

# Optimización de Arcillas tratadas con Inhibidor Orgánico Volátil para su aplicación como medio de resistencia a la corrosión en aceros de bajo carbono

Néstor Iván Rodríguez Cruz<sup>(1)</sup>, Andrés Francisco Rigail Cedeño, M. Sc.<sup>(2)</sup>

Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales<sup>(1)</sup>

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción<sup>(2)</sup>

Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral

Apartado 09-01-5863. Guayaquil-Ecuador

M. Sc. Materials Science, especialización en Polímeros,

University of Connecticut, 2003, Profesor de la ESPOL desde 2003<sup>(2)</sup>

[neivrodr@espol.edu.ec](mailto:neivrodr@espol.edu.ec)<sup>(1)</sup>, [arigail@espol.edu.ec](mailto:arigail@espol.edu.ec)<sup>(2)</sup>

## 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, 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 costera, originando que estructuras y partes metálicas se corroan con mayor rapidez, para lo cual se utilizó un inhibidor orgánico mixto volátil de corrosión carboxilato de amino en conjunto con una arcilla sódica Na y una arcilla orgánica 20A ambas son arcillas comerciales de tipo montmorillonita, las cuales serán mezcladas mediante molienda aplicando temperatura, utilizando el método seco de mezclado para una correcta intercalación o exfoliación de la mezcla arcilla-inhibidor. El análisis de XRD mostró un incremento en el espacio basal de la Cloisite 20A muy representativo, con referente al método de molienda a mano. TGA mostraron un ligero incremento en la temperatura de descomposición a medida que aumentaba la concentración del inhibidor. En la espectrometría se pudo observar los posibles compuestos formados por el intercambio catiónico. Según los test corrosivos se comprueba que el inhibidor se encuentra entre las capas interlaminares de la arcilla, por lo que es posible utilizar la cloisite 20A mediante este método para futuras experimentaciones con nanocompuestos.*

**Palabras Claves:** Inhibidor, Arcilla, Organoarcilla, Corrosión, Intercalación, exfoliación

## Abstract

*The development of this thesis aims to optimize a type of organoclays for its use as a protection against corrosion in low carbon steels, in our country is very necessary type of adequate protection to prevent corrosion due to high existing temperature and humidity especially in the coastal region, causing metal structures and parts to corrode more quickly, for which we used a mixed volatile organic inhibitor of corrosion the amino carboxylate in conjunction with a sodium clay Na and an organoclay 20A are both commercial montmorillonite clay, which will be mixed by grinding using temperature, using the dry mixing for proper intercalation or exfoliation of the clay-inhibitor mixture. XRD analysis showed a significant increase in the basal space of Cloisite 20A, with reference to the method of grinding by hand. TGA showed a slight increase in decomposition temperature with the increase of the concentration of the inhibitor. In the spectrometry it was able to observe the possible compounds formed when the cation exchange occurred. According to corrosive test verifies that the inhibitor is among the interlaminar layers of clay, making it possible to use the 20A cloisite using this method for future experiments with nanocompounds.*

**Keywords:** Inhibitor, clay, Organoclays, corrosion, Intercalation, exfoliation

## 1. Introducción

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 las arcilla como el inhibidor volátil serán mezcladas mediante molienda a baja revolución, a una temperatura de 100°C, simulando un proceso industrial de acoplamiento, este mecanismo lo usamos para no dañar la estructura de la organoarcilla a investigar. Los inhibidores volátiles de corrosión orgánicos (VICs) contienen productos químicos anticorrosivos, que extienden sus propiedades inhibidoras de la corrosión al volatilizarse en un

espacio cerrado hacia una superficie metálica, debido a su presión de vapor. 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. Hay referencias de otros métodos utilizados para obtención de nanoarcillas y su aplicación, por lo que se pretende optimizar el proceso.

## 2. Materiales y Equipos

### 2.1. Materiales

- Cloisite® Na<sup>+</sup>
- Cloisite® 20A
- Carboxilato de amino (RM-210)
- Ácido Clorhídrico
- Sulfuro de Amonio

### 2.2. Equipos

Se necesitó de la utilización de equipos de Difractometría de Rayos X (XRD), Termogravimetría (TGA), Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Reómetro de Torsión Brabender, Estufa.

## 3. Procedimiento Experimental

Para la optimización del proceso de obtención de la nanoarcilla se utilizó el Método Seco-Brabender, el cual consiste en mezclar cloisite-inhibidor en el equipo de reómetro de torsión a diferentes intervalos de temperatura y tiempo. Una vez encontrada las condiciones de intercalación inhibidor-cloisite, se realizó el procedimiento de experimentación a 100°C por 5 minutos a 20min<sup>-1</sup> de revoluciones en el equipo reómetro de torsión, a 0.1CEC /0.5CEC /1CEC-CA (capacidad de intercambio catiónico) del inhibidor.

### 3.1. Test de corrosión: aplicación de nanoarcillas-eficiencia del inhibidor

Para los test de corrosión se utilizó el método de Ciclos de Humedad para inducir la corrosión en placas metálicas redondas de 3,2 cm de radio, que luego se analizaron los posibles compuestos corrosivos en el XRD, se pesa cada semana para medir corrosión rate y eficiencia del inhibidor en la Ogaroarcilla 20A y Na.

Para este método los medios corrosivos contenían en agua desionizada cloruro de hidrógeno a 50ppm, sulfuro de amonio a 1ppm respectivamente y agua marina. Las placas son expuestas a ciclos de humedad 50 ± 2°C, por 2 horas periodo en el cual el inhibidor se desprenderá y protegerá la placa, luego se introduce

el medio corrosivo en el recipiente y llevado al horno por ciclos de tiempo de 8 horas diarias por 21 días consecutivos a 50 ± 2°C

Para las placas rectangulares de 12x4cm de largo y ancho respectivamente se procedió a sumergirlas en soluciones de cloisite Na y analizar el comportamiento del inhibidor en la fase de contacto, interfase y aérea, por 12 días consecutivos, la cloisite 20A no se realiza este procedimiento debido a su incompatibilidad y baja solubilidad en agua. Se calcula corrosión rate mediante la siguiente formula:

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

Dónde: K = constante, 3.45 x 10

W = pérdida de masa; (gramos)

A = área del cupón de metal, (cm<sup>2</sup>),

t = tiempo, (horas)

Q = densidad del metal (gr /cm<sup>3</sup>)

Eficiencia del inhibidor con la siguiente formula

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

Dónde: CR<sub>1</sub> = Corrosión rate del blank referente sin Inhibidor.

CR<sub>2</sub> = Corrosión rate de muestras con inhibidor

## 4. Análisis y resultados

### 4.1 Cloisite Na

Se realizaron dos pruebas a diferentes intervalos de tiempo y temperatura para encontrar las condiciones adecuadas de intercalación de inhibidor-arcilla (Ver figura 1 y 2), una vez obtenido el tiempo adecuado de 100°C por 5 minutos y 20min<sup>-1</sup> de revoluciones en el reómetro de torsión, se procedió la experimentación con esta condiciones. (ver figura 3).

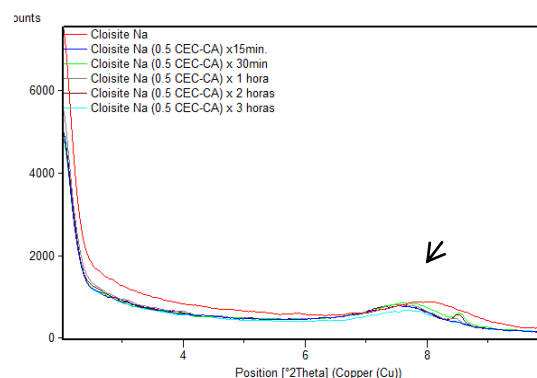


Figura 1. Cloisite Na a 50°C en el Reómetro

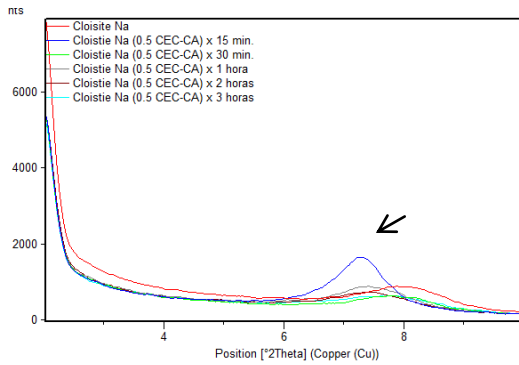


Figura 2. Cloisite Na a 100°C en el Reómetro

Se realiza el análisis comparativo como se aprecia en la Tabla 1 del espacio basal de la cloisite y determinar algún cambio significativo en su estructura en los equipos XRD, FTIR y TGA.

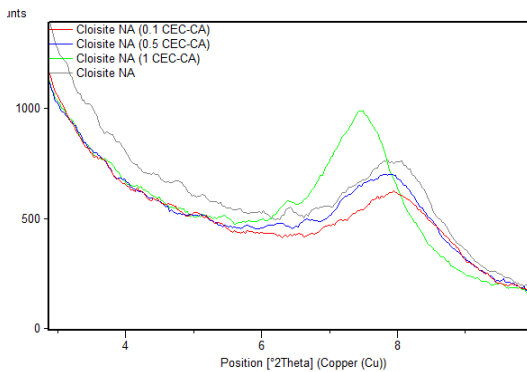


Figura 3. Cloisite Na a 100°C por 5min.

Tabla 1. Comparación de espacio basal de cloisite Na

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

En el análisis de TGA se encontraron picos representativos que indican que en cuanto más cantidad de inhibidor utilizo, este desplaza la humedad de la cloisite (Ver figura 4). El primer pico entre 60°C y 100°C es debido a la deshidratación de la cloisite, el pico entre 200°C y 250°C es debido a la cantidad de inhibidor presente en la cloisite y este aumenta conforme hay mayor cantidad de inhibidor, los picos entre 300°C y 400°C son picos del inhibidor que aún está presente en la galería de la cloisite. El

pico entre 500°C y 600°C son descomposiciones propias de la arcilla como se aprecia en la tabla 3.

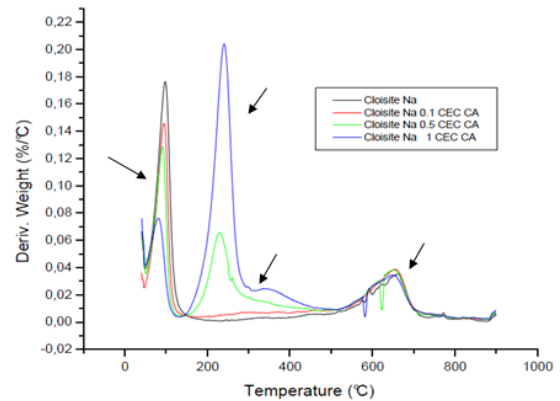


Figura 4. Cloisite Na (Análisis TGA)

Tabla 2. Degradación de la Organoarcilla Na

	PM (%)	T <sub>1</sub> (°C)	PM (%)	T <sub>2</sub> (°C)	PM (%)	T <sub>3</sub> (°C)
Cloisite Na	5,18	97	---	---	---	---
CNa 0,1 CEC CA	3,94	87	---	---	---	---
CNa 0,5 CEC CA	3,16	94	8,16	229	---	---
CNa 1 CEC CA	2,41	80	10,66	239	16,51	334

En análisis del FTIR se demuestra la presencia del inhibidor presente en la estructura de la cloisite y formación de benzoato de sodio 1410 y 1415cm<sup>-1</sup>.

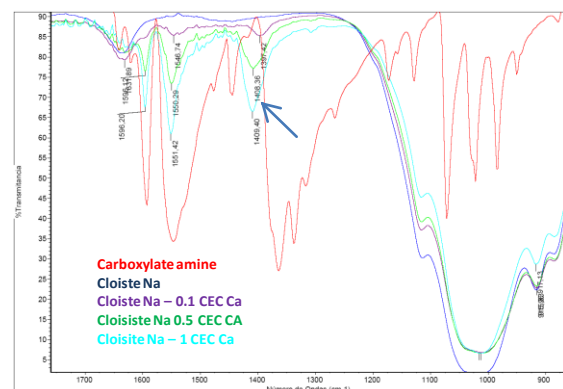


Figura 5. Cloisite Na a 100°C por 5min.

## 4.2. Cloisite 20A

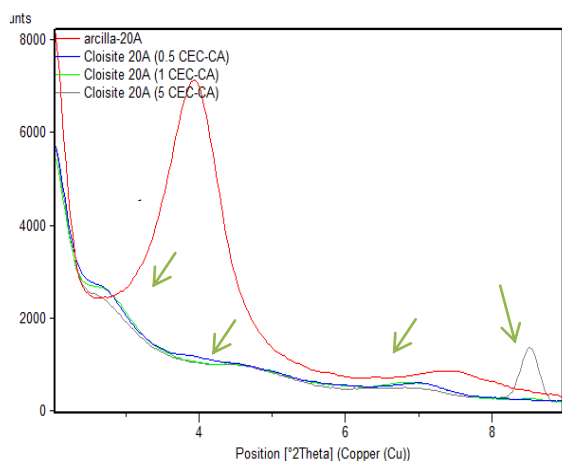
Con este tipo de organoarcilla no se procedió a realizar las experimentaciones a diferentes intervalos de temperaturas y tiempo, debido a cantidades de cloisite tratada y lavada (se lava por 2 días con mezcla 1:1 de alcohol para eliminar los cloruros de la cloisite y lleva a 60°C a la estufa hasta obtener el sólido

limpio) mínimas que se disponía. Se encontró un buen resultado con respecto al método de molienda a mano, debido a que hubo una intercalación arcilla-inhibidor óptimo, aumentando el espacio basal de 22.40Å a 26,94Å, 33,78 Å, 33,96 Å a 0.1 CEC/0.5CEC/1CEC respectivamente.

**Tabla 3.** Comparación de espacio basal de Cloisite 20A

	Espacio Basal (Å°)		
	#Pico	Molienda a mano	Brabender
<b>C20A</b>	1	22,48967	22,40
	2	11,98847	11,9820
<b>C20A-0,1CEC-CA</b>	1	21,74755	26. 9413
	2	11,87170	12,4774
	3	---	-----
<b>C20A-0,5CEC-CA</b>	1	21,17392	33,7804
	2	11,82944	22,4046
	3	---	12,670
<b>C20A-1CEC-CA</b>	1	21,10387	33,9671
	2	11,83589	19,8396
	3	--	12,9054

El pico entre 8(2θ) y 10(2θ) es debido al inhibidor presente en la cloisite.



**Figura 6.** Cloisite 20A a 100°C por 5min.

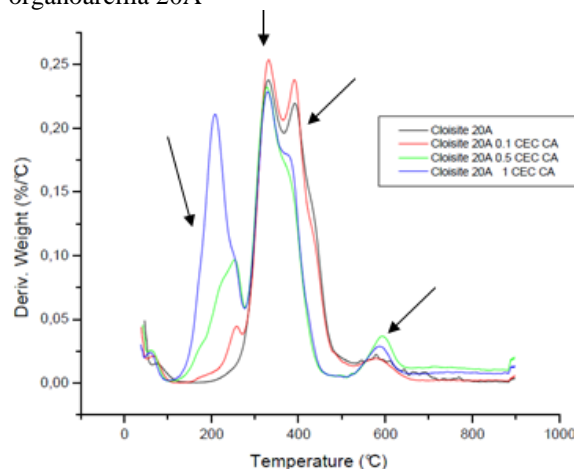
Al igual que en la cloisite Na, los siguientes análisis de FTIR y TGA demuestran la presencia del inhibidor en la cloisite 20A.

Valores de picos entre 150°C y 300°C son debido a la deshidratación de la cloisite, alrededor de los 328°C es debido al surfactante de la cloisite 20A, es decir se descompone a esta temperatura. Se puede apreciar que el pico originario de la cloisite 20A a 391,11°C desaparece conforme se agrega CA. Los picos alrededor de los 650°C es debido a la deshidroxilación de la cloisite, que es la descomposición del agua propia de la cloisite.

**Tabla 4.** Pérdida de Masa de Organoarcilla 20A

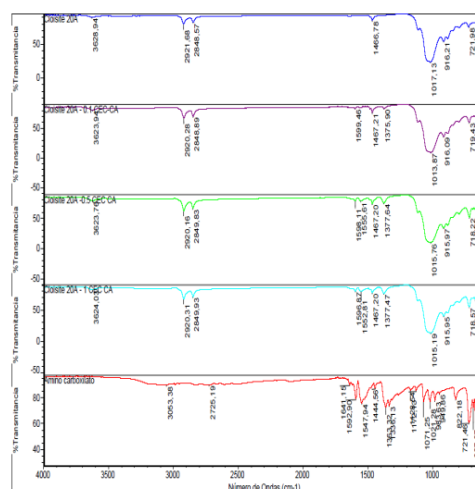
	PM (%)	T <sub>1</sub> (°C)	PM (%)	T <sub>2</sub> (°C)	PM (%)	T <sub>3</sub> (°C)
<b>Cloisite Na</b>	5,18	97	---	---	---	---
<b>CNa 0,1 CEC CA</b>	3,94	87	---	---	---	---
<b>CNa 0,5 CEC CA</b>	3,16	94	8,16	229	---	---
<b>CNa 1 CEC CA</b>	2,41	80	10,66	239	16,51	334

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



**Figura 7.** Cloisite 20A análisis del TGA.

Los análisis del FTIR reflejan el surfactante característico de la cloisite 20A que es el alquilamonio cloisite a los 2921-2848 cm<sup>-1</sup> de longitud de onda. Se observa las bandas de C=C del inhibidor carboxilato de amino que se encuentran presentes a 1599, 1598 y 1596 cm<sup>-1</sup> a 0.1, 0.5 y 1 CEC. Los picos entre 2500 y 3000cm<sup>-1</sup> pertenecen a las sales de alquilamonio de la cloisite.



**Figura 8.** Cloisite 20A análisis del FTIR

### 4.3. Aplicación de Organoarcillas como medio de protección contra la corrosión en metales de bajo carbono

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.

#### 4.3.1. Medio Acuoso

En este medio se sumergen placas metálicas rectangulares en solución para interpretar la interacción y eficiencia del inhibidor en el medio corrosivo, tanto en la zona de contacto con la solución, interfase y zona aérea de la placa.

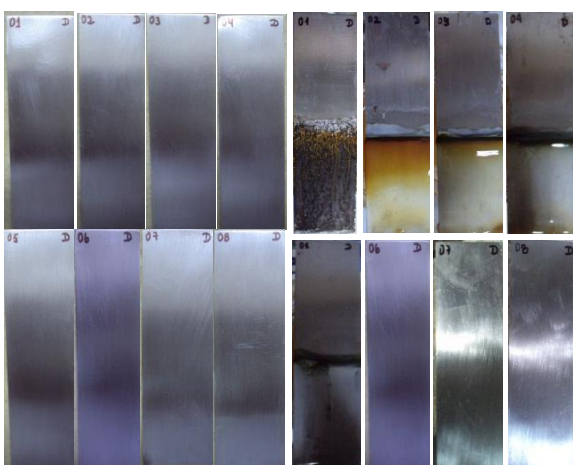


Figura 9. Placas Metálicas antes y después de la experimentación en soluciones de CNA

Como resultado se obtiene que las placas metálicas se corroan en la zona aérea, parte de la interfase y la corrosión es casi nula en la parte sumergida debido a la acción de la solución de la organoarcilla, es por la formación del benzoato de sodio, que no haya suficiente cantidad de inhibidor que impida proteger la zona aérea de la placa y su comportamiento sea muy variado debido a la interacción superficie metálica e inhibidor. En la figura 10 se observa la corrosión rate de la placa y la eficiencia del inhibidor en la figura 11, comprobando la hipótesis que el inhibidor se encuentra en la galería de la cloisite y corroborado por los análisis de TGA, FTIR y XRD.

En los análisis de corrosión rate y eficiencia del inhibidor mediante ciclos de humedad se observa un comportamiento muy anómalo del inhibidor, del cual solo se puede concluir que el inhibidor hace efecto protegiendo en ciertas partes de la placa, cabe recalcar que el inhibidor es de tipo mixto es decir va a proteger al electrolito a nivel catiónico y aniónico, sus iones

van a migrar protegiendo de manera eficiente cierta zona de la placa y no en su totalidad.

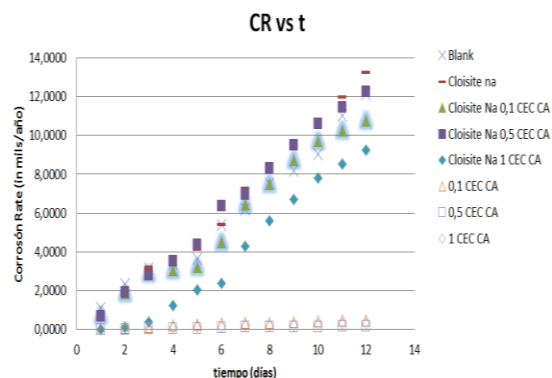


Figura 10. Corrosión Rate en placas rectangulares

Se observa un comportamiento muy variado en concentraciones de inhibidor altas y bajas, las placas que solo contenían inhibidor se mantiene la eficiencia alrededor del 95% a diferencia de mezclas inhibidor-cloisiteNa, su eficiencia es alrededor del 20%, siendo lógico que las concentraciones más altas protegen más a la placa.

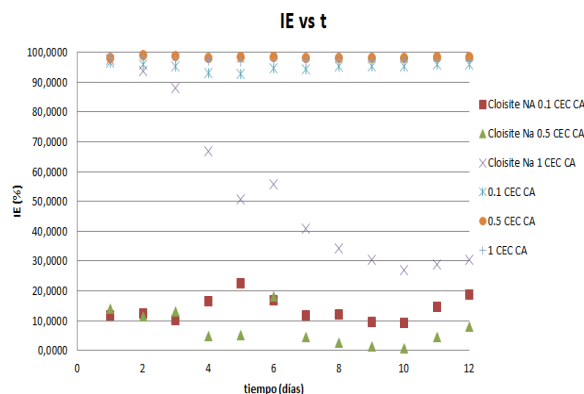


Figura 11. Corrosión Rate en placas rectangulares

### 4.4. Difracción de Rayos X en 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, sin embargo se sabe que el óxido se compone principalmente de oxihidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ), que es una sustancia amorfa, que no da picos claros en difracción de rayos X.

Los productos de corrosión identificados por difracción de rayos X han sido la lepidocrocita ( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ), goethita ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), los componentes de oxidación más comunes. [3]. La corrosión en el medio HCl depende principalmente de cloruros, Lepidocrocita ( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ) y goetita ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) se encontraron como principales componentes.

En el medio marino es común encontrar la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y akaganeite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) como compuestos corrosivos.

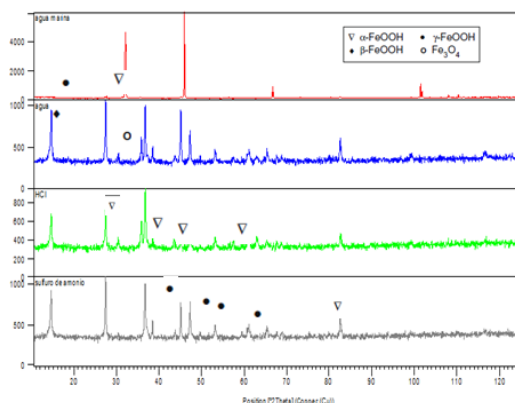


Figura 12. Compuestos generados por la corrosión

Cabe recalcar que en esta investigación no fue tan precisa la lectura de los compuestos generados de la corrosión debido a la poca cantidad de corrosión que se daban en las placas, impidieron que se pueda tomar una lectura más exacta de posibles compuestos.

## 5. Conclusiones

Se encontró que hay un efecto positivo al aplicar una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , en el mezclado inhibidor-cloisite a baja revoluciones en el equipo reómetro de torsión en un intervalo de tiempo pequeño.

El derretimiento del carboxilato de amino aumenta el espacio basal al difundirse en la Cloisite Na y 20A, lográndose una buena intercalación-exfoliación del inhibidor en la arcilla.

El espacio basal de la cloisite Na no es muy representativo a diferencia de la cloisite 20A que aumentó su espacio basal considerablemente con respecto al método de molienda a mano.

La eficiencia del inhibidor-cloisite en metales de bajo carbono resulta regular, ya que el inhibidor se encuentra entre las capas de la organoarcilla impidiendo que se volatilice, lo que es una buena referencia para futuras investigaciones.

## 6. Agradecimientos

A mi director de tesis Ms. Andrés Rigail C., por su confianza, colaboración y apoyo incondicional. A la Ing. Olga González por su asesoramiento e interés en el desarrollo de esta investigación. Personal del LEMAT, CIDNA y del ICQA que han contribuido para el desarrollo de esta tesis.

## 7. Referencias

- [1] Tomalá M., Guevara M., “Aplicación de nuevas organoarcillas en el desarrollo de pinturas epóxicas anticorrosivas”, Ecuador, 2011
- [2] Montoya D., García Romero M., Luque del Villar, J., Vivaldi Caballero, J. L. y Rodas González, (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
- [3] V CYTED, “Corrosión y protección de Metales en la Atmosfera de Iberoamérica ”, FMJ International Publications Ltd Redhill, 1998, 280pp
- [4] J.G. Castaño, C.A. Botero, A.H. Restrepo, E.A. Agudelo, E. Correa, F. Echeverría, “Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia”, Medellín, Colombia, 2009
- [5] Y. Kawazoe, M. Hasegawa A. Inoue N. Kobayashi T. Sakurai L. Wille. “Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces”, cap. 7, 2005

---

Andrés Rigail Cedeño, M. Sc.  
Visto Bueno del Director de Tesis  
Fecha: 22/08/2011

---

Néstor Iván Rodríguez Cruz  
Tesis ICQA