ESTUDIO DEL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN EN PLACAS DE COBRE AL EMPLEAR UN RECUBRIMIENTO POLIMÉRICO HÍBRIDO

Mayra A. Pantoja Castro[1], Horacio González Rodríguez[1], Salomón R. Vásquez García[1], Nelly Flores Ramirez[2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1155-1160

ESTUDIO DEL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN EN PLACAS DE COBRE AL EMPLEAR UN RECUBRIMIENTO POLIMÉRICO HÍBRIDO

Mayra A. Pantoja Castro[1], Horacio González Rodríguez[1], Salomón R. Vásquez García[1], Nelly Flores Ramirez[2]*

1: División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México

2: Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México

**E-mail: mairuchis_kimika@hotmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

La corrosión representa uno de los principales problemas de la industria, lo cual ocasiona el deterioro de los metales así como importantes pérdidas económicas. La síntesis de recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos es una alternativa interesante para inhibir la corrosión de algunos sustratos metálicos, tales como el cobre. En los últimos años se ha generado un gran interés por los materiales híbridos generados por la técnica del sol-gel. Este tipo de materiales combinan las propiedades complementarias de los componentes orgánicos e inorgánicos generando materiales con propiedades reforzadas. En este trabajo se sintetizo una película híbrida orgánica-inorgánica a partir de dióxido de silicio, polimetacrilato de 2-hidroxietilo (PHEMA) y taninos (Ta), con la cual se recubrieron placas de cobre. Las películas híbridas obtenidas fueron analizadas por MO, SEM e IR, y la capacidad anticorrosiva del recubrimiento fue evaluada mediante polarización potenciodinámica. Los resultados obtenidos de este estudio, muestran la alta disolución del Ta en solventes polares. Además de que al incrementarse la relación de soluciones de PHEMA-Ta/Sol-gel, se genera una disgregación de fases en estado sólido, así mismo se tiene que al aumentar el contenido del Ta en el recubrimiento proporciona al sustrato metálico una mayor capacidad de protección frente a la corrosión.

***Palabras Claves*:** *Corrosión, dióxido de silicio, recubrimientos híbridos, sol gel, taninos.*

Abstract

Corrosion represents a major industrial setback, which causes the detriment of metals and considerable economic losses. The design and synthesis of protective anti-corrosive organic-inorganic hybrid coatings is a promising option to reduce the weathering of some metallic substrates like cupper. In the last few years an intense research activity on hybrid sol-gel derived materials has been developed. This type of materials combines the complementary properties of the inorganic and organic components to obtain composite materials with reinforced properties. In this work an organic-inorganic hybrid film has been synthesized, which contains tannins (Ta), 2-hydroxyethylmethacrylate (PHEMA) and silicium dioxide (SiO_2), and then cupper was coating with this film. The hybrids films obtained were analyzed by MO, SEM and IR, the protection anticorrosive of the coating was analyzed by potentiodinamic polarization. The results obtained in this study showed a high dissolution of the Ta component in a polar medium. In addition, as the PHEMA-Ta/(sol-gel solutions) weight ratio was increased, a separation of solid phases was observed, and the increase of Ta in the coating give to metallic substrate an protective against the corrosion.

***Keywords**: Corrosion, silicium dioxide, hybrid coatings, so-gel, tannins*

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión es el deterioro que sufre un material (habitualmente un metal) en sus propiedades debido a una reacción con el medio que lo rodea. La mayoría de los metales existen en la naturaleza en estado combinado, por ejemplo, óxidos, sulfatos, carbonatos o silicatos. En estos estados combinados, las energías de los metales son más bajas mientras que en el estado metálico las energías de los metales son más altas, y por eso, hay una tendencia espontánea de los metales a

reaccionar químicamente para formar compuestos. Por ejemplo, los óxidos de hierro se encuentran muy difundidos en la naturaleza y son reducidos por aplicación de energía térmica a hierro elemental, el cual está en un estado de mayor energía. Existe, por tanto, una tendencia del hierro metálico a volver espontáneamente a óxido de hierro por corrosión (herrumbre) y así permanecer en un estado energético más bajo.

Este fenómeno no siempre involucra un cambio de peso o un deterioro visible, ya que muchas formas de corrosión se manifiestan por un cambio de las propiedades físico-químicas-mecánicas de los materiales (1-2).

Por lo tanto, la corrosión se ha convertido en un serio problema debido a que origina anualmente cuantiosas pérdidas económicas así como daños ambientales, lo que ha orillado al análisis profundo de este fenómeno así como a la forma en la que este puede ser reducido (3).

Una forma de prevenir la corrosión en los metales es a través del empleo de recubrimientos, los cuales pueden ser de tipo: metálicos, inorgánicos y orgánicos, así mismo de estos dos últimos tipos se pueden obtener también recubrimientos híbridos (4-5).

Estos nuevos materiales híbridos, se pueden sintetizar a trabes de la técnica del sol-gel, la cual presenta ventajas tales como el empleo de precursores metal orgánicos, disolventes orgánicos y baja temperatura de procesado con las características específicas de los polímeros orgánicos, como son sus partes hidrofobica/hidrofilica, control de la porosidad, reacciones electroquímicas, entrecruzamiento entre cadenas. En este tipo de materiales híbridos, la parte inorgánica proporcionada por compuestos como el dióxido de silicio gobierna las propiedades de dureza, fragilidad y transparencia mientras que la densidad, porosidad, estabilidad térmica, propiedades elásticas y de adhesión al sustrato dependen del polímero orgánico, además, de que ayudan a mejorar el comportamiento mecánico del híbrido sintetizado (6-8).

Por otra parte se tienen estudios que indican que compuestos como los taninos presentan propiedades curativas así como antioxidantes, lo que le confiere a estos compuestos una alta afinidad por los radicales libres, principales agentes que causan la corrosión, por lo tanto los taninos pueden aportar principalmente al recubrimiento esta capacidad anticorrosiva, además de una respectiva coloración, la cual proporciona sólo un fin estético (9-10).

En este trabajo, se sintetizó y analizó un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico a base de dióxido de silicio-polimetacrilato de 2-hidroxietilo-taninos (SiO_2-PHEMA-Ta), el cual fue aplicado sobre sustratos metálicos de cobre (Cu) con la finalidad de inhibir la corrosión en este metal. Se empleó el proceso sol-gel para generar *in situ* la reacción de adición covalente de los sistemas SiO_2-PHEMA y SiO_2-PHEMA-Ta, de estos sistemas se obtuvieron películas, las cuales fueron caracterizados por MO, SEM e IR, además se realizaron pruebas de polarización potenciodinámica para evaluar la protección del recubrimiento.

La relevancia de este trabajo recae en el hecho de sintetizar un recubrimiento que contiene taninos, los cuales fueron extraídos del árbol *Schinopsis Quebracho Colorado* de donde se reporta que es posible extraer hasta un 38% de estos compuestos, además de estudiar el comportamiento del sistema híbrido SiO_2-PHEMA-Ta, del cual no se cuenta con estudios previos, así como evaluar el grado de protección de la corrosión que se alcanza en las placas de cobre recubiertas por el híbrido sintetizado.

1. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron adquiridos de Aldrich: etanol (EtOH (CH_3CH_2OH), 99.9%), metanol (MeOH (CH_3OH), 99.8%), agua destilada, tetraetilortosilicato (TEOS ($Si(OC_2CH_5)_4$, 99.9%), ácido nítrico (HNO_3, 99.9%), metacrilato de 2-hidroxietilo, (HEMA, $C_6H_{10}O_3$, 97%), y 2-2' azobisisobutirinitrilo (AIBN, $C_8H_{12}N_4$, 99%). Adicionalmente, los taninos (Ta, 98%, árbol) fueron proporcionados por la FITECMA-UMSNH (Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera).

Para la obtención del recubrimiento híbrido se llevó a cabo paralelamente la síntesis de la solución orgánica, así como de la solución inorgánica. La solución orgánica se generó a partir de la polimerización en masa del monómero de HEMA, empleando como iniciador al AIBN (HEMA:AIBN 99:1 %peso), manteniendo una agitación y temperatura constante (30 ºC) durante 3 horas empleando un baño María. Una vez obtenido el polímero (PHEMA), fue purificado disolviéndolo en agua destilada y posteriormente fue secado en una

estufa a vacío durante 24 horas a 50 ºC. Una vez seco el polímero, fue pulverizado y disuelto en MeOH, posteriormente esta solución se le incorporo una solución de Ta/MeOH (5% en peso de Ta respecto al PHEMA), con lo anterior se genero una solución orgánica de PHEMA-Ta/MEOH.

Por otra parte la solución inorgánica, se obtuvo mediante el proceso sol-gel, al emplear una relación molar TEOS/EtOH/Agua de 1:4:16. La solución anterior se mantuvo con agitación constante a 20 ºC durante 20 minutos. Al final de este periodo a la solución inorgánica se le adicionó la solución orgánica PHEMA-Ta a diferentes porcentajes en peso respecto al TEOS (5, 10, 20 y 40%). Las soluciones resultantes se mantuvieron con agitación continúa a 20 ºC durante 15 minutos, transcurrido este periodo, se adicionó el catalizador (Agua/HNO_3, 8:1 volumen), la solución anterior se dejó reaccionar con agitación constante a 60 ºC durante 15 minutos.

Una vez terminada la reacción, se procedió a la gelación, para este propósito, el producto resultante fue introducido a una estufa de vacío a una temperatura de 50 ºC durante 72 horas. Lo anterior dio como resultado películas híbridas de SiO_2-PHEMA-Ta, a diferentes concentraciones de Ta con respecto al SiO_2 (TEOS) y al PHEMA, estas películas fueron analizadas por MO, SEM e IR.

Para realizar la polarización potenciodinámica se utilizaron 18 probetas de 1x2 cm de cobre electrolítico (99.9 %), las cuales fueron previamente pulidas con lijas de carburo de silicio grado 600 y 800 en etanol hasta obtener una homogeneidad superficial en las mismas. Una vez limpias las 18 probetas se tomaron 6 de estas, las cuales no se recubrieron a fin de comparar el comportamiento electrolítico con y sin recubrimiento. 6 probetas fueron recubiertas con el híbrido obtenido a partir del dióxido de silicio-poli (2-hidroxietil metacrilato)-taninos (SiO_2-PHEMA-Ta) al 5% en peso de taninos con respecto al SiO_2 y posteriormente 6 probetas más al 20% en peso de Ta, obteniendo un total de 12 placas recubiertas.

Las placas fueron recubiertas a través de la técnica de inmersión (dip-coating), empleando una velocidad de inmersión de 10 cm/s con un tiempo de residencia en las soluciones híbridas de SiO_2-PHEMA-Ta de 10 segundos, se realizaron 10 inmersiones continuas para cada placa. Una vez recubiertas las placas fueron secadas a temperatura ambiente para eliminar trazas de solventes y posteriormente en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C.

Las mediciones electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato ACM modelo Gillac, empleando una celda electroquímica clásica de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) saturado y como contraelectrodo un alambre de platino. Se emplearon dos electrolitos, agua destilada (Aldrich) y una solución 3.5% de cloruro de sodio (NaCl) (J. T. Baker) preparada con agua destilada (Aldrich).

Una vez instalada la celda electroquímica, se determino el potencial de corrosión (Ecorr) para cada placa en ambos electrolitos, posteriormente se realizaron los ensayos potenciodinámicos utilizando un área de trabajo de 1 cm^2, se realizaron barridos de ± 400 mV respecto al valor registrado de Ecorr de cada placa, a una velocidad de barrido de 0.002 V/s. Esta prueba electroquímica fue realizada después de 7 días de haber realizado las inmersiones en las soluciones híbridas obtenidas y se realizaron 3 replicas bajo la misma condición de las placas a fin de asegurar reproducibilidad en el ensayo electroquímico.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microscopía óptica

En la figura 1 se muestra la MO al 20% de solución de Ta en la matriz de PHEMA, en donde se presenta una menor integración del Ta en esta matriz en función del tiempo de agitación, ya que al aumentar de 5 a 10 hrs la agitación, la difusión del tanino se incrementa.

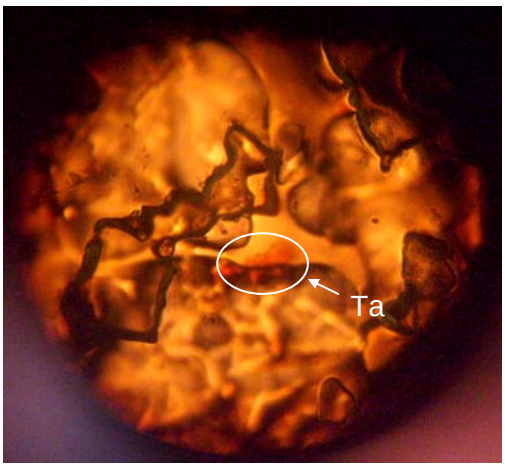


Figura 1. MO del área de difusión del Ta en la matriz de PHEMA

3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la fig. 2a se muestra el SEM de la matriz de PHEMA, la cual presenta una superficie sin rugosidad, correspondiente a un material homogéneo. A bajas concentraciones (<5%) de la fase orgánica (PHEMA-Ta) con respecto a la concentración de SiO_2 (fase inorgánica) en el complejo de SiO_2-PHEMA-Ta, se puede apreciar que se obtiene una alta integración del Ta en la matriz de PHEMA, lo cual se traduce en una superficie lisa de fase continúa (figura 2b). Mientras que al incrementar la concentración de la fase orgánica a un 20% en el complejo SiO_2-PHEMa-Ta, se generan fases discontinuas que se atribuyen al PHEMA y Ta disgregados sobre la matriz de SiO_2 (figura 2c).

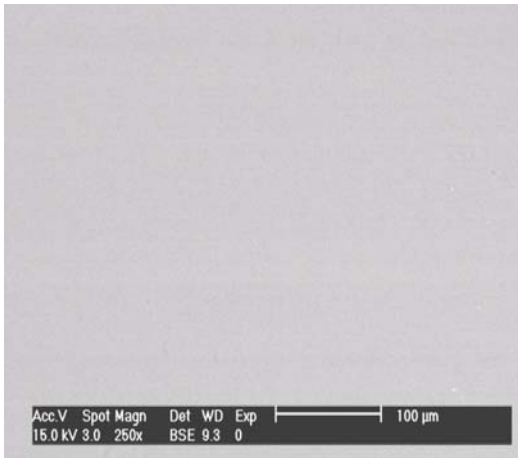


Figura 2a. Matriz de PHEMA



Figura 2b. Complejo SiO_2-PHEMA-Ta al 5%

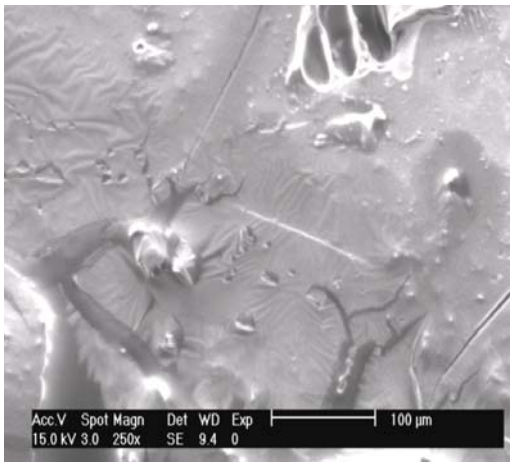


Figura 2c. Complejo SiO_2-PHEMA-Ta al 20%

Así mismo, mediante SEM realizado a una película con concentraciones mayores al 40% de PHEMA-Ta en el complejo SiO_2-PHEMA-Ta, se pudo observar que se genera una morfología superficial de mayor heterogeneidad entre la fase orgánica e inorgánica. Adicionalemte, a estos analisis se realizó análisis químico puntual al complejo SiO_2-PHEMA-Ta al 20% y a un grumo de este complejo respectivamente, este análisis indica que la fase continua es precisamente el SiO_2.

3.3 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 3 se presentan los espectros de IR para el SiO_2 puro, el sistema PHEMA-Ta al 10, 20 y 40% en peso, así como para los taninos. De acuerdo a los espectros de IR obtenidos en las figuras 3 b, 3c y 3d cabe mencionar que existe un alta interacción entre los grupos OH`s presentes en el $SiO_2$, PHEMA y Ta ya que a concentraciones menores al 10% de PHEMA-Ta la banda característica de este grupo sufre un desplazamiento hacia la derecha, lo cual indica que se tienen interacciones mas intensas entre los grupos OH`s del PHEMA y Ta.

A una concentración intermedia (20%) la interacción más importante de estos grupos se presenta entre el SiO_2 y los Ta, mientras que concentraciones superiores al 40% del sistema PHEMA-Ta, esta banda disminuye debido a que los Ta bloquean la señal de absorbancia tanto del PHEMA como del SiO_2.

La señal característica de los grupos alifáticos (-CH_3, -CH_2) presentan una mayor interacción entre el PHEMA y los Ta cuando el sistema PHEMA-Ta esta presente en bajas concentraciones en el complejo SiO_2-PHEMA-Ta.

A 1714 cm^{-1} se encuentra la señal característica del grupo C=O, el cual sufre un ligero desplazamiento originado por la interacción de los grupos CO···H-O presentes en el PHEMA y los Ta respectivamente.

Finalmente en la región comprendida 1079 a 1054 cm^{-1} que corresponde a la tensión de vibración Si-O se observa un desplazamiento del pico de absorción de este grupo en relación al incremento del sistema PHEMa-Ta de 0, 10, 20 y 40% en peso en relación al SiO_2.

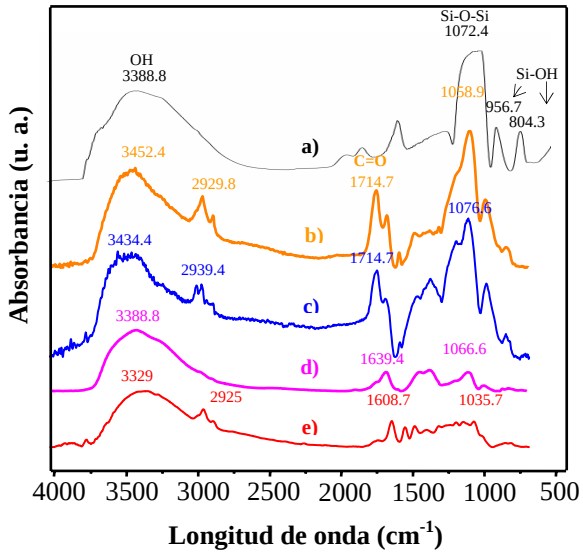


Figura 3. IR para SiO_2, SiO_2-PHEMA-Ta a diferentes concentraciones y Ta

3.4 Polarización potenciodinámica

En la figura 6a se muestran los resultados obtenidos de la polarización potenciodinámica aplicada a placas de cobre sin recubrimiento empleando una solucion de coloruro de sodio (NaCl, 3.5% peso) como electrolito. En esta figura se puede apreciar que la rama anódica y catódica presentan un comportamiento similar en el eje de las abcisas, lo que significa que ambas semirreacicones contribuyen significativamente en la cinética de corrosión.

La forma de las curvas también indica un control mixto, ya que al inicio se presenta una polarización por transferencia de carga y luego por concentración, además en la rama catódica se presenta el proceso de difusión de oxígeno y posteriormente a intensidades de corriente altas se presenta el proceso de reducción del hidrógeno.

Comparando los resultados de la polarización obtenida para placas de cobre sin recubrimiento así como con recubrimiento a base de SiO_2-PHEMA-Ta con el 5% en peso de Ta con respecto al TEOS así como al 20%, utilizando NaCl 3.5% peso como electrolito (figura 6b), se puede apreciar que las ramas anódicas presentan una tendencia similar, ya que en agua destilada la velocidad de corrosión es muy lenta.

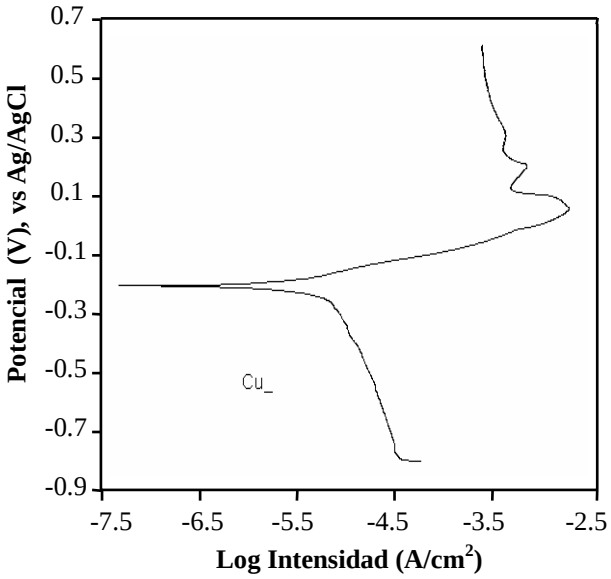


Figura 4a. Curvas de polarización potenciodinámica para el Cu sin recubrimiento

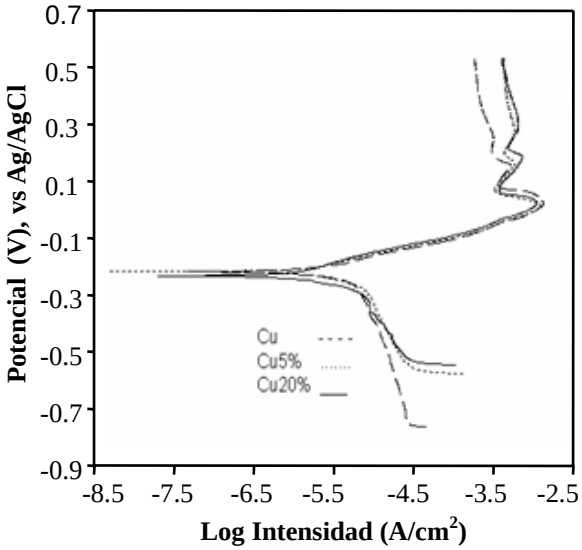


Figura 4b. Comparación de las curvas de polarización potenciodinámica para el Cu sin recubrimiento y con recubrimiento

En esta misma figura, se puede observar que en la rama catódica que se obtiene de las pruebas electroquímicas de la placa recubierta que contiene el 5% de Ta, presenta una pequeña diferencia con respecto a las otras dos graficas, lo cual se origina debido a que se tiene un mayor proceso de difusión del oxígeno en la placa. Cabe mencionar, que las placas recubiertas presentan un potencial de corrosión menos negativo con respecto al potencial que se obtiene para placas sin recubrir.

3. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

1) Debido a la alta capacidad de disolución del Ta en solventes polares, se logra una mayor integración de estos a soluciones que contienen un alto contenido de grupos hidroxilos como el PHEMA y el SiO_2.

2) Al incrementarse la relación de soluciones de PHEMA-Ta/Sol-gel hasta en un 20%, se genera una disgregación de fases en estado sólido, donde la matriz o fase continúa corresponde a la fracción presente en mayor proporción. En el presente estudio, la fase continúa correspondió al SiO_2, lo cual fue corroborado con el análisis químico puntual realizado al sistema SiO_2-PHEMA-Ta.

3) El análisis de espectroscopía infrarroja realizado, ponde de manifiesto la interacción entre los grupos OH's del SiO_2, PHEMA y Ta como función de un incremento de la concentración de los Ta.

4) Las curvas de polarización potenciondinámica realizada a las placas de cobre con recubrimiento en solución de 3.5% de NaCl indican que el recubrimiento no actúa como protector del fenómeno de la corrosión cuando se tiene medios agresivos tales como soluciones salinas, lo anterior apunta hacia el uso del recubrimiento para inhibir la corrosión atmosférica principalmente.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Gabriel Luna Bárcenas del Centro de Investigación (Cinvestav-Querétaro), al Dr. J. Antonio González Sánchez del Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche (CICORR-UAC) así como a la Coordinación de la Investigación Científica (CIC-UMSNH)-proyecto 20.3 por todo el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Duda Y, Govea-Rueda R, Galicia M, Beltran IH, Zamudio-Rivera LS. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 109: 2675-2684.

[2] Umoren SA, Ebenson EE, Okafor PC, Ekpe UJ, Ogbobe O. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; **103** (5): 2810-2816.

[3] Fir M, Orel B, Surca VA, Vilcnik A, Jese R, Francetic V. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; 23: 5506-5514.

[4] Chou TP, Chandrasekaran C, Limmer SJ, Seraji S, Wu Y, Forbess MJ, Nguyen C, Cao GZ. *J. Non-Cryst.solids* 2001; **290** (2-3): 153-162.

[5] Mug E, Stieger M, Klee J, Frey H, Mulhaupt R. *J. Polym. Sci.* 2001; 39: 4274-4282.

[6] Diré S, Babonneau F, Sánchez C, Livage J. *J. Mater. Chem.* 1997; **2** (2): 239-244.

[7] Ogoshi T, Itoh H, Kim KM, Chujo Y. *J. Amer. Chem.* 2002; 35: 334-338.

[8] Xiang-Ling J, Shi-Chun J, Xue-Peng Q, De-Wen D, Dong-Hong Y, Bing-Zheng J. *J. App. Polym. Sci*. 2002; 88: 3168-3175.

[9] Haslam E. *J. Nat. Prod.* 1996; 59: 205-215.

[10] Ronagnoli R, Del Amo B, Vetere VF. *J. Ind. Eng. Chem.* 1999; 38: 2310-2314.