

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA**



**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE
RECURSOS NATURALES**

(INGENIERÍA)

**“Estudio de los efectos de superficie en una matriz oxídica por la
adición de cenizas de agave, para su uso potencial como
recubrimiento anticorrosivo”**

Tesis que presenta:

ING. JESÚS ROJAS DE LA CRUZ

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Directores:

Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez

Dr. Pedro Montes Garcia

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, Junio de 2012



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 15 del mes de junio del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA)** para examinar la tesis de grado titulada: "Estudio de los efectos de superficie en una matriz oxidica por la adición de cenizas de agave, para su uso potencial como recubrimiento anticorrosivo"

Rojas
Apellido paterno

de la Cruz
materno

Jesús
nombre(s)

Con registro:

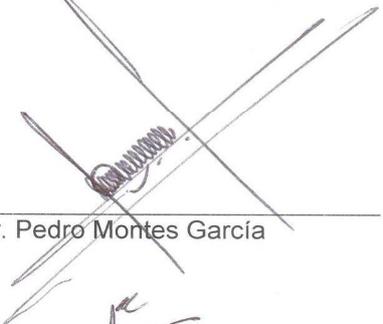
A	1	0	0	2	0	7.
---	---	---	---	---	---	----

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

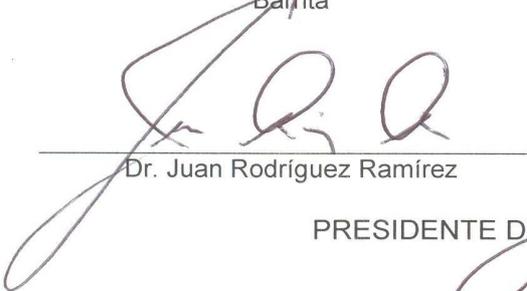
LA COMISIÓN REVISORA Directores de tesis


Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez

~~~~
Dr. Pedro Montes García


Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita


Dr. Juan Alejandro Vázquez Feijoo


Dr. Juan Rodríguez Ramírez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Rafael Pérez Pacheco



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 15 del mes junio del año 2012, el (la) que suscribe **Rojas de la Cruz Jesús** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro **A100207**, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dres. Delia Cristina Altamirano Juárez y Pedro Montes García, y cede los derechos del trabajo titulado: **“Estudio de los efectos de superficie en una matriz oxidica por la adición de cenizas de agave, para su uso potencial como recubrimiento anticorrosivo”** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradoax@ipn.mx ó rojo_zeta@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Rojas de la Cruz Jesús



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



RESUMEN

En el presente estudio se desarrolló un recubrimiento de matriz cerámica mediante la utilización de una fase xerogel. El recubrimiento se obtuvo mediante la sintetización de suelo arcilloso y ceniza de agave en una solución precursora. Dicho recubrimiento se depositó sobre sustrato de acero mediante la técnica de inmersión-extracción a una velocidad de 8 cm/min. Se aplicaron 5 capas de recubrimiento con un tiempo de secado de 72 hrs. Con el objeto de comparación se prepararon 5 probetas sin recubrimiento que sirvieron como control. Todas las probetas fueron expuestas a una solución de NaCl con una concentración del 14.5% para evaluar el posible efecto anticorrosivo. Al inicio del experimento se tomaron lecturas de potenciales de corrosión horariamente durante las primeras 24 hrs., y diariamente durante 22 días. Los resultados mostraron que no hay un efecto benéfico del recubrimiento en la protección contra la corrosión, a pesar de que los potenciales de corrosión de las probetas con recubrimiento fueron menos negativas que las de las probetas control. Bajo las condiciones de exposición utilizadas en este estudio todas las probetas presentaron corrosión severa.



ABSTRACT

In the present study was developed a coating of ceramic matrix by using a phase xerogel. The coating was obtained by synthesizing clay soil and ash agave in a precursor solution. Said coating is deposited on the steel substrate by dip-coating technique at a rate of 8 cm / min. 5 applied coating layers with a drying time of 72 hrs. For the purpose of comparison samples were prepared without coating 5 served as control. All the specimens were exposed to a NaCl solution having a concentration of 14.5% to evaluate the possible corrosive effect. At the start of the experiment readings were taken every hour corrosion potentials for the first 24 hrs., And daily for 22 days. The results showed that there was no beneficial effect in the protection coating against corrosion, although the corrosion potentials of the specimens were coated less negative than those of specimens control. Under the exposure conditions used in this study all specimens showed severe corrosion.



DEDICATORIA

A dios:

Porque siempre ha estado a mi lado...

A mis padres:

Jesús Rojas Palomec y Amanda de la Cruz Cortes

Que siempre me han apoyado en cada uno de mis proyectos...

A mis hermanas:

Tania y Amanda Naxhiely

Que me han regalado tantos momentos felices en mi vida...

A mí quería novia:

Elva Garcia Jiménez

Que me motiva a seguir siempre hacia adelante...

A mis amigos, que son como el salmón:

Siempre avanzando...

A toda mi familia...



AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis, la Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez, no solo por haber fungido como directora de tesis, si no por brindarme su amistad y apoyo durante la realización de este trabajo.

A mi asesor de tesis, el Dr. Pedro Montes Garcia, por el apoyo brindado durante mi estancia en el CIIDIR Oaxaca, por su dirección en la realización de la parte experimental de mi tesis. Y sobre todo por ser una figura a seguir.

Al Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en especial al Dr. Efraín Rubio Rosas por el apoyo brindado en el análisis de los materiales, y a todo el personal por brindarme su amistad y confianza en la utilización del equipo y los laboratorios durante mi estancia.

A mi comité tutorial por sus consejos y aportaciones en cada uno de los seminarios de investigación y revisiones de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca numero 350061. Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP) por la participación en los proyectos SIP 20120034 y SIP 20120783 y a la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) por la beca otorgada para la realización de mi estancia de investigación.

A mi familia por estar siempre a mi lado brindándome apoyo y educación.

A Elva Garcia Jiménez por formar parte de mi vida, en las buenas y en las malas, brindándome siempre su apoyo, cariño y comprensión.

A mi amigo y compañero Francisco Javier Contreras Díaz, por todos esos momentos que pasamos juntos, siempre apoyándonos y ayudándonos.

A mi amigo y compañero Héctor Toledo Herrera, “juntos llegamos y juntos nos vamos mi hermano”.

A la señora Cruz María Elva Jiménez Zacarías y el señor Rafael Garcia Vázquez por brindarme la confianza de poder habitar su casa en los momentos que necesitaba.

A mis amigos, Cecilio Enríquez, Crescencio García, Rodolfo Betanzos, Mary, Julieta... por brindarme su amistad, cariño y apoyo.

A mis compañeros, Mayolo, Eddisson, Raudel, Susana, Adriana, Norma, Hortensia, en especial a Venustiano Ríos Parada por su ayuda en las pruebas electroquímicas.

A todas esas personas que de alguna manera u otra influyeron en la realización de ésta meta.



ÍNDICE

RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
CAPITULO 1 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.2 Planteamiento del problema	5
1.3 Justificación	7
1.4 Antecedentes	8
1.5 Objetivos	12
1.6 Hipótesis	13
CAPITULO 2. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO	14
2.1 Óxidos cerámicos	14
2.2 Materiales compuestos	15
2.2.1 Compuestos reforzados	16
2.2.2 Fibras naturales como alternativa de refuerzo en compuestos	17
2.2.3 Residuos carbonosos provenientes de fibras de agave residuales	19
2.3 Suelos arcillosos	20
2.3.1 Importancia de suelos arcillosos en la fase dispersa del compuesto para la elaboración de recubrimientos	21
2.3.2 Minerales presentes en los suelos arcillosos	22
2.4 Técnica Sol-Gel.....	26
2.5 Mecanismo de corrosión electroquímica	28
2.6 Técnicas de caracterización de materiales	31
2.6.1 Difracción de rayos X (XRD).....	31
2.6.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	36
2.6.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	38
2.6.4 Medidas de potencial de media celda.....	41



2.6.5 Resistencia a la polarización lineal	42
CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	45
3.1 Materiales	45
3.1.1 Suelos arcillosos	45
3.1.2 Residuos carbonosos de fibras de agave.....	46
3.2 Equipos.....	46
3.3 Diseño de las soluciones precursoras	49
3.3.1 Acondicionamiento de suelos arcillosos	49
3.3.2 Obtención de residuos carbonosos.....	52
3.3.3 Análisis de sistemas coloidales de arcillas y residuos carbonosos.....	54
3.3.3.1 Tiempo de precipitado en soluciones de suelos arcillosos	54
3.3.3.2 Tiempo de precipitado en soluciones de suelos arcillosos y residuos carbonosos.....	55
3.3.4 Síntesis de soluciones precursoras.....	57
3.3.4.1 Obtención de soluciones precursoras.....	57
3.3.4.2 Obtención de recubrimientos.....	61
3.4 Estudio de las propiedades anticorrosivas de los substratos recubiertos	61
CAPITULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	65
.....	
4.1 Resultados de la caracterización de los suelos arcillosos y residuo carbonoso de agave angustifolia Haw.....	65
4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	65
4.1.1.1 Muestra de suelo arcilloso AC1 (In-situ).....	65
4.1.1.2 Muestra de suelo arcilloso AC1C (Tratada térmicamente)	67
4.1.1.3 Muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ).....	69
4.1.1.4 Muestra de suelo arcilloso AC2C (Tratada térmicamente)	71
4.1.1.5 Muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ).....	72
4.1.1.6 Muestra de suelo arcilloso AC3C (Tratada térmicamente)	73
4.1.1.7 Muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ).....	75
4.1.1.8 Muestra de suelo arcilloso AC4C (Tratada térmicamente)	76
4.1.1.9 Muestra de residuo carbonoso AC300	78
4.1.2 Difracción de rayos X	80



4.1.2.1 Muestra de suelo arcilloso AC1 (In-situ) y AC1C (Tratada térmicamente)..	80
4.1.2.2 Muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ) y AC2C (Tratada térmicamente)..	82
4.1.2.3 Muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ) y AC3C (Tratada térmicamente)..	84
4.1.2.4 Muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ) y AC4C (Tratada térmicamente)..	86
4.1.2.5 Muestra de residuo carbonoso AC300	88
4.1.3 Espectroscopia de infrarrojo para las muestras de suelo arcilloso	89
4.2 Resultados del análisis por DRX para el recubrimiento de matriz cerámica.....	91
4.3 Pruebas electroquímicas.....	93
4.3.1 Análisis descriptivo	93
4.3.2 Análisis estadístico de los potenciales de corrosión.....	95
4.3.3 Inspección Visual	98
CONCLUSIONES.....	103
REFERENCIAS	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura. 1 Imagen representativa de las fibras de agave como producto precursor de residuos carbonosos.	18
Figura. 2 Residuos carbonosos de agave.....	20
Figura. 3 Esquema del proceso “Sol-Gel Inmersión-Extracción” para la formación de películas delgadas.	28
Figura. 4 Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.	33
Figura. 5 Espectro emitido por un tubo de rayos X.	34
Figura. 6 Fenómenos de interacción de los rayos X con la materia.	34
Figura. 7 Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.....	36
Figura. 8 Ejemplo de imágenes tomadas por SEM. a) Cristales, b) termita, c) Células, d) Aleación, e) neuronas, f) madera.	37
Figura. 9 Camino óptico dentro de un espectrofotómetro.....	40
Figura. 10 Curva de resistencia a la polarización lineal.....	42
Figura. 11 Incubadora	46
Figura. 12 Mufla.....	47
Figura. 13 Autoclave	47
Figura. 14 Difractómetro de rayos X.....	48
Figura. 15 Inmersor.....	49
Figura. 16 Limpieza y tamizado de los suelos arcillosos	50
Figura. 17 Cosecha y despencado de agave angustifolia Haw	52



Figura. 18 Limpieza de las fibras de agave. a) Cocción de las pencas de agave, b) pencas de agave cocido, c) enriado de las fibras y d) lavado de las fibras de agave	53
Figura. 19 Residuos carbonosos de agave angustifolia Haw.	54
Figura. 20 Esquema que representa el proceso de elaboración de soluciones precursoras	58
Figura. 21 Soluciones precursoras de recubrimientos cerámicos	60
Figura. 22 Probetas de acero con y sin recubrimiento inmersas en solución de NaCl.	62
Figura. 23 Dispositivo utilizado para la realización de las pruebas de potenciales de corrosión.....	63
Figura. 24 Dispositivo utilizado para la realización de las pruebas de densidad de corrosión	63
Figura. 25 Limpieza de las varillas.....	64
Figura. 26 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC1 (Sin tratamiento termico).	66
Figura. 27 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC1C (Tratada térmicamente).	68
Figura. 28 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ).	70
Figura. 29 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC2C (Tratada térmicamente).	71
Figura. 30 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ).	72
Figura. 31 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC3C (Tratada térmicamente).	74
Figura. 32 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ).	75
Figura. 33 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC4C (Tratada térmicamente).	77
Figura. 34 Micrografías correspondientes al residuo carbonoso AC300: a, b y c corresponden a las fibras sin calcinar y d corresponde a la fibra calcinada a 300°C.....	78
Figura. 35 Diagrama del espectro EDS para CA300.	79
Figura. 36 Difractogramas de las muestras de arcilla AC1 (In-situ) y AC1C (tratada térmicamente)	81
Figura. 37 Difractogramas de las muestras de arcilla AC2 (In-situ) y AC2C (tratada térmicamente).	83
Figura. 38 Difractogramas de las muestras de arcilla AC3 (In-situ) y AC3C (Tratada térmicamente)	85
Figura. 39 Difractogramas de las muestras de arcilla AC4 (In-situ) y AC4C (Tratada térmicamente).	87
Figura. 40 Difractogramas correspondientes a las muestras de ceniza de agave calcinadas a 300°C y 350°C.....	88
Figura. 41 Diagramas IR para las muestras de suelo arcilloso.....	90
Figura. 42 Difractogramas de los componentes que integran el compuesto formador del recubrimiento.....	92
Figura. 43 Resumen de lecturas de potenciales de corrosión tomados horariamente durante 24 horas.	94
Figura. 44 Cambio de coloración en la solución como resultado de la disolución de parte del recubrimiento en probetas.	94
Figura. 45 Potenciales de corrosión de las muestras de acero con y sin recubrimiento inmersas en NaCl durante 22 días.....	95
Figura. 46 Gráfica de caja de los potenciales de corrosión.	96
Figura. 47 Análisis de la normalidad de los datos de potenciales de corrosión.....	96
Figura. 48 Análisis de homogeneidad de varianzas de los datos de potenciales de corrosión.....	97
Figura. 49 Varillas sin recubrimiento, después de 22 días de inmersión en solución de NaCl.	99



Figura. 50 Varillas con recubrimiento, después de 22 días de inmersión en solución de NaCl. 99
Figura. 51 Varillas sin recubrimiento después de ser sometidas al proceso de limpieza.100
Figura. 52 Varillas sin recubrimiento después de ser sometidas al proceso de limpieza.101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de minerales presentes en los suelos arcillosos..... 25
Tabla 2 Descripción de los bancos donde fueron recolectados los suelos arcillosos. 45
Tabla 3 Evaluación empírica de la trabajabilidad y agrietamiento de los suelos arcillosos..... 50
Tabla 4 Tiempo de precipitado de suelos arcillosos en solución..... 55
Tabla 5 Tiempo de precipitado para soluciones de suelo arcillosos con adición de residuos carbonosos 56
Tabla 6 Proporcionamiento final de las soluciones precursoras de recubrimientos cerámicos 59
Tabla 7 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcillosos AC1. 67
Tabla 8 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcillosos AC1C (Tratada térmicamente). 68
Tabla 9 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ). 70
Tabla 10 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC2C (In-situ). 71
Tabla 11 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ). 73
Tabla 12 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC3C (Tratada térmicamente). 74
Tabla 13 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ). 76
Tabla 14 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC4C (Tratada térmicamente). 77
Tabla 15 Análisis de varianza para Ecorr, usando la suma de cuadrados ajustada. 97
Tabla 16 Densidades de corrosión para las probetas de acero con y sin recubrimiento. 98



CAPITULO 1 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Introducción

Si bien los procesos de corrosión son fenómenos de superficie; la velocidad y el grado de corrosión que presente un material sometido a un ambiente corrosivo, depende del tiempo de exposición y la resistencia del material al ser atacado. Sin embargo existen métodos para retrasar el daño que causa la corrosión, como recubrimientos que protegen al sustrato.

El acero es un material ampliamente utilizado en la industria, aun en aquellas áreas en que existen atmósferas corrosivas. El acero utilizado en ambientes corrosivos es de interés porque el material se degrada reduciendo sus propiedades mecánicas debido a las consecuencias de esta oxidación.

Desde hace tres décadas investigaciones han orientado sus esfuerzos hacia la aplicación de cubiertas anticorrosivas para los aceros, encontrando hasta el momento que ninguna cubierta epóxica o electroquímica puede inhibir los procesos corrosivos, y en algunos casos se ha llegado a ver una respuesta completamente adversa.

En las regiones climáticas con un ambiente altamente agresivo, como las zonas costeras, el acero es atacado por especies moleculares provenientes de la brisa marina. Estas especies moleculares, por ejemplo el Cloro (Cl^-), al entrar en contacto con la humedad presente en la superficie del acero tiende a ionizarse promoviendo reacciones electrolíticas, causando la destrucción del sustrato.

Debido a la exposición del acero a ambientes agresivos, uno de los retos de la tecnología de materiales es diseñar y obtener recubrimientos que satisfagan las necesidades de resistencia a la corrosión; tomando en cuenta las propiedades anticorrosivas que los cerámicos poseen, debido a su ancho de banda prohibido mayor a 5 eV.



Los métodos más populares para retardar el efecto causado por la corrosión han sido varios, entre estos se tienen aleaciones, amalgamados, recubrimientos electrolíticos, pintura, entre otros, de los cuales muchos de ellos implican un elevado costo debido a que la mayoría de las veces una sola protección no es suficiente para retardar la corrosión.

Desde la década anterior se ha incrementado el uso de capas protectoras, usando recubrimientos cerámicos tales como SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-PMMA}$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, para aumentar la vida de servicio de los aceros expuestos a ambientes oxidativos (Sanctis et al., 1995; Atik., and Aegerter 1992).

La resistencia a la corrosión es una propiedad muy importante en los materiales expuestos a condiciones agresivas, por lo tanto, muchos investigadores han estudiado el comportamiento del acero en soluciones acuosas ácidas o básicas, buscando protegerlo mediante diversos tipos de recubrimientos, promoviendo una capa entre el metal y el medio ambiente corrosivo.

Al respecto, los óxidos cerámicos parecen presentar una opción viable como recubrimiento, toda vez que estando ya oxidados, suelen reducir su actividad electrónica y por tanto es posible que inhiban o retarden el proceso de corrosión.

El problema de los métodos para depositar recubrimientos en metales es que implican un alto costo sumado a los problemas físicos como la baja adherencia y la combinación de los iones presentes en el sustrato y recubrimiento, además de las altas temperaturas de sinterizado que se necesitan para tratar los metales recubiertos. Estas técnicas que requieren altas temperaturas, provocan cambios en la estructura de los recubrimientos por cambios de fase.

La propuesta presentada en este trabajo es el diseño de un recubrimiento de tipo cerámico que pueda obtenerse de manera económica y sencilla, tomando en cuenta a las arcillas por su alta plasticidad. Sin embargo toda cubierta arcillosa con el tiempo y el esfuerzo mecánico inherente a cualquier estructura podría



inducir fisuras que a la larga tendrían el mismo efecto que cualquier fisura de un material epóxico o desgaste de cualquier recubrimiento electroquímico.

Por ello, una de las técnicas que permitiría obtener un cerámico con relativa plasticidad, sería la técnica Sol-Gel, que entre otras bondades, como la de ser sencilla y de bajo coste, es que las rutas de síntesis con pH en la región básica, producen precisamente geles plastificantes, a diferencia de los geles obtenidos en la región de pH ácido.

Para que un material sea eficiente como recubierta protectora de otro, éste debe prácticamente acoplarse a la estructura superficial del material a proteger, lo cual puede ser logrado si sus ordenamientos estructurales cuentan con parámetros de red compatibles, que conllevarían a la vez a coeficientes de dilatación similares. Sin embargo, los cerámicos por si solos no podrían ser aplicados como una capa protectora sobre una superficie metálica (tratando de evitar un ataque químico), ya que las diferencias entre los coeficientes de dilatación tenderán a producir fracturas en el recubrimiento y desprender la capa oxídica.

Lo expuesto anteriormente son las principales causas para proponer la obtención de un recubrimiento que contenga las propiedades de los cerámicos (como matriz oxídica), así como elementos no solamente plastificantes (como el carbono amorfo), que eviten el agrietamiento del recubrimiento, sino que también, produzcan una red pasivante que impida la difusión de los iones hacia las zonas de mayor densidad de carga.

A fin de lograr la sustentabilidad de la región, se pretende lograr el recubrimiento usando como materia prima arcillas locales para obtener la matriz oxídica y para la obtención de aditivos plastificantes, usar cenizas provenientes de subproductos de procesos regionales, como las fibras calcinadas de agave.

Diversos estudios de fibras carbonosas indican la presencia de carbón activado después de que las fibras han sido sometidas a un proceso de incineración y es la presencia de este carbono lo que hace suponer una reducción de la actividad electroquímica de la arcilla por la reacción del carbono con los componentes



minerales de las mismas. De la misma manera, se busca que la presencia de carbono pueda favorecer la adherencia entre el metal y el recubrimiento.



1.2 Planteamiento del problema

La resistencia a la corrosión es una propiedad que el acero posee, sin embargo, al estar expuesto a un ambiente corrosivo resulta necesario proveerle de una protección extra mediante la aplicación de un recubrimiento que logre inhibir el ataque de los agentes agresivos que promueven dicha corrosión (Ozyilmaz et al., 2004).

Hasta ahora, los recubrimientos cerámicos han utilizado precursores sintéticos, tales como el hexacloruro de tungsteno (WCl_6), sin embargo este tipo de recubrimiento no es apto para ser usado en todas las actividades inherentes al acero, debido al alto costo, fragilidad, alta reactividad en medios alcalinos, y la diferencia entre los coeficientes de dilatación de las superficies en contacto (Acosta et al., 2009).

El Hierro tiende a oxidar como Fe_2O_3 , no por su proceso de obtención, si no por la cantidad de electrones de su configuración electrónica, que lo convierte en un elemento altamente inestable. Por su naturaleza, tiene un enorme potencial de combinación, además su baja electronegatividad le permite combinarse con iones más afines como el Oxígeno.

Se han sintetizado compuestos de Dióxido de Zirconio para el mejoramiento de las propiedades anticorrosivas mediante la adición de compuestos tales como el polimetilmetacrilato (PMMA) como precursor, sin embargo la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento es deficiente. Dados estos problemas, es necesario diseñar un compuesto que cumpla con los requerimientos de protección del acero y que además incluya la cualidad de bajo coste, aprovechamiento integral de recursos naturales y que también tenga una buena adherencia a los sustratos de acero (Massadeq et al., 1999).

Las propiedades de las arcillas de bajo contenido de Hierro y de las cenizas provenientes de residuos de fibras naturales como la del agave ¿podrían propiciar la formación de un composito con propiedades pasivantes para servir



potencialmente como recubrimiento anticorrosivo? De ser así, resultaría en una matriz oxídica de bajo costo y bajo impacto ambiental.

A pesar de los complicados métodos de producción de compuestos con matriz polimérica y metálica, los de matriz cerámica no son menos complejos, y además es la menos desarrollada, los elevados puntos de fusión de las matrices cerámicas hacen la producción muy compleja comparada con las dos anteriores.

Por lo tanto el problema es que no existe un recubrimiento que sea obtenido a partir de compuestos minerales presentes en los recursos naturales de la región como la arcilla y la ceniza de agave, y que además, su síntesis, deposición y sinterizado, requieran temperaturas bajas como la del medio ambiente.



1.3 Justificación

Un recubrimiento pasivante debe inducir el atrapamiento de iones ante un sustrato reactivo como el acero. Un arreglo estructural resultará apropiado si tiende a reducir las reacciones catódicas favoreciendo la formación de compuestos eléctricamente inertes sobre la energía de formación del Fe_2O_3 .

Los aceros requieren de tratamientos pasivantes, que impidan o retrasen de manera eficaz el ataque de agentes agresivos que promueven la oxidación del Hierro sobre su superficie y la consecuente disolución del sustrato.

Si bien los aceros para construcción contienen de 0.3% a 0.33% de carbono (NMX-C-407 ONNCCE-2001), lo cual sirve para mejorar su resistencia a la formación de óxidos, la adición de un porcentaje mayor de carbono induce efectos indeseables, como es una menor rigidez y por lo tanto menor capacidad de carga.

¿Qué compuestos pueden ser favorecidos energéticamente sobre la formación de Fe_2O_3 ? Los polímeros suelen ser buenos candidatos porque poseen cadenas de carbono que les confieren a los óxidos cerámicos características plásticas, sin embargo, en el caso del acero de refuerzo, los coeficientes de dilatación no son compatibles. Sin embargo, moléculas orgánicas con menor energía de formación como el CCl_4 en medios alcalinos, podrían disminuir el efecto de difusión de los iones cloruro (Pustai and McGreevy., 1997).

Las fibras naturales tienen algunas ventajas sobre los polímeros industriales: poseen minerales como magnesio y potasio que tienden a atrapar iones de manera efectiva; contienen silicio, cuyo carácter tetravalente como el carbono, favorece el arreglo tetraédrico de la estructura. Cuando el arreglo estructural contiene carbono, los espacios reticulares son menores a los de silicio por la región ocupada por su densidad electrónica, por lo que iones cloruro podrían ser atrapados en ellos.



1.4 Antecedentes

En busca del mejoramiento de las propiedades superficiales de los materiales, investigadores buscan el mejoramiento de los métodos, caracterización, aplicación y técnicas de procesamiento de materiales, además de la deposición de barreras que retrasen el efecto dañino causado por la corrosión. Por ejemplo, en el caso de la construcción, los aceros de refuerzo juegan un rol importante, ya que éstos componen las edificaciones de nuestro planeta proporcionando una mayor resistencia, sin embargo estos aceros se ven afectados por los estragos causados por la corrosión, como son el debilitamiento de las estructuras y por lo tanto causando una fuerte inversión económica en la reparación de los daños (Del Valle, Pérez y Maerínez., 2001).

En la investigación del mejoramiento de las propiedades superficiales de protección contra la corrosión, diversos investigadores han probado la efectividad de recubrimientos depositados en sustrato de acero, los cuales han sido sintetizados por la técnica Sol-Gel y probados en ambientes agresivos donde el acero está inmerso. La efectividad de estos recubrimientos, radica en que funcionen como una capa protectora, evitando la corrosión del sustrato (Galliano et al., 1998; Weng et. al., 2004; Gallardo y Damborenea., 2004).

Otras investigaciones buscan una manera de optimizar el comportamiento del acero que puede sufrir corrosión, se han depositado diferentes tipos de recubrimientos cerámicos e híbridos, los cuales de manera muy eficiente actúan como una barrera física contra la corrosión en húmedo y en seco. Para evaluar el efecto de estos recubrimientos se ha hecho una caracterización de las películas depositadas a partir de ensayos electroquímicos y no dejando de lado, la evaluación morfológica de estos recubrimientos (Maggio et al., 1996 y Chen et al., 2005).



Los estudios no solo toman en cuenta la efectividad del recubrimiento, también es importante el proceso que se lleva a cabo para su obtención. (Atik y Aegerter., 1992) y (Balmurgan y Rajeswari., 2003) desarrollaron vía Sol-Gel, recubrimientos de ZrO_2 , obtenidos a partir de Isopropóxido de Zirconio [$Zr(=C_3H_7)_4$], isopropanol (C_3H_7OH) y ácido acético (C_3COOH). Las películas delgadas de recubrimiento, fueron obtenidas por Dip-Coating a una velocidad de inmersión de 10cm/min. Las películas resultantes fueron sinterizadas aproximadamente a $900^\circ C$ obteniendo espesores entre 35 y 55 nanómetros. Para evaluar el efecto de superficie de la corrosión en los sustratos de acero recubiertos por las películas de gel, las muestras fueron sometidas a un medio corrosivo con ácido sulfúrico (H_2SO_4) a diferentes temperaturas. Cabe destacar que estos autores para realizar la inmersión y mantener las partículas en suspensión, usaron radiación ultrasónica a 20 kHz.

A medida que se incrementa la temperatura de sinterizado de las películas delgadas, pueden aparecer diferentes fases en el recubrimiento o en la interface entre éste y el sustrato, lo cual puede o no resultar benéfico, por ejemplo, al aumentar la temperatura de sinterizado en la obtención de películas de ZrO_2 , (Atik y Aegerter., 1992 y Maggio et al., 1997) observaron el crecimiento de una segunda fase de dióxido de Zirconio (ZrO_2) en la interface recubrimiento-sustrato, lo que promovió la fisuración del recubrimiento debido al crecimiento de ésta segunda fase.

No solo la aparición de nuevas fases influye en la efectividad del recubrimiento si no que también el espesor de las películas delgadas y el número de capas que se apliquen al sustrato. Según (Paterson y Nissan., 1996) y (Atick et al., 1996), los defectos en el recubrimiento se incrementan en espesores mayores a 40 nm, considerándolo crítico. Además, las investigaciones en cuanto al espesor de las películas delgadas han demostrado que estos espesores se ven afectados por los componentes de la mezcla, por ejemplo, la adición de polietilenglicol aumenta significativamente el valor de este espesor crítico (Atik y Aegerter., 1992; Maggio et al., 1997; Paterson y Nissan., 1996; Atick et al., 1996).



En la formación de películas delgadas de dióxido de Zirconio, la adición de Zirconio y Cerio en las soluciones precursoras mejoran significativamente las propiedades finales del recubrimiento, entre ellas una de las más importantes es el coeficiente de dilatación térmico y el módulo elástico del material, similares al del acero. Esto es importante porque así se disminuyen las fisuras de las películas cerámicas durante el tratamiento térmico (Atick et al., 1996 y Maggio y Thomas 1997).

En la lucha por retrasar el proceso de corrosión, se han llevado a cabo recubrimientos híbridos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenidos a partir de alcóxidos de butóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ y butóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ disueltos en etanol y catalizados con ácido acético, los recubrimientos fueron depositados mediante inmersión-extracción a una velocidad de 10 cm/min utilizando vibración ultrasónica a 20 kHz sobre sustratos de acero y vidrio porta objetos, los cuales fueron sinterizados a 800°C y evaluados frente a la corrosión en medios ácidos y básicos por pérdida de peso, quedando de manifiesto que estos recubrimientos disminuyen la corrosión en el sustrato (Atik y Zarzycki., 1994).

Por otra parte, recubrimientos amorfos de dióxido de silicio SiO_2 han sido obtenidos a partir de Tetraethyl orthosilicato (TEOS) disuelto en etanol y catalizado con ácido acético, los recubrimientos fueron depositados por inmersión a una velocidad de 10 cm/min utilizando vibración ultrasónica a 20 kHz sobre sustratos de acero. La película de gel fue tratada térmicamente a 600°C y 800°C . Los recubrimientos obtenidos mostraron ser densos y una buena adherencia. El tamaño promedio del espesor fue de 0.4 nm (Atik et al., 1994; Simoes y Avaca., 2000 y Vasconcelos et al., 2000).

Sinterizando capas a 500°C de recubrimientos silíceos preoxidados obtenidos mediante la mezcla de Tetraethyl Orthosilicato (TEOS), etanol, agua destilada, ácido nítrico y ácido acético Sanctis (1995) obtuvo películas con un espesor de 200 nm, y además, observo que en aceros desnudos sometidos a ambiente agresivo, a 400°C , 500°C , 550°C y 600°C por 20 horas, la velocidad de corrosión es muy alta comparada con los aceros recubiertos con SiO_2 bajo las mismas



condiciones. Un punto muy relevante a resaltar, es que las muestras recubiertas con películas delgadas de SiO_2 tienen una mayor resistencia a la corrosión debido a la similitud en el coeficiente de dilatación del recubrimiento y la superficie metálica, lo que es lógico debido a que en el momento del sinterizado se disminuye el número de grietas en el recubrimiento (Sanctis., 1995).

En el campo de la biomédica, las prótesis metálicas están sujetas a ambientes corrosivos propios del organismo humano, por esto, se han desarrollado recubrimientos de hidroxiapatita mediante el uso de Sol-Gel, los cuales fueron depositados en acero mediante inmersión-extracción a una velocidad de 5 cm/min y consiguiendo un espesor de recubrimiento de 3 micrómetros sobre los substratos. También se detallo que el aumento en la temperatura de sinterizado mejoro el grado (Liu y Tsenb., 2001).



1.5 Objetivos

Objetivo general

Diseñar, obtener y caracterizar soluciones coloidales de arcilla y cenizas de agave para su uso potencial como recubrimiento anticorrosivo en sustrato de acero.

Objetivos específicos

1. Obtener tiempos máximos de sedimentación de partículas arcillosas y de ceniza de agave en soluciones oleaginosas.
2. Obtener soluciones precursoras de óxidos cerámicos a partir de arcilla y ceniza de agave.
3. Caracterizar las propiedades micro estructurales de los suelos arcillosos y la ceniza de agave.
4. Obtener recubrimientos en sustrato de acero mediante inmersión-extracción.
5. Analizar la probabilidad de corrosión en los sustratos recubiertos, mediante la técnica de media celda.



1.6 Hipótesis

H1: Mediante la adición de suelos arcillosos y residuos carbonosos de agave se obtienen fases xerogel en soluciones precursoras.

H2: Fases de xerogel compuestas de suelo arcilloso y residuo carbonoso de agave producen recubrimientos con capacidad protectora contra la corrosión.



CAPITULO 2. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO

2.1 Óxidos cerámicos

Son productos inorgánicos, esencialmente no metálicos, policristalinos y frágiles. Su importancia se basa en la abundancia que tienen en la naturaleza y sus propiedades físicas, mecánicas, térmicas y anticorrosivas que presentan. Son de alta dureza, buenos aislantes térmicos y eléctricos y tienen buena estabilidad química, la cual confiere un efecto anticorrosivo.

Aunque los materiales cerámicos deberían ser más resistentes que los metálicos, su alta rigidez causada por su fina estructura, no permite que hayan deslizamientos bases para una deformación, sin embargo, al añadir Carbono a las matrices cerámicas podría incrementarse la amorfisidad de las fases.

Son tomados en cuenta en esta tesis para realizar recubrimientos sobre substratos de acero, buscando la disminución de su cristalinidad mediante la adición de residuos carbonosos orgánicos.

Por esto, la obtención de compuestos de matriz cerámica para uso anticorrosivo mediante la introducción de carbono, disminuye los rangos de corrosión en substratos de acero, además, los efectos de superficie en la interfaz substrato-recubrimiento, demuestran que un tamaño de grano de aproximadamente 35 nm de la matriz cerámica favorece la protección del acero contra la corrosión (Li., 2004).

El arreglo estructural de uno o más óxidos cerámicos que albergue a las especies atómicas en los espacios reticulares de la matriz oxídica confiere propiedades un tanto desalentadoras para un recubrimiento, sobre todo si estará sujeto a esfuerzos, dada su naturaleza frágil y quebradiza, sin embargo, la adición de compuestos orgánicos suele inducir la plasticidad de la matriz, aumentando su capacidad de carga, transmitiendo los esfuerzos al refuerzo y por lo tanto aumentando su resistencia a los esfuerzos estructurales.



Las matrices cerámicas oxídicas, suelen estar constituidas por una fase dispersa (dura y frágil) discreta y uniforme, además, la matriz es blanda y dúctil. Sus características son:

1. La matriz es generalmente de naturaleza oxídica (un óxido duro y estable).
2. El refuerzo lo constituyen partículas con óptimas características físicas y mecánicas.
3. La unión entre la matriz y el refuerzo es muy buena y confiere propiedades que los constituyentes por si solos no presentan.

2.2 Materiales compuestos

Es un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más constituyentes (micro o macro) que difieren en forma y composición química, sin embargo, al combinarse forman un compuesto con mejores propiedades que la de los constituyentes originales. Existen materiales compuestos naturales, micro y macro compuestos. Esta tesis se enfoca a los micro-compuestos particulados y en dispersión (macro y micro partículas esféricas, planas, con formas irregulares, huecas, etc., pero con tamaños de partícula de aproximadamente 0.1 μm a 100 μm) embebidas en una matriz.

En un material compuesto distinguimos dos componentes:

La *Matriz*: Fase continúa y que actúa como un ligante, esta fase rodea a las fases dispersas. La matriz da estabilidad al compuesto, transfiere las cargas al refuerzo y lo protege del deterioro mecánico y químico.

El *Refuerzo*: es la fase discontinua, soporta los esfuerzos y le confiere resistencia al compuesto.



Se pueden establecer tres clasificaciones para los compuestos, dependiendo de la estructura de la fase dispersa: 1) reforzados con partículas, 2) reforzados con fibras y 3) compuestos estructurales.

Esta tesis toma en cuenta a los compuestos reforzados por partículas, sin embargo, se enfoca en una segunda clasificación de materiales compuestos en función de la naturaleza de la matriz (Compuestos de matriz cerámica).

Además de clasificar el compuesto realizado en esta tesis como reforzado por partículas, también puede clasificarse como un compuesto reforzado por fibras, aunque la segunda parece no encajar de manera correcta, debemos tomar en cuenta que los compuestos cerámicos presentes en los componentes del compuesto, presentan una estructura fibrilar y que las investigaciones referentes a compuestos reforzados con fibras cerámicas de cuarzo y sílice las tratan como compuestos reforzados por fibras (Dean-Mo., et al 2001) y (Jaquotot., 2009).

2.2.1 Compuestos reforzados

La mayoría de los compuestos reforzados con fibras son poliméricos, y utilizan las fibras como refuerzo confiriendo resistencia y evitando la propagación de fracturas en el compuesto, los recubrimientos basados en fibras pueden presentarse de forma corta, continuas unidireccionales, tejidas o con resina, entre estas destacan las usadas como esmaltes nano estructurados en recubrimientos de pavimentos y revestimientos cerámicos. Cabe mencionar que utilizan arcilla como la sepiolita, que es fibrilar y de naturaleza cerámica, además de ser una fibra y entrar en la clasificación de compuestos reforzados con fibras, también se clasifica como reforzada por partículas, debido a su tamaño de aproximadamente 50 nm (Jaquotot 2009).

Cuando se requiere de altas resistencias se recurre al uso de fibras tejidas, sin embargo en la producción de recubrimientos vía Sol-Gel, difícilmente se pueden



tejer fibras, mas bien, se tejen redes poliméricas en las que una fase solida está inmersa en una fase liquida, por esto, el uso de partículas menores a 2 μm es conveniente para la realización de suspensiones coloidales.

2.2.2 Fibras naturales como alternativa de refuerzo en compuestos

El desarrollo de compuestos reforzados es muy importante y ha tomado un gran auge en la industria, llegando a competir con materiales tales como el acero y el aluminio. En la industria la relación propiedad/peso son insustituibles, estos son los llamados materiales de alto rendimiento, constituidos por una matriz polimérica como la poliariletercetona (PAEK, polieerimida, y fibras largas de elevada resistencia como son las fibras de armaida y de carbono. El uso de fibras naturales en la elaboración de compuestos tiene ventajas inherentes a su carácter benigno con el medio ambiente. Su bajo peso especifico, resistencia a la flexión, además de ser buenos aislantes, los vuelven excelentes candidatos para su introducción en las operaciones industriales, donde los metales, polímeros y demás materiales sintéticos se desempeñan (Ochoa., 2005).

La investigación en torno a las aplicaciones de los biomateriales también ha tenido un importante aumento de interés, ya que al buscar la sustentabilidad se ha optado por incorporar productos que sean biodegradables y que por ende su reintegración al medio ambiente sea mucho más rápida. La contaminación, el desperdicio y la falta de conciencia ecológica están por encima de lo que investigadores tratamos de abarcar, pero ante esta situación, la creación de materiales compuestos a base de fibra natural esta también tomando un serio crecimiento y su potencial a futuro es inevitable. Por ejemplo, la investigación en torno al uso de fibras naturales (Maya y Sabu., 2007).

Compuestos reforzados con fibras naturales provenientes del coco, la palma y el agave son ampliamente estudiados con el fin de encontrar mejoras, buscando sustituir a los sintéticos. Éstos compuestos, han sido desarrollados partiendo de

residuos lignocelulósicos provenientes de la agroindustria y aprovechando las propiedades que las fibras poseen, además de sus componentes cristalinos (Rezar y Mominul., 2008) y (Mominul., 2009).

- **Fibras**

La fibra es una célula alargada, relativamente flexible, macroscópicamente homogénea, con una pequeña sección transversal y una elevada relación longitud-anchura (Warner, 1995). Las fibras biológicas (Figura 1) o también conocidas como fibras vegetales son un producto derivado de los materiales lignocelulósicos. Los agaves son característicos de México, de los cuales en el estado de Oaxaca se identifican 23 especies, predominando el agave angustifolia Haw (SAGARPA., 2005).

Comercialmente las fibras son clasificadas como suaves y duras. Son fibras suaves por ejemplo la del lino y el ramio, las cuales se obtienen del tallo de estas plantas, que son tejidos del sistema vascular que transportan los azúcares y otros productos de la fotosíntesis, así mismo de tallos dicotiledóneas, son suaves, elásticos y flexibles.



Figura. 1 Imagen representativa de las fibras de agave como producto precursor de residuos carbonosos.

Las fibras duras son aquellas que tienen su origen en las hojas, como el fique, abacá, piña, palmas, sisal, henequén, lechuguilla, entre otras. Son fibras de hojas monocotiledóneas. Cada fibra es un cordón fibroso o un haz vascular



que posee un alto contenido de lignina y tiene textura rígida. Por su origen, las fibras vegetales se encuentran en las raíces, tallos, hojas, frutos y semillas.

2.2.3 Residuos carbonosos provenientes de fibras de agave residuales

Podemos entender como residuo carbonoso a todo aquel residuo que resulta de la combustión y que posee Carbono en su composición. Los residuos carbonosos que se utilizaron en esta tesis son el resultado de la pirolisis controlada de las fibras naturales de agave. El tiempo de pirolisis y el control en el suministro de oxígeno conlleva a la regulación del contenido de carbono en las fibras y a la preservación o no de una estructura fibrilar (Betancourt, 2007).

Los residuos carbonosos de agave (Figura 2) son una buena opción para proveer de carbono con capacidad reactiva para formar cadenas poliméricas que retrasen o eviten la aparición y propagación de fisuras en un recubrimiento de matriz oxídica. Debido a que un compuesto de matriz cerámica reforzado con carbono agave soporta las cargas mucho después de que empieza la falla (Chávez., 2008). Es por esto que los compuestos de matriz cerámica resultan atractivos, dada su alta resistencia y manejabilidad. La alta estabilidad termodinámica de los minerales de las cenizas de agave y la alta reactividad del carbono son elementos necesarios para la formación de una capa pasivante, que además absorba los esfuerzos y los distribuya a lo largo de la matriz.



Figura. 2 Residuos carbonosos de agave.

Una alternativa al uso de compuestos oxídicos sintetizados a partir de Tetracloruro de Titanio ($TiCl_4$), Tetraetilortosilicato (TEOS), entre otros, es la utilización de compuestos como la wewellitita presente en los residuos carbonosos de las fibras naturales y Oxido de Silicio presente en las arcillas. Entre otras investigaciones, el uso de residuos carbonosos puede complementar algunas investigaciones de recubrimientos cerámicos, debido a que para el 2008 se han estado realizando estudios para aprovechar el residuo generado por las carboeléctricas con el fin de realizar recubrimientos de ceniza volante y carbono en substratos metálicos (Chávez., 2008).

2.3 Suelos arcillosos

Este tipo de suelos presentan una textura fina, dominando ampliamente las arcillas (45% de arcillas, 30% de limo y 25% de arena). Según datos del INEGI, los suelos arcillosos ocupan el 14.2% del territorio nacional, estos suelos son variables, presentan contracción en tiempo de sequía y expansión en tiempo de lluvia.

La arcilla es una sustancia que se torna plástica al entrar en contacto con el agua, están formadas por silicatos hidratados de Aluminio con Hierro, magnesio, calcio, sodio y potasio. Sin embargo, cuando las arcillas son sometidas a un tratamiento



térmico, usualmente calcinación, pierden plasticidad; el arte cerámico se basa en esta técnica. La caracterización de las arcillas depende fundamentalmente de la identificación de los minerales presentes por análisis térmico y de rayos X.

La unidad cristalográfica fundamental en las arcillas –como en todos los silicatos– es el grupo aniónico siloxano $(\text{SiO}_4)_4$. Además, intervienen en su formación otros cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+).

2.3.1 Importancia de suelos arcillosos en la fase dispersa del compuesto para la elaboración de recubrimientos

1. Las arcillas poseen un tamaño de partícula aproximadamente menores a 5 μm . lo que las hace desprejar las fuerzas gravitacionales y formar soluciones coloidales.
2. Debido a su consolidación, soportan cargas debido a las pérdidas de espacio poroso por las aperturas entre sus partículas, lo que podría resultar conveniente si un recubrimiento está sujeto a cargas cíclicas.
3. Su plasticidad les permite deformarse sin elasticidad, sin cambio de volumen y sin ruptura visible, sin embargo ésta se condiciona por su contenido de agua, el modo por el cual el agua es retenida y la forma y tamaño de las partículas. Lo que resultaría inconveniente en un recubrimiento anticorrosivo, debido a que el agua es un medio de difusión de agentes que promueven la corrosión.



4. Las partículas arcillosas poseen cargas eléctricas parecidas, por lo que originan mutua repulsión, siendo arrastradas a lo largo de las corrientes o dispersadas en un cuerpo de agua. Esta característica resulta importante en la formación de soluciones precursoras donde la arcilla es la fase dispersa, ya que se garantiza el movimiento Browniano de estas partículas.

5. Forman cerámicos, los cuales tienen propiedades anticorrosivas, lo que resulta efectivo en la prevención de la corrosión.

Aunque las arcillas poseen ventajas que las convierten en candidatas para la realización de recubrimientos también poseen ciertas desventajas. El punto 5 de las razones de estudio de las arcillas habla de la formación de cerámicos, este punto no menciona la fragilidad que éstos presentan dada su alta dureza. Sin embargo, en esta tesis se trabajo con la formación de soluciones de arcilla y residuos carbonosos de agave, lo cual puede reducir la fragilidad de los cerámicos

2.3.2 Minerales presentes en los suelos arcillosos

- **Illita**

Se forman por la meteorización de los silicatos (fundamentalmente feldspatos), por alteración de otros materiales arcillosos y durante la degradación de la muscovita, a la cual su estructura es muy similar, donde en la posición de los potasios aparecen moléculas de agua. El potasio entra en la intercapa sin agua acomodándose en los huecos ditrigonales de los oxígenos basales de la capa tetraédrica. El espacio basal de 10 angstroms no varía por calentamiento. Estas arcillas no son expansivas.

Están constituidos por minerales parecidos a la mica muscovita. La illita es posiblemente el grupo más abundante en los depósitos arcillosos marinos



modernos. Es también la arcilla más abundante en los depósitos sedimentarios y es el material arcilloso predominante en las lutitas. Son un grupo de minerales dioctaédricos, micáceos, que poseen mayor contenido de Si, Mg, Fe y agua, y menos Al tetraédrico y K en la intercapa que la muscovita.

- **Cuarzo**

El cuarzo es un mineral de Dióxido de Silicio (SiO_2) altamente abundante en la corteza terrestre del cual forman parte un gran número de rocas ígneas metamórficas y sedimentarias. En los gneises es un mineral fundamental, así como en las ortocuarcitas. El Cuarzo común es la forma α , estable hasta 573°C ; por encima de esta temperatura es estable la forma β hexagonal, conservada paramórficamente sólo en rocas volcánicas.

El Cuarzo es duro, ligero, carece de exfoliación pero con una neta fractura concoidea y una discreta divisibilidad según las caras del romboedro. Es extremadamente piezoeléctrico y piroeléctrico. Es infusible e insoluble en los ácidos a excepción del ácido fluorhídrico en el que se descompone produciendo vapores de tetrafluoruro de silicio gaseoso; es atacable por las bases fuertes. Se conocen también otras formas polimorfas del Cuarzo, como por ejemplo de cristobalita a y b (respectivamente tetragonal y cúbica), la tridimita (hexagonal) y una forma cúbica extraordinariamente rara (melanoflogita).

- **Albita**

La albita es un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo tectosilicatos y dentro de ellos pertenece a los feldspatos denominados plagioclasas. Es un aluminosilicato de sodio, que puede contener calcio o potasio sustituyendo al sodio en la red cristalina, pero por definición de albita debe tener mucho más sodio (más de 90%) que calcio y potasio juntos (menos de 10%).



Presenta un aspecto de cristales bien formados blancos, casi siempre maclados. La macla de cristales aplanados juntos crea el efecto de estriaciones en la superficie del cristal, siendo tan característica que se designa como *macla de albita*.

Es el extremo con sodio de dos series de solución sólida distintas. Por un lado la serie de las plagioclasas, a la cual se considera que pertenece, cuyos extremos son la albita (plagioclasa de sodio) y la anortita (plagioclasa de calcio). Por otra parte la serie de los feldspatos potásicos, cuyos extremos son la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la ortoclasa (KAlSi_3O_8), con toda una serie de minerales intermedios con proporciones variables de sodio y potasio.

- **Nontronita**

Es del grupo de las esméctitas la cual típicamente tiene una composición química que consta de más de 30% de Fe_2O_3 y menos de 12% de Al_2O_3 . La Nontronita no es un mineral común y por eso no se encuentra tan fácilmente en los bancos de arcilla en comparación con la montmorilonita u otro mineral arcilloso. La Nontronita puede tener variables cantidades de agua ligada, asociada a la superficie de las capas y al intercambio catiónico. Las capas dioctaédricas de la Nontronita están compuestas principalmente por hierro trivalente (Fe^{3+}), aunque en algunos casos éste es sustituido por aluminio trivalente (Al^{3+}) y magnesio divalente (Mg^{2+}). La hoja tetraédrica está compuesta principalmente de silicio tetravalente (Si^{4+}) pero pueden haber sustituciones de Fe^{3+} o Al^{3+} o combinaciones de estos (Aproximadamente 1 de cada 8).



Algunas propiedades de los minerales enlistados anteriormente, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades de minerales presentes en los suelos arcillosos

Minerales		Illita	Cuarzo	Albita	Nontronita
Propiedades generales	Categoría	Minerales filosilicatos	Minerales Óxidos (antes clasificado dentro de los tectosilicatos)	Silicatos	Esmécticas - Filosilicatos
	Clase	9. EC.25 (Strunz)	4.DA.05 (Strunz)	09.F (Tectosilicatos)	09.EC.40 09 - Silicatos
	Formula	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$	SiO_2	$Na_{1.0-0.9}Ca_{0.0-0.1}Al_{1.0-1.1}Si_{3.0-2.9}O_8$	$Na_0.3Fe^{+++}2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$
Propiedades físicas	Color	Gris-blanco a plateado-blanco, gris verdoso, a veces con otras tonalidades	Amarilla, verde olivo, verde, naranja, café.	Blanco, transparente. Según variación también puede ser rosa, rojizo o negro.	Blanco a gris, azul, verde, rojo.
	Raya	Blanca	Incoloro	Blanco	Blanca
	Lustre	Perlado	Blanca	Vítreo	Vítreo
	Transparencia	Traslucida	Sub opaco	Transparente a translúcido	Transparente o translucido
	Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínica	Romboédrico	Triclínico
	Fractura	Micácea	Concoidal	Concoidal	Concoidal
	Dureza	1 a 2 Moss	1.5 – 2 (Mohs)		6-6.5 (Mohs)
	Tenacidad	Elástica	Frágil	Quebradizo	Frágil
	Densidad	2.8 g/cm ³	2.3 g/cm ³	2.65 g/cm ³	2.61 g/cm ³



2.4 Técnica Sol-Gel

Crea soles transparentes con el afán de obtener geles, de los cuales se pueden obtener óxidos cerámicos empleando sales metálicas o alcóxidos. Mediante esta técnica se pueden obtener materiales cerámicos con propiedades homogéneas y de buena calidad, a un bajo costo y con menos energía que los demás materiales (Altamirano., 2001).

Las técnicas convencionales para depositar materiales cerámicos requieren elevadas temperaturas de sinterizado, lo cual en algunos casos las hace inaplicables en sustratos de acero. Es por esto que la técnica sol-gel se convierte en una alternativa importante en la creación de recubrimientos que protejan sustratos inmersos en ambientes altamente corrosivos. Además involucra un bajo coste por las bajas temperaturas usadas en el sinterizado y la deposición (Metroke., 2001).

La técnica sol-gel consiste en la hidrólisis y condensación, generada a partir de precursores alcóxidos (compuesto órgano-metálico), para formar una red polimérica en estado vítreo que típicamente exhibe una estructura porosa. Una de las ventajas de esta técnica es la alta adherencia que presentan los recubrimientos basados en sol-gel, los cuales pueden ser aplicados a sustratos metálicos a temperatura ambiente o cercana a ésta. Sin embargo, dada la estructura porosa que presentan los recubrimientos, es necesario aplicar un tratamiento térmico.

El proceso Sol- Gel se puede llevar a cabo mediante tres procedimientos:

1. Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales son precipitadas del Sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes son secados y procesados mediante técnicas de cerámica tradicionales.
2. Se prepara un sol siguiendo el primer método, pero en lugar de precipitarse las partículas coloidales, éstas se enlazan formando un gel, el cual se seca



para formar un cerámico poroso que necesita ser sometido a un tratamiento térmico para que se cristalice y densifique.

3. En el último método, el gel se polimeriza por unidades oligoméricas en lugar de partículas coloidales.

En esta tesis se utilizó el segundo método, mediante la técnica “Sol-Gel Inmersión-Extracción”.

La reacción de polimerización, hace posible la introducción de una red polimérica orgánica dentro de una red polimérica metálica. Posiblemente la red polimérica orgánica pueda funcionar como modificadora de red, impidiendo enlaces del átomo inorgánico, por lo que sus propiedades podrían ser determinadas.

Para obtener un gel a partir de un sol, se obtiene una suspensión coloidal de partículas tan pequeñas que se desprecien las fuerzas gravitacionales y su movimiento se vea regido por fuerzas de corto alcance como la de van del Waals y cargas superficiales.

El uso de suelos arcillosos con partículas de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ a $70\ \mu\text{m}$ debe conllevar a la densificación de las moléculas buscando equilibrar su energía disminuyéndola sustancialmente, dando paso a la formación de largas cadenas poliméricas en el medio acuoso. Estas partículas dispersas son regidas por el movimiento Browniano. En el esquema de la Figura 3 se muestran los pasos a seguir para la obtención de películas delgadas en substratos de acero (varilla).

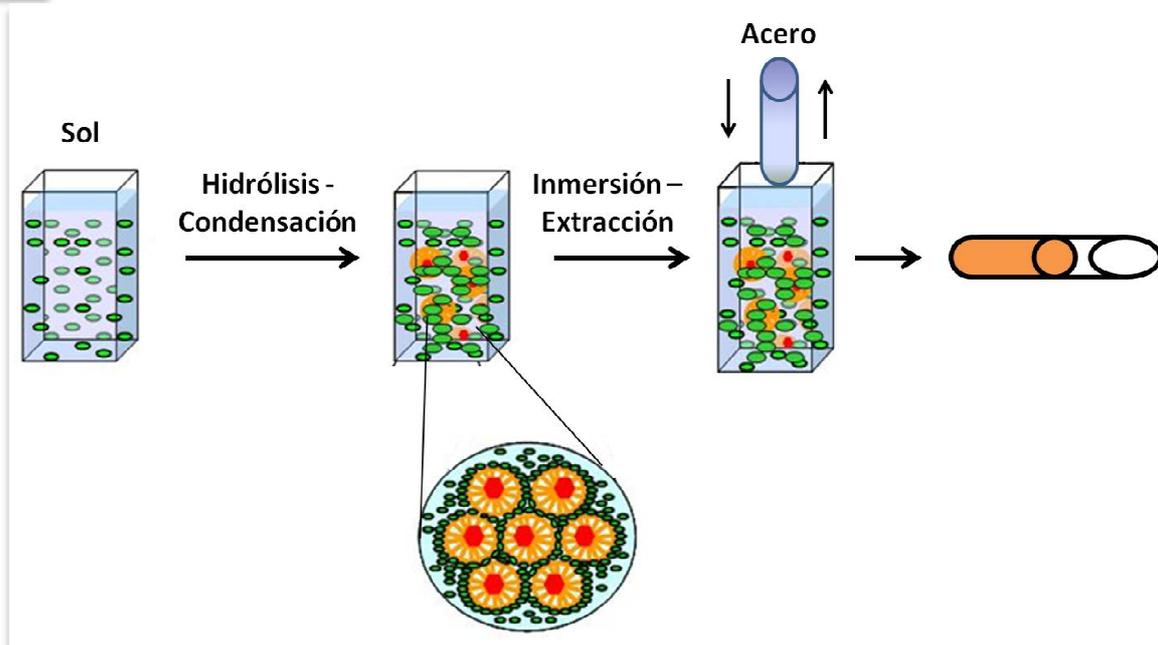


Figura. 3 Esquema del proceso “Sol-Gel Inmersión-Extracción” para la formación de películas delgadas.

2.5 Mecanismo de corrosión electroquímica

La corrosión es la acción natural que tienen los metales de regresar a su estado más estable -de mínima energía- por la acción de un agente oxidante, en la cual se da una reacción química o electroquímica heterogénea en la interface metal - medio ambiente. Debido a la inestabilidad termodinámica de los metales, estos se convierten en compuestos (óxidos) los cuales son la forma más estable del metal, en este proceso, la corrosión lleva a la disminución de la energía libre de Gibbs y por lo tanto ocurre espontáneamente.

Es un fenómeno que no puede ser detenido ya que es inherente a la naturaleza de los metales, esto debido a que en su mar de electrones tienen una gran energía disponible en su último orbital, tal es así que cuando los metales entran en contacto con agentes oxidantes tienden a formar óxidos.



El fenómeno de corrosión es promovido por especies moleculares tales como el Cl^- , O_2 , CO_2 , H_2 y H_2O , combinada con el transporte de iones en el medio y electrones en el sustrato (Metroke et al., 2001 y Sanctis., 1995).

Hay diversos tipos de corrosión, y éstos pueden clasificarse de acuerdo al mecanismo por el cual se llevan a cabo, debido al carácter de la destrucción del metal y mediante las condiciones por las que se llevan a cabo.

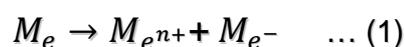
Corrosión electroquímica: Es la interacción del metal dentro de un ambiente electrolítico en donde se llevan a cabo transferencias de masa como de energía (iones y electrones). Este tipo de corrosión es el más común ocupando el 93% de los casos.

Corrosión por picaduras: Se manifiesta por pequeños puntos de 0.1 a 2 mm. En pequeñas áreas del metal se presentan picaduras (*pitting*), cavidades pequeñas y orificios que se extienden al interior del metal. Este tipo de corrosión es común en las áreas costeras donde el ataque de cloruros es inminente.

El mecanismo de corrosión electroquímica puede resumirse como la acción de múltiples pilas galvánicas donde el ánodo se oxida generando sus iones y el cátodo se reduce generando capas de óxido en el metal. Las velocidades dependen principalmente del potencial del metal, representado por la energía libre de Gibbs y la concentración de la sustancia oxidante respectivamente. Como se describe en páginas anteriores, la corrosión electroquímica es la causante de la destrucción de los metales por un agente oxidante en condiciones atmosféricas, suelo, en medios electrolíticos acuosos y no acuosos.

Las reacciones principales se reducen a:

Reacción anódica: Es la disolución del metal por el transporte de iones, causada por una reacción de oxidación (Ecuación 1). En ésta, el electrodo reacciona transfiriendo cargas positivas (iones cationes) al electrolito.





Conducción de electricidad: Es el movimiento de electrones de la zona anódica a la catódica, a la vez con el transporte de iones en el electrolítico.

La intensidad de trabajo del elemento galvánico de corrosión se determina por la corriente eléctrica denominada corriente de corrosión (I_{corr}) que pasa entre las áreas anódicas y catódicas de la superficie metálica que se corroe. Esto significa que I_{corr} es una medida para la velocidad de corrosión del metal y a través de esto es posible calcular la pérdida de masa del metal según la ecuación de Faraday (Ecuación 2).

$$\Delta m = \frac{I_{corr}\tau A}{nF} = \frac{QM}{qnN_a} = \frac{QM}{Fn} \quad \dots (2)$$

Las leyes de Faraday de la electrolisis relacionan la masa de sustancia depositada en un electrodo con la cantidad de electricidad (corriente X tiempo) que atraviesa la solución, y con la masa atómica relativa o masa molecular de la sustancia. Las propiedades importantes de las soluciones de electrolitos son la resistencia, la conductancia y la conductividad electrolítica. Donde, **m**: es la masa (g) de la sustancia producida en el electrodo; **Q**: es la carga (C=1A.s) eléctrica total que pasó por la solución; **q**: es la carga del electrón = 1.602×10^{-19} (C/e⁻); **n**: es el número de valencia de la sustancia como ion en la solución (e⁻/ion); **F**= $qN_a=96,485$ C/mol, es la Constante de Faraday; **M**: es la masa molar de la sustancia (g/mol) y **N_a**: es el Numero de Avogadro = 6.022×10^{23} (iones/mol).

Las leyes de Faraday de la electrolisis se citan a continuación:

1. La masa de un elemento que se produce en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad Q (expresada en el SI en Coulomb, C) que atraviesa el líquido. La cantidad de electricidad se define como la cantidad de corriente I (expresada en el SI en ampere, A), multiplicada por el tiempo t (expresada en el SI en segundo, s):

$$Q = It \quad \dots (3)$$



2. La masa de un elemento que se libera en un electrodo es proporcional al peso equivalente del elemento.

Reacción catódica: Es la reducción (Ecuación 4) del metal donde se consumen los electrones emitidos por las áreas anódicas. En esta pueden interactuar moléculas neutras como el O_2 . Estas moléculas pueden ser llamadas despolarizadores (D) que al aceptar electrones en la interface metálica se reducen:



2.6 Técnicas de caracterización de materiales

2.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica versátil, no destructiva y analítica para la determinación de fases, estructura, textura y tensiones que pudieran estar presentes en materiales sólidos, polvos y líquidos. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, se producen fenómenos de interferencia entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos que debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

Ya que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente es muy alta. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene



determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción q y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina d , según $m \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin q$, donde m representa el orden de difracción.

No existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de los rayos X, se pueden distinguir dos aspectos diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal, de modo que conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

Existen tres grandes grupos de técnicas de difracción de rayos X:

1. Con radiación policromática y monocristal estacionario. Se trata del método de Laue.
2. Con radiación monocromática y monocristal móvil (movimiento de rotación total o parcial, o de precesión, alrededor de ejes convenientemente elegidos, y sobre película fotográfica o contador, estacionaria o móvil).
3. Se trata de los métodos del cristal giratorio, cristal oscilatorio, de Weissenberg, de precesión y el difractómetro de monocristales. Con

radiación monocromática y polvo cristalino (existen simultáneamente todas las posibles orientaciones en los cristales). Se trata de las cámaras de polvo de película plana, cilíndrica o de focalización, junto con el difractor de polvo.

Producción de rayos X

Se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X.

Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente, cuyo esquema se muestra en la Figura 4.

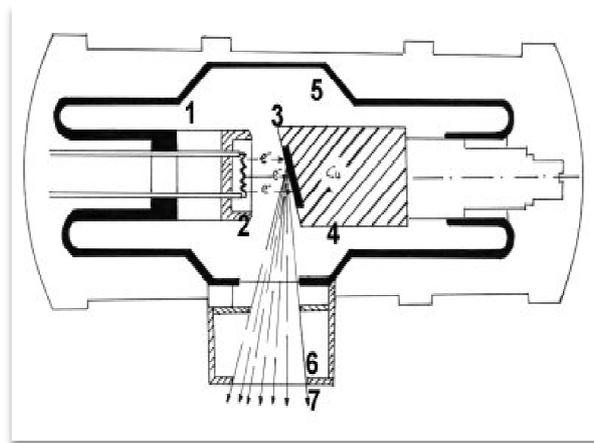


Figura. 4 Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.

El espectro de rayos X emitido por estos tubos está constituido (Figura 5) por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral (espectro continuo, no depende del elemento que forma el ánodo), y superpuestas a éstas aparecen unos máximos de intensidad

que corresponden a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico).

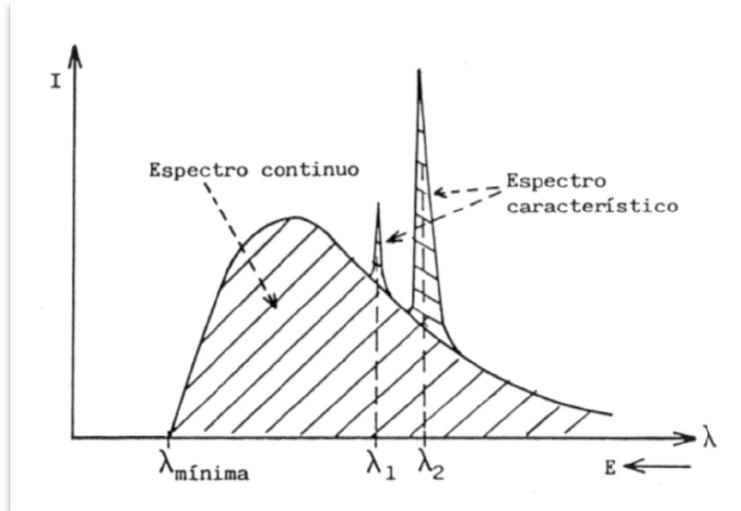


Figura. 5 Espectro emitido por un tubo de rayos X.

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el rayo incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón (Figura 6).

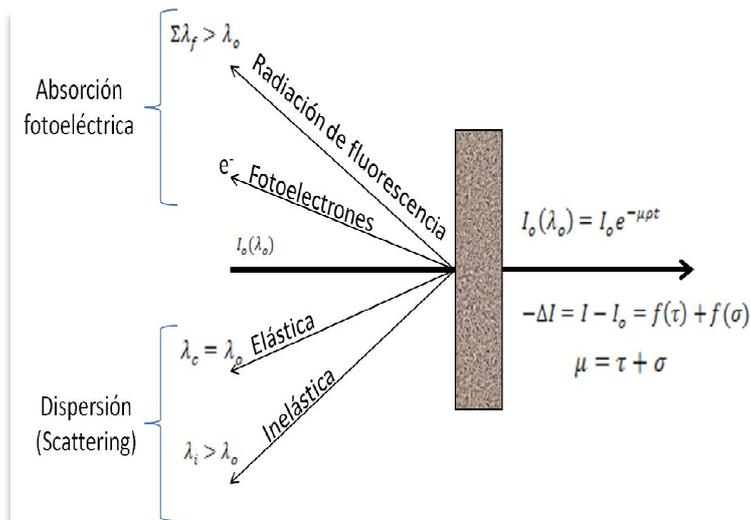


Figura. 6 Fenómenos de interacción de los rayos X con la materia.



En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X por los cristales.

Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm, distancia que hay entre átomos. Así, pues, se esperaba, y ciertamente se encuentran, patrones de difracción cuando los rayos X de 10^{-8} cm de longitud de onda aproximadamente, pasan a través de los cristales.

Cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la Figura 7, y son difractados en un ángulo Θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La Figura 7 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha Figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\Theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así tenemos

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \dots (7)$$

para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada. A la ecuación 7 se la llama ecuación de Bragg. Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo Θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma.

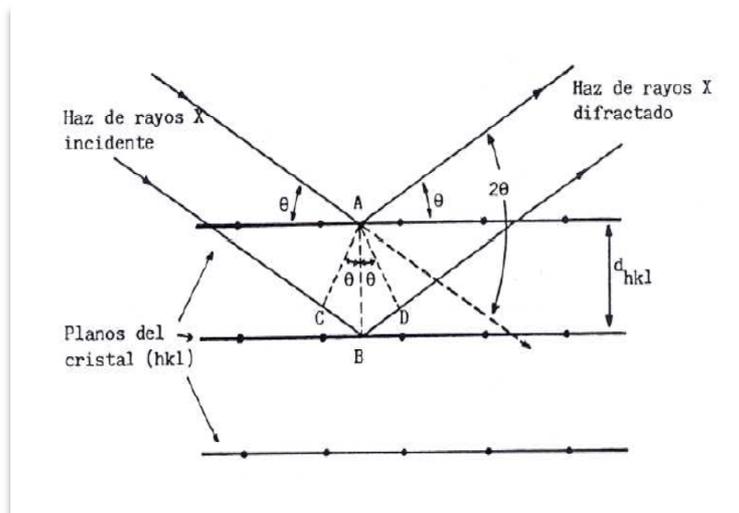


Figura. 7 Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

2.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este microscopio consta esencialmente de una columna en donde se encuentra el sistema de iluminación la cual debe estar en vacío. Un haz de electrones pasa a través de las lentes condensadores y del objetivo, y la muestra es barrida por las bobinas, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos (TRC) para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco (TRC) son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada. El voltaje de aceleración de un microscopio electrónico de barrido se encuentra entre 2kV y 50 kV y su resolución entre 20 y 50 Angstroms. La microscopía electrónica de barrido (SEM) tiene aplicaciones en múltiples campos que abarcan desde la biología hasta el mundo de los materiales (Figura 8).

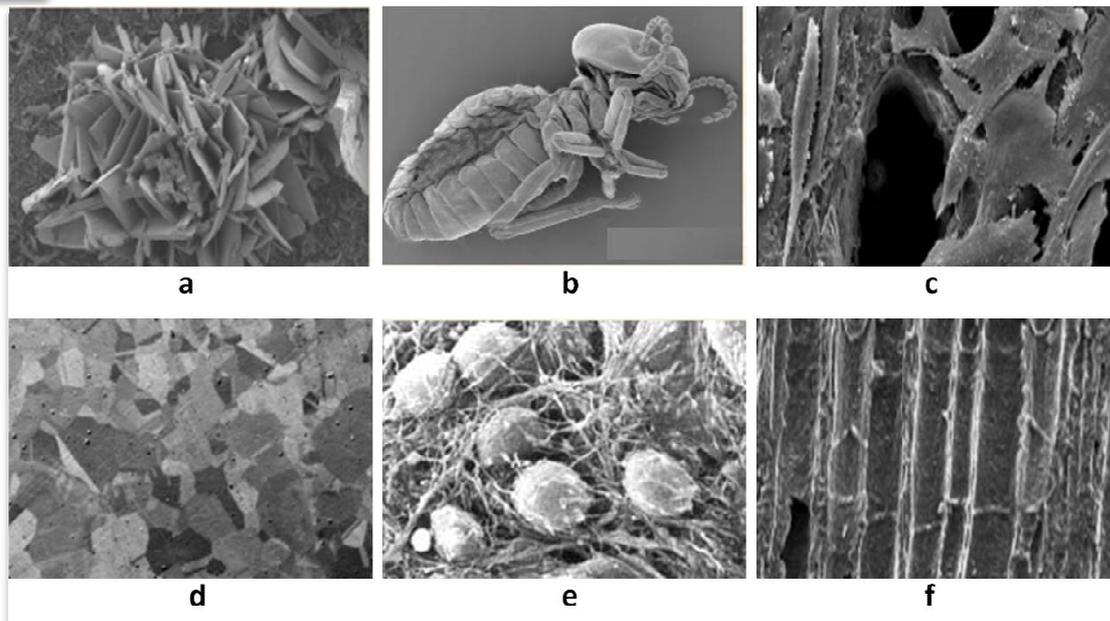


Figura. 8 Ejemplo de imágenes tomadas por SEM. a) Cristales, b) termita, c) Células, d) Aleación, e) neuronas, f) madera.

A menudo la composición de la superficie de un sólido difiere significativamente de su interior. En ciertas áreas de la ciencia y la ingeniería, la composición de una capa de la superficie de un sólido que tiene de unos pocos angstroms a unas pocas decenas de angstroms de grosor es mucho más importante que la composición en el seno del material. Los campos en que las propiedades de la superficie son de especial importancia incluyen la catálisis heterogénea, la tecnología de películas delgadas de semiconductor, los estudios de corrosión y de adhesión, la actividad de superficies de metales, las características de dureza y los estudios sobre el comportamiento y las funciones de membranas biológicas. Los haces de electrones se adaptan perfectamente a tales estudios ya que en muchas ocasiones, los electrones sólo pueden penetrar, o escapar, de las capas más externas del sólido. Por ejemplo, un haz de electrones de 1keV penetrará normalmente sólo en los 25 Å externos de un sólido, por el contrario, un fotón de 1 keV puede penetrar hasta una profundidad de 1 mm o más.

Esta técnica es muy importante en el estudio de recubrimientos depositados en substratos ya que se pueden obtener imágenes con rangos microscópicos de



hasta 10,000 aumentos y con ello estudiar la morfología de las muestras probadas, antes y después de ser evaluadas.

2.6.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción de $3.45 \mu\text{m}$ y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intermoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es aditivo; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopia son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.



3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopia como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

El esquema de la Figura 9 representa el camino óptico dentro de un espectrofotómetro FTIR. Un generador de IR (un material cerámico) produce un haz IR policromático que se separa en dos haces al 50% al pasar por un separador.

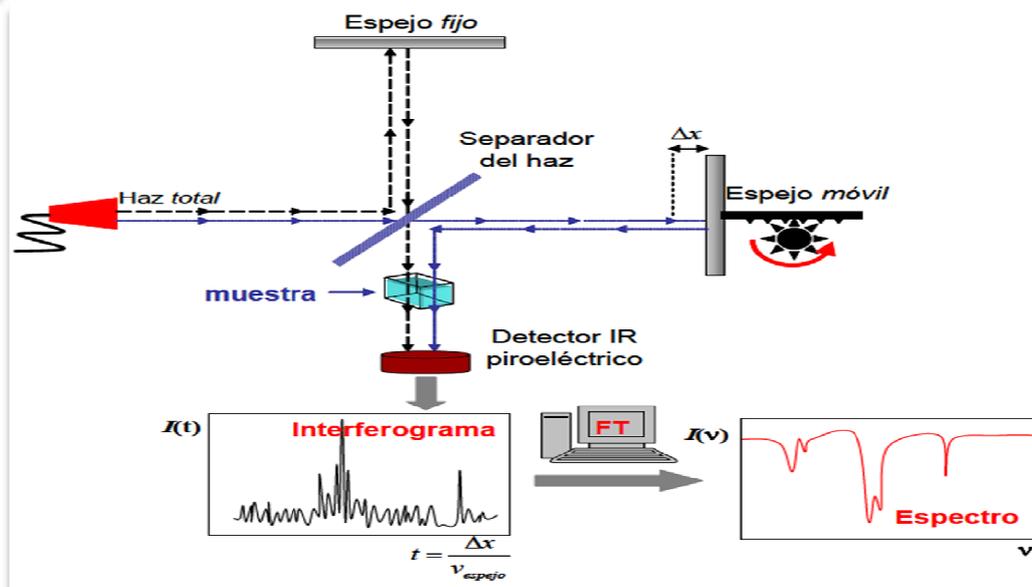


Figura. 9 Camino óptico dentro de un espectrofotómetro.

Uno de los haces se refleja en un espejo fijo mientras que el segundo haz se refleja en un espejo móvil y recorre así una distancia extra Δx . Una vez reflejados, ambos haces se superponen e inciden sobre la muestra que absorbe parte de la radiación IR. La intensidad del haz transmitido se registra con un detector de IR (material piroeléctrico).

El conjunto del camino óptico del espectrofotómetro recibe el nombre de interferómetro. Y es que en el tiempo que dura un experimento (unos 200 ms), el espejo móvil recorre unos $0.50\text{-}2.0\text{ cm}$, de modo que la intensidad total del haz transmitido fluctúa ampliamente según se dé interferencia constructiva o destructiva de los haces. La curva resultante de intensidades frente a tiempo $I(t)$ es el interferograma de la muestra. Si se piensa un poco, nos damos cuenta que el interferograma debe contener *toda* la información de la radiación absorbida por la muestra para *todas* las frecuencias del haz inicial. Ahora bien, el espectro IR sería la curva $I(\nu)$, es decir, la intensidad transmitida en función de la frecuencia. Afortunadamente, el interferograma $I(t)$ puede transformarse en el espectro $I(\nu)$ mediante una *compleja* operación matemática, la transformada de Fourier. Sin entrar en detalles, debemos advertir que la transformada de Fourier requiere una



considerable cantidad de memoria y potencia de cálculo por lo que todos los espectrofotómetros FTIR incorporan un ordenador.

La gran ventaja de un espectrofotómetro FTIR es su rapidez. Con respecto a un modo más tradicional de *barrido de frecuencias* que lleva minutos, ¡la obtención de un espectro IR en un aparato FTIR sólo requiere unos pocos segundos! Por la misma razón, el espectrofotómetro FTIR es muy preciso ya que antes de realizar la operación de transformación $I(t) \rightarrow I(\nu)$, podemos acumular 32, 64 o más interferogramas reduciendo así el error.

2.6.4 Medidas de potencial de media celda

La derivada parcial de de la energía libre de Gibbs de una especie con respecto al número de moles con la cual participa, bajo condiciones de presión y temperatura constantes, se denomina potencial electroquímico del metal.

El potencial de corrosión es el voltaje medible generado en un circuito abierto por la transmisión de electrones cuando un espécimen de prueba es conectado a una media celda, la cual es otro metal inmerso en una solución de sus propios iones. En el circuito se da la transmisión de electrones desprendidos del metal más electronegativo y admitidos en el menos electronegativo.

Potencial de equilibrio: Es el potencial estático del electrodo (Potencial del electrodo medido cuando no fluye corriente neta entre el electrodo y el electrolito) cuando el electrodo y el electrolito están en equilibrio con respecto a una reacción electrolítica específica.

Se utilizan medias celdas de referencia para medir los potenciales de corrosión, en las cuales su potencial de equilibrio es constante, por lo tanto las variaciones de potencial en el sistema son función del potencial de equilibrio en la reacción de oxidación reducción llevado a cabo en el espécimen evaluado. En conclusión, la probabilidad de corrosión es directamente proporcional al potencial de la reacción

de oxidación-reducción llevado a cabo en el espécimen de prueba. Las medidas de potencial informan sobre la probabilidad de corrosión del acero en una armadura.

2.6.5 Resistencia a la polarización lineal

El método de polarización lineal se basa en medidas de corriente en un margen de potencial estrecho entre +20 y -20 mV con respecto al potencial en circuito abierto. Al utilizar márgenes de potencial pequeños este método no es destructivo. La representación esquemática que se obtiene con este método se muestra en la Figura 10.

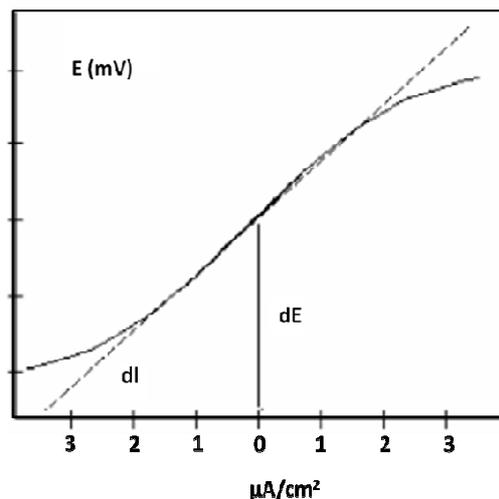


Figura. 10 Curva de resistencia a la polarización lineal.

Para poder realizar la técnica se requiere la polarización del material de estudio con la aplicación de corriente eléctrica de baja intensidad. Al aplicar la corriente y monitorear el potencial de corrosión se dice que la prueba es galvanostática y al aplicar un potencial y monitorear el cambio de corriente la prueba es potencioestática. La pendiente formada en la Figura 10 por los datos de las variables R_p (Resistencia a la polarización), con la cual calculamos la intensidad



de corrosión (I_{corr}). Para poder calcular la densidad de corrosión (I_{corr}) debemos calcular el área expuesta del material que estemos estudiando. Por ejemplo, en este estudio se usó varilla cilíndrica, la cual fue inmersa en solución electrolítica de NaCl, por lo tanto se calculó el área expuesta a la solución con la finalidad de calcular la densidad de corrosión.

En las pruebas de resistencia a la polarización lineal en soluciones acuosas, se debe estabilizar la solución con un tiempo de reposo entre cada prueba, debido a que la prueba desestabiliza el sistema.

Polarización

Se entiende como polarización a la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos que tiene lugar al cerrarse el circuito. El potencial cuando circula corriente es diferente al potencial en circuito abierto.

Los mecanismos generados por la polarización pueden ser de tres tipos diferentes:

1. La polarización por activación está relacionada con la energía de activación que se necesita para que la reacción tenga lugar en un electrodo. Para superar la energía de activación es necesaria una sobretensión, para la reacción anódica o catódica.

La polarización por activación se puede calcular según Tafel como:

$$n = \beta \log \frac{i}{i_0} \dots (8)$$

Siendo i_0 la densidad de corriente de intercambio. En el caso de tener polarización catódica, $\beta < 0$. En cambio, en la polarización anódica $\beta > 0$.



2. La polarización por resistencia tiene lugar por la modificación del equilibrio por la presencia de una resistencia de valor elevado en el electrolito o el electrodo. Su valor se calcula de la forma siguiente:

$$\beta_R = I \cdot R \quad \dots (9)$$

R es la resistencia del electrolito situado en las proximidades del electrodo e I es la intensidad de corriente.

3. La polarización por concentración es debida a los cambios de concentración en las proximidades del electrodo durante el proceso de difusión de los iones hacia el electrodo, creándose una zona de agotamiento. Se puede calcular así:

$$n_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \dots (10)$$

Siendo i_L la densidad de corriente límite.

En la mayoría de los procesos de corrosión la contribución mayor corresponde a la polarización por activación.



CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

3.1.1 Suelos arcillosos

Se obtuvieron muestras de suelos arcillosos en 3 zonas de la región del Istmo de Tehuantepec y Juchitán Oaxaca, las cuales fueron nombradas con la nomenclatura descrita en la Tabla 2.

Fueron acondicionadas para su posterior caracterización micro estructural, elemental y de trabajabilidad.

Tabla 2 Descripción de los bancos donde fueron recolectados los suelos arcillosos.

Lugar	Stgo. Laollaga	Asunción Ixtaltepec	Sto. Domingo Chihuitan	Sto. Domingo Chihuitan	
Profundidad (m)	1m	2.5	2.5	3.5	
Tiempo de explotación (años)	Abandonado	30	30	45	
Destino	Ladrillos	Ladrillos	Ollas y vasijas	Ollas y vasijas	
Propietario	Constantino Toledo	José Luis Jiménez Santiago	Comuneros	Comuneros	
Nomenclatura	In-situ	AC1	AC2	AC3	AC4
	Tratadas Térmicamente (300 °C X 3 hrs)	AC1C	AC2C	AC3C	AC4C

3.1.2 Residuos carbonosos de fibras de agave

Se obtuvieron fibras de 3 piñas de agave angustifolia Haw a diferentes edades, 5, 7 y 8 años; las piñas de agave fueron proporcionadas por el agricultor Cándido García Lucas en la comunidad de Miahuatlan de Porfirio Díaz Oaxaca.

Los residuos carbonosos fueron obtenidos de las fibras residuales de la piña con edad de 8 años resultantes de un proceso modificado para la cocción de agave utilizado por Altamirano y García Lucas en el trámite de Patente 200 MX-Ha-2007.

3.2 Equipos

Incubadora: Se utilizó una incubadora marca FELISA distribuida por Equipar S.A. de C.V. con rango de temperatura de 0 a 80 °C. Situada en el laboratorio de química de la Universidad de La Sierra Sur, de Miahuatlán de Porfirio Díaz Oaxaca, para secar las fibras de agave resultantes del proceso de lavado.



Figura. 11 Incubadora

Mufla: La pirolisis de las fibras y tratamiento térmico de los suelos arcillosos se llevo a cabo en una mufla Type FB1300 & FB1400 Marca Furnaces® con un alcance de temperatura de 1400 °C; está ubicada en el laboratorio de química de la Universidad de La Sierra Sur, en Miahuatlan de Porfirio Díaz Oaxaca.



Figura. 12 Mufla

Autoclave: Para la cocción de las pencas de agave y obtención de las fibras residuales se utilizo un esterilizador presurizado ALL AMERICAN, modelo 1925, el cual se encuentra en el laboratorio de química de la Universidad de la Sierra Sur (UNSI).



Figura. 13 Autoclave

Difractómetro de rayos X: El equipo utilizado para las pruebas de difracción fue un Difractómetro marca Bruker, D8 Discover utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{nm}$), operando a 40 kV y 30 mA, equipado con el detector Lynx Eye (ojo de linces), situado en el Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

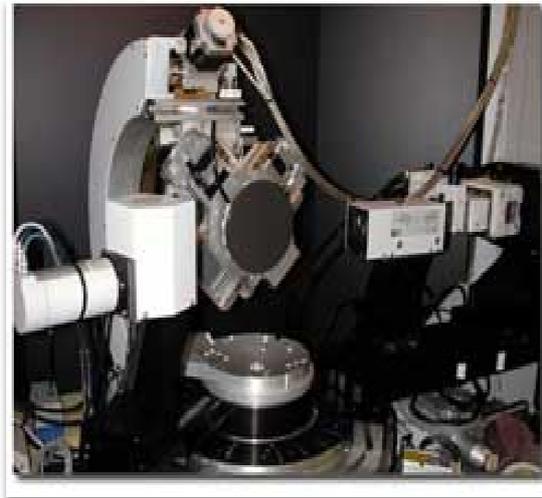


Figura. 14 Difractómetro de rayos X

Microscopio electrónico de barrido: Para el análisis de la morfología de las muestras se utilizó un microscopio electrónico marca JEOL JSM-6610LV, con el acoplamiento de la técnica de dispersión de energía de rayos X, y con opción de acoplar una platina de trabajo con rango de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Situado en el Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

Inmersor: la deposición se llevó a cabo a una velocidad promedio de extracción de 8 cm/min usando un inmersor propiedad de la Dra. Delia C. Altamirano Juárez como se muestra en la Figura 15.



Figura. 15 Inmensor

Las probetas de acero fueron limpiadas con una lija comercial numero 1500, retirándoles el oxido y lavándolas con acetona y alcohol grado reactivo, para retirar las impurezas del ambiente, además, fueron acondicionadas con un cable calibre 14 para monitorear los potenciales de corrosión después de ser sometidas a un ambiente agresivo.

3.3 Diseño de las soluciones precursoras

3.3.1 Acondicionamiento de suelos arcillosos

Los suelos fueron sometidos a un proceso de limpieza manual a fin de separar los residuos orgánicos propios de los bancos, posteriormente fueron tamizadas las 4 muestras de arcilla con una malla No. 200 para tamaños de partícula menores a 74 micras como se puede observar en la Figura 16 y separadas en dos muestras por banco, una que representa la muestra in-situ y la segunda que fue sometida a un tratamiento térmico a una temperatura de 300°C durante 3 horas.



Figura. 16 Limpieza y tamizado de los suelos arcillosos

La plasticidad de los suelos fue observada mediante un experimento sencillo, en el cual se observó la trabajabilidad que adquirirían al agregarle agua en pasos de 1 ml hasta formar esferas moldeables y verificar si presentaban agrietamiento al ser sometidas a un esfuerzo de compresión. La Tabla 3 muestra la forma en la que fue agregada el agua a las muestras de suelo arcilloso hasta conseguir una esfera trabajable y con el menor agrietamiento posible.

Tabla 3 Evaluación empírica de la trabajabilidad y agrietamiento de los suelos arcillosos

Agua (ml)	AC1	AC2	AC3	AC4
1	No trabajable. De 1 a 4 ml en 20g de suelo arcilloso, todas las muestras no son trabajables, se pegan dejando manchas y perdiendo material aunque en 3 ml se humedecen por completo.			
2				
3				
4	La mezcla se ha humedecido por completo, en este rango presenta poca dificultad para ser trabajada, continua pegándose al recipiente. Se procederá agregar pasos de 0.2 ml hasta conseguir una buena trabajabilidad.			
5				
0.2	Las esferas pueden formarse, sin embargo los residuos que quedan en el recipiente son sustanciales, además, se desprenden fragmentos de arcilla.			La trabajabilidad aun no es buena.
0.4				
0.6				Buena trabajabilidad. No se pega al recipiente



				y tampoco al momento de formar las esferas.
0.8	Sigue pegándose al recipiente.	La trabajabilidad es buena.	Sigue pegándose al recipiente	*
6	La trabajabilidad es buena, la mezcla no se pega al recipiente y es muy moldeable cuando se forman las esferas.	*	*	*

Aparentemente la mezcla de suelo AC1 fue la que mejores resultados mostro, esto puede deberse a que es la que tiene un mayor contenido de agua, sin embargo, la mezcla de suelo AC4 presento una buena trabajabilidad con menos contenido de agua y un agrietamiento menor.

No fue necesario realizar las pruebas de trabajabilidad para las muestras calcinadas debido a que los tratamientos térmicos fueron realizados bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura, podemos esperar el mismo comportamiento para estas muestras

Por otra parte, se procedió a evaluar el tiempo de precipitado para las 8 muestras de arcilla en solución con el propósito de observar si las arcillas permanecen en suspensión. Para esto se prepararon soluciones de las 8 arcillas utilizando glicerol y agua. Las cantidades de los reactivos y la arcilla fueron tomadas arbitrariamente manteniendo la misma relación para cada muestra. El procedimiento empleado se describe a continuación:

- 1.- En un vaso de precipitado se agrego 5 g de arcilla finamente molida con un mortero por 20 min.
- 2.- Se agregaron 50 ml de agua destilada y se agito la mezcla utilizando un agitador magnético en todo el experimento.

3.- Se adiciono glicerol a la mezcla en pasos de 0.2 ml hasta 1.2 ml en la solución, dejando de agitar y tomando el tiempo de precipitado en cada paso.

El experimento anterior demostró que el aumento en la cantidad de glicerol aumenta el tiempo de precipitado de las arcillas, debido a que la solución se vuelve más viscosa y se ralentiza el desplazamiento de las partículas hasta el fondo del recipiente.

3.3.2 Obtención de residuos carbonosos

Los residuos carbonosos fueron obtenidos de las fibras de agave residuales de una piña con edad de 8 años. La piña fue sometida a un proceso de despencado como se puede observar en la Figura 17.



Figura. 17 Cosecha y despencado de agave angustifolia Haw

Posteriormente al despencado de la piña de agave, las pencas fueron sometidas a un proceso de lavado; con el fin de evitar el amargamiento de las pencas en el proceso de cocción, esto simulando al proceso que siguen los productores de harinas comestibles. Las pencas limpias fueron cocidas mediante una modificación del método empleado por Altamirano y García Lucas en la Patente

200 MX-Ha-2007, el cual consistió en variar el tiempo de cocción y la cantidad de agua empleada, sin embargo se siguieron los parámetros de presión y temperatura.

Las pencas cocidas fueron enriadas utilizando una espátula de plástico y lavadas de forma manual con el fin de minimizar el contenido de pulpa en las fibras, el lavado se llevo a cabo en una bandeja de plástico utilizando agua potable (ver Figura 18). Las fibras lavadas fueron sometidas a secado en la incubadora durante 10 horas a una temperatura de 70 °C, esto con el fin de acelerar el proceso de secado.



Figura. 18 Limpieza de las fibras de agave. a) Cocción de las pencas de agave, b) pencas de agave cocido, c) enriado de las fibras y d) lavado de las fibras de agave

Las fibras fueron sometidas a un tratamiento térmico durante 3 horas a 250°C, 300°C, 350°C y 400 °C. La diferencia de coloración entre los residuos resultantes fue notoria, variando desde una conservación íntegra de la fibra hasta la obtención de cenizas de fibras de agave como se puede observar en la Figura 19.



Figura. 19 Residuos carbonosos de agave angustifolia Haw.

Tomando en cuenta la coloración de las cenizas de agave determinamos que la mejor conservación de residuos carbonosos se presenta en la calcinación de 300 y 350 °C por su color negro en comparación con las de 250°C las cuales aún conservan su morfología y color amarillo de las fibras y las de 400°C que son grises.

3.3.3 Análisis de sistemas coloidales de arcillas y residuos carbonosos

3.3.3.1 Tiempo de precipitado en soluciones de suelos arcillosos

Para la realización de soluciones precursoras por el método Sol-Gel es necesario reducir la cantidad de agua, ya que esta es un medio polar y podría resultar perjudicial en el proceso de gelación, contrario a esto podríamos cambiar el agua por un agente entrecruzante como lo es el etilenglicol, pero debido al costo se decidió utilizar agua y adicionarle trietilamina a la mezcla, la cual funciona como catalizador y precursor en la síntesis de geles orgánicos.

Tomando en cuenta el experimento anterior se procedió a realizar la evaluación del tiempo de precipitado para cada una de las 8 muestras de suelos arcillosos,



adicionando trietilamina a la solución, manteniendo una relación del 1% en todos los casos. Los resultados del tiempo de precipitado de las soluciones se describen en la Tabla 4.

Tabla 4 Tiempo de precipitado de suelos arcillosos en solución

Muestra de suelo arcilloso	Tiempo de precipitado (min)
AC1	3:22
AC2	2:15
AC3	2:35
AC4	2:06
AC1C	7:18
AC2C	4:59
AC3C	2:19
AC4C	6:04

La adición de trietilamina a las soluciones aumenta el tiempo de precipitado de las soluciones, además se observa el movimiento Browniano característico de la técnica Sol-Gel. La adición de glicerol a la mezcla aumenta el tiempo de precipitado, sin embargo se debe buscar una reducción en la cantidad agregada con el fin de evitar una solución demasiado oleaginosa y así aumentar la adherencia de las partículas de Si entre el recubrimiento y el sustrato de acero.

3.3.3.2 Tiempo de precipitado en soluciones de suelos arcillosos y residuos carbonosos

Con la finalidad de evaluar el tiempo de precipitado de las soluciones con la adición de ceniza, se procedió a realizar el experimento de la sección 3.3 y



descrito en la Tabla 4. Se selecciono la ceniza a 300°C para evitar el uso de más calor en el proceso de elaboración de los recubrimientos. Los resultados del tiempo de precipitado de las 8 muestras de arcillas adicionadas con ceniza de fibras de agave a 300°C se describen en la Tabla 5.

Tabla 5 Tiempo de precipitado para soluciones de suelo arcillosos con adición de residuos carbonosos

Muestra de suelo arcilloso y residuo carbonoso	Tiempo de precipitado (min)
AC1	4:23
AC2	2:57
AC3	3:04
AC4	2:13
AC1C	7:32
AC2C	3:15
AC3C	5:02

Estos resultados muestran que la adición de ceniza de agave a 300°C incrementó el tiempo de precipitado en la mayoría de los casos; sin embargo, los incrementos no son muy significativos. Aunque la adición de ceniza podría mejorar las propiedades de la solución al aumentar el tiempo de precipitado, este efecto no es tan significativo como el que se espera de las reacciones químicas en dicha solución. Las cenizas tienen un alto contenido de elementos importantes como el silicio el cual por sus propiedades parecidas al carbono podrían llegar a formar enlaces dobles que resultarían beneficiosos en la formación del recubrimiento. La desventaja de la adición de ceniza a la ya hidrofílica solución podría dar como resultado una cubierta porosa y pobre.



3.3.4 Síntesis de soluciones precursoras

3.3.4.1 Obtención de soluciones precursoras

Se prepararon soluciones precursoras de arcilla y ceniza de agave, utilizando la técnica Sol-Gel y tomando como base el tiempo de precipitado máximo mostrado en la tabla 5 de la sección anterior. Fueron elaboradas soluciones precursoras tomando como materias primas los componentes descritos a continuación:

- Glicerol grado reactivo
- Trietilamina (TEA)
- Agua destilada
- Arcilla AC1C
- Ceniza de agave CA300

Se obtuvieron soluciones precursoras de matriz cerámica mediante una variación del procedimiento descrito en la sección 3.3 como puede observarse en la Figura 20; para esto, se utilizó una relación del 2% y un tiempo de agitado de 2 min entre cada paso, reposando 1 min la solución, al final la solución fue agitada durante 5 min con un agitador magnético.

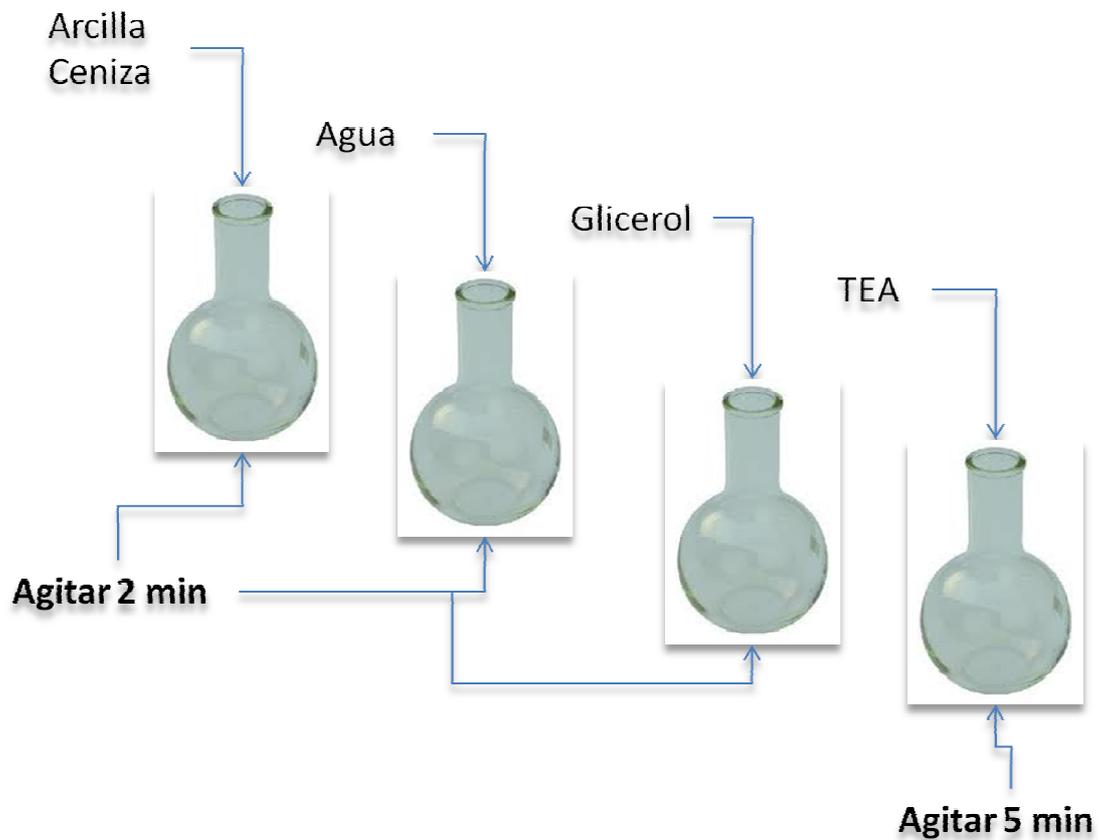


Figura. 20 Esquema que representa el proceso de elaboración de soluciones precursoras

El proporcionamiento de las soluciones precursoras de recubrimientos cerámicos finales se describe en la Tabla 6, esta tabla no describe el tiempo de precipitado debido a que estas soluciones no presentaron precipitación, dando como resultado soluciones de partículas coloidales, esto es muy importante ya que podemos partir de este punto para la realización del proceso de “Inmersión-Extracción”.



Tabla 6 Proporcionamiento final de las soluciones precursoras de recubrimientos ceramicos

Solución		Arcilla (g)	Ceniza (g)	Agua (ml)	Glicerol (ml)	TEA	# De repetición
Mayor contenido de TEA	S5.11-1	2	0.2	5	0.1	1	1
	S5.11-2						2
	S5.11-3						3
	S5.11-4						4
	S5.11-5						5
Mayor contenido de Glicerol	S5.11-1	2	0.2	5	1	0.1	1
	S5.11-2						2
	S5.11-3						3
	S5.11-4						4
	S5.11-5						5

Las soluciones fueron monitoreadas por 7 días con las siguientes observaciones:

Las muestras S5.11-1, S5.11-2, S5.11-4 y S5.11-5 presentaron muy buena dispersión, sin embargo se observan dos tres fases en el recipiente que contiene la solución, la primera corresponde una capa gruesa de arcilla precipitada, compuesta de las partículas más grandes, la segunda fase compuesta de las partículas más grandes de ceniza, precipitadas sobre la superficie de la primera fase y por último la fase líquida, la cual está compuesta de la mezcla de las partículas coloidales de arcilla y ceniza. Después de 7 días de monitoreo, se observa que la primera fase correspondiente a la capa de arcilla precipitada, pierde color, lo que se debe a la pérdida de humedad de la arcilla por el gradiente que existe entre la tercera fase con respecto a la primera, sin embargo la fase de ceniza precipitada, se torna brillante protegiendo a la primera fase. Esto lleva a la conclusión que la interface entre la primera y la tercera fase, correspondiente a la ceniza, sirve de protección contra la humedad y presenta un carácter hidrofóbico debido al glicerol presente en la mezcla.

Con respecto a la muestra S5.11-3, no hubo una buena dispersión, aunque la solución no se tornó transparente, la mayor parte de arcilla y ceniza se precipitó, llegando a la conclusión que existió un error en la preparación de la muestra (Figura 21).

Las muestras S51.1-1, S51.1- 2, S51.1-3, S51.1-4 y 5 S51.1-5 presentaron un comportamiento similar a S5.11-1, S5.11-2, S5.11-4 y S5.11-5 en los 7 días de monitoreo, sin embargo fueron las que mejores resultados presentaron, la fase líquida presentó un crecimiento dendrítico de arcilla y ceniza, lo que significa que las muestras con menor contenido de TEA demuestran una formación más rápida de la fase xerogel, debida a las reacciones de hidrólisis condensación.

Considerando el tiempo de precipitado máximo de 7.2 min descrito en la tabla 5 de la sección 3.6, las nuevas soluciones precursoras descritas en la tabla 10, no presentan tiempo de precipitado, ya que estas se mantuvieron siempre en suspensión coloidal (Figura 21), lo que quiere decir que la composición final de las soluciones resulta la mejor para el desarrollo de recubrimientos cerámicos.



Figura. 21 Soluciones precursoras de recubrimientos cerámicos

Por lo tanto, se tomaron las soluciones, S51.1- 2, S51.1-3, S51.1-4 y 5 S51.1-5 como base para la formulación de la solución precursora que formara el recubrimiento del substrato de acero, ya que éstas siempre permanecieron en suspensión, además, el movimiento Browniano de las partículas es notorio.



3.3.4.2 Obtención de recubrimientos

Recubrimientos de matriz oxídica fueron depositados en sustrato de acero A36 por el método Sol-Gel “Inmersión-extracción”, las muestras de sustrato de acero recubierto fueron secadas a temperatura ambiente colgadas bajo el sol por 72 hrs después de la última deposición.

Las probetas de acero fueron limpiadas con una lija comercial numero 1500, retirándoles el óxido y lavándolas con acetona y alcohol grado reactivo, para retirar las impurezas del ambiente, además, fueron acondicionadas con un cable calibre 14 para monitorear los potenciales de corrosión después de ser sometidas a un ambiente agresivo.

Fueron aplicadas 5 capas de recubrimiento a cada una de las probetas de acero, las cuales fueron sometidas a un proceso de secado al aire libre por 72 horas. La velocidad de extracción fue calculada para cada una de las probetas. No se tomó en cuenta el tiempo de inmersión debido a que por el tamaño de partícula la inmersión no garantiza un recubrimiento homogéneo. Probetas de acero desnudas fueron preparadas para ser utilizadas como control en la evaluación de la corrosión de las probetas recubiertas.

Después del tiempo de secado las probetas se observaron pobres en su manipulación, teniendo un recubrimiento poroso y frágil, el cual se desprendía con el mínimo esfuerzo.

3.4 Estudio de las propiedades anticorrosivas de los sustratos recubiertos

Con el objeto de analizar las propiedades anticorrosivas de los sustratos recubiertos se efectuaron pruebas electroquímicas de potenciales de corrosión y resistencia a la polarización lineal (RPL).

Se prepararon diez probetas cilíndricas de acero al carbón de 13 x 100 mm, de las cuales cinco tenían recubrimiento y cinco sirvieron como control (Figura 22). Todas las probetas se colocaron en una solución con una concentración de 14.5% de cloruro de sodio.

Las pruebas de potenciales de corrosión (Figura 23) se realizaron a cada hora durante las primeras 24 hrs. de inmersión, con el objeto de monitorear los posibles cambios en la superficie de las probetas y en la solución; posteriormente las lecturas se efectuaron a cada 24 hrs. durante 22 días. Para la toma de lecturas de potenciales se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata marca (Cole Parmer®) y un voltímetro de alta impedancia marca Miller®. Se corroboró que las lecturas fueran adecuadas mediante la inmersión de una varilla de acero inoxidable arrojando un potencial de corrosión de -225 mV.

El mismo arreglo mostrado en la Figura 23 sirvió para estimar la densidad de corrosión de las probetas mediante la realización de las pruebas de RPL (Figura 24). Las pruebas se llevaron a cabo mediante el uso de un potencióstato Garmry®. En este caso las pruebas se efectuaron a diferentes edades, las cuales fueron mayores a 24 hrs entre cada prueba, esto con el objeto de permitir la estabilización del sistema, lo cual es necesario debido a que durante la realización de la prueba de RPL se perturba el sistema como se mencionó en la sección de Marco Teórico.

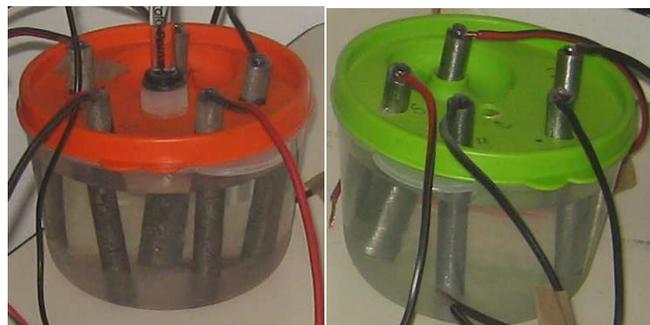


Figura. 22 Probetas de acero con y sin recubrimiento inmersas en solución de NaCl.

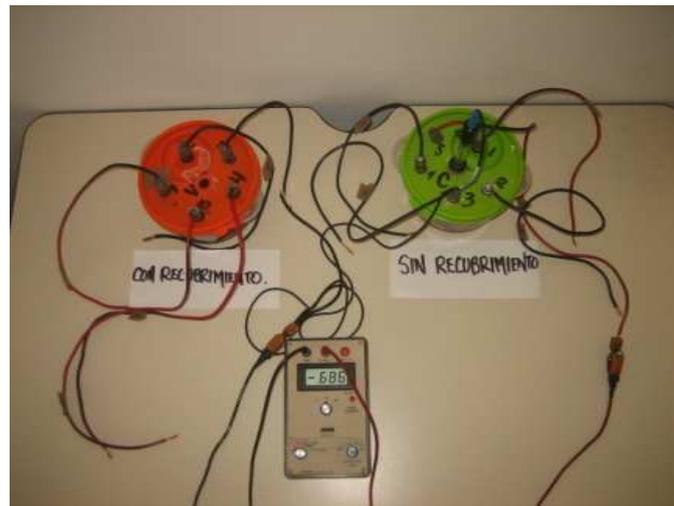


Figura. 23 Dispositivo utilizado para la realización de las pruebas de potenciales de corrosión.



Figura. 24 Dispositivo utilizado para la realización de las pruebas de densidad de corrosión

Al término del estudio de los efectos anticorrosivos en las varillas con y sin recubrimiento, se procedió a realizar la inspección visual. Para esto se tomaron fotografías de las varillas momento después de ser retiradas de la solución agresiva; posteriormente las varillas fueron limpiadas utilizando agua bidestilada y un cepillo de cerdas medianas para retirar los productos de corrosión como se

muestra en la Figura 25; por último se tomaron fotografías de las varillas limpias y se observó si existían zonas de picadura.



Figura. 25 Limpieza de las varillas.



CAPITULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La información obtenida en la sección 3 fue tomada en cuenta para el desarrollo de los recubrimientos mediante soluciones precursoras de matriz oxídica por la técnica Sol-Gel. Se tomaron en cuenta los resultados de tiempo de precipitado de la tabla 5 para definir la arcilla y la ceniza con la que se trabajó en la realización de las soluciones precursoras, de la cual se trabajó con la muestra de arcilla AC1C y ceniza a 300°C. El análisis se complementó con Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Dispersión Secundaria de Electrones (EDS) y Espectroscopia Infrarroja (IR) para las 8 muestras de arcilla y microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) para las muestras de ceniza a 300°C y 350°C.

4.1 Resultados de la caracterización de los suelos arcillosos y residuo carbonoso de agave angustifolia Haw

Se obtuvieron resultados de análisis por SEM, IR y DRX para las 8 muestras de arcilla in-situ y sometidas al tratamiento térmico a 300°C por 3 horas. Encontrándose una gama de elementos presentes en las muestras, además del tamaño de partícula en las muestras de arcilla.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

4.1.1.1 Muestra de suelo arcilloso AC1 (In-situ)

Se obtuvieron imágenes utilizando un microscopio electrónico para cada una de las muestras de suelos arcillosos, tanto para las muestras in-situ como para las muestras tratadas térmicamente. En la imagen de la Figura 26 se puede observar

la estructura de un silicato en la muestra de suelo AC1 (In-situ), probablemente cuarzo, debido que presentan un poro en su superficie, característico de estos compuestos; se realizo el cálculo del tamaño de partícula tomando varias imágenes de la muestra de suelo, las cuales varían en el rango de 2 μm hasta 60 μm aproximadamente.

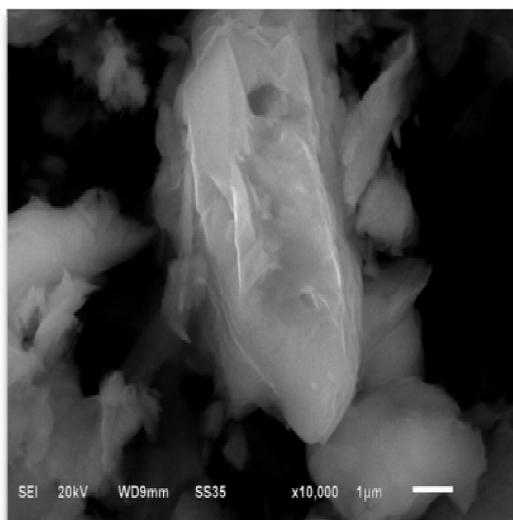


Figura. 26 M icrografía de la muestra de suelo arcilloso AC1 (Sin tratamiento termico).

El análisis de los suelos simplemente por Microscopia Electrónica es muy complicado, sin embargo se complemento con el análisis elemental por Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Por análisis de EDS se obtuvo la composición elemental de las arcillas encontrando elementos que podrían formar óxidos cerámicos propios de los procesos de cerámica tradicional como son el magnesio, Silicio, Aluminio, además de elementos utilizados en la obtención de películas delgadas como es el Titanio, además de silicio y demás descritos anteriormente. Estos elementos se describen en la Tabla 7; se observa que las concentraciones de oxígeno y silicio aseguran la formación de Dióxido de Silicio (SiO_2) el cual puede presentarse en alguna de sus fases de cuarzo.



El análisis por EDS no revela la presencia de hidrogeno, por lo tanto no podemos prever la formación de otras fases más complejas, como la caolinita o muscovita, sin embargo este análisis se verá complementado con el análisis por difracción de rayos X, para corroborar las fases presentes en las muestras de suelos.

Tabla 7 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcillosos AC1.

AC1		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	6.08	9.21
O	58.90	68.39
Na	0.34	0.27
Mg	1.41	1.06
Al	4.86	3.33
Si	23.79	15.91
K	0.79	0.37
Ca	1.53	0.70
Ti	0.17	0.06
Fe	2.13	0.70

4.1.1.2 Muestra de suelo arcilloso AC1C (Tratada térmicamente)

Se obtuvieron imágenes por Microscopia electrónica de barrido para la muestra de suelo tratada térmicamente AC1C, la cual puede observarse en la Figura 27, en ella se puede observar que se conserva la estructura característica de los de los silicatos presente en la muestra de suelo AC1, sin embargo puede notarse una degradación del compuesto, o el posible cambio de fase del cuarzo. El tamaño de

las partículas arcillosas es de 2 μm y las partículas mayores es de aproximadamente 60 μm o menos.

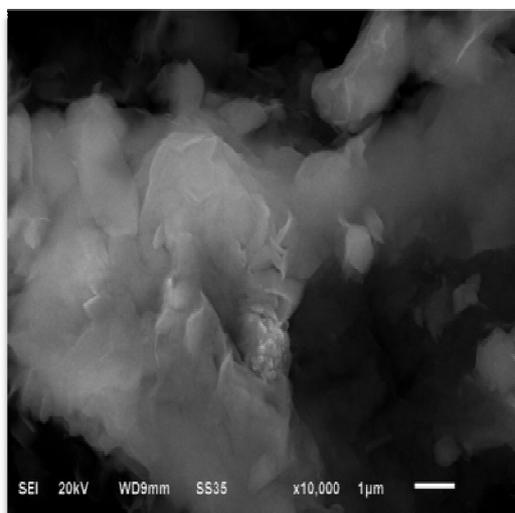


Figura. 27 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC1C (Tratada térmicamente).

El análisis por EDS reveló la composición elemental de la muestra de suelo tratado térmicamente, se preservaron elementos que son utilizados en la fabricación de materiales cerámicos, esto se puede ver en la Tabla 8. Se pueden observar variaciones en la composición, lo que indica que debido a la reducción de carbono y oxígeno fueron promovidas nuevas fases cristalinas. La comparación entre las muestras de suelo arcilloso con y sin tratamiento térmico, demuestran que debido al tamaño de partícula de las arcillas, estas son candidatas a formar parte de soluciones coloidales. Para asegurar un completo análisis, es necesario realizar pruebas de difracción de rayos X a las muestras de suelos.

Tabla 8 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcillosos AC1C (Tratada térmicamente).

AC1C		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	0.58	0.96
O	57.60	71.30



Na	1.52	1.30
Mg	1.90	1.55
Al	8.38	6.15
Si	22.92	16.17
K	1.93	0.98
Ca	1.74	0.86
Ti	0.24	0.10
Fe	3.57	1.27

4.1.1.3 Muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ)

Se obtuvieron imágenes utilizando un microscopio electrónico para la muestra de suelo sin tratamiento térmico AC2. En la imagen de la Figura 28 podemos observar que los compuestos presentan una forma indefinida, sin embargo a detalle, podemos notar que estos compuestos están formados por una serie de laminas, además de presentar una estructura fibrilar, cabe destacar que esta muestra presenta tamaños de partícula de hasta 1 μm . Este tipo de arreglo cristalino es característico de las sepiolitas.

El análisis de composición elemental por EDS para la muestra de suelo AC2, mostro la presencia de elementos como O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe, los cuales se presentan descritos en la Tabla 9.

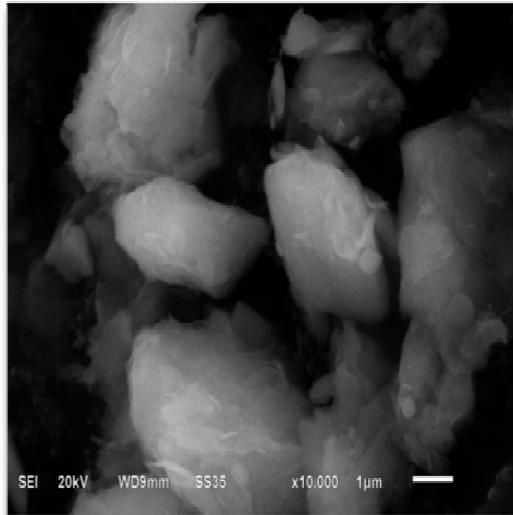


Figura. 28 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ).

Tabla 9 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ).

AC2		
Elementos	% En peso	% Atómico
O	58.89	72.72
Na	0.23	0.20
Mg	2.07	1.80
Al	8.39	6.91
Si	23.26	18.70
K	1.58	1.11
Ca	0.70	0.46
Ti	0.23	0.14
Mn	0.09	0.03
Fe	4.56	1.61

4.1.1.4 Muestra de suelo arcilloso AC2C (Tratada térmicamente)

Se obtuvieron imágenes por medio de microscopía electrónica de barrido para la muestra de suelo arcilloso AC2C tratada térmicamente (Figura 29), la cual presento una conservación de la forma, se nota un empaquetamiento fibrilar y laminar, puede observarse una reducción en los compuestos orgánicos de la muestra AC2 a AC2C.

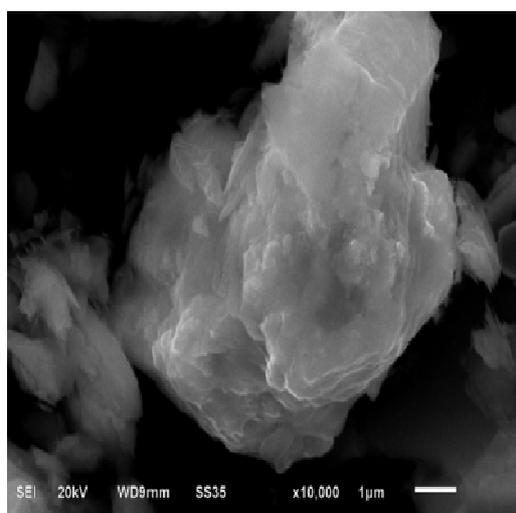


Figura. 29 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC2C (Tratada térmicamente).

El análisis por espectroscopia de energía dispersiva revelo la composición elemental de las muestra de suelo arcilloso AC2C, la cual por efecto del tratamiento térmico presenta una disminución en carbono y oxígeno.

Tabla 10 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC2C (In-situ).

AC2C		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	2.94	4.67
O	59.81	71.32
Mg	1.20	0.95

Al	5.14	3.64
Si	25.32	17.19
K	1.64	0.80
Ca	0.54	0.26
Mn	0.09	0.03
Fe	3.31	1.14

4.1.1.5 Muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ)

En la Figura 30, se aprecia la imagen obtenida por SEM de una parte de la muestra de suelo sin tratamiento térmico AC3, cristales en forma de fibras alargadas se pueden observar en micrografías de menor intensidad, el tamaño de partícula comprende el rango de 3 μm a 60 μm

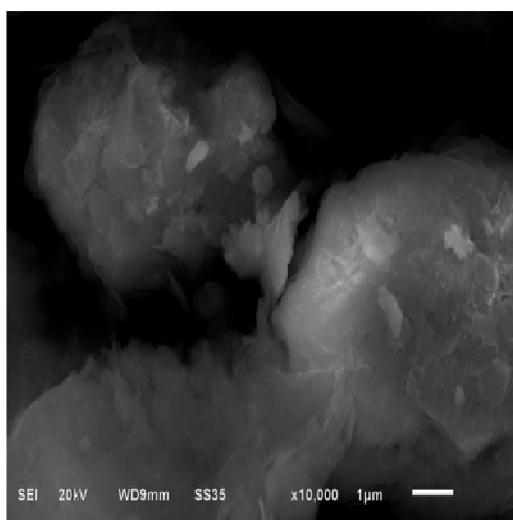


Figura. 30 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ).

El análisis de la muestra de suelo AC3 se complementó con un análisis por EDS, el cual reveló la composición elemental mostrada en la Tabla 11.

Tabla 11 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ).

AC3		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	2.75	4.38
O	59.16	70.46
Na	0.18	0.15
Mg	0.18	0.14
Al	6.10	4.29
Si	28.66	19.47
K	0.42	0.20
Cr	0.28	0.10
Ca	0.29	0.14
Fe	1.96	0.68
Ni	0.11	0.04

4.1.1.6 Muestra de suelo arcilloso AC3C (Tratada térmicamente)

Se obtuvieron imágenes para la muestra de suelo tratado térmicamente AC3C (Figura 31), las partículas de arcilla no mostraron cambio debido al tratamiento térmico, aparentemente las fases se conservaron y solo se nota una reducción de los materiales orgánicos presentes en la muestra sin tratamiento térmico.

Mediante Análisis EDS se obtuvo la composición elemental de esta muestra de arcilla tratada térmicamente, la cual se puede ver en la Tabla 12. Puede observarse una variación porcentual de la composición entre muestras, debido a que el proceso térmico reduce la cantidad de oxígeno y carbono en la muestra es probable que se formen fases distintas ya sean del mismo compuesto o diferentes.

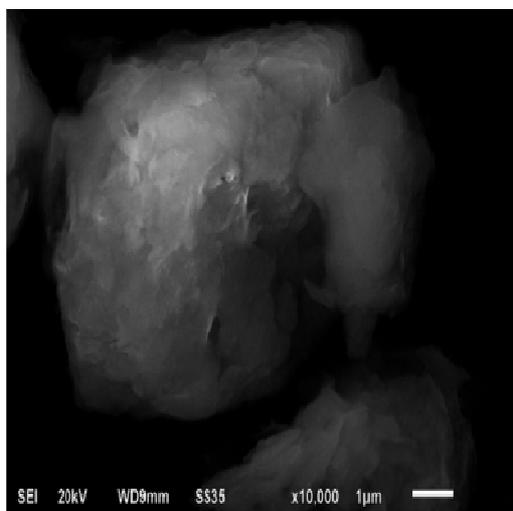


Figura. 31 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC3C (Tratada térmicamente).

Tabla 12 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC3C (Tratada térmicamente).

AC3C		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	0.82	1.26
O	63.64	78.55
Mg	0.43	0.35
Al	12.73	9.44
Si	22.85	16.24
K	0.83	0.43
Ca	0.46	0.23
Ti	0.16	0.07
Fe	2.16	0.80

El estudio por EDS para AC3 y AC3C demuestra la presencia de especies moleculares tales como C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Cr, Ca, Fe, Ni y Ti, con una

reducción en el Ni de 0.11% en peso y atómico en 0.04% y aumento del Ti en 0.16% en peso y 0.07% atómico para AC3C.

4.1.1.7 Muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ)

En la Figura 32 puede observarse la micrografía de la muestra sin tratar térmicamente del suelo arcilloso AC4, en ella podemos notar formas intrínsecas de la arcilla, sin embargo la superficie se observa plana denotando laminas u hojas de silicatos, de la misma forma, se observan partículas fibrilares con terminación en punta, la aglomeración de la muestra puede deberse a la humedad y composición de materia orgánica.

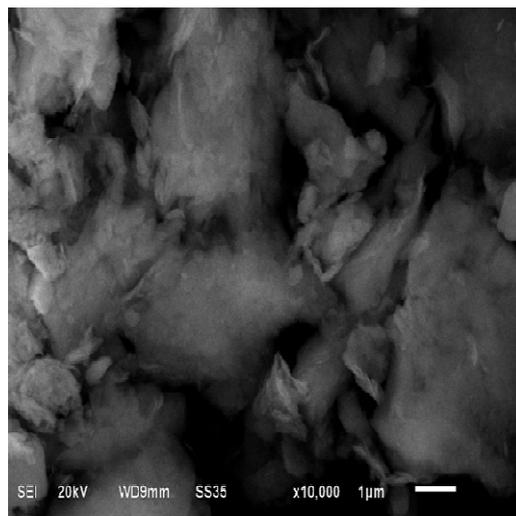


Figura. 32 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ).

Para facilitar en análisis de la muestra de suelo arcilloso, fue necesario el estudio de composición elemental por EDS, los elementos presentes en la composición de AC4 se muestran en la tabla 13.



Tabla 13 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ).

AC4		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	1.18	1.84
O	57.18	70.08
Na	0.15	0.13
Mg	0.29	0.22
Al	11.63	8.51
Si	24.81	17.54
K	1.66	0.84
Ca	0.52	0.26
Ti	0.06	0.03
Fe	2.84	1.03

4.1.1.8 Muestra de suelo arcilloso AC4C (Tratada térmicamente)

La muestra de suelo arcilloso AC4 fue sometida a un tratamiento térmico por SEM, del cual se obtuvieron micrografías como la que se muestra en la Figura 33. En ésta muestra se aprecia una notable reducción en el K, Ca y Ti con respecto a la muestra AC4. Se presenta una notable variación de AC4 a AC4C en la definición de su composición, muy parecida a AC2-AC2C por acción del calcinado, observándose además una disminución en el contenido de Fe, O y C como se puede ver en la Tabla 14.

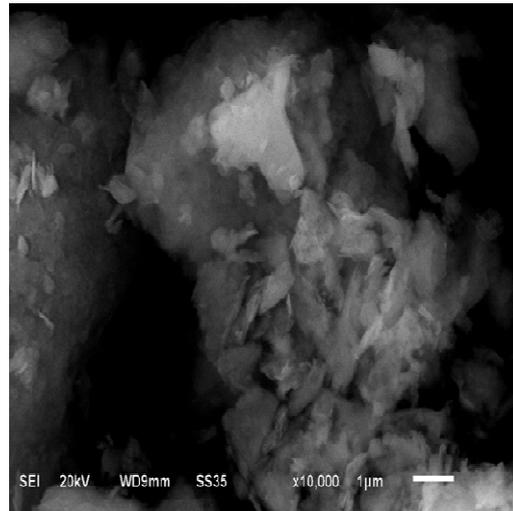


Figura. 33 Micrografía de la muestra de suelo arcilloso AC4C (Tratada térmicamente).

Tabla 14 Elementos encontrados en la muestra de suelo arcilloso AC4C (Tratada térmicamente).

AC4C		
Elementos	% En peso	% Atómico
C	3.67	5.66
O	58.75	69.20
Na	0.07	0.06
Mg	0.09	0.07
Al	5.90	4.24
Si	30.24	20.26
K	0.27	0.14
Ca	0.13	0.06
Ti	0	0
Fe	0.88	0.30

4.1.1.9 Muestra de residuo carbonoso AC300

Se realizó el análisis de los residuos carbonosos de las fibras de agave calcinadas a 300°C para la cual se utilizó la nomenclatura CA300, la cual consistió en imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) como se muestra en la Figura 34 y Espectroscopia de energía Dispersiva (EDS) mostrado en el diagrama de la Figura 35 con la finalidad de conocer si los minerales de interés tales como el Si, Mg, Ca y Al están presentes en las muestras.

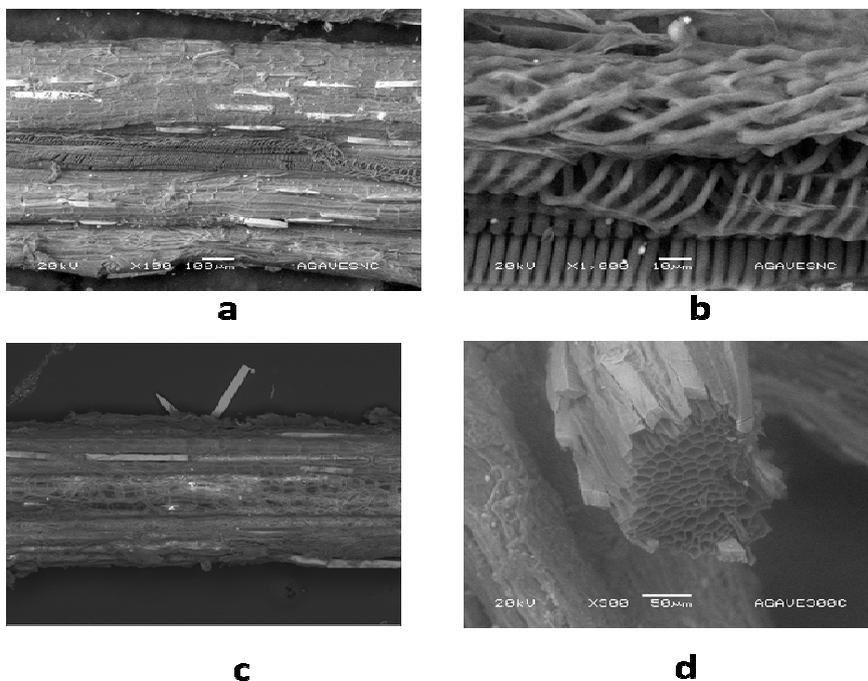


Figura. 34 Micrografías correspondientes al residuo carbonoso AC300: a, b y c corresponden a las fibras sin calcinar y d corresponde a la fibra calcinada a 300°C

Los resultados del análisis por EDS demostraron que los residuos carbonosos de fibras de agave presentan en su composición un porcentaje de contenido de carbono de aproximadamente un 60% además de oxígeno con un porcentaje del 35%, y otros elementos como el magnesio y el calcio en proporciones menores al 3%.

Los cristales encontrados presentan un patrón similar al oxalato de calcio pero que al ser sometidos a una temperatura mayor de 200 °C se convierten en una de sus formas hidratadas llamada wewellitita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Esto podrá corroborarse mediante el análisis por medio de difracción de rayos X.

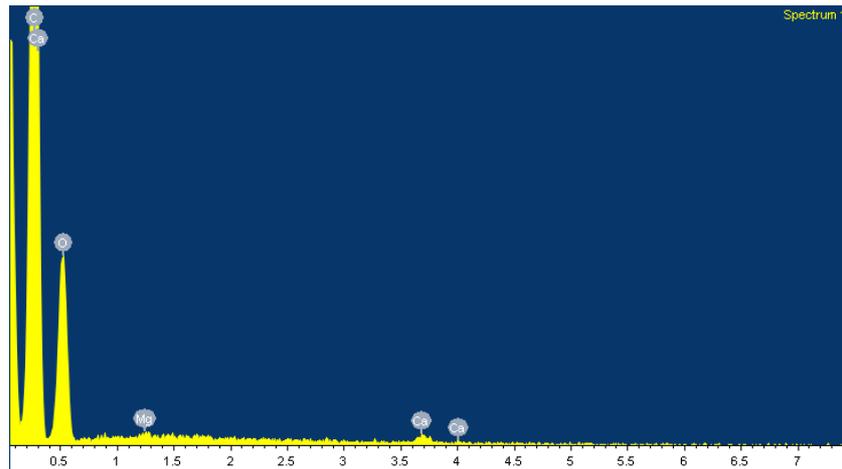


Figura. 35 Diagrama del espectro EDS para CA300.



4.1.2 Difracción de rayos X

4.1.2.1 Muestra de suelo arcilloso AC1 (In-situ) y AC1C (Tratada térmicamente)

En los difractogramas de las muestras de suelo AC1y AC1C (Figura 36) se observan picos bien definidos que indican fases cristalinas en las dos muestras. Para AC1 se observa la presencia de cuarzo (SiO_2) en los picos, 21, 24 y 50 (2θ), que por la esbeltez de la señal nos dice que mantendrá su fase cristalina en todo el proceso de formación del recubrimiento, incluso si se le aplica un tratamiento térmico; illita ($2\text{K}_2\text{O}-3\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-24\text{SiO}_2-12\text{H}_2\text{O}$) en los picos 35, 41 y 46, (2θ), la forma de la señal nos indica que la illita se encuentra con un grado de policristalinidad, lo que significa que dará paso a la formación de nuevos compuestos con un habito de crecimiento diferente; se observan en los picos 21, 22, 23 28, y 31, (2θ), diferentes tamaños de grano para la fase de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), es muy cristalina y probablemente se mantendrá en la cubierta; en los picos 6, 20 y 62 (2θ), se encuentra nontronita ($\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_{2+3}(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$) la cual es policristalina y desaparecerá dando paso a nuevas fases cristalinas; por ultimo y se observa un habito de crecimiento cristalino para el sodio (Na) en los picos 29 y 30 (2θ), que por la esbeltez de la intensidad indica una débil cristalinidad de este compuesto. Por otra parte, en la muestra de suelo tratada térmicamente AC1C, se observa una disminución en la esbeltez de los picos 21, 27, 37, 39, 50, 60 y 68 (2θ), denotando una reducción del tamaño de grano para el Cuarzo; en los picos 20,35, 62 y 67 (2θ) se observan cambios de fase en la illita, propios de su amorficidad; En las intensidades 23, 28 y 31, (2θ), se presenta una fase cristalina de albita, la cual se conserva desde la muestra in-situ hasta la tratada térmicamente; En el pico 48 la Nontronita está presente con una disminución en el tamaño de grano y por ultimo en el pico ubicado entre 29 y 30 (2θ) se observa nuevamente la presencia de sodio cristalino.

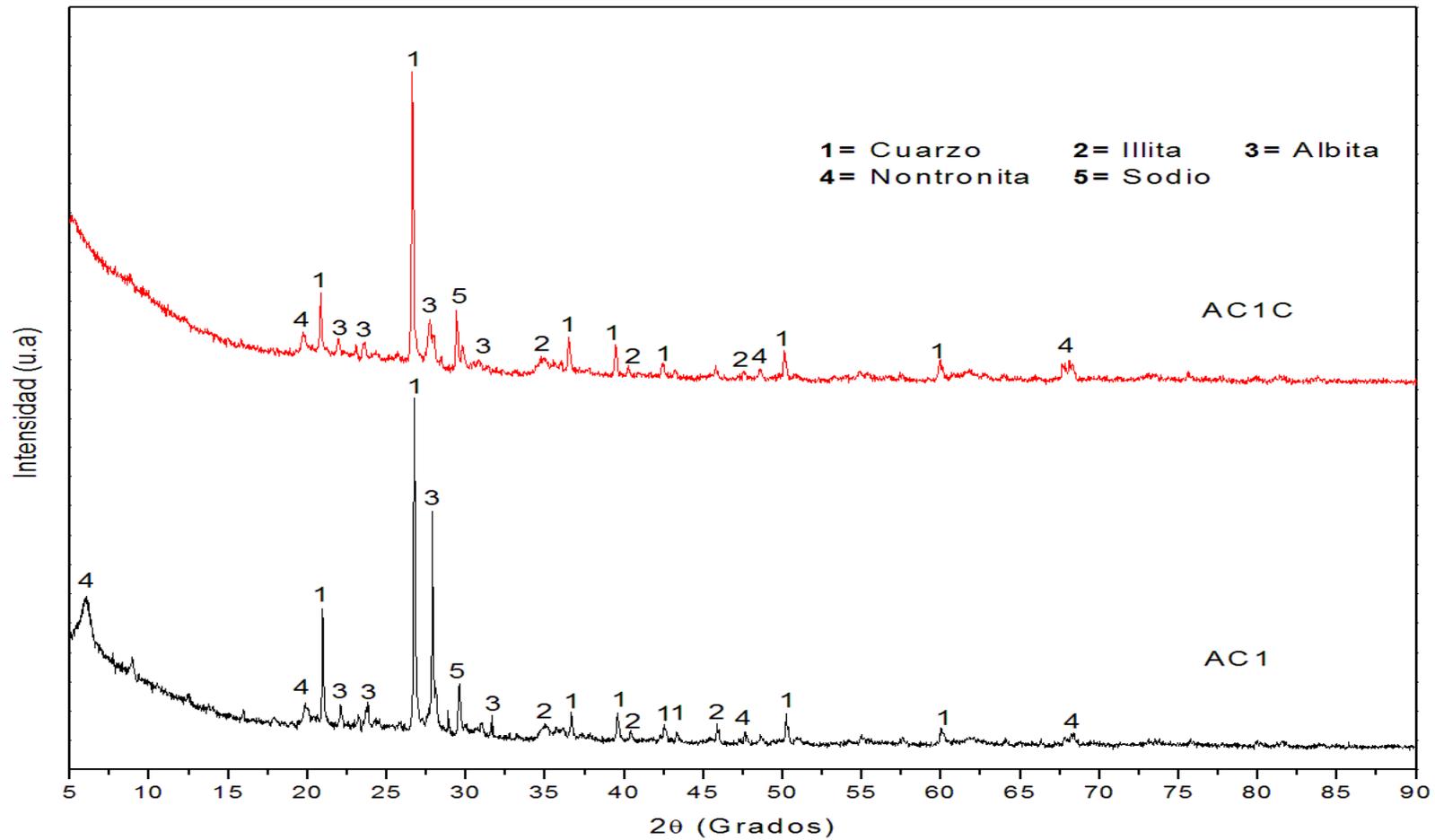


Figura. 36 Difractogramas de las muestras de arcilla AC1 (In-situ) y AC1C (tratada térmicamente)



4.1.2.2 Muestra de suelo arcilloso AC2 (In-situ) y AC2C (Tratada térmicamente)

Con respecto al difractograma mostrado en la Figura 37, se presentan fases cristalinas para diversos compuestos; Para la muestra de suelo arcilloso sin tratamiento térmico AC2 se observan fases cristalinas correspondientes al cuarzo (SiO_2) en los picos 21, 26.5, 36.5, 39.5, 40.5, 42.3, 45.9, 50, 55, 60, 64, 68 (2θ) con una alta policristalinidad debido al tamaño y esbeltez de los picos, los cuales no presentan ruido; en los picos correspondientes a 22 y 24 (2θ) podemos observar la presencia de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), la cual tiene buena policristalinidad, sin embargo se nota que no toda la muestra de albita es cristalina debido a la presencia de picos más anchos en las posiciones 27.7 a 28.3 (2θ) con cierta amorfisidad; la presencia de nontronita ($\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_{2+3}(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$) es notoria en los picos 6, 20, 35, 62 (2θ), la cual presenta una débil policristalinidad demostrada por el pico 6 (2θ) y correspondida por el pico 20 (2θ); en las posiciones 10, 10.5, 18.5 (2θ) podemos notar la presencia de la fase policristalina de magnesiohornblenda férrico ($\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})$), además de otra fase relacionada a ésta pero con la sustitución del magnesio por el manganeso en su estructura cristalina, además de radicales OH^{-1} , denotada por las posiciones 9, 18, 25.5 (2θ) llamada hidróxido hidratado cálcico magnésico ($\text{Ca}_2\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\text{xH}_2\text{O}$).

Para la muestra de suelo tratada térmicamente AC2C, encontramos que se preservaron la mayoría de las fases presentes en la muestra sin tratamiento térmico, sin embargo podemos notar que la fase de hidratada del hidróxido cálcico magnésico propicia la aparición de una nueva fase denominada glauconita ($(\text{K},\text{Na})(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) en la posición 9 (2θ). Por otra parte, la baja policristalinidad de la nontronita propicia su cambio de fase conservándose solo parte de este compuesto debido al tratamiento térmico.



4.1.2.3 Muestra de suelo arcilloso AC3 (In-situ) y AC3C (Tratada térmicamente)

Con respecto a los difractogramas presentados en la Figura 38, se pueden observar fases cristalinas para diversos compuestos: Para la muestra sin tratamiento térmico AC3 podemos notar la presencia de cuarzo (SiO_2) en los picos 21 y 27, (2θ), es importante notar que para esta muestra de suelo arcilloso el cuarzo no es la fase predominante, lo que nos dice que el suelo no es arenoso y la meteorización no es muy notoria; en las posiciones 14, 20 y 28, 2θ encontramos como fase predominante y policristalina a la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); se muestra la presencia de sodio aluminosilicato ($\text{Al}_{20}\text{Na}_{20}\text{O}_{192}\text{Si}_{76}\cdot\text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{O}_{24}\cdot 22.6\text{H}_2\text{O}$) en la posición 27.5 (2θ) la cual denota amorfisidad en su fase; además contamos con fases amorfas de caolinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) en los picos 12, 20, 35, 47, 30, 51 y 60, (2θ); en los picos 12.5, 36, 48, 50, 60 (2θ) encontramos una fase amorfa de haloisita.

Para la muestra calcinada AC3C, existieron cambios de fase importantes, como se mencionó. Se mejoró la estabilidad del cuarzo, aumentando su cristalinidad, además las fases se conservaron a pesar de la temperatura del tratamiento térmico AC3 presenta una mayor amorfisidad y por lo tanto es más reactiva a formar fases diferentes.

Es importante destacar que esta muestra de suelo arcilloso puede ser una opción para futuras investigaciones, debido a que la amorfisidad de sus fases representa la posibilidad de formar nuevos compuestos, debido a su reactividad, además al ser sometida a tratamientos térmicos favorecerá la aparición de nuevas fases cristalinas.

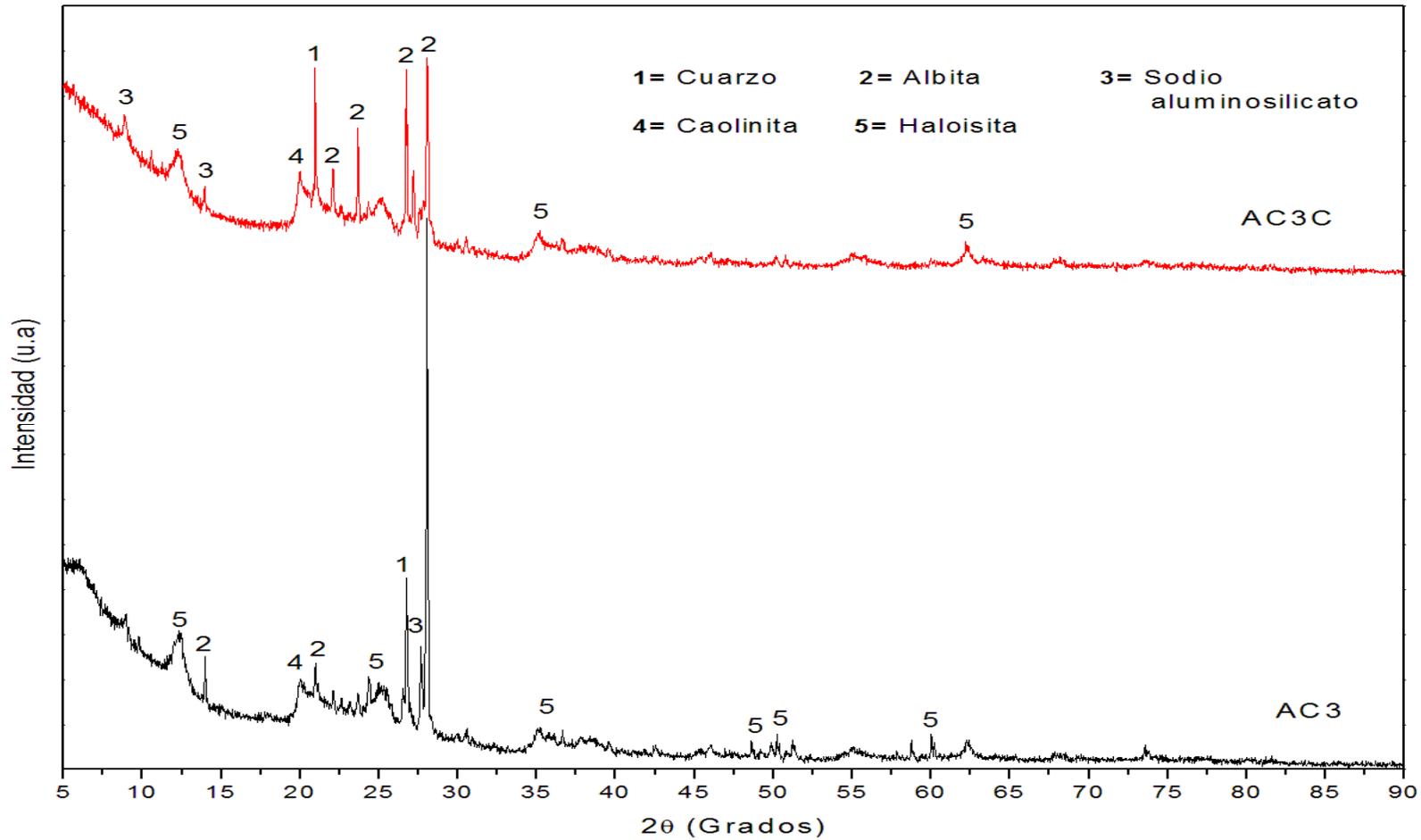


Figura. 38 Difractogramas de las muestras de arcilla AC3 (In-situ) y AC3C (Tratada térmicamente)



4.1.2.4 Muestra de suelo arcilloso AC4 (In-situ) y AC4C (Tratada térmicamente)

La Figura 39 muestra las fases cristalinas presentes en las muestras de suelo arcilloso sin y con tratamiento térmico, para la muestra AC1 sin tratamiento podemos observar la presencia de dióxido de silicio (SiO_2), este óxido está presente en varias fases, las cuales para los picos 21, 24, 27, 50, 60 (2θ) representan al cuarzo cristalino con estructura hexagonal, para la muestra de suelo tratada térmicamente AC4C, las fases de dióxido de silicio correspondientes a los picos 11, 12, 14 (2θ) pertenecen a la fase romboédrica del dióxido de silicio; para los picos 21, 22, 23.5 la fase de dióxido de silicio pertenece a la tridimita, la cual es una fase triclinica del SiO_2 . La conservación de la fase albita en las muestras de suelo con y sin tratamiento es representada por los picos 22 y 28 (2θ).

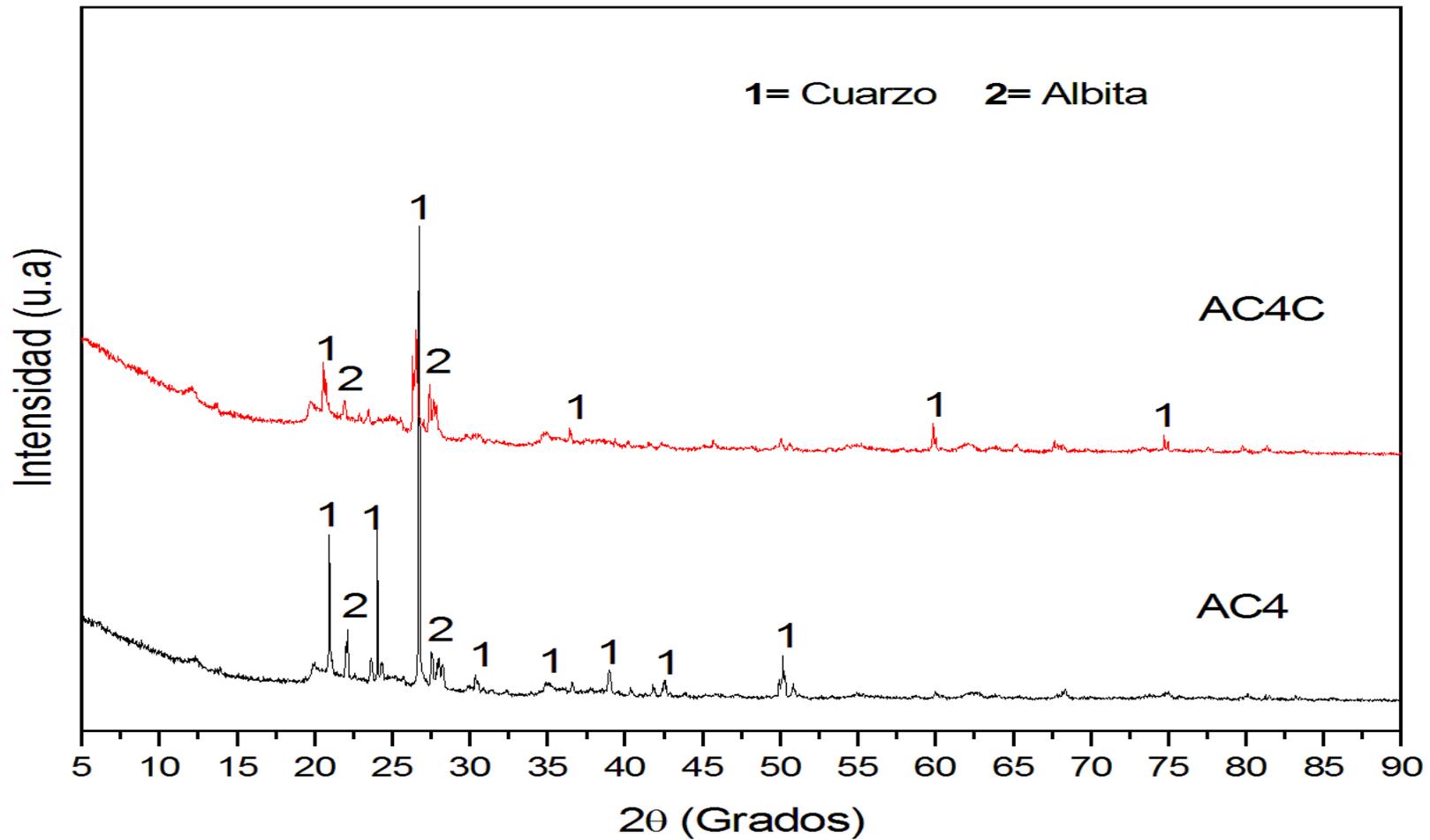


Figura. 39 Difractogramas de las muestras de arcilla AC4 (In-situ) y AC4C (Tratada térmicamente).

4.1.2.5 Muestra de residuo carbonoso AC300

Se complemento el análisis morfológico por SEM con el análisis de difracción, para esto la muestra de residuo carbonoso de las fibras pirolizadas a 300°C se comparo con el residuo carbonoso de la fibra calcinada a 350°C, esto con la finalidad de saber si hay alguna diferencia entre un tratamiento y el otro.

En el difractograma de la Figura 40 se puede observar que no hay cambios de fase entre un tratamiento térmico de 300 y uno de 350°C en donde fue muy clara la aparición de los picos en 15, 24, 30, 36, 38, 40, 43, 46, 47 y 50 (2θ) lo cual indica la presencia de wewellita en ambos difractogramas.

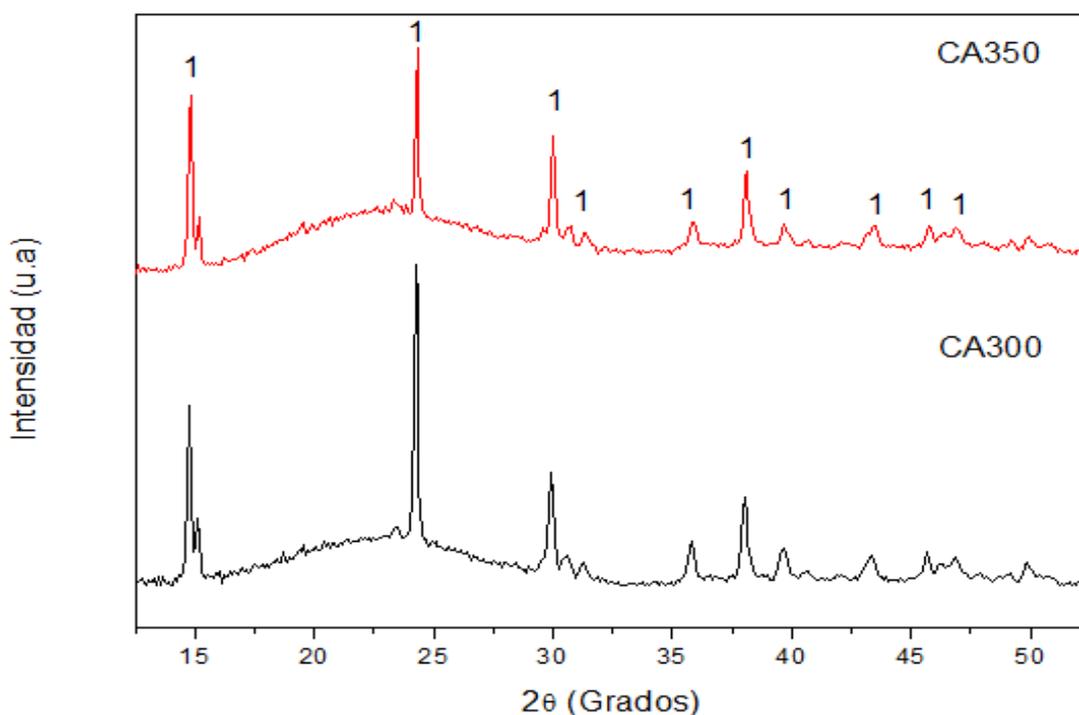


Figura. 40 Difractogramas correspondientes a las muestras de ceniza de agave calcinadas a 300°C y 350°C.



4.1.3 Espectroscopia de infrarrojo para las muestras de suelo arcilloso

Se obtuvieron espectros infrarrojos por transmitancia para las muestras de suelo arcilloso como se muestra en la Figura 41. La banda de vibración 360 cm^{-1} revela enlaces correspondientes al hidrogeno que se encuentra en los espacios interlaminares de las arcillas con el oxigeno. Para las muestras de suelo AC1 y AC1C, sin y con tratamiento térmico correspondiente, esta banda de vibración es muy débil, lo que puede indicar que la banda de vibración del hidrogeno este traslapada con la vibración de tensión producida por los hidroxilos de la capa octaédrica (Ali y Vivaldi 1970; Farmer, 1974).

Podemos observar entre las bandas de absorción de 800 a 1030 cm^{-1} vibraciones correspondientes al enlace Si-O. La banda de vibración 1030 cm^{-1} corresponde al estado cristalino del SiO_2 correspondiente a los enlaces Si-O en puentes siloxano Si-O-Si. Las bandas en 1100 , 805 y 470 cm^{-1} corresponden al SiO_2 amorfo en bandas de vibración no puenteantes. Las vibraciones de deformación de los enlaces Si-O son sensibles a la naturaleza y al número de cationes octaédricos presentes; en este caso a los elementos catiónico descritos en los análisis de composición elemental anteriormente analizados. Podemos encontrar en las bandas de vibración 916 y 844 cm^{-1} modos vibracionales correspondientes a enlaces Al-OH y Mg-OH correspondientemente. Estos enlaces concuerdan con los elementos encontrados por EDS.

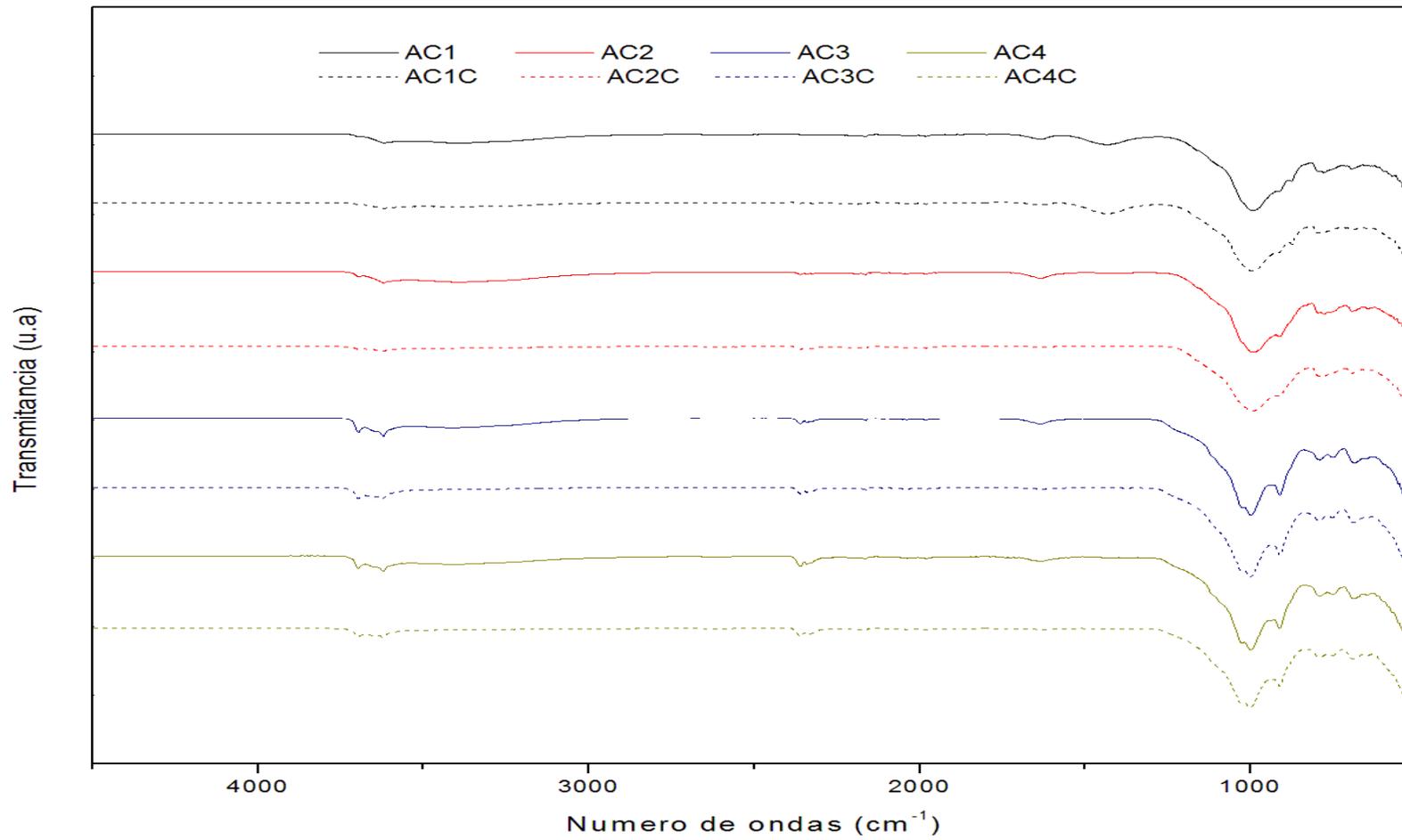


Figura. 41 Diagramas IR para las muestras de suelo arcilloso



4.2 Resultados del análisis por DRX para el recubrimiento de matriz cerámica

Se llevo a cabo el análisis de Difracción de Rayos X de las soluciones S51.1-1, S51.1- 2, S51.1-3, S51.1-4 y 5 S51.1-5 descritas en la sección 3.3.4.1 como se muestra en la Figura 42 con el fin de conocer las fases cristalinas que componen el compuesto formador del recubrimiento.

En los difractogramas se muestran las fases cristalinas formadoras del recubrimiento, se puede observar que la amorfisidad de las fases de Nontronita, Illita, Sodio y Wewellita desaparecen gracias a que se encuentran en un estado poco cristalino, dando paso a la formación de nuevas fases.

En el pico 7 encontramos Revdita que probablemente se formo de la fase de Wewellita y Nontronita, su habito denota una cristalinidad débil; en los picos 22, 24, 28 y 31 (2θ), la albita conserva se estequiometria por su grado de cristalinidad, sin embargo el tamaño de grano disminuye; la Illita presente en la arcilla da paso a la formación de Muscovita, representada por los picos 9, 18, 20, 29 y 35 (2θ), lo que nos indica que la arcilla sufrió una des meteorización, aumentando su tamaño de grano; por la alta cristalinidad del Cuarzo, éste se presenta en los picos 21, 27, 37, 39, 42, 50, 60 y 68 (2θ); y por ultimo encontramos una fase amorfa de Hidróxido Oxido Sílica Aluminico que puede dar paso a la formación de Caolinita dependiendo de las reacciones posteriores, ésta pudo haberse formado por la hidrólisis condensación en las síntesis Sol-Gel, dada la incorporación de radicales OH^- .

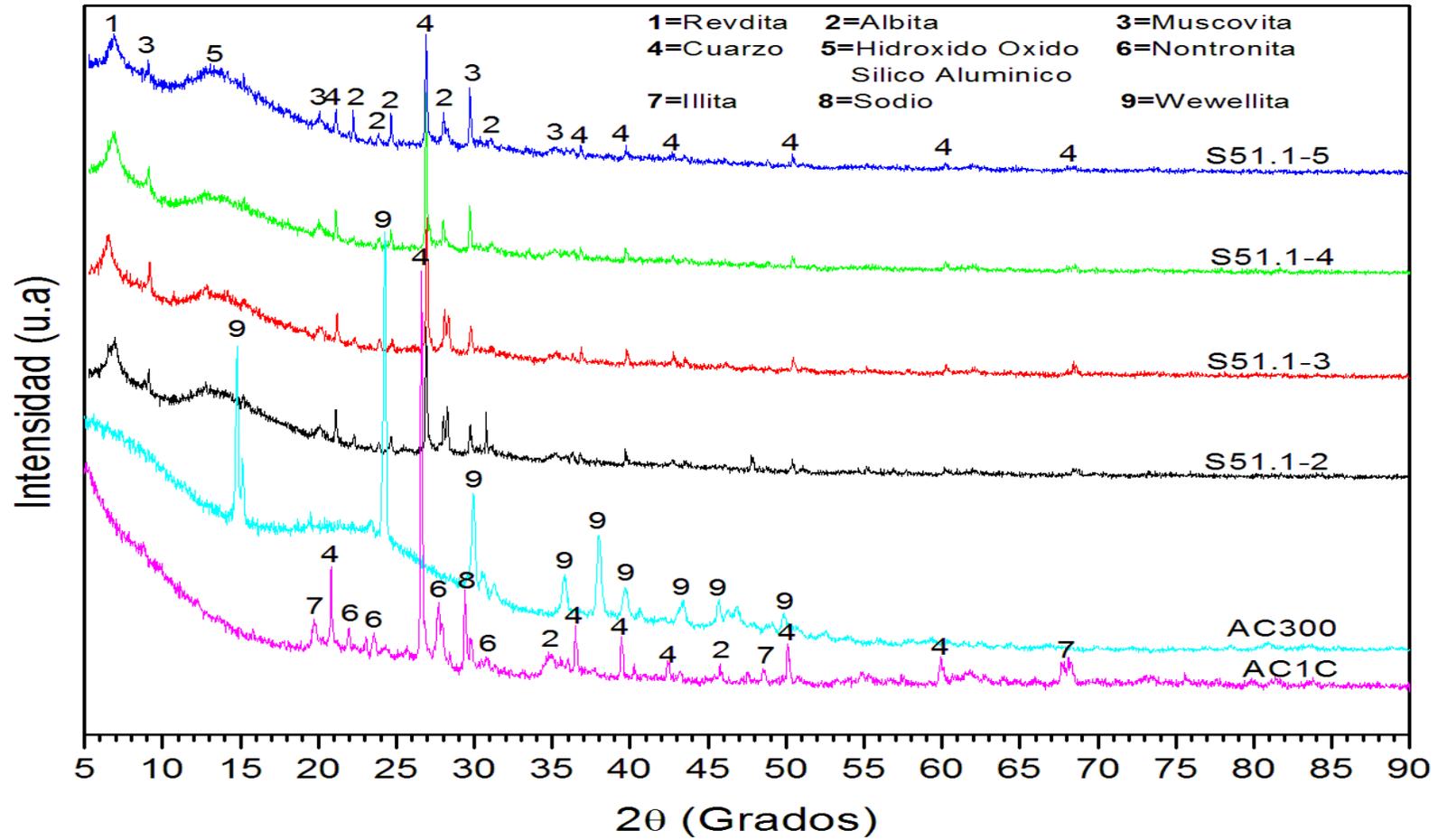


Figura. 42 Difractogramas de los componentes que integran el compuesto formador del recubrimiento.



4.3 Pruebas electroquímicas

4.3.1 Análisis descriptivo

Los resultados de los potenciales de corrosión tomados horariamente durante 24 horas se muestran en la Figura 43. Los valores registrados oscilan entre -600 y -700 mV, siendo similares a los reportados en otras investigaciones para medios agresivos similares (Jimenez, 2004).

En la figura se observa que los potenciales de corrosión de todas las probetas fueron más negativos que -406 mV, indicando corrosión severa (ASTM). Además, se observa que al inicio del experimento las lecturas de potenciales de las probetas con recubrimiento fueron más negativas que las de las probetas sin recubrimiento, indicando una mayor de corrosión de las primeras. Sin embargo, al término de 24 horas de monitoreo los potenciales de todas las probetas fueron similares. Los valores de potenciales más negativos de las probetas con recubrimiento pueden explicarse como el resultado de la inmediata disolución de parte de la cubierta al contacto con la solución de NaCl (Figura 44), e incorporación de iones en la solución haciéndola más conductiva.

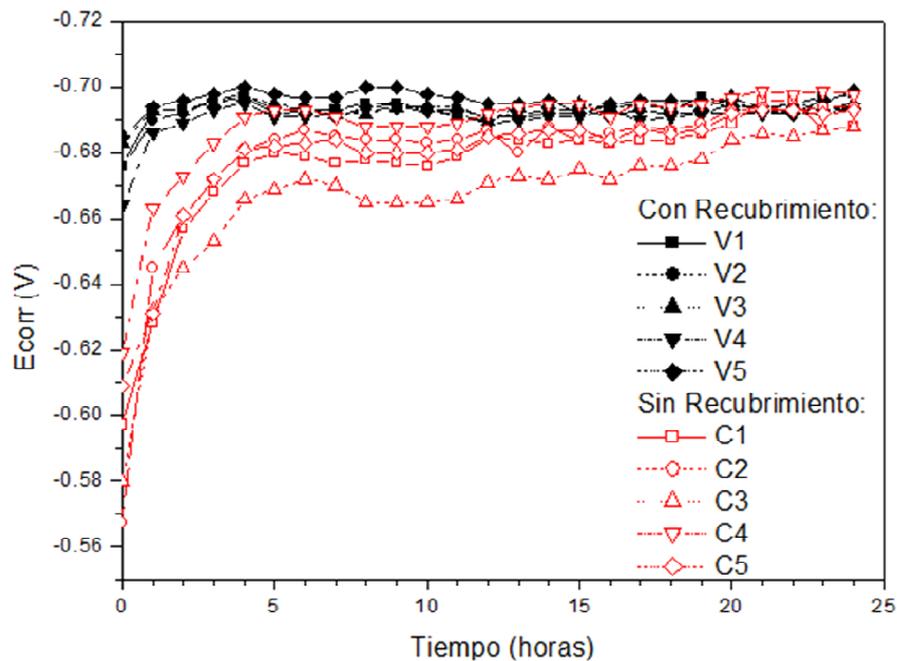


Figura. 43 Resumen de lecturas de potenciales de corrosión tomados horariamente durante 24 horas.



Figura. 44 Cambio de coloración en la solución como resultado de la disolución de parte del recubrimiento en probetas.

Los resultados de los potenciales de corrosión registrados durante 22 días se muestran en la Figura 45. En esta figura se observa que las probetas con recubrimiento experimentan menor corrosión que las probetas control. Sin embargo, al término del experimento se observa nuevamente que los potenciales de todas las probetas son muy similares entre sí, sin importar si tienen recubrimiento o no.

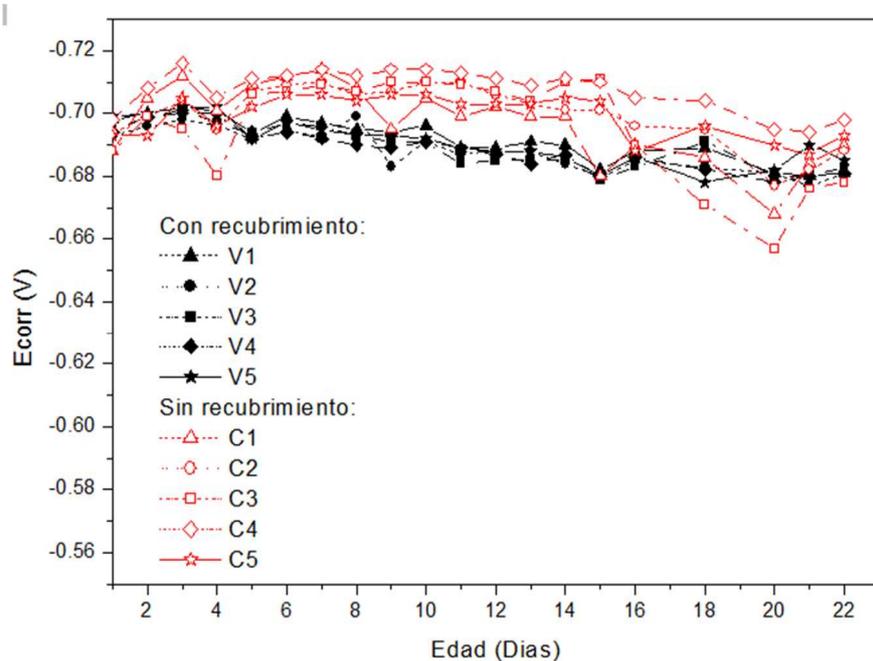


Figura. 45 Potenciales de corrosión de las muestras de acero con y sin recubrimiento inmersas en NaCl durante 22 días.

A los 22 días de exposición las soluciones se encontraban sobresaturadas de productos de corrosión y productos de la disolución del recubrimiento, por lo tanto el experimento se tuvo que concluir.

4.3.2 Análisis estadístico de los potenciales de corrosión

En esta sección se analiza estadísticamente si hubo diferencia significativa entre los resultados de potenciales de corrosión de probetas con y sin recubrimiento. Se presentan las lecturas en gráficas de caja (Figura 46), ya que en dichas gráficas se considera la mediana como medida de tendencia central con el fin para minimizar el efecto de valores extremos en los datos.

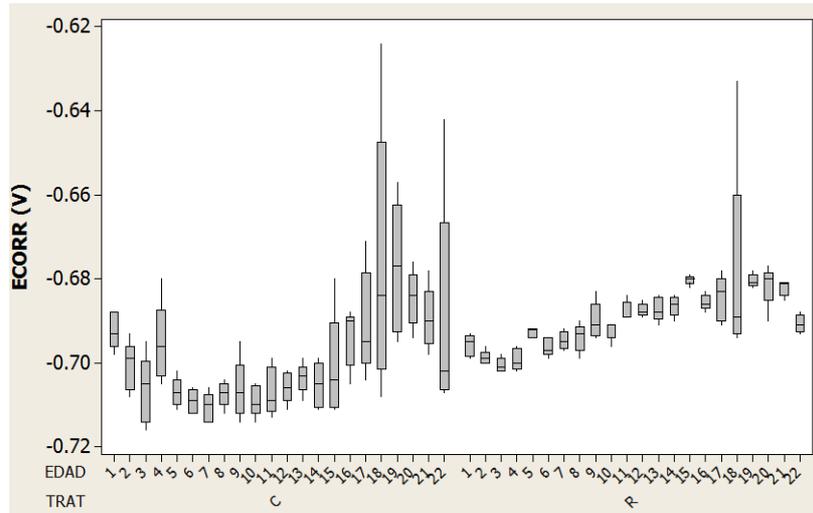


Figura. 46 Gráfica de caja de los potenciales de corrosión.

El análisis estadístico de varianza se llevó a cabo para evaluar los efectos principales TRAT, el cual considera el factor tratamiento con dos niveles, es decir con y sin recubrimiento, y el factor edad EDAD con 22 niveles o sea 22 días de mediciones diarias. Además, se evaluó la interacción TRAT x EDAD.

Para la realización del anova se revisó que los datos cumplieran los requisitos de independencia, normalidad y homogeneidad de varianza. Los datos cumplieron los requisitos, tal como se muestra en las Figuras 46 y 47.

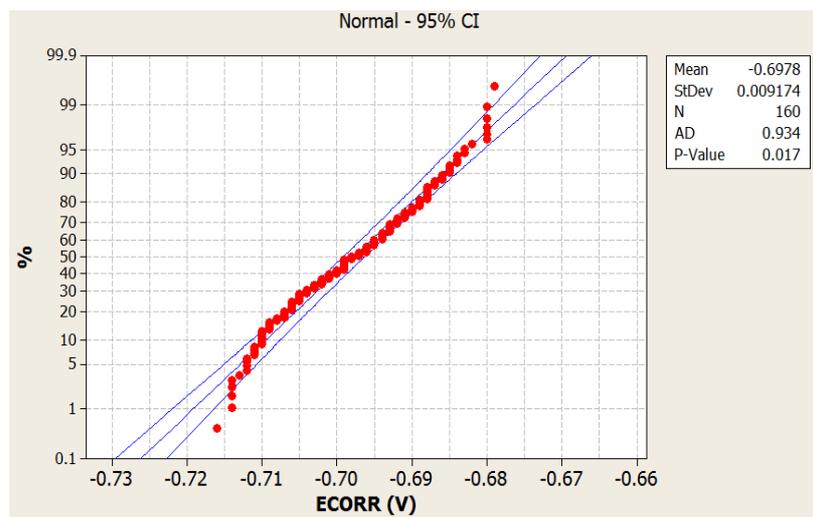


Figura. 47 Análisis de la normalidad de los datos de potenciales de corrosión.

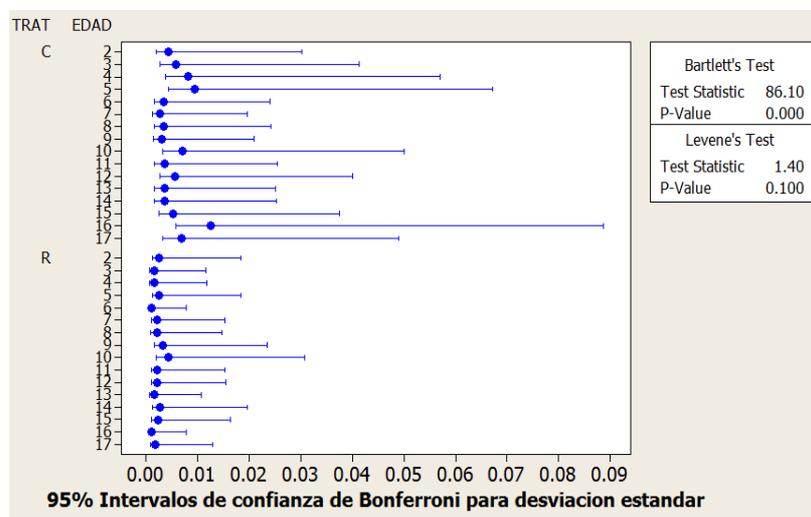


Figura. 48 Análisis de homogeneidad de varianzas de los datos de potenciales de corrosión.

El análisis de varianza mostrado en la Tabla 15 sugiere que tanto los efectos principales TRAT y EDAD, como la interacción TRAT x EDAD son significantes.

Es decir, los potenciales obtenidos de las probetas sin recubrimiento son diferentes de aquellos obtenidos de las probetas con recubrimiento, y que los potenciales varían con el tiempo. Además, la significancia de la interacción sugiere que las velocidades de corrosión son diferentes en los dos tratamientos.

Tabla 15 Análisis de varianza para E_{corr} , usando la suma de cuadrados ajustada.

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados ajustada	Suma de medias ajustada	F	P
TRAT	1	0.0046276	0.0046276	0.0046276	54.80	<<0.05
EDAD	21	0.0121631	0.0121631	0.0005792	6.86	<<0.05
TRAT*EDAD	21	0.0038043	0.0038043	0.0001812	2.15	0.004
Error	176	0.0148620	0.0148620	0.0000844		
Total	219	0.0354570				

Los resultados de las densidades de corrosión se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16 Densidades de corrosión para las probetas de acero con y sin recubrimiento.

Tratamiento	Muestra	icorr μA		Área expuesta cm^2	Densidad de corrosión $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	
		Día 1	Día 2		Día 1	Día 2
R	V1	654	635.6	27.26	23.99	23.32
	V2	699.1	701.3	28.20	24.79	24.86
	V3	600.4	701.9	27.46	21.86	25.56
	V4	580.4	613.7	27.87	20.82	22.02
	V5	890.2	738.2	26.88	33.12	27.46
C	C1	324.2	358.5	26.72	12.13	13.42
	C2	351.9	401.6	27.27	12.90	14.72
	C3	178.5	321.3	25.73	6.94	12.48
	C4	326.4	394.7	26.80	12.18	14.72
	C5	420.2	499.1	27.63	15.20	18.06

Se observa que la actividad corrosiva fue mayor en las probetas que tenían recubrimiento.

4.3.3 Inspección Visual

Al término de la exposición de las probetas a la solución con iones agresivos y como consecuencia de los procesos corrosivos, se formó una capa de productos de corrosión en la superficie de los sustratos de acero. Se realizó la inspección visual de las probetas de acero con y sin recubrimiento con la finalidad de observar la formación de los óxidos en la superficie.

La coloración de las probetas después de ser retiradas de la solución en la mayoría de todos los casos fue negra (Figuras 49 y 50), resaltando la probeta con recubrimiento V5, la cual presenta óxidos color ocre en forma de burbujas en la parte intermedia de la probeta (aproximadamente 1.5 cm antes de la interface solución-aire).

Visualmente se observa que la corrosión en las varillas con recubrimiento es mayor que las que no tienen dicho tratamiento, la formación de productos en las que tienen recubrimiento es muy notoria, además el color negro de los productos de corrosión se debe a la disminución de oxígeno en la solución, debido a las reacciones de corrosión.



Figura. 49 Varillas sin recubrimiento, después de 22 días de inmersión en solución de NaCl.



Figura. 50 Varillas con recubrimiento, después de 22 días de inmersión en solución de NaCl.

Después de la inspección visual de las varillas inmersas en la solución se procedió a efectuar la limpieza de las probetas de acero mediante el método descrito en la sección de metodología.

Después de la limpieza de las varillas se procedió a inspeccionar la superficie del sustrato, para esto se tomaron fotografías de cada una de las varillas después de ser sometidas al proceso de limpieza (Figuras 51 y 52), con el fin de observar si se presento corrosión por picaduras, sin embargo el tipo de corrosión fue uniforme, lo que significa que debido a la aparente porosidad del recubrimiento, éste no opuso resistencia a la penetración del agua y a la difusión de cloruros.

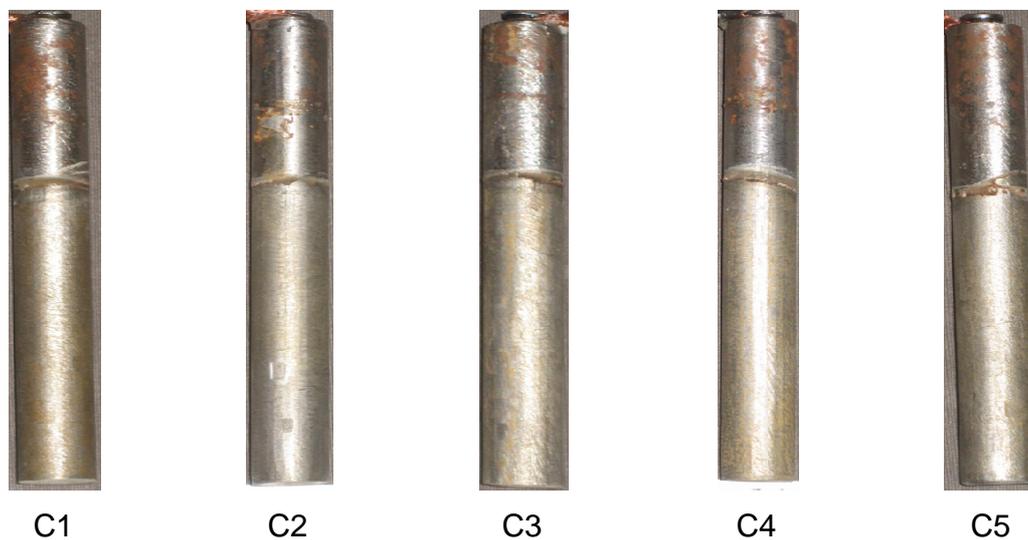


Figura. 51 Varillas sin recubrimiento después de ser sometidas al proceso de limpieza.

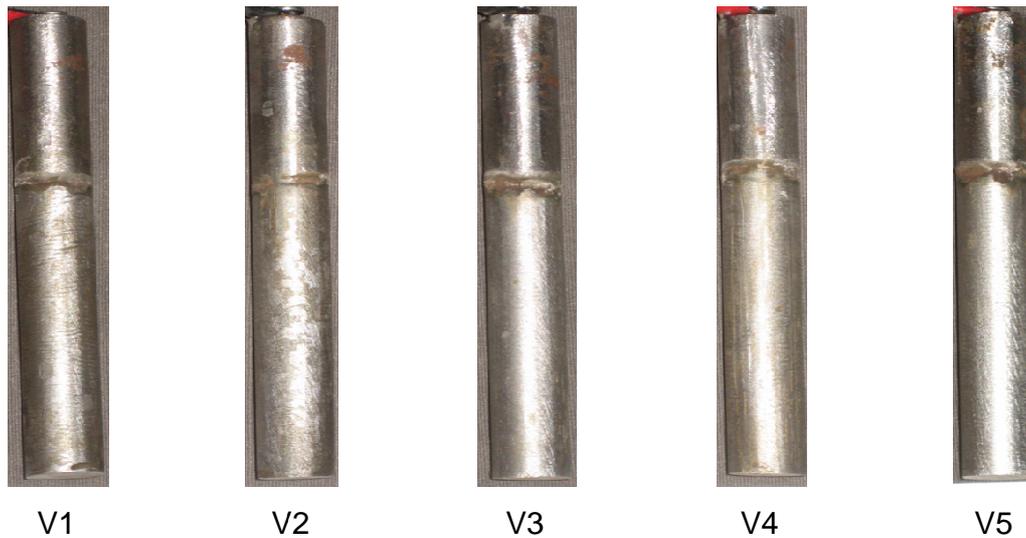


Figura. 52 Varillas sin recubrimiento después de ser sometidas al proceso de limpieza.

Todas las probetas tienen una severa corrosión lo que complementa la discusión del análisis descriptivo y estadístico descrito en las secciones anteriores. Las probetas con recubrimiento muestran mayor concentración de óxidos en su superficie, sin embargo dada la disolución del recubrimiento en el tiempo de inmersión de las probetas, podemos inferir que los productos de corrosión presentes en la superficie del sustrato corresponden no solo a óxidos de hierro sino a otras especies moleculares como el silicio, el magnesio y demás elementos presentes en el recubrimiento, debido a que la solución se ve enriquecida con iones provenientes del recubrimiento, lo que la vuelve más conductiva. Además se complementa la discusión referente a que los potenciales de corrosión de las probetas con recubrimiento se mantienen más estables debido a que se satura la superficie del sustrato, sin embargo debido a la porosidad aparente del recubrimiento, el proceso corrosivo no detiene su avance paulatino





CONCLUSIONES

Con base en los resultados generados durante esta investigación se concluye lo siguiente:

- La adición de suelo arcilloso y residuo carbonoso de agave producen fases xerogel mediante el uso de soluciones precursoras, debido a la formación de soluciones coloidales con partículas microscópicas de suelo y ceniza.
- Los recubrimientos provenientes del xerogel depositados sobre sustrato de acero, no proveen una protección efectiva contra la corrosión bajo las condiciones de elaboración y prueba utilizadas en esta investigación. Aun cuando los valores de potenciales de corrosión en las probetas recubiertas fueron menos negativas después de 24 horas de exposición que aquellos que no tenían recubrimiento, todos los especímenes presentaron corrosión severa.



RECOMENDACIONES

Debido a que en este estudio se busco un recubrimiento que cumpliera los requisitos de fácil aplicación en campo, fácil manejo, economicidad y de bajo impacto ambiental, no se considero la utilización de altas temperaturas de sinterizado ni componentes sintéticos, caros y perjudiciales al medio ambiente. Por lo tanto con base en las observaciones generadas en este estudio se proponen las siguientes recomendaciones:

- Utilizar no solo residuos carbonosos de agave, aprovechando las propiedades de otros residuos como por ejemplo la ceniza volante de las carboeléctricas la cual es rica en silicio amorfo el cual probablemente induzca fases cristalinas que puedan inhibir la penetración de los iones cloruro.
- Mejorar la técnica de secado, trabajar con rangos de temperatura bajos entre 200 y 400°C aceptables para sinterizar los recubrimientos, basado en la literatura estos rangos posiblemente disminuirán los tamaños de poro en el recubrimiento y mejoraran la aparente falta de adherencia en los recubrimientos.
- Estudiar diferentes métodos de aplicación del recubrimiento, por ejemplo aplicar el recubrimiento en los procesos de conformado de metales. Así se evita utilizar futuras sinterizaciones.
- Se recomienda continuar la evaluación anticorrosiva del recubrimiento, comparándolo con otro tipo de recubrimientos, además de diferentes temperaturas de sinterizado.



REFERENCIAS

- Advances in Localized Corrosion: NACE-9, H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, and S. Smialowska (editors), National Association of corrosion Engineers, Houston TX, 1990.
- ASTM International (1988). *Engineering Plastics. Engineered Material Handbook (vol. 2, pp. 433-434)*.USA
- ASTM G25-8 International (2010) "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion testing"
- ASKELAND, D. R., (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales (3ª ed.)*. Missouri, EUA: International Thomson Editores.
- ATIK, M. and M. A. AEGERTER, Corrosion resistance Sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel. *Non-crystalline solids*. 174 and 148: p. 813-819, 1992.
- ATIK, M. and J.ZARZYCKI, Protective TiO₂-SiO₂ coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating. *Materials science Letters*. 13: p. 1301-1304, 1994
- ATIK, M., et al., Sol-gel thin films corrosion protection, *Ceramics international*. 21: p. 403-406, 1995.
- ATIK, M., et al., Zirconia Sol-gel coating deposited on 304 and 316L stainless steel for chemical protection in acid media. *Materials Science Letters*. 15: p. 2051-2054, 1996.



- BALMURGAN, A., S.KANNAN, and S. RAJESWARI, Estructural and electrochemical behaviour of Sol-gel Zirconia films on 316L stainless steel in simulated body fluid environment. *Materials letters*. 57: p. 4202-4205, 2003.
- CHEN, Y. Y., et al., Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 47: p. 1001-1021, 2005.
- GALLIANO, P., et al., sol-gel coatings 316L for clinial application. *Sol-gel Science and Technology*. 13: p. 723-727, 1998.
- GALLARDO, J., A. DURAN, and J. J. D. DAMBORENEA. Electrochemical and in Vitro behaviour of Sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion Science*. 46: p. 795-806, 2004.
- Harold, P. K. & Leroy, E. A. (1962). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous materials*. New York, John Willey & Sons INC.
- LIU, D. M., T. TROCZYNSCKI, and W. J. TSENB, Water-based Sol-gel synthesis of hidroxyapatite: Process Development. *Biomaterials*. 22: p. 1721-1730, 2001.
- MAGGIO. R. D., et al., ZrO₂-CeO₂ films as protective coatings against dry and wet corrosion of metallic alloys. *Surface and coatings techlogy*. 89: p. 292-298, 1997.
- MAGGIO, R. D., A. TOMASI, and SACARDI. Characterisation of thin ceramic coating on metal substrates. *Materials Letters*. 31:p. 345-349, 1997.



- MAYA, J. J., y SABU, T. 2008. Review. Biofibers and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71(2), 343-364.
- METROKE, T. L., R. L. PARHILL, and E. T. KNOBBE, Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials-a review. *Progress inorganic coatings*, 41: p. 233-238, 2001.
- MOMINUL, H., MAHBUB, H., SAIFUL, I., y ERSHAD, A. (2009). Physico-mechanical properties of chemically palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. *Bioresource Technology*. 100, 4903-4906.
- NISHIMURA, T., et al., Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 47: p. 1611-1621, 2000.
- NORDTEST METHOD NT BUILD 443 (1995), Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration.
- OZYLMAZ, A. T., M. ERBIL, and B. YAZIC, The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acid solutions thin solid films. 496: p. 431-437, 2006.
- P. FENOLL HACH –ALÍ and J.L. MARTIN VIVALDI. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*. 1970. **Vol LXVI. N°2**. 141.
- PATERSON, M, J. and B. B. NISSAN, Multilayer Sol-gel Zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 86-87: p. 153-158, 1996.



- Raichev, R., (2009). Corrosion de metales y degradación de materiales. Mérida Yucatán: CINVESTAV; Mexicali Baja California: Universidad Autónoma de Baja California.
- ROB B. POLDER, WILLY H.A. PEELEN, 2002. Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity, TNO Building and Construction Research, P.O.Box 49, 2600 AA Delft, Netherlands.
- SANCTIS, O. D., et al., Behaviour In hot amonio atmosphere of SiO₂-coated stainless steels produced by a sol-gel procedure. Surface and Coating Technology. 70: p. 251-255, 1995.
- SUEGAMAA, P. H., et al., Electrochemical behavior of termally sprayed stanless steel coatings in 3.4% NaCl solutions. Corrosion Science. 47: p. 605-620, 2005.
- S.D. CRAMER, B.S. COVINO JR., S.J. BULLARD, G.R. HOLCOMB, J.H. RUSSELL, F.J. NELSON, H.M. LAYLOR, S.M. SOLTESZ, 2002. Corrosion prevention and remediation strategies for reinforced concrete coastal bridges, pp. 101.117.
- SWADDLE, T. W. (1990). Corrosion of metals-“Role of Oxide Films”, *Inorganic Chemistry an Industrial and environmental Perspective* (pp. 334-336). London.
- S. BETANCOURT, J. M. JARAMILLO, G. VARGAS, P. GAÑÁN, Y L. J. CRUZ, “Síntesis de reforzantes carbonosos para materiales compuestos a partir de fibras vegetales colombianas,” *Scientia et Technica Año XIII*, vol. 36, pp. 695-300, 2007.



- TUKEN, T., B. YAZIC, and M.ERBIL, A new multilayer coating for mild steel protection progress in organic coating. 50: p. 115-122, 2004.
- V.C. Farmer "The infrared Spectra of Minerals", Ed. Miner. Soc. London 1974.
- V. AMIGÓ, A. VICENTE, F. ROMERO, Y A. PAOLINI, 2004. Influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos en prótesis Co-Cr-Mo.
- WENG, W., et al., Sol-gel preparation of bioactive apatite films. Surface and coatings technology. 167: p. 292-296, 2003.