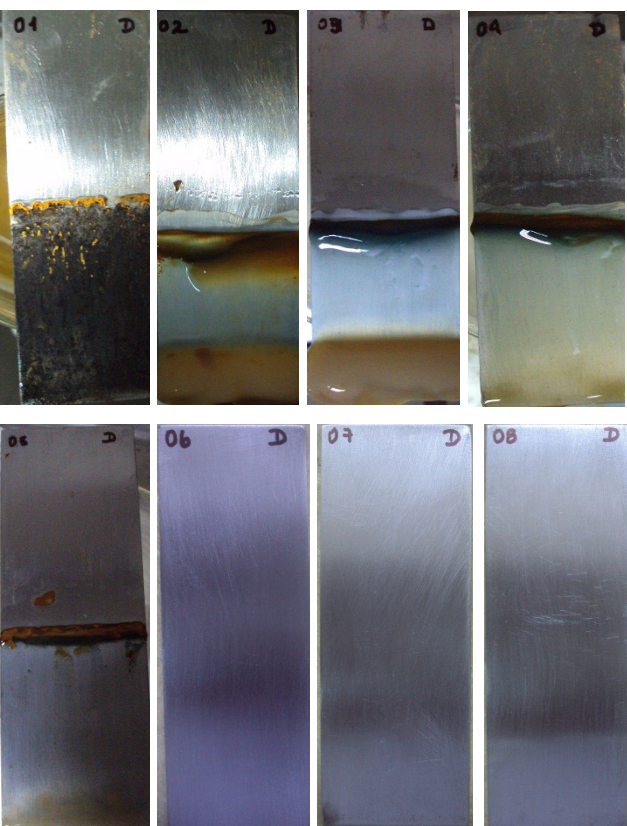


cadena del inhibidor al entrar en humedad esta se disocian en el medio acuoso, como en la corrosión existe una zona catódica y una anódica en la placa metálica, se va a formar un film molecular del inhibidor presente en la arcilla.

**FIGURA 4.18. PLACAS RECTANGULARES SUMERGIDAS
DÍA 1**

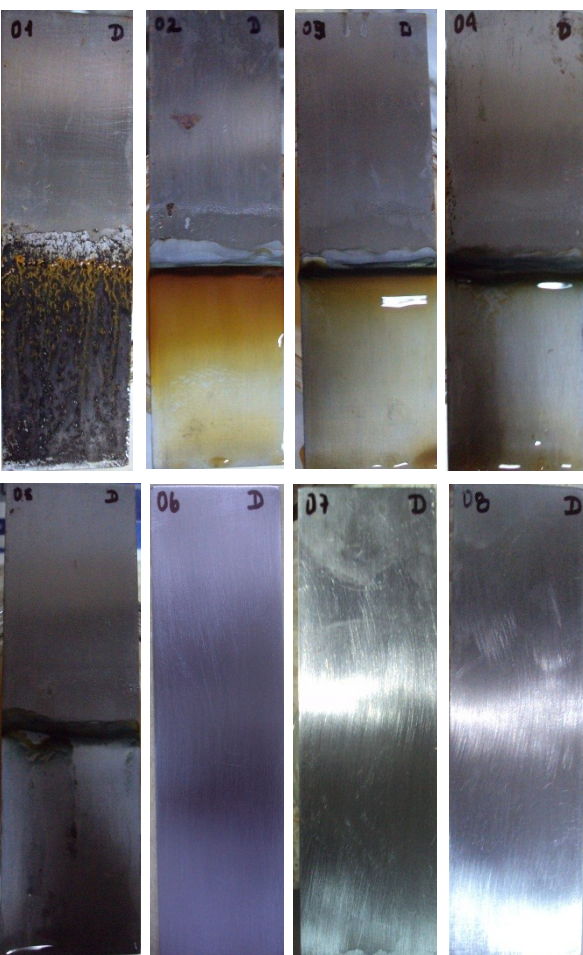
Los grupos carboxílicos que están junto al Na de la arcilla, hacen que el nitrógeno del inhibidor que se desprendió, se coloque sobre la placa, al igual que

otras moléculas, por eso en la zona aérea se observa la corrosión de la placa haciendo que la eficiencia del inhibidor sea mínima.



**FIGURA 4.19. PLACAS RECTANGULARES SUMERGIDAS
DÍA 6**

En días posteriores se mantienen las variables fijas de temperatura y humedad, los recipientes no se movieron de lugar, se observa el mismo comportamiento del inhibidor sobre las placas.



**FIGURA 4.20. PLACAS RECTANGULARES SUMERGIDAS -
DÍA 12**

Al final del ensayo se procedió a limpiar con alcohol y agua desionizada a quitar restos de la solución en las placas metálicas, sobre todo la parte que estuvo sumergida para determinar de forma visual el grado de corrosión en las placas, como se observar en la figura 4.21.

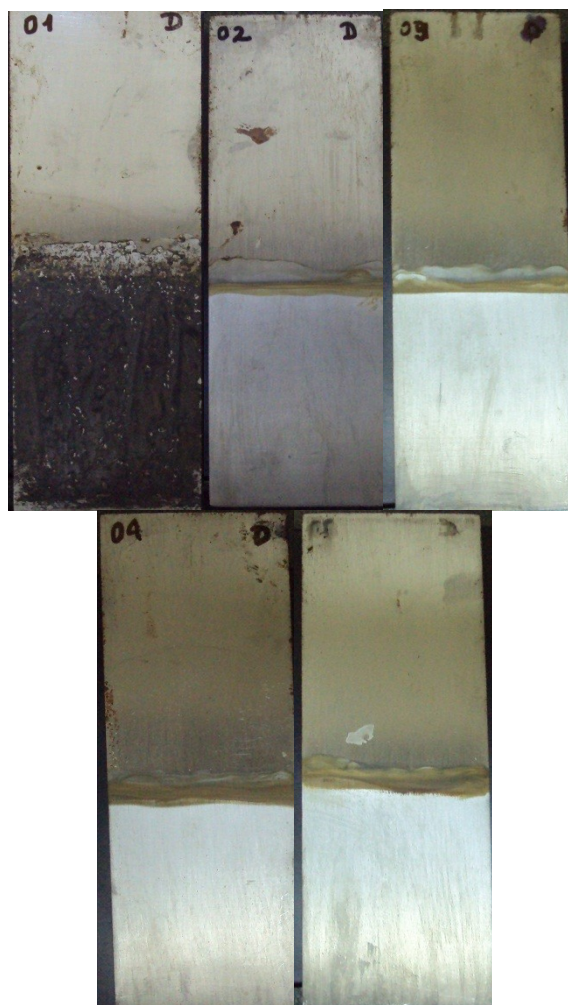


FIGURA 4.21. PLACAS RECTANGULARES SUMERGIDAS-DÍA 12 LIMPIAS

La corrosión del acero en condición neutra, es decir, las variables de temperatura y humedad no cambian, la reacción de oxidación anódica (disolución) de hierro (Ec. 2.1) y la reducción catódica del oxígeno (Ec.2.2), ambas son equivalentes, es decir, el

oxígeno se disuelve en una solución acuosa, la tasa de la disolución del hierro determinada por la reducción limitada de la difusión de O_2 , es el paso determinante de la velocidad de corrosión en la parte superior de la placa. (Ver Apéndice B2). Las placas corroídas se detallan en la tabla XIII, según la escala detallada a continuación:

Extremadamente corrosión severa: 0;

Demasiada corrosión severa: 1;

Corrosión severa: 2;

Corrosión moderada: 3;

Corrosión ligera: 4;

Poca corrosión ligera: 5;

No hay corrosión visible: 6.

Tabla XIII

Placa	Observación								
	DÍA 1			DÍA 6			DÍA 12		
	FV	IF	FS	FV	IF	FS	FV	IF	FS
01	0	0	1	0	0	1	0	0	1
02	6	5	5	3	4	5	2	4	5
03	6	5	5	4	4	6	3	4	6
04	6	5	5	4	4	6	4	4	6
05	6	5	5	5	4	6	4	4	6
06	6	6	6	5	4	6	4	4	6
07	6	6	6	5	4	6	4	4	6
08	6	6	6	5	4	6	4	4	6

**DETALLES CORROSIVOS VISIBLES DE PLACAS METÁLICAS EN
MEDIO ACUOSO**

4.4.1.2. Medios Corrosivos

El VCI contiene compuestos químicos, que extienden a sus propiedades inhibitorias de la corrosión a una superficie metálica por volatilización en un espacio cerrado. En general, los mecanismos de cómo VCI funciona para evitar la corrosión, son

muy pocas las explicaciones, según la bibliografía, estas explicaciones dicen el supuesto de que la superficie externa de un metal se compone de óxido de metal con un espesor bastante uniforme, el VCI entonces se une al óxido por medio de enlaces químicos débiles y forma una monocapa adsorbida para proteger a esta interfaz de la penetración de agentes corrosivos como el agua, iones erosiva (SO_4^{2-} , Cl^-) entre otros, la monocapa adsorbida puede cambiar la tasa de reacciones electroquímica, la disolución del metal o la reducción de oxígeno. [38].

Se observa en la figura 4.23 que las superficies metálicas son muy pocos uniformes, la velocidad de corrosión puede ser determinada por la propagación de defectos en la placa, tales como la rotura de la película de protección VCI y la superficie irregular del metal, de esto depende la absorción del inhibidor sea eficaz. [39]

El tiempo de 2 horas, que las placas se mantienen dentro del recipiente de vidrio sin el medio corrosivo

se lo realiza para que el inhibidor ejerza su propiedad de volatilizarse, debido al cambio de temperatura progresivo que se da en el horno, de una temperatura ambiente a 50°C, se introduce el medio corrosivo y se realiza un ambiente cíclico los siguientes 21 días de prueba consecutivamente, este conlleva los siguientes etapas: que envuelve a todo el sistema dentro del recipiente de vidrio. (ver figura 4.22.)



FIGURA 4.22. RECIPIENTE DE VIDRIO DESPUES DEL CLICO DE HUMEDAD

4.4.1.2.1. Medio Marino

Todas las placas al iniciarse el ensayo están completamente limpias, como se puede apreciar en la figura 4.23.



FIGURA 4.23. PLACA METÁLICA CIRCULAR LIMPIA

Seis componentes todos [iones](#) que tiene el agua marina, dan cuenta del que más del 99% de la composición es soluto, en general el agua marina tiene aniones de Cl^- , SO_4^{2-} , bicarbonato (HCO_3^-) y cationes de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} entre otros, es por eso que su salinidad es alta, y debido a esta salinidad que provoca serios daños por causa de la corrosión en zonas costeras, el componente predominante principal es el [cloruro](#)

sódico, el agua de mar tiene un pH de 8,35.

El mecanismo de reacción que podría generarse es de acuerdo el electrolito interaccione con el medio corrosivo explicado en el capítulo 2, los aniones principales del agua marina son el Cl^- y sulfatos que serían los agentes que producen la corrosión en este medio.

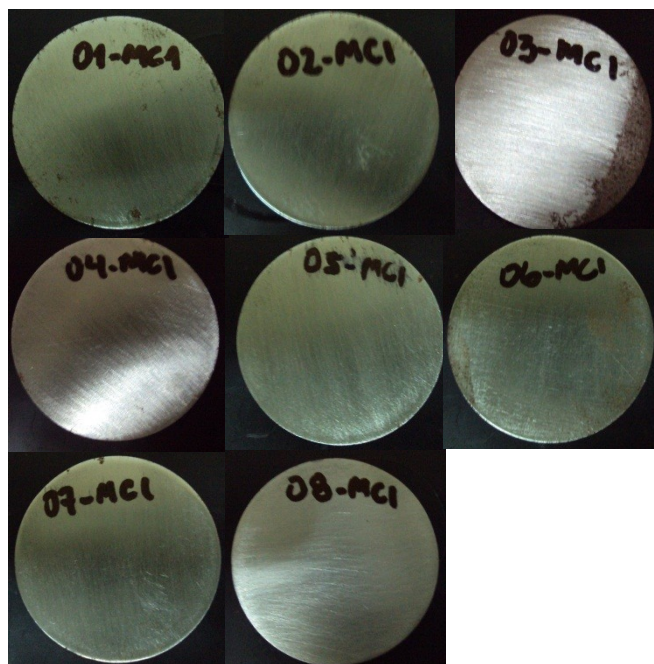


FIGURA 4.24. PLACAS METÁLICAS CIRCULARES EN MEDIO CORROSIVO MARINO-SM₃
Al final vemos mayor corrosión en la Cloisite con menor cantidad de inhibidor

la 03-MC1 y tiene un comportamiento similar a la 06-MC1 que tiene el mismo porcentaje pero sin cloisite.

La placa que sirve de blanco se observa una corrosión muy visible en toda su área como se observa en la figura 4.24 y en la figura 4.25., se puede ver corrosión localizada en las diferentes placas.

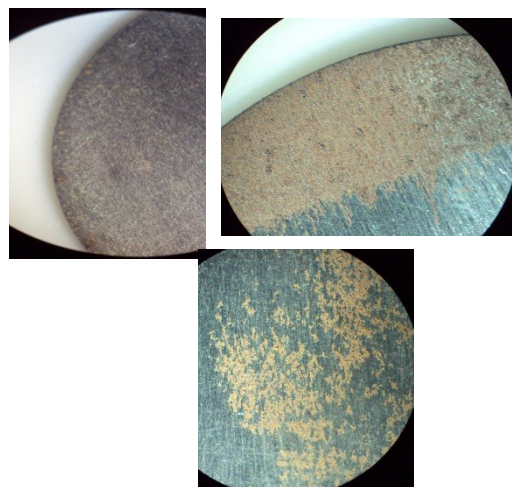
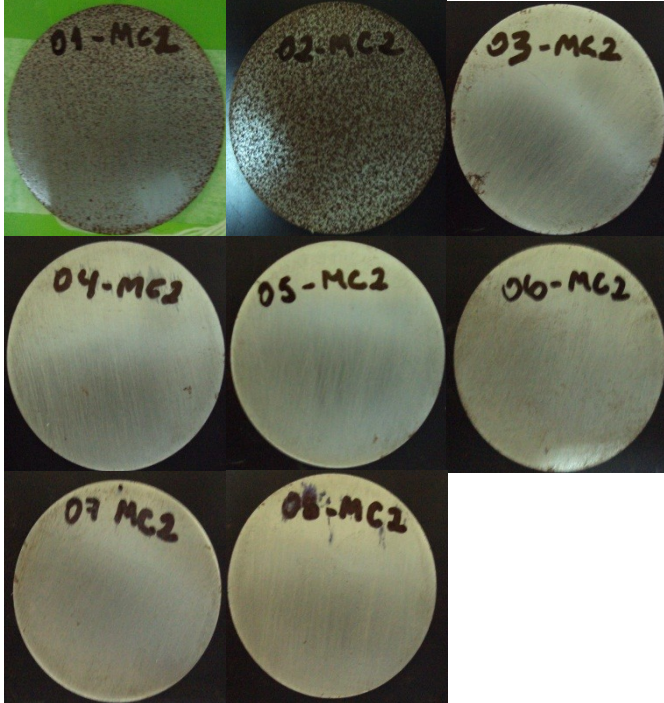


FIGURA 4.25. CORROSIÓN LOCALIZADA EN DIFERENTES PLACAS 01 MC1. 03 MC1 Y 06 MC1

4.4.1.2.2. Cloruro de Hidrógeno



La presencia de cloro como agente corrosivo generalmente aumenta el potencial anódico en la placa, cuando el potencial de corrosión es establecido por un oxidante químico disuelto, el potencial aumenta de manera constante con el tiempo después de la inmersión de la placa en el ambiente corrosivo.

FIGURA 4.26. PLACAS METÁLICAS CIRCULARES EN MEDIO CORROSIVO CLORURO DE HIDRÓGENO – SM_3

La picadura se inició en la placa 01 MC2, 02 MC2 a la semana del test, y la corrosión en partes localizadas en la 03

MC2, 04 MC2, 04 MC3, se producen a los 15 días manteniéndose constante hasta el final del test, con ayuda de un microscopio se puede apreciar el tipo de corrosión que se genera que es por picadura debido al ambiente ácido (Ver figura 4.26 y figura 4.27).

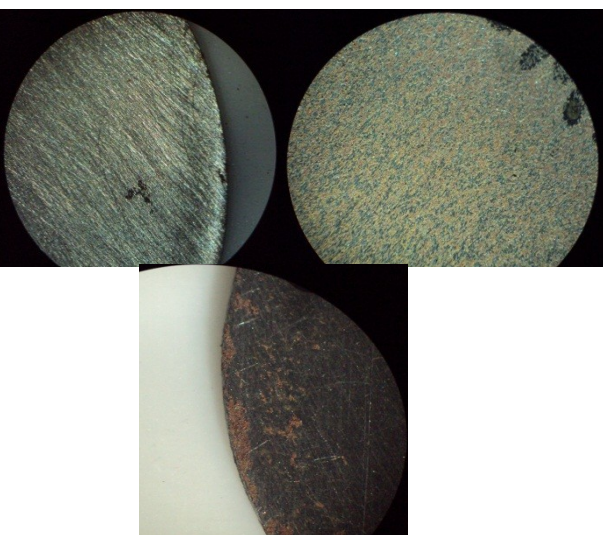
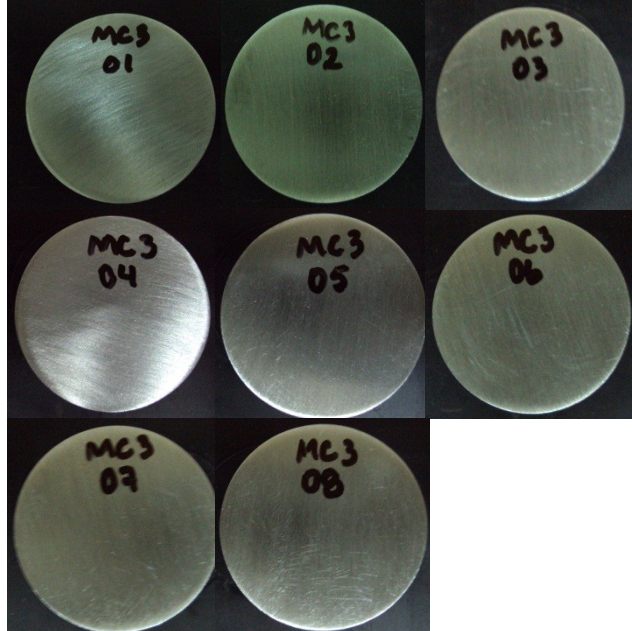


FIGURA 4.27. PICADURAS DE LA PLACAS METÁLICAS SM₃

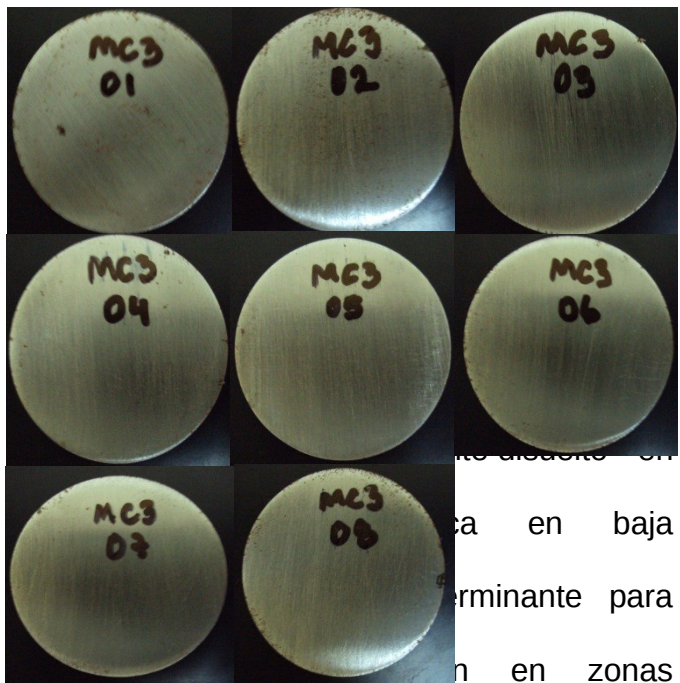
4.4.1.2.3. Sulfuro de Amonio



Los posibles compuestos que se pueden generar al elevarse la temperatura y provocándose un ciclo de humedad en el recipiente cerrado, son el azufre, amonio, óxido de azufre, de los cuales SO_2 proveniente de la reacción del azufre y oxígeno, es el determinante para que se produzca la corrosión en este medio corrosivo.

FIGURA 4.28. PLACAS METÁLICAS CIRCULARES EN MEDIO SULFURO DE AMONIO – SM_0

Este ambiente corrosivo, por lo general contiene una cierta cantidad de S,



localizadas del metal expuesto.

**FIGURA 4.29. PLACAS METÁLICAS CIRCULARES
EN MEDIO SULFURO DE AMONIO – SM_3**

Placa 01: Hay corrosión localizada.

Placa 02: Corroída en bordes laterales visiblemente.

Placa 03: aparentemente no corroída con ligeros puntos de corrosión.

Placa 04: aparentemente no corroída con ligeros puntos de corrosión

Placa 05: aparentemente no corroída.

Placa 06: aparentemente no corroída

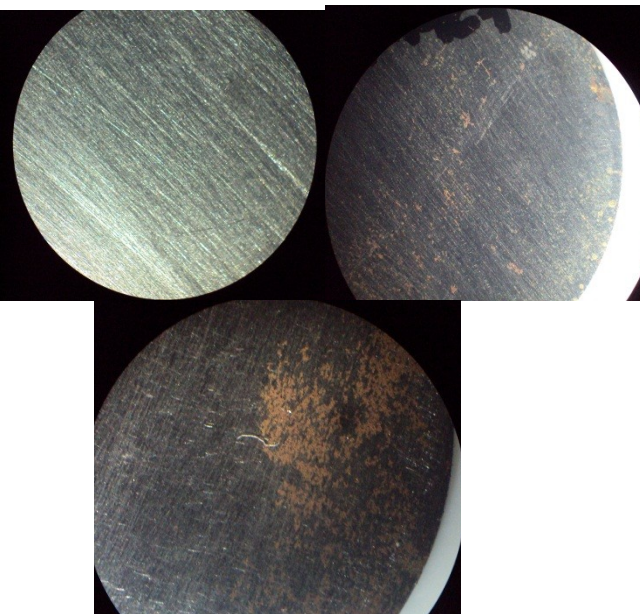
Placa 07: corroída en un extremo ligeramente

Placa 08: Corroída en el lado derecho en una zona específica.

La hidrólisis del sulfato ferroso controla la propagación de la corrosión, debido a que se forma mayor cantidad de FeOOH que hace que no se produzca un agrietamiento de la placa, como en el caso de HCl .

Se produce corrosión localizada en los bordes y puntos localizados que

contienen óxidos según se aprecia en la figura 4.30.

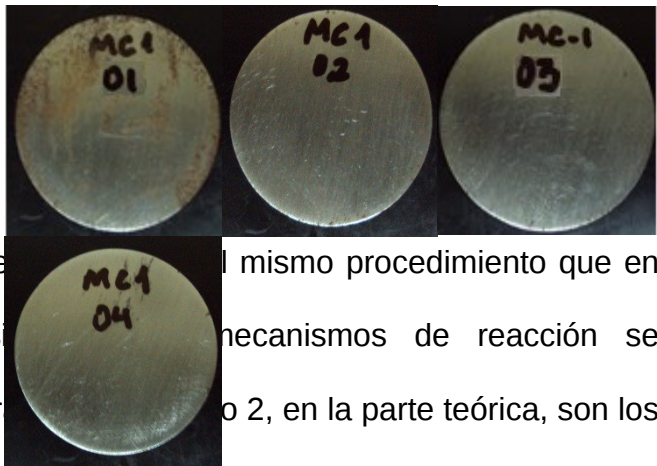


**FIGURA 4.30. CORROSIÓN LOCALIZADA EN MC4
MC3 Y 02 MC3 -01 MC3 – SM₃**

4.4.2. Cloisite 20A

En este tipo de organoarcilla no se realiza el procedimiento de sumergir placas metálicas en soluciones de arcilla al 1%, debido a su baja afinidad de solubilidad con el agua, que impide que se forme una solución organoarcilla-agua.

4.4.2.1. Medios Corrosivos

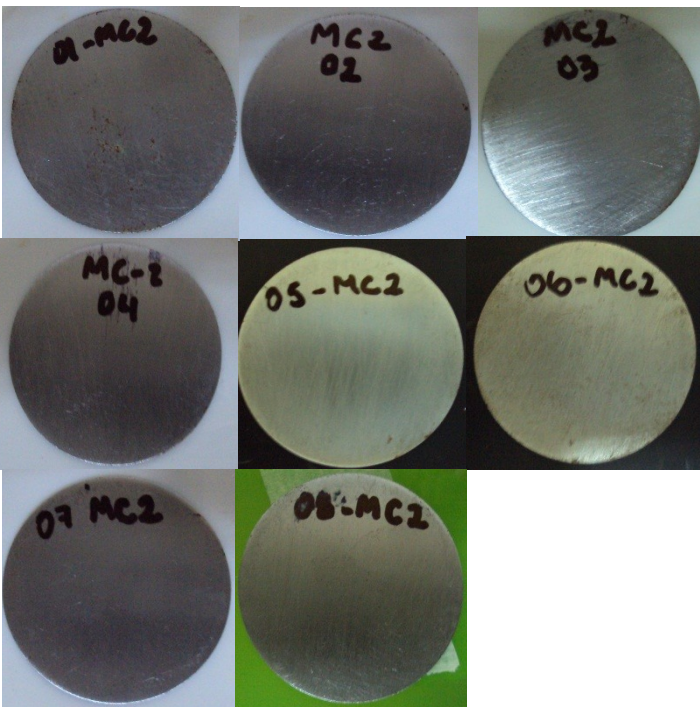


Se procedió al mismo procedimiento que en la Cloisite. Los mecanismos de reacción se encuentran en el capítulo 2, en la parte teórica, son los mismos medios corrosivos que en la cloisite Na, cabe recalcar, que son las posibles reacciones más frecuentes que se pueden generar según el medio corrosivo atmosférico, que no son objeto de estudios profundos y no forman parte del análisis de esta tesis. (Ver apéndice B5)

4.4.2.1.1. Medio Marino

FIGURA 4.31 PLACAS METÁLICAS CIRCULARES MC1- SM₃

Placa 01: Se observa una placa corroída en los bordes laterales



Placa 02: se observa poca corrosión en los extremos de la placa

Placa 03: se observa ligera corrosión en los bordes

Placa 04: no se observa corrosión aparente sobre la placa pero si en los bordes.

Placa 05: no se observa corrosión alguna.

Placa 06: corrosión ligera sobre la placa en zonas determinadas.

Placa 07: no se observa corrosión alguna.

Placa 08: no se observa corrosión alguna aparentemente.

4.4.2.1.2. Cloruro de Hidrógeno

FIGURA 4.32 PLACAS METÁLICAS CIRCULARES MC2- SM₃

Placa 01: Se observa una placa corroída y picada en toda su área superficial.

Placa 02: se observa corrosión localizada en los extremos de la placa.

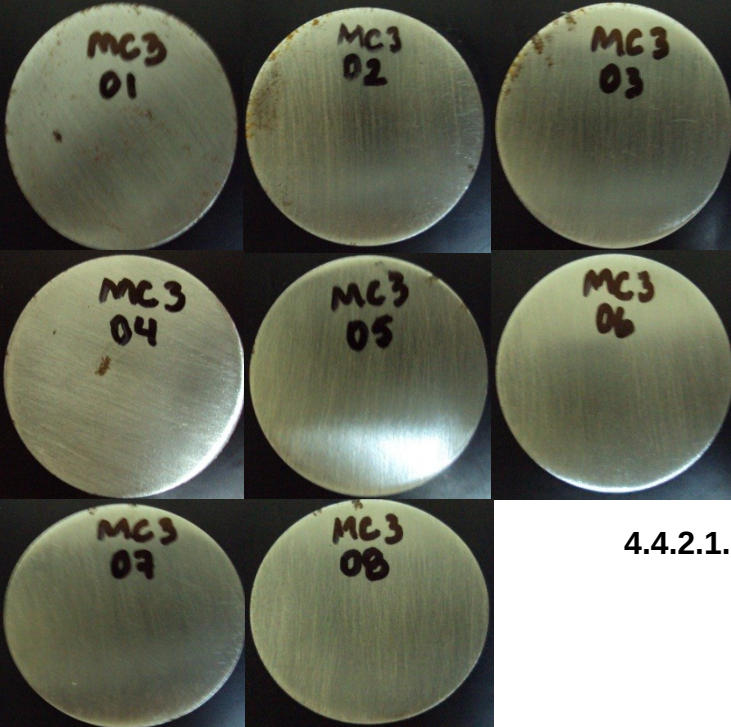
Placa 03: aparentemente no se observa corrosión.

Placa 04: no se observa corrosión aparente sobre la placa pero si en los bordes.

Placa 05: no se observa corrosión alguna.

Placa 06: corrosión ligera sobre la placa en zonas determinadas.

Placa 07: no se observa corrosión alguna.



Placa 08: no se observa corrosión alguna.

4.4.2.1.3. Sulfuro de Amonio

FIGURA 4.33. PLACAS METÁLICAS CIRCULARES MC3- SM_3

Placa 01: Se observa una placa corroída en los bordes laterales y parte frontal de la placa.

Placa 02: se observa ligera corrosión en el extremo de la placa.

Placa 03: se observa ligera corrosión en un extremo de la placa.

Placa 04: no se observa corrosión aparente solo en un punto determinado y en bordes.

Placa 05: no se observa corrosión alguna.

Placa 06: no se observa corrosión.

Placa 07: no se observa corrosión alguna.

Placa 08: no se observa corrosión alguna.

4.5. Difracción de Rayos X de placas metálicas expuestas a medios corrosivos

El método de difracción de rayos X es uno de los métodos más eficaces para identificación de la estructura de los diferentes componentes en los productos de corrosión, pero en nuestra investigación no fue de gran ayuda, debido a que, la cantidad de corrosión en las placas fue mínima, no se encontró un pico representativo en los análisis de XRD de corrosión (Ver figura 4.36).

Se procedió a analizar mediante referencias bibliográficas y exponiendo una placa totalmente al medio corrosivo, para determinar un breve análisis de los picos y compuestos que se



generan en la corrosión según el medio corrosivo expuesto. (Ver figura 4.34)

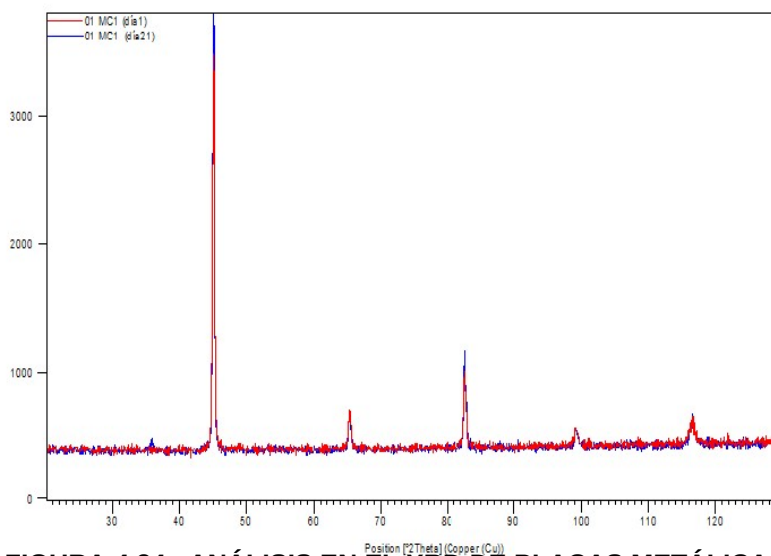
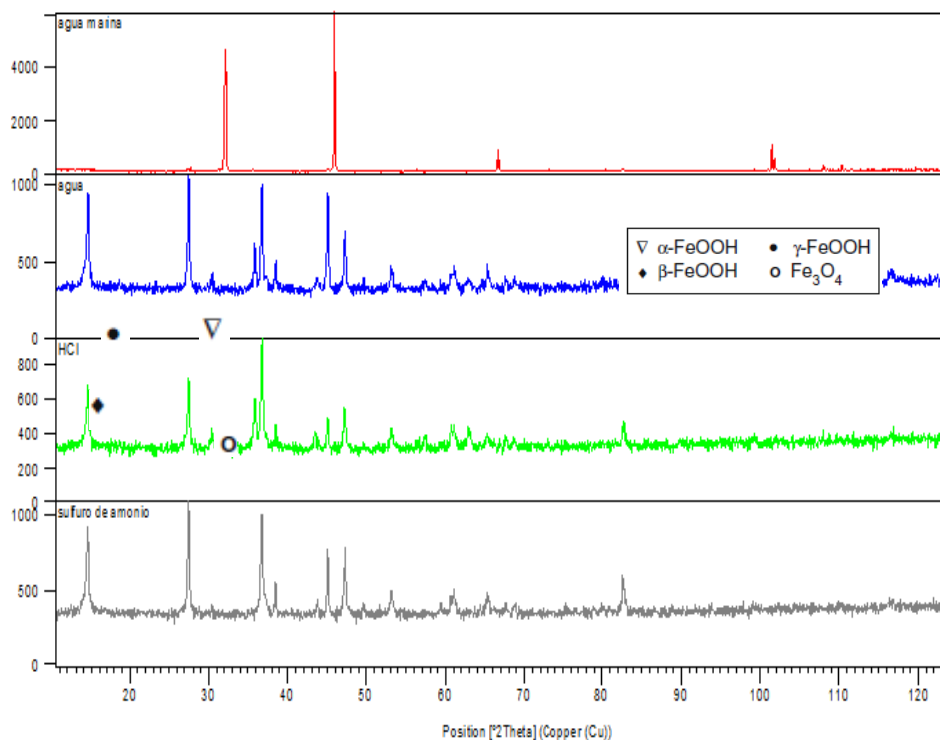


FIGURA 4.34. ANÁLISIS EN EL XRD DE PLACAS METÁLICAS CORROÍDAS

Se sabe que el óxido se compone principalmente de oxihidróxidos de hierro (FeOOH), que es una sustancia amorfa, que no da picos claros en difracción de rayos X, las diferentes estructuras de oxihidróxidas como la $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\beta\text{-FeOOH}$ se



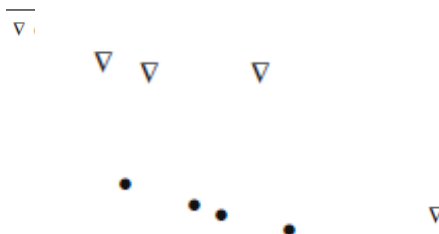


FIGURA 4.35. ANÁLISIS EN EL XRD DE PLACAS CORROÍDAS EN EL MEDIO CORROSIVO REPRESENTATIVO.

Los productos de corrosión identificados por difracción de rayos X han sido la lepidocrocita (γ -FeOOH), goethita (α -FeOOH) y magnetita (Fe_2O_3), los componentes de oxidación más comunes. (Ver apéndice C2) [42]. La corrosión en el medio HCl depende principalmente de cloruros, además en los ambientes más agresivos hubo una mayor tendencia de protección de la formación de productos de corrosión. Lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH) se encontraron como principales componentes. (ver figura 4.34)

La corrosión en el medio marino es común encontrar la magnetita (Fe_3O_4) y akaganeite (β -FeOOH). [13,14]. Se observa que en todas

las placas que hay una resistencia a la corrosión por medio del inhibidor e inhibidor-arcilla, pero se observa una ligera corrosión comparada con las que solo contienen inhibidor, a diferencia del blanco que se encuentran corroídas en su mayoría en los diferentes medios e inclusive las que solo contienen arcilla sin inhibidor hay ligera corrosión. Es decir que el comportamiento del inhibidor es variado dentro la arcilla e incluso estando solo, comprobando que le es difícil salir de la arcilla para proteger de forma eficaz la placa metálica, por lo que se produce corrosión en las primeras semanas.

4.1.

4.6. Corrosión Rate

Se realiza el análisis de corrosión rate de todas las placas en los diferentes medios corrosivos para una mejor comprensión del funcionamiento del inhibidor en la arcilla y del inhibidor solo y poder determinar el comportamiento del inhibidor dentro de la arcilla y solo.

4.6.1. Cloisite Na

4.6.1.1. Placas Rectangulares en Medio Acuoso

Se puede observar los datos de corrosión rate, pérdida de peso en el Apéndice B1 al B3. En la figura 4.36 se observa el comportamiento del inhibidor frente al arcilla-inhibidor, se puede notar que no hay corrosión en el medio acuoso donde se encuentra sumergida la placa haciendo que el inhibidor no funcione volatilizándose en el medio aéreo debido a la formación del benzoato de sodio, generando que sus propiedades físicos-químicos no se desarrollen de forma normal.

En la mezcla arcilla-inhibidor se aprecia que las moléculas del inhibidor que se encuentran en la galería de la arcilla no puedan volatizarse y vean complicado salir a proteger en el medio aéreo. El blanco para las arcillas tiende a tener el mismo comportamiento en comparación con la mezcla arcilla-inhibidor que tienen mayor corrosión, las que tienen menor inhibidor.

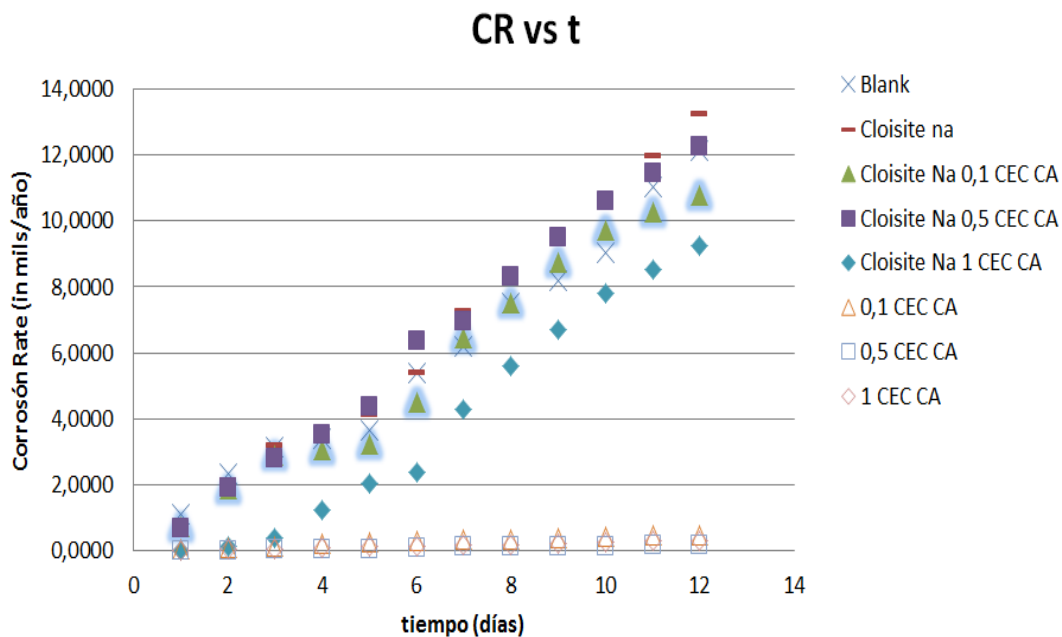


FIGURA 4.36. CORROSIÓN RATE EN PLACAS METÁLICAS RECTANGULARES SUMERGIDAS EN SOLUCIONES CLOISITE Na POR 12 DÍAS CONSECUTIVOS

4.6.1.2. Medios Corrosivos

4.6.1.2.1. Medio Marino

Se observa un comportamiento sin una diferencia marcada entre las muestras, las que se encuentran expuestas a protección con arcilla-inhibidor e inhibidor solo, hay una corrosión notable en las placas sin ningún medio de protección, es

considerablemente notoria la corrosión en los bordes donde puede que se dé la pérdida de masa de la placa. (Ver apéndice D1)

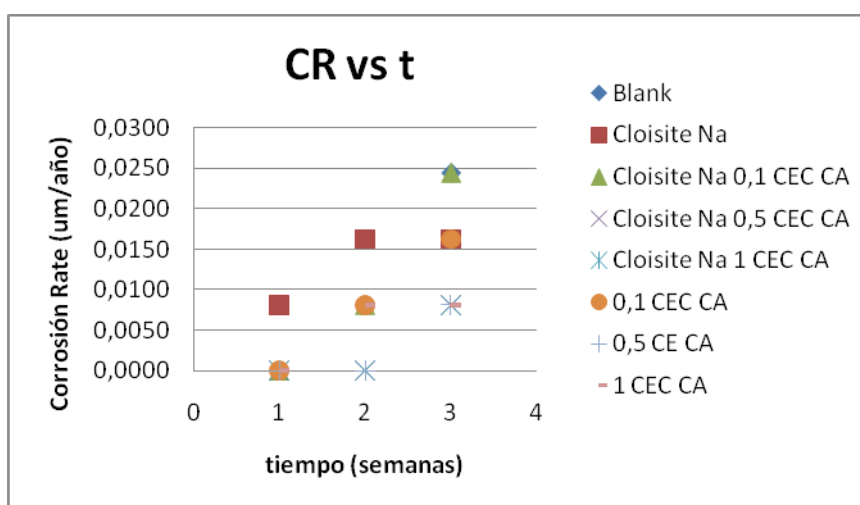


FIGURA 4.37 CORROSIÓN RATE EN PLACAS METALICAS CIRCULARES EXPUESTAS AL MEDIO CORROSIVO MC1 POR CICLOS DE HUMEDAD

4.6.1.2.2. Cloruro de Hidrógeno

Se observa un comportamiento definido de la velocidad de corrosión en todas las placas, en la figura 4.38 se puede observar claramente el comportamiento de

arcilla-inhibidor, inhibidor y blancos, en la cual se observa que el inhibidor solo muestra mayor protección y en arcilla-inhibidor tiene una mediana protección. (Ver apéndice D2)

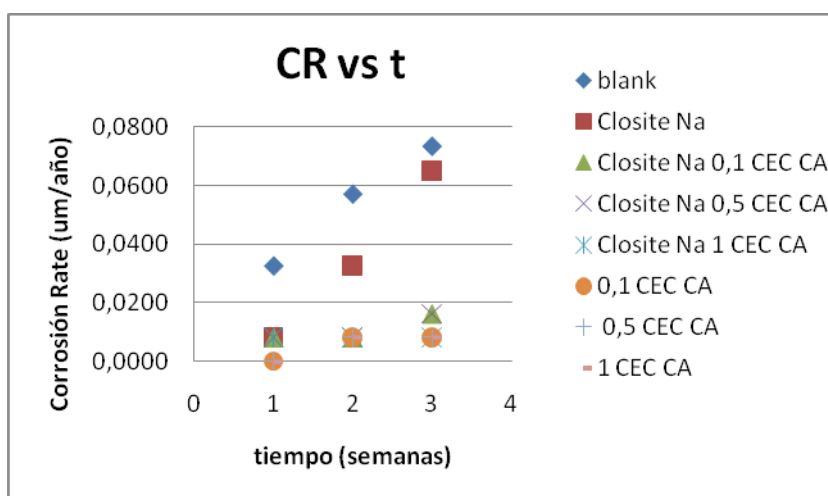


FIGURA 4.38 CORROSIÓN RATE EN PLACAS CIRCULARES METÁLICAS EXPUESTAS A MEDIO CORROSIVO MC2 POR CICLOS DE HUMEDAD

4.6.1.2.3. Sulfuro de Amonio

Se observa una protección mediana e igualitaria para este medio, tanto arcilla-inhibidor e inhibidor solo, existe ayuda notable del inhibidor con sus propiedades

en ciertas áreas de la placa metálica, no se observa corrosión sobre algunas de las placas solo en puntos localizados. (Ver apéndice D3).

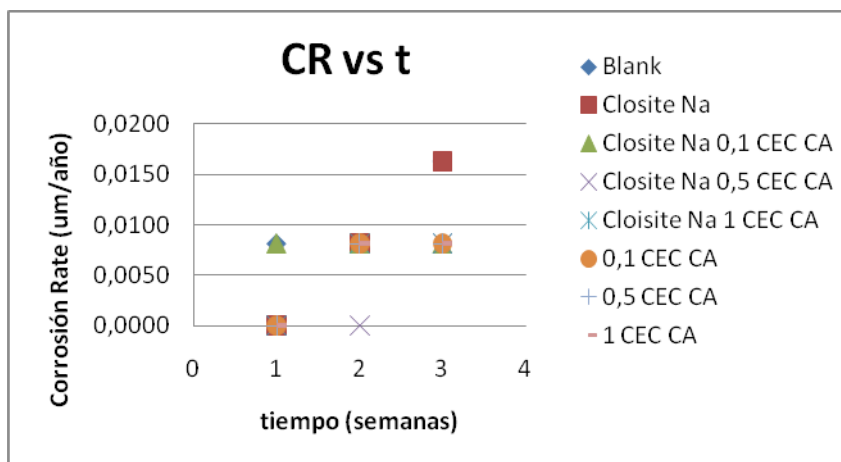


FIGURA 4.39. CORROSIÓN RATE EN PLACAS CIRCULARES METALICAS EXPUESTAS A MEDIO CORROSIVO MC3 POR CICLOS DE HUMEDAD

4.6.2. Cloisite 20A

4.6.2.1. Medios Corrosivos

4.6.2.1.1. Medio Marino

Se observa que la cloisite 20A con menor inhibidor tuvo mayor corrosión junto con el blanco y de forma equitativa para los

diferentes CEC CA de mezcla inhibidor-arcilla e inhibidor solo, esto se puede dar debido a que esta Cloisite es organoarcilla debido a sus propiedades, hay menos corrosión visible con respecto a la Cloisite Na. (Ver Apéndice D4) .

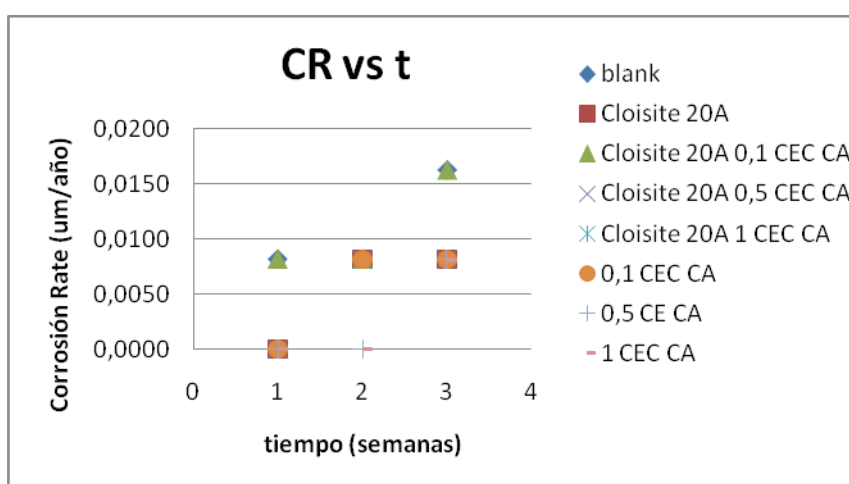


FIGURA 4.40. CORROSIÓN RATE EN PLACAS CIRCULARES EXPUESTAS A MEDIO CORROSIVO MC1 POR CICLOS DE HUMEDAD

4.6.2.1.2. Cloruro de Hidrógeno

Se observa un comportamiento moderado de corrosión en placas metálicas expuestas a arcilla-inhibidor e inhibidor solo, manteniéndose altos los que no tienen

protección alguna contra la corrosión, llegando a una protección media de las placas en los ciclos de humedad al pasar el tiempo.

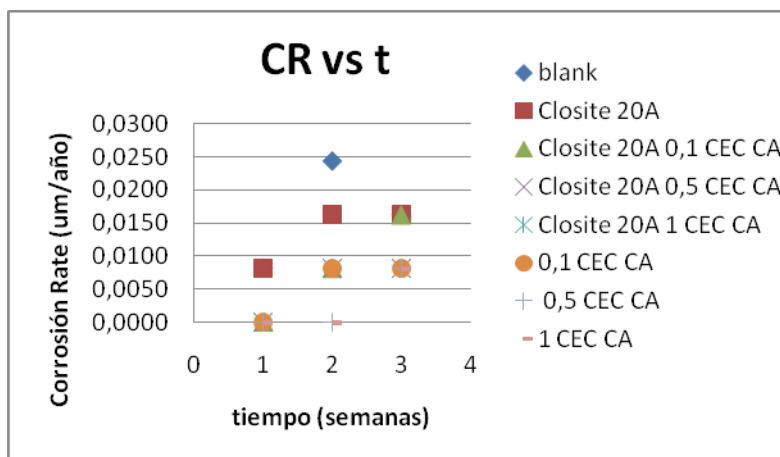


FIGURA 4.41. CORROSIÓN RATE EN PLACAS CIRCULARES EXPUESTAS A MEDIO CORROSIVO MC2 POR CICLOS DE HUMEDAD

4.6.2.1.3. Sulfuro de Amonio

Una protección media conforme pasa el tiempo de exposición en el medio corrosivo en arcilla-inhibidor, e inhibidor solo el mismo pero con cierto grado de protección inmediata.

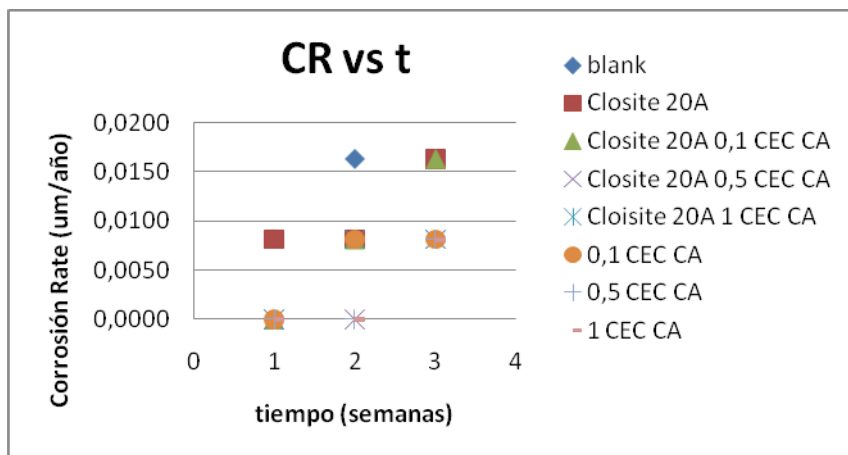


FIGURA 4.42. CORROSIÓN RATE EN PLACAS CIRCULARES EXPUESTAS A MEDIO CORROSIVO MC3 POR CICLOS DE HUMEDAD

4.7. Eficiencia del Inhibidor Volátil de Corrosión

4.7.1. Cloisite Na

4.7.1.1. Placas Metálicas Rectangulares sumergidas en Medio acuoso.

La eficiencia del inhibidor es notable en la zona sumergida en la solución a diferencia de la zona aérea que es regular. Se ve notablemente que en la zona sumergida no hay corrosión, los compuestos de la corrosión son pocos solubles y se mantienen como



café, (ver figura 4.43 y Apéndice C1).

FIGURA 4.43. PRECIPITADOS EN LAS DILUCIONES DE CLOISITE Na ANTES Y DESPUES DE LA EXPERIMENTACIÓN

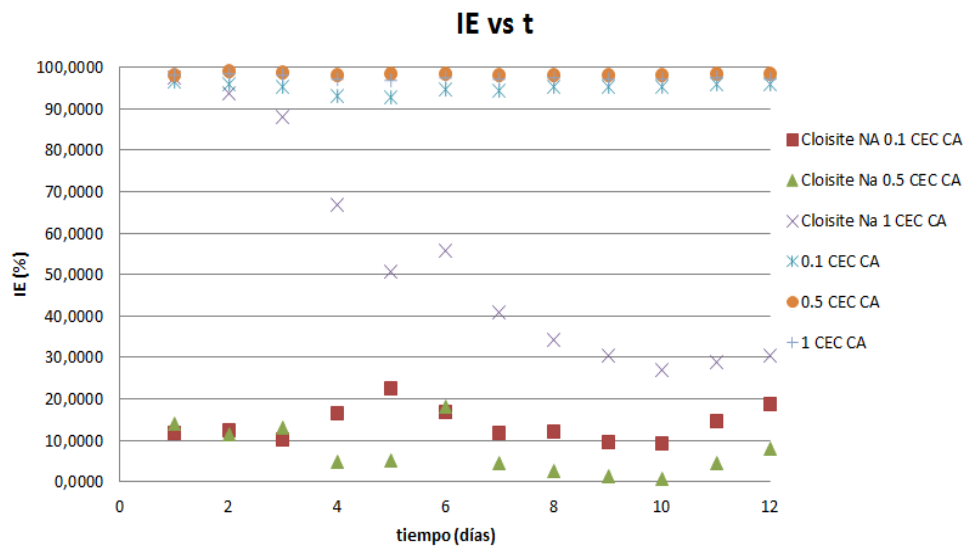


FIGURA 4.44. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR EN CLOISITE Na EN MEDIO ACUOSO.

Se observa un comportamiento muy común y marcado, que comprueban que el inhibidor se encuentra entre la arcilla, por ende su bajo porcentaje de eficiencia en las mezclas a diferente CEC-CA, que en cuanto mayor inhibidor dentro de la Cloisite menor corrosión puede ocurrir, la eficiencia varía porque se elige como blank para las arcilla-inhibidor (Cloisite Na), para los recipientes que contienen solo inhibidor el blank es el agua.

4.7.1.2. Medios Corrosivos

En todos los datos obtenidos de eficiencia del inhibidor, con la fórmula matemática especificada en el Capítulo 3, no refleja lo que se observa visualmente manteniéndose en una escala de media, nula o alta, esto ocurre debido a los pocos datos obtenidos de pérdida de masa en la experimentación durante el tiempo de exposición en el medio corrosivo. Haciendo referencia a una variación de peso casi nula entre la placa que sirve de blanco y las otras placas expuestas, para así determinar la

velocidad de corrosión y a su vez la eficiencia del inhibidor sobre las placas metálicas.

4.7.1.2.1. Medio Marino

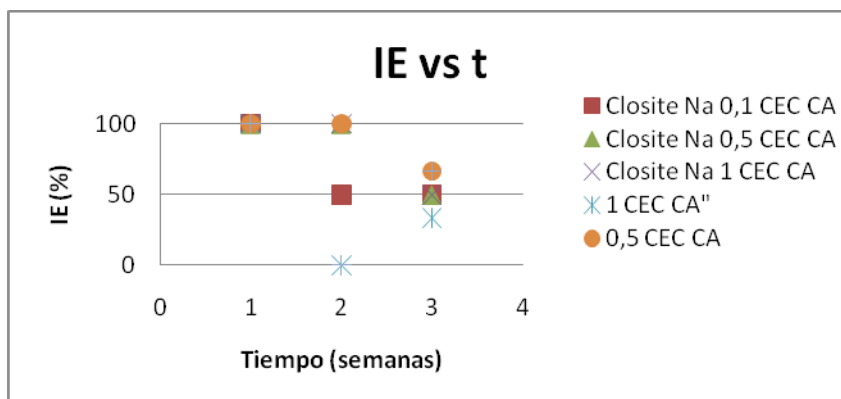


FIGURA 4.45. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR CLOISITE Na EN MEDIO CORROSIVO MARINO

4.7.1.2.2. Cloruro de Hidrógeno

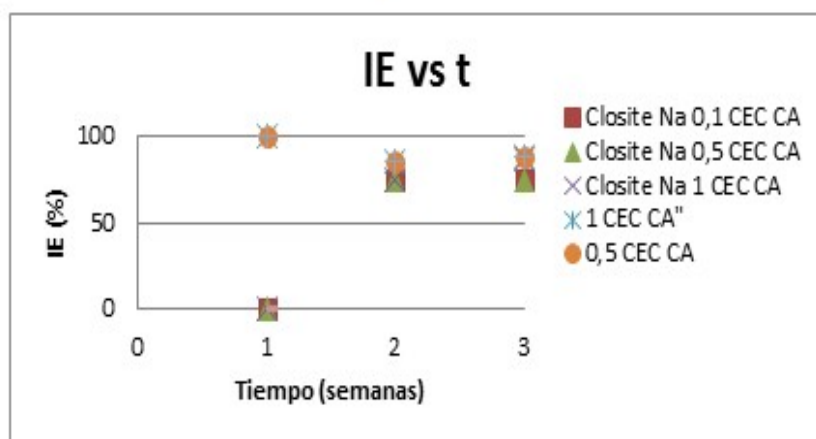


FIGURA 4.46. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR CLOISITE Na EN MEDIO CORROSIVO HCl.

4.7.1.2.3. Sulfuro de Amonio

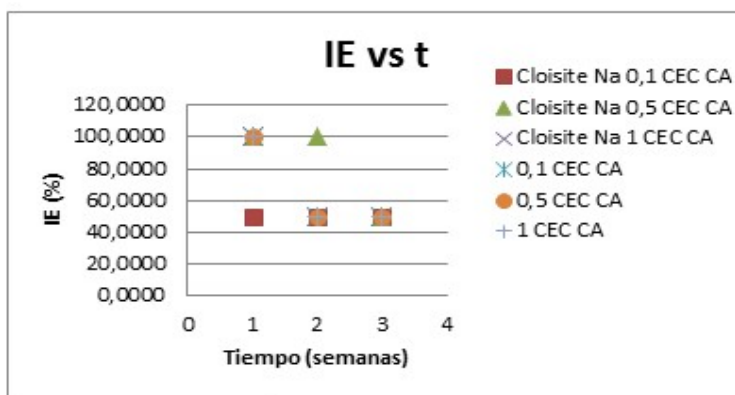


FIGURA 4.47. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR CLOISITE Na EN MEDIO CORROSIVO SULFURO DE AMONIO

4.7.2. Cloisite 20A

4.7.2.1. Medios Corrosivos

4.7.2.1.1. Medio Marino

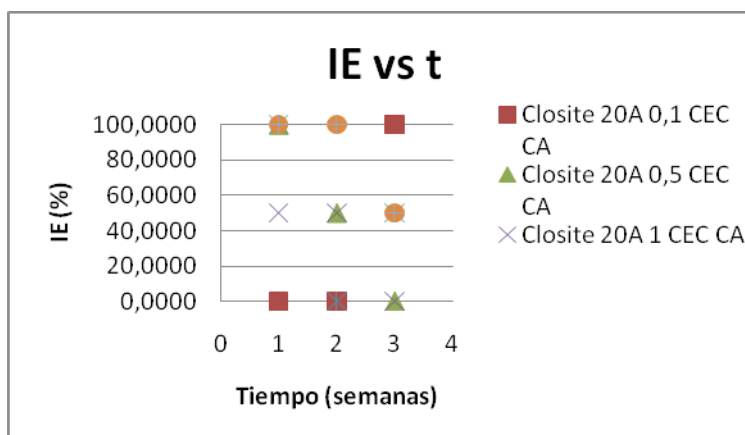


FIGURA 4.48. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR CLOISITE 20A EN MEDIO CORROSIVO MARINO

4.7.2.1.2. Cloruro de Hidrógeno

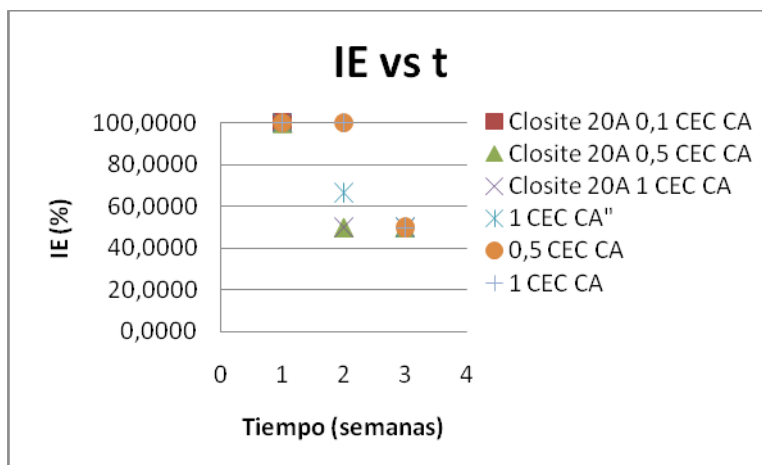


FIGURA 4.49. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR CLOISITE 20A EN MEDIO CORROSIVO HCl

4.7.2.1.3. Sulfuro de Amonio

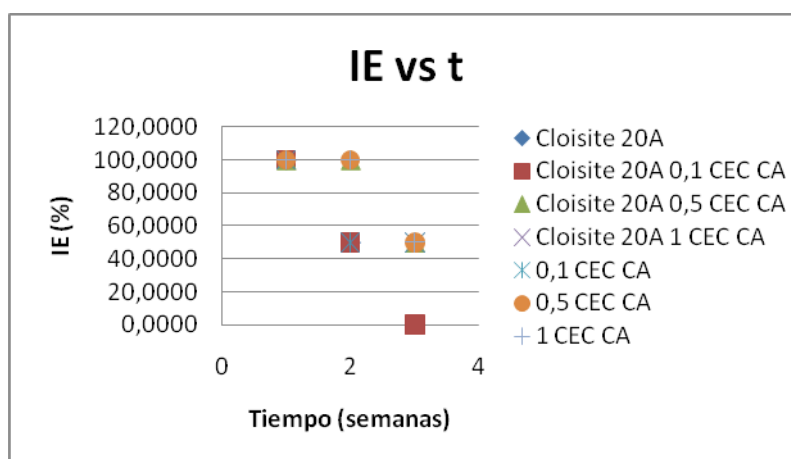


FIGURA 4.50. EFICIENCIA DEL INHIBIDOR CLOISITE 20A EN MEDIO CORROSIVO SULFURO DE AMONIO

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Se encontró que hay un efecto positivo al aplicar una temperatura de 100°C, en el mezclado inhibidor-cloisite a baja revoluciones, en un intervalo de tiempo pequeño.
- El derretimiento del carboxilato de amino aumenta el espacio basal al difundirse en la Cloisite Na y 20A.
- Hay una mayor estabilidad térmica inhibidor-arcilla en el análisis de TGA para la Cloisite Na y 20A, se pudo observar un ligero incremento en la temperatura de descomposición del inhibidor, a medida que éste aumentaba su concentración dentro de la arcilla, lo que significa que hubo absorción del inhibidor orgánico en la arcilla.

Cloisite Na

- El espacio basal aumento de 11.1778Å arcilla sódica a 11.63 Å, 11,34 Å, 11,93 Å a 0.1 CEC/0.5CEC/1CEC respectivamente.
- No hay un incremento considerable del espacio basal en este tipo de arcilla, es decir, hay un menor intercambio de los cationes sódicos con el inhibidor en el Método Seco-Brabender, cuando aumenta la concentración de CA, hay un pequeño aumento en el espacio basal, este pequeño cambio puede ser debido a la cantidad de moléculas cortas de CA en las capas.
- Hay una exfoliación-intercalación del inhibidor volátil de corrosión en la arcilla Na.
- Los análisis de TGA Cloisite Na con CA muestra que el pico de temperatura de degradación es alrededor de 100 ° C correspondiente a la humedad es muy similar para todas las diferentes porcentajes de CEC, aunque hay menor humedad mientras mayor cantidad de CA se encuentre en la arcilla.

Cloisite 20A

- En la Cloisite 20A el aumento del espacio basal es considerable, aumentando casi al doble del espacio basal con respecto a la molienda a mano, ocurriendo una intercalación del inhibidor con la arcilla en todos sus porcentajes de CEC-CA.
- De 22.40Å de espacio basal se aumentó a 26,94Å, 33,78 Å, 33,96 Å a 0.1 CEC/0.5CEC/1CEC respectivamente.
- Existe una menor absorción de agua en la cloisite y aumento en el espacio basal cuando el CA se mezcla con las arcillas.

Medios Corrosivos

- Se comprueba que el inhibidor se encuentra intercalado entre la arcilla Na al sumergir la placa metálica en soluciones de CloisiteNa-inhibidor, logrando ver el comportamiento del inhibidor en medio acuoso, muestran que iones de amina de cadena corta pueden desplazar alrededor del 89% de Na⁺ en la MMT-Na..

- Si hay compuestos en forma de benzoato, no hay suficiente cantidad del inhibidor para proteger la zona aérea, el compuesto que se forma protege la zona de líquida.
- Transcurrido el tiempo, la acción bloqueante de las monocapas formadas por el inhibidor impide la difusión de O_2 , H_2O , SO_2 u otros iones corrosivos provocando una disminución de la velocidad de corrosión.
- El inhibidor protege al electrolito a nivel cátonico y aniónico según los componentes del CA interaccionen con la placa metálica y los iones del medio corrosivo.
- La Cloisite 20A se puede usar para la formación de nanocompuestos usando este método, debido a que ocurre un mayor intercalamiento entre arcilla-inhibidor, mejorando sus propiedades originando mayor protección de barrera contra la corrosión en nanocompuestos.

5.2 Recomendaciones

- Verificar la dispersión obtenida en las organoarcillas mediante difracción de rayos X (XRD)
- Se recomienda monitorear la humedad del ambiente, ya que puede afectar los diferentes análisis de las muestras, tanto de las arcillas como de las placas metálicas, provocando resultados erróneos en la experimentación.
- Limpiar y lijar completamente los bordes las placas metálicas, dejándolas las más lisas posibles, porque podría perjudicar la experimentación al dejar la placa sucia.
- Usar agua desionizada para las diluciones, para evitar algún agente extraño en la experimentación al sumergir las placas.
- Exponer las placas metálicas en el medio corrosivo por más de un mes para poder concluir de mejor forma la experimentación o exponerlas por 12 horas diarias a 50°C.
- Se puede utilizar la cloisite 20A mediante este método para futuras investigaciones.

APÉNDICES

APÉNDICE A

APÉNDICE A1

CÁLCULO INHIBIDOR VOLÁTIL CARBOXILATO DE AMINA-CLOISTE Na

1 CEC

$$92 \frac{\text{mg}}{100 \text{ gr}} \cdot 0.0333 \frac{\text{mg}}{\text{mg}} = 16.470 \frac{\text{mg}}{100 \text{ gr arcilla}}$$

$$100 \text{ gr} \quad 16.47 \text{ gr}$$

$$10 \text{ gr} \quad 1.647 \text{ gr Carboxilato amino}$$

0.5 CEC

$$100 \text{ gr} \quad 0.5 (16.47) \text{ gr}$$

$$10 \text{ gr} \quad 0.8235 \text{ gr Carboxilato amino}$$

0.1 CEC

$$100 \text{ gr} \quad 0.1 (16.47) \text{ gr}$$

$$10 \text{ gr} \quad 0.1647 \text{ gr Carboxilato amino}$$

APÉNDICE A2

CÁLCULO INHIBIDOR VOLÁTIL CARBOXILATO DE AMINACLOISTE 20A

1 CEC

$$95 \frac{\text{mg}}{100 \text{ gr}} \cdot 17385 \frac{\text{mg}}{\text{mg}} = 17385 \frac{\text{mg}}{100 \text{ gr orilla}}$$

$$100 \text{ gr} \quad 17385 \text{ gr}$$

$$10 \text{ gr} \quad X = 1.738 \text{ gr Carboxilato amino}$$

0.5 CEC

$$100 \text{ gr} \quad 0.5 (17385) \text{ gr}$$

$$10 \text{ gr} \quad X = 0.869 \text{ gr Carboxilato amino}$$

0.1 CEC

$$100 \text{ gr} \quad 0.1 (17385) \text{ gr}$$

$$10 \text{ gr} \quad X = 0.1738 \text{ gr Carboxilato amino}$$

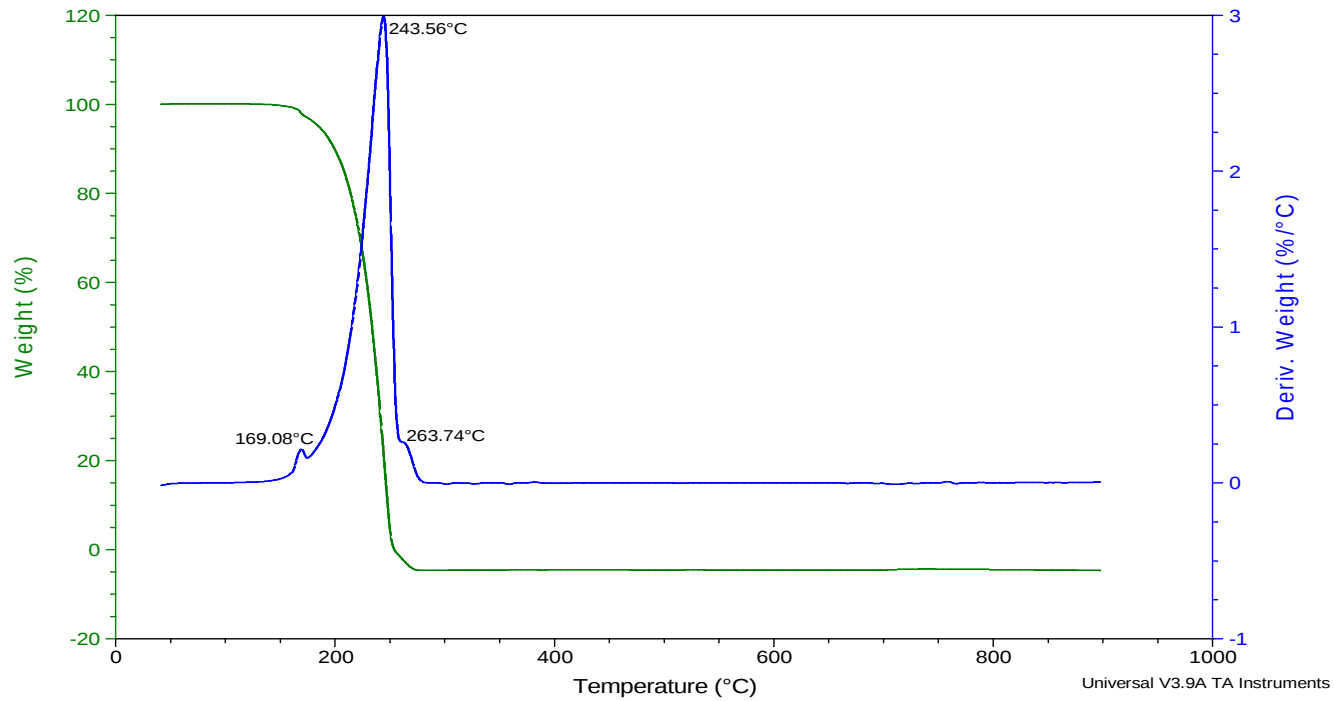
APÉNDICE A3

Gráfica de TGA- Surfactante CA

Sample: RM210 3ra medicion
Size: 4.8520 mg
Method: cloisites

DSC-TGA

File: C:\...\Surfactant\RM210_3 Medicion.001
Operator: JBR
Run Date: 23-Nov-10 11:47
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15



APÉNDICE B

APÉNDICE B1

MUESTRAS	PESOS												
	INICIAL (Wo)	DIA 1 (Wi)	DIA 2 (Wi)	DIA 3 (Wi)	DIA 4 (Wi)	DIA 5 (Wi)	DIA 6 (Wi)	DIA 7 (Wi)	DIA 8 (Wi)	DIA 9 (Wi)	DIA 10 (Wi)	DIA 11 (Wi)	DIA 12 (Wi)
Solo Agua	21,8586	21,8527	21,8464	21,8420	21,8408	21,8395	21,8303	21,8260	21,8193	21,8157	21,8111	21,8008	21,7950
1% Cloisite Na	22,3019	22,2976	22,2906	22,2850	22,2826	22,2800	22,2735	22,2636	22,2571	22,2513	22,2458	22,2390	22,2322
1% Cloisite Na (0.1 CEC-CA)	22,0783	22,0745	22,0684	22,0631	22,0622	22,0613	22,0547	22,0445	22,0389	22,0325	22,0273	22,0245	22,0217
1% Cloisite Na (0.5 CEC-CA)	23,0960	23,0923	23,0860	23,0813	23,0776	23,0730	23,0625	23,0594	23,0524	23,0461	23,0403	23,0359	23,0318
1% Cloisite Na (1 CEC-CA)	21,7980	21,7979	21,7973	21,7960	21,7916	21,7872	21,7854	21,7754	21,7686	21,7628	21,7570	21,7533	21,7496
0.1 CEC-CA	23,7792	23,7790	23,7787	23,7784	23,7780	23,7778	23,7777	23,7774	23,7774	23,7772	23,7770	23,7768	23,7767
0.5CEC-CA	22,4989	22,4988	22,4988	22,4987	22,4986	22,4986	22,4985	22,4983	22,4982	22,4981	22,4981	22,4980	22,4979
1 CEC-CA	22,2944	22,2943	22,2942	22,2941	22,2939	22,2938	22,2937	22,2935	22,2934	22,2932	22,2931	22,2929	22,2927

Tabla pérdida de Peso Cloisite Na (Carboxilato de amino) en medio acuoso

APÉNDICE B2

Tabla Corrosión Rate Cloisite Na (Carboxilato de amino) en medio acuoso

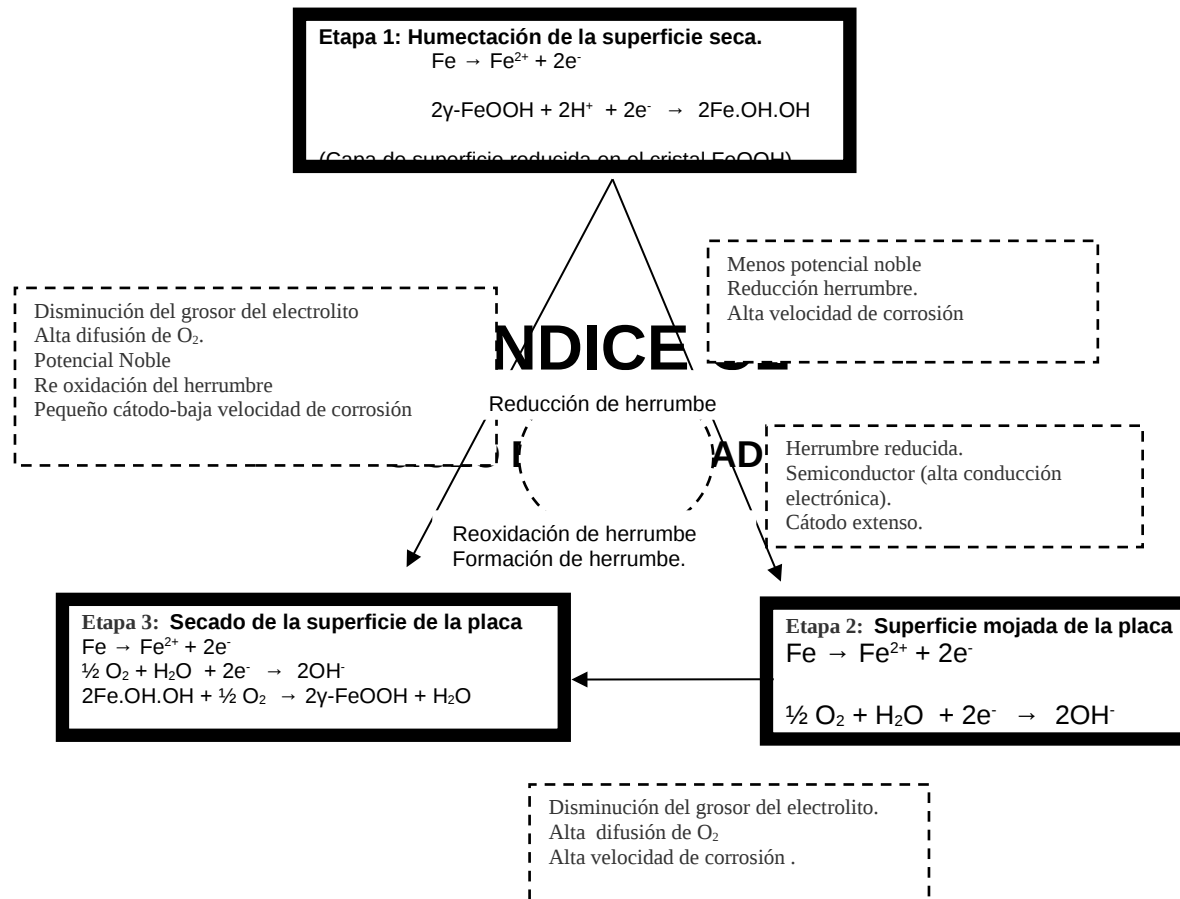
MUESTRAS	CORROSIÓN RATE (um/año)												
	INICIAL (Wo)	DIA 1 (Wi)	DIA 2 (Wi)	DIA 3 (Wi)	DIA 4 (Wi)	DIA 5 (Wi)	DIA 6 (Wi)	DIA 7 (Wi)	DIA 8 (Wi)	DIA 9 (Wi)	DIA 10 (Wi)	DIA 11 (Wi)	DIA 12 (Wi)
Solo Agua	1,1254	2,3272	3,1665	3,3954	3,6433	5,3983	6,2185	7,4965	8,1832	9,0607	11,0254	12,1318	1,1254
1% Cloisite Na	0,8202	2,1555	3,2237	3,6815	4,1774	5,4173	7,3058	8,5456	9,6520	10,7011	11,9982	13,2953	0,8202
1% Cloisite Na (0.1 CEC-CA)	0,7249	1,8884	2,8994	3,0711	3,2428	4,5017	6,4474	7,5156	8,7364	9,7283	10,2624	10,7965	0,7249
1% Cloisite Na (0.5 CEC-CA)	0,7058	1,9075	2,8040	3,5098	4,3873	6,3902	6,9815	8,3167	9,5185	10,6248	11,4641	12,2462	0,7058
1% Cloisite Na (1 CEC-CA)	0,0191	0,1335	0,3815	1,2208	2,0601	2,4035	4,3110	5,6081	6,7144	7,8208	8,5266	9,2324	0,0191
0.1 CEC-CA	0,0382	0,0954	0,1526	0,2289	0,2671	0,2861	0,3434	0,3434	0,3815	0,4197	0,4578	0,4769	0,0382
0.5CEC-CA	0,0191	0,0191	0,0382	0,0572	0,0572	0,0763	0,1145	0,1335	0,1526	0,1526	0,1717	0,1908	0,0191
1 CEC-CA	0,0191	0,0382	0,0572	0,0954	0,1145	0,1335	0,1717	0,1908	0,2289	0,2480	0,2861	0,3243	0,0191

APÉNDICE B3

Tabla Eficiencia del inhibidor en la Cloisite Na (Carboxilato de amino) en medio acuoso

MUESTRAS	Eficiencia del inhibidor (%)												
	INICIAL (Wo)	DIA 1 (Wi)	DIA 2 (Wi)	DIA 3 (Wi)	DIA 4 (Wi)	DIA 5 (Wi)	DIA 6 (Wi)	DIA 7 (Wi)	DIA 8 (Wi)	DIA 9 (Wi)	DIA 10 (Wi)	DIA 11 (Wi)	DIA 12 (Wi)
1% Cloisite Na (0.1 CEC-CA)	11,6279	12,3894	10,0592	16,5803	22,3744	16,9014	11,7493	12,0536	9,4862	9,0909	14,4674	18,7948	11,6279
1% Cloisite Na (0.5 CEC-CA)	13,9535	11,5044	13,0178	4,6632	5,0228	17,9577	4,4386	2,6786	1,3834	0,7130	4,4515	7,8910	13,9535
1% Cloisite Na (1 CEC-CA)	97,6744	93,8053	88,1657	66,8394	50,6849	55,6338	40,9922	34,3750	30,4348	26,9162	28,9348	30,5595	97,6744
0.1 CEC-CA	96,6102	95,9016	95,1807	93,2584	92,6702	94,6996	94,4785	95,4198	95,3380	95,3684	95,8478	96,0692	96,6102
0.5CEC-CA	98,3051	99,1803	98,7952	98,3146	98,4293	98,5866	98,1595	98,2188	98,1352	98,3158	98,4429	98,4277	98,3051
1 CEC-CA	98,3051	98,3607	98,1928	97,1910	96,8586	97,5265	97,2393	97,4555	97,2028	97,2632	97,4048	97,3270	98,3051

APÉNDICE C



Dis

ESPECIE	FÓRMULA	SOLUBILIDAD EN AGUA FRÍA (G/100CM ³)	OBSERVACIONES
ÓXIDOS	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O Fe ₃ O ₄	Insoluble Insoluble Insoluble Insoluble	Inestable
HIDRÓXIDOS	Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃	0,00015 Insoluble	Inestable en presencia de oxígeno
CLORUROS	FeCl ₂ FeCl ₂ .4H ₂ O FeCl ₃ FeCl ₃ .5H ₂ O FeCl ₃ .6H ₂ O	64,4 160,1 74,4 Muy soluble 91,4	
SULFATOS	FeSO ₄ .H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ FeSO ₄ .5H ₂ O FeSO ₄ .7H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O	Ligeramente soluble Ligeramente soluble Soluble 15,65 440	
SULFUROS	FeS ₂ FeS Fe ₂ S ₃	0,00049 0,00062 Se descompone ligeramente	
CARBONATOS	FeCO ₃ FeCO ₃ .H ₂ O	0,0067 Ligeramente soluble	Inestable en presencia de oxígeno

APÉNDICE C3

Características principales de algunos productos de corrosión atmosférica del metal de bajo carbono.

ÓXIDO	FÓRMULA	SISTEMA CRISTALINO	SOLUBILIDAD EN AGUA	DENSIDAD	COLOR
Lepidocrecita	γFeOOH	Ortorómbico	Insoluble	3,96	Rojo
Goethita	αFeOOH	Ortorómbico	Insoluble	4,25	Marrón
Magnetita	Fe_3O_4	Cúbico	Insoluble	5,18	Negro
Akaganeita	βFeOOH	Tetragonal	Insoluble	3,51	Naranja
Productos amorfos	δFeOOH	Tetragonal	Insoluble	*	Marrón-rojizo

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GARCÍA E., SUÁREZ M., Las Arcillas: propiedades y usos.
Disponible en: www.uclm.es
Actualizado hasta: Julio 2011. Accedido: 3 de Julio del 2011.
- [2] BENNETT, R. H. & HULBERT, M. H. (1986). "Clay
Microstructure", published by D. Reidel Publishing Company. 161
- [3] KIM J., HU C., WOO R., SHAM M., Moisture barrier characteristics
of organoclays-epoxy Nanocomposites, 2004
- [4] Pinnavaia, T. J.; Science, 220, 365 (1983)
- [5] Grim, R.E. (1962). Applied clay mineralogy. McGraw Hill Book Co.
Hong, Z. (1998). Effect of initial water content on compressibility of
remoulded Ariake clays. Proc. Int. Symposium on Lowland
Technology, Saga University.69-7
- [6] ¿Qué son las arcillas?
Disponible en: <http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx>
Actualizado hasta: Julio 2011. Accedido: 17 de Julio del 2011.
- [7] Manufacturers Direct Water Treatment Technologies
Disponible en: www.aquatechnologies.com
Actualizado hasta: Junio 2011. Accedido: 17 de Junio del 2011.

- [8] Nanocor Products
Disponibile en: <http://www.nanocor.co>
Actualizado hasta: Junio 2011. Accedido: 23 de Junio 2011
- [9] Y. KOJIMA, A. USUKI, M. KAWASUMI, J. APPL. Polym. Sci. 49,
1259, (1993)
- [10] Southern Clay Products – Nanoclay
Disponibile en: <http://www.nanoclay.com>
Actualizado hasta: Julio 2011. Accedido: 15 de Julio del 2011.
- [11] AGUILAR E., Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de
Nanocompuestos abase de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas,
2006.
- [12] DOVAL MONTOYA, M. GARCÍA ROMERO, E., LUQUE DEL
VILLAR, J., MARTIN-VIVALDI CABALLERO, J. L. y RODAS
GONZALEZ, M. (1991). "Arcillas Industriales: Yacimientos y
Aplicaciones". En: Yacimientos Minerales. Editores: R. Lunar y R.
Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A.
Madrid. pgs 582-608
- [13] PLASTUNIVERS, Interempresas, Información técnica y editorial,
2004
- [14] KUNSTSTOFF., "Al quite de los avances", Revista PlastUnivers
de Interempresas, 2004

- [15] CHEN SHOONG CHIN, Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay, The University of Queensland, 2002
- [16] ODOM, I. E. (1984). "Smectite Clay Minerals: Properties and Uses". Phil Trans. R. Soc. London. A311, pp. 391-409.
- [17] DENNY A. JONES. "Principles and Prevention of Corrosion", Nevada, 1992, pp.3.
- [18] Definición de Corrosión
Disponibile en <http://www.textoscientificos.com/quimica/corrosion>
Actualizado hasta: Diciembre del 2005. Accedido: 19 de Julio del 2011.
- [19] MARULANDA, Jose Luddey. Adaptación y construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas. Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2001
- [20] MERCEDES PALACIOS-Características y ensayos de corrosión de pinturas modificadas con polímeros conductores, Barcelona, 2005
- [21] COLLÉE, R. Corrosion marine. Liège, ediciones CEBEDOC, 1975, p.22-27
- [22] BORIS A. MIKSIC. Inhibidores de corrosión volátiles, Publicado en el Foro de Ingeniería de Materiales, 2002
- [23] JOSÉ GALVELE , Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales "William fortune Smith"• Corrosión ", 2008

- [24] FELIPE GARCIA. Ensayo de Materiales y Acero
Disponible en: <http://www.articulo.org/5307/ibertestint>
Actualizado hasta: Julio 2011. Accedido: 17 de Julio del 2011.
- [25] Quitmeyer, J.A., Amine carboxylates: additives in metalworking fluids, Lubr. Eng., 52(11), 835-839, 1996.
- [26] Vourinen, E., W. Skinner, Amine carboxylates as vapour phase corrosion inhibitors, Br. Corros. J., 37(2), 159 – 160, 2002
- [30] Fichas de seguridad
Disponible en: <http://www.fichasdeseguridad.com>
Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 10 de Enero del 2011.
- [31] El agua de mar.
Disponible en: <http://www.hannachile.com/noticias-articulos-y-consejos/articulos/246-el-agua-de-mar>
Actualizado hasta: Julio 2011. Accedido: 31 de Julio del 2011
- [32] SALVAT, PROPIEDADES QUIMICAS, Barcelona, 1985.
- [34] Tesis Doctoral, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, Mònica Ardanuy Raso, 2007.
- [35] Tesis Doctoral, Materiales Nanocompuestos basados en Polietileno y filosilicatos laminares obtenidos por mezclado en fundido. Estructura y propiedades, Maria Pilar Villanueva Rendon, 2009.

- [36] MARCELO TOMALÁ, MARCO GUEVARA, “Aplicación de nuevas organoarcillas en el desarrollo de pinturas epóxicas anticorrosivas”, Ecuador, 2011
- [37] Tesis Doctoral, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, Mónica Ardanuy Raso, 2007.
- [38] D.Q. Zhang, L.X. Gao, Mater. Perform. 42 (2003) 40. [4] L.R.M. Estevao, R.S.V. Nascimento, Corros. Sci. 43 (2001) 1133.
- [39] J.M. Bastidas, E.M. Mora, S. Feliu, Werkst. Korros. 41 (1990), 343.
- [40] Da-quan Zhang, Zhong-xun An, Qing-yi Pan, Li-xin Gao, Guoding Zhou Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel, China, 2004
- [41] Evans, C.A. Taylor: Corros. Sci., U. R., 12, 227 (1972).
- [42]. M. Stratmann, K. Hoffmann: Corros. Sci., 29, 1329 (1989).
- [43]. M. Stratmann, K. Bohnenkamp, H.-J. Engell: Corros. Sci., 23, 969 (1983).
- [44] CYTED, “Corrosión y protección de Metales en la Atmosfera de Iberoamérica ”, FMJ International Publications Ltd Redhill, 1998, 280pp.
- [45] BORIS A. MIKSIC, Volatile Corrosion Inhibitors Find a New

Home, 1998, 3pp

- [46] Heinz, H., et al. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. *Chem Mater*, 2007. 19: p. 59-68.
- [47] Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxyclay nanocomposites. *Chem Mater*, 1995. 7: p. 2144-2150.
- [48] Edgar A. Franco Urquiza, María Lluïsa MasPOCH Ruldua, "Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos", Centro Catalá del Plástico, Univesidad PolitécnicA de Catalunya (UPC), Julio-Septiembre 2009, Vol. XII.
- [49] Inhibidores Volátiles de Corrosión

Disponible en:

<http://www.grupocobos.com.mx/cortec/inhibidores.htm>

Actualizado hasta: Julio 2011. Accedido: 31 de Julio del 2011