

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LÁMINAS DE ALUMINIO  
RECUBIERTAS CON RUTILO EN ALIMENTO SIMULADO POR MEDIO DE  
TÈCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**HELGA VIVIANA ALMEIDA SANCHEZ  
CARLOS MAURICIO TARAZONA CÁRDENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LÁMINAS DE ALUMINIO  
RECUBIERTAS CON RUTILO EN ALIMENTO SIMULADO POR MEDIO DE  
TÈCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**HELGA VIVIANA ALMEIDA  
CARLOS MAURICIO TARAZONA**

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar por el título de  
ingeniero metalúrgico**

**DIRECTOR  
Ph.D DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**CODIRECTOR  
Ing. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

## DEDICATORIA

*A Dios por permitirme cumplir mis sueños, ser mi guía y darme la confianza, sabiduría y paciencia para lograr cada una de mis metas propuestas.*

*A Liliana Marcela Almeida (marce) por ser la luz de mi vida, por ser mi madre, mi hermana y mi amiga, por apoyarme cada día, por ser mi ejemplo a seguir y mi motivo para ser mejor cada día, por ser el amor más grande y verdadero y por ser la persona que más amo en el mundo, a ella le debo todo lo que soy.*

*A mi padre Gabriel Almeida quien ha sido un ejemplo de superación, perseverancia y quien me ha enseñado la importancia de ser constante, disciplinado y que todo esfuerzo siempre será recompensado.*

*A mis hermanos Ludwin y Andrés por su apoyo incondicional, por aguantar mi mal genio y por estar ahí dándome su comprensión y cariño en todo momento.*

*A Anderson Serrano quien alegra mis días, quien en poco tiempo ha cambiado mi vida y la ha marcado de una forma muy especial y bonita, por su paciencia, apoyo y porque me llena de amor y felicidad.*

*A Carlos Tarazona, mi gran amigo y compañero de trabajo de grado, con quien he compartido toda mi carrera universitaria y quien me ha brindado su apoyo, su compañía y por siempre tener una palabra de aliento cuando la necesito.*

*A mis grandes amigos, Laura Pérez, Andrés Bueno, Miguel Ángel Jaimes, Julieth Ramírez, José Villamizar por su amistad incondicional y por estar conmigo en mis momentos más alegres y más difíciles de mi vida, quienes con un chiste, un abrazo, una palabra de aliento o simplemente por estar ahí me hacen sentir que su amistad es un tesoro.*

*A mi familia ConArte especialmente a Manuel Carrascal, Jhon Alex Gómez, y carolina Ortiz quienes me apoyaron siempre, quienes con sus regaños y consejos me han ayudado a ser mejor persona cada día y en muchas ocasiones ConArte más que un trabajo ha sido mi segundo hogar.*

***Helga Viviana Almeida Sánchez***

## DEDICATORIA

*A Dios por permitirme lograr todas las metas que me he propuesto en la vida, por acompañarme siempre, por brindarme salud, paciencia, perseverancia y ante todo sabiduría para tomar las mejores decisiones.*

*A mi madre Teresa Cárdenas y mi padre Miguel Tarazona, por brindarme todo su apoyo durante toda mi vida por ser los mejores padres del mundo y por ser ellos mi razón de ser, mi motor y mi ejemplo, pero ante todo por brindarme su gran amor puro y verdadero, los Amo.*

*A mis hermanos Jose Miguel, Cristian (Ronaldo) y mi hermanita Sindy, que me han enseñado lo importante que es la familia y día tras día enseñarme que debemos seguir adelante sin importar los obstáculos y por regalarme sabios consejos, los Amo a todos.*

*A mi flakjita hermosa Laura Rangel, por acompañarme, por aguantar mis caprichos, y porque aparte de ser mi novia es mi amiga y mi compañera, por apoyarme en todo momento, por escucharme y tener las mejores palabras de aliento para mí, por llenarme de amor y felicidad y por recordarme todos los días de que soy capaz de lograr lo que me proponga.*

*A mi gran amiga Helga Viviana, por ser muy comprensiva y dedicada, además de ser mi compañera de proyecto, me ha acompañado durante toda la carrera universitaria y por recordarme a no dejar para mañana todo lo que puedes hacer hoy.*

*A mis compañeros, Miguel Ángel y Karen Gutiérrez, que con su gran carisma y dedicación en la universidad, siempre estuvieron dispuestos a colaborarme y compartirme sus conocimientos.*

*Y en general a todos mis compañeros y profesores que compartieron un aula de clases conmigo y aportaron un granito de arena para mi formación tanto académica como personal.*

**Carlos Mauricio Tarazona Cárdenas.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por permitirnos lograr esta meta y darnos paciencia y sabiduría en todo momento.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos crecer y formarnos íntegramente.

A nuestro director PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros, por su confianza y apoyo en nuestro proceso de formación.

A nuestro codirector Ing. Jhon Edison Torres Ramírez, por su colaboración, confianza y apoyo para lograr la culminación de este trabajo de grado.

Al grupo de investigación en corrosión GIC, de la Universidad Industrial de Santander por su colaboración en el desarrollo de la tesis.

A los Ingenieros Karen Denissa Gutierrez, Mario Valero y Miguel Ángel Jaimes quienes con sus conocimientos y amistad pusieron un granito de arena para la culminación de esta tesis.

A los profesores y técnicos en especial al profesor Custodio Vásquez y al técnico Domingo Carreño por su tiempo, dedicación y conocimientos aportados en el desarrollo de esta tesis y en general en toda la carrera.

Al laboratorio de microscopía, óptica y tratamiento de señales, al laboratorio de difracción de rayos X y al laboratorio de espectroscopia, y en general a todos nuestros amigos, compañeros y docentes quienes de una u otra forma contribuyeron en el desarrollo de esta tesis con cada opinión, consejo y corrección.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	17
1.ANTECEDENTES .....	18
1.1 GENERALIDADES .....	21
1.1.1 Las latas de conserva .....	21
1.1.2 Recubrimientos para envases alimenticios .....	22
1.1.3 Consideraciones sobre recubrimientos .....	23
1.1.4 Rutilo .....	23
1.1.5 Características del TiO <sub>2</sub> como recubrimiento .....	24
1.1.6 Obtención del rutilo como recubrimiento .....	24
1.1.6.1 Proceso sol-gel .....	24
1.2 COMPORTAMIENTO GENERAL DEL ALUMINIO FRENTE A LA CORROSIÓN .....	26
2.OBJETIVOS.....	28
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3.METODOLOGÍA .....	29
3.1 ETAPA I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	30
3.2 ETAPA 2: ADQUISICIÓN DE LOS MATERIALES Y REACTIVOS.....	30
3.3 ETAPA 3: PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS .....	30
3.4 ETAPA 4: CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL .....	31

3.5	ETAPA 5: PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN .....	33
3.6	ETAPA 6: DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	33
3.7	ETAPA 7: PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	34
3.8	ETAPA 8: CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN .....	37
3.9	ETAPA 9: ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS .....	37
4.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	38
4.1	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS .....	38
4.1.1	Polarización potenciodinámica.....	38
4.1.2	Resistencia a la polarización lineal.....	40
4.1.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) .....	42
4.2	CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	48
4.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	48
4.2.2	Microscopia óptica.....	50
4.2.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	53
4.3	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	54
5.	CONCLUSIONES .....	56
6.	RECOMENDACIONES .....	57
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
	BIBLIOGRAFÍA.....	61
	ANEXOS.....	63

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de obtención de partículas necesarias para el recubrimiento.	25
Figura 2. Diagrama de corrosión filiforme en el aluminio.	27
Figura 3. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	29
Figura 4. Lámina de aluminio con dimensiones de 2x2 de exposición.	30
Figura 5. Micrografía de la aleación Al (96.97%) Mg (2,64%). Tomada mediante microscopía óptica a 100x.	31
Figura 6. Montaje de la celda electroquímica. a) Celda electroquímica plana. b) Electrodo de Ag/AgCl. c) Contra electrodo de grafito.	36
Figura 7. Montaje experimental.	36
Figura 8. Montaje experimental, GAMRY 750.	37
Figura 9. Curva de polarización potenciodinámica para inmersión de los días 1, 5, 7, 15 y 30.	39
Figura 10. Resistencia a la polarización para 1, 5, 7, 15 y 30 días.	41
Figura 11. Diagramas de Nyquist para blanco, 1, 5, 7, 15 y 30 días de inmersión.	43
Figura 12. Circuito equivalente para el sistema del día 1 de prueba.	44
Figura 13. Presencia de ampollamientos del recubrimiento para el día 58.	45
Figura 14. Diagrama de Bode para blanco, 1, 5, 7, 15, y 30 días ( Z  vs frecuencia).	47
Figura 15. Diagrama de Bode para blanco, 1, 5, 7, 15 y 30 días (ángulo de fase vs frecuencia).	47
Figura 16. Micrografías SEM tomadas a 100x a) blanco, b) día 15, c) día 30.	48
Figura 17. EDS a) blanco, b) día 15, c) día 30.	49
Figura 18. Mapa topográfico para el blanco, día 15 y día 30.	51
Figura 19. Análisis de desviación estándar.	55

Figura 20. Difracción de rayos x para la muestra con cinco días de inmersión. ....	66
Figura 21. Difracción de rayos x para la muestra con 30 días de inmersión.....	67
Figura 22. Difracción de rayos x para la muestra de 58 días de inmersión. ....	68
Figura 23. Curvas de resistencia a la polarización para todos los días de inmersión.....	69

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Características típicas de los aceros para la hojalata. ....	22
Tabla 2. Composición química del metal. ....	32
Tabla 3. Medición de espesores del recubrimiento y su desviación estándar. ....	32
Tabla 4. Variables utilizadas. ....	33
Tabla 5. Diseño experimental para los ensayos a realizar.....	34
Tabla 6. Condiciones electroquímicas. ....	35
Tabla 7. Velocidades de corrosión.....	40
Tabla 8. Medición de la resistencia a la polarización para 1, 5, 7, 15 y 30 días de inmersión. ....	41
Tabla 9. Valores de los elementos del circuito equivalente de la figura 12.....	45
Tabla 10. Valores del elemento de fase constante para todos los días de inmersión. ....	46
Tabla 11. Fases cristalinas de los días 5 y 30. ....	53
Tabla 12. Relación de velocidad promedio, desviación estándar y días de inmersión. ....	54
Tabla 13. Resultados de la espectroscopía de emisión por chispa al sustrato.....	63
Tabla 14. Valores de la resistencia a la polarización para las muestras evaluadas. ....	64

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Resultado de la espectroscopía de emisión por chispa al sustrato. ....	63
<b>Anexo B.</b> Valores de la resistencia a la polarización para las muestras evaluadas. .....	64
<b>Anexo C.</b> Resultados de difracción de rayos X. ....	65
<b>Anexo D.</b> Curvas de resistencia a la polarización para todos los días de inmersión. .....	69

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LÁMINAS DE ALUMINIO RECUBIERTAS CON RUTILO EN ALIMENTO SIMULADO POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

**AUTORES:** ALMEIDA SANCHEZ, Helga Viviana; TARAZONA CARDENAS, Carlos Mauricio.

**PALABRAS CLAVES:** tiempo de inmersión, alimento simulado, técnicas electroquímicas, resistencia a la corrosión.

**DESCRIPCIÓN:** El presente trabajo estudió la influencia del tiempo de inmersión, en el comportamiento electroquímico de láminas de aluminio recubiertas con rutilo de 0,366 mils de espesor, en una solución de ácido acético (alimento simulado); aunque no hay una prueba estandarizada que se adopte para determinar la adherencia de rutilo en contacto con productos alimenticios; una de las normas más detalladas es el texto de la ley italiana sobre la migración global, DM 21-03-1973, art. 37. Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica plana con tiempos de inmersión de 1, 5, 7, 15 y 30 días. La velocidad y el mecanismo de corrosión, así como también las características resistivas y capacitivas de las láminas se evaluaron mediante técnicas electroquímicas como EIE, resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas. La composición y distribución de los productos de corrosión y el daño superficial causado por los mismos, se determinaron por medio de DRX y SEM-EDS.

Los resultados mostraron que el tiempo de inmersión de las láminas en la solución de ácido acético incrementa la resistencia a la corrosión ya que al aumentar el tiempo se observa un comportamiento resistivo con una baja degradación del recubrimiento sin afectar la superficie del metal base.

El aumento de la resistividad ocurre debido a la formación de productos de corrosión obtenidos por la interacción del alimento simulado con el recubrimiento, dichos productos corrosivos poseen características tales que protegen al recubrimiento y, por ende, al metal base. Por esta razón, se puede afirmar que para el sector alimenticio dedicado al envase y enlatado, la interacción entre el alimento y la solución de conserva se ve favorecida por el tiempo de inmersión, ya que este beneficia la protección del recubrimiento y por lo tanto del alimento almacenado.

**\*Trabajo de grado**

**\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia. Director. Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Jhon Edisson Torres Ramírez.**

## ABSTRACT

**TITLE: CORROSION EVALUATION OF ALUMINUM SHEETS COATED WITH RUTILO IN SIMULATED FOOD BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.**

**AUTHORS:** ALMEIDA SANCHEZ, Helga Viviana; TARAZONA CARDENAS, Carlos Mauricio. \*\*

**KEYWORDS:** Electrochemical techniques, corrosion resistance, simulated food, immersion time.

### DESCRIPTION:

The present work, studied the influence from the immersion time in the electrochemical behavior of aluminum sheets with rutile coated and 0.366 mils thick in a solution of acetic acid (simulated food); although there is a standardized test that is adopted to determine the adhesion of rutile in contact with foodstuffs; the most detailed rule is the text of the Italian law on global migration, DM 03/21/1973, art. 37. The assays were performed in a flat electrochemical cell with immersion times of 1, 5, 7, 15 and 30 days. The rate and mechanism of corrosion as well as resistive and capacitive properties of the films were evaluated by electrochemical techniques such as EIS, resistance and potentiodynamic polarization curves. The composition and distribution of the products of corrosion and surface damage caused by these were determined by XRD and SEM-EDS.

The results showed that the time of immersion of the sheets in acetic increases resistance to corrosion and increase the time that a resistive behavior is observed with a low to coating degradation without affecting the base metal surface.

The increase in resistivity occurs due to the formation of corrosion products obtained by the interaction with the simulated food corrosive coating products possess such characteristics that protect the coating and thus to the base metal. Therefore we can say that for the food industry dedicated to packaging and canning interaction between the food and the solution retains favored by the immersion time as this benefits the protective coating and therefore the stored food.

---

\*Bachelor thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia. Director. Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Jhon Edisson Torres Ramírez.

## INTRODUCCIÓN

El envase de alimentos de conserva está constituido en algunos casos por una lámina de aluminio como metal base, recubierta por una capa de dióxido de titanio (rutilo); este recubrimiento tiene la característica de actuar como barrera protectora frente a la corrosión causada por la atmósfera y el producto que se va a almacenar.

Los productos naturales envasados en este material se conservan por largos períodos de tiempo sin perder sus propiedades organolépticas, ni su valor nutricional. No requiere de preservantes para prolongar la conservación de los alimentos, ya que esto se logra en el proceso de envasado (vacío y esterilización). A pesar de la protección contra la corrosión que le brinda el dióxido de titanio al aluminio, la falta de continuidad de las capas metálicas que constituyen el envase, permite que el producto obtenido entre en contacto con sus distintos metales constituyentes, formando algunas veces pilas galvánicas; donde el producto que contienen actúa como electrolito.

Con base en lo antes mencionado, en este trabajo de grado se busca evaluar la corrosión en láminas de aluminio recubiertas con óxido de titanio, con el fin de determinar su comportamiento corrosivo en una solución de ácido acético al 3% (% v/v) tomando como referencia la norma italiana sobre la migración global, DM 21-03-1973, art. 37. Este análisis se llevará a cabo por medio de técnicas electroquímicas como espectroscopía de impedancia electroquímica, curvas de polarización potenciodinámica y curvas de resistencia a la polarización, donde se obtendrán diagramas que permitan monitorear la evolución del comportamiento corrosivo en el envase de conserva y la resistencia del recubrimiento de titanio ante dicha solución, es decir, se evaluará el comportamiento corrosivo de las láminas de conserva, que serán sumergidas en la solución a tiempos de 1, 5, 7, 15 y 30 días de prueba

## 1. ANTECEDENTES

El envasado es una etapa muy importante en el procesado de alimentos, debido a que la elección del material correcto es fundamental para contribuir a la preservación de la calidad del producto. El envase debe protegerlo de posibles daños microbiológicos y de cambios en sus atributos sensoriales, también funciona como contenedor y es un elemento de marketing dado que en este se resaltan atributos del producto y se brinda información al consumidor. [1]

Un alimento en conserva es aquel al que se le aplican diferentes técnicas, industriales o caseras, para evitar su deterioro con la finalidad de prolongar la vida útil del alimento durante un amplio periodo de tiempo. El proceso de conservación se basa en modificar alguno de los factores implicados en el deterioramiento de los productos, por ejemplo eliminar el oxígeno o la cantidad de agua, o modificar la temperatura, para esto los alimentos se esterilizan a temperaturas superiores a los 100° C, cifra que asegura una erradicación de los posibles patógenos. Tras la esterilización, se añaden ingredientes con propiedades conservantes para aumentar aún más la vida útil, por ejemplo el aceite, la sal, el azúcar o el vinagre. [1]

**DE LA ROCHE J [2]**, investigó la resistencia a la corrosión de recubrimientos a base de titanio y circonio producidos por Magnetron Sputtering DC donde se evaluaron diferentes métodos para disminuir desperfectos que incluyen variación de los parámetros de deposición para modificar la microestructura y la morfología, aumento del espesor de la capa delgada para ampliar la trayectoria de difusión del medio corrosivo hacia el sustrato, llevar a cabo nuevas aleaciones binarias, ternarias o cuaternarias e introducir recubrimientos multicapa.

Se pudo observar que al incluir un recubrimiento como barrera de protección al medio electrolítico, los materiales tienden hacia densidades de corriente menores, lo que se ve representado en una disminución de la velocidad de corrosión del material base. La curva correspondiente al recubrimiento de TiZrN sobre el acero

AISI 304 mostró que este tipo de recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión del sustrato y presenta potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) y densidades de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) menores que los del acero sin recubrir.

Además al incluir una intercapa de Ti en el sistema (TiN/Ti), la velocidad de corrosión disminuye aún más, ya que la intercapa promueve una menor rugosidad, una mayor homogeneidad en el recubrimiento y dificulta el ataque directo del sustrato debido a los defectos del recubrimiento.

En 2010, **Balagurova \***, et al [3], evaluaron la formación de Nanoporos y capas de titanio nanotubular por espectroscopia de impedancia electroquímica, ya que esta proporciona la información sobre la transferencia de cargas en sistemas heterogéneos. Se demostró que las capas de  $TiO_2$  nanotubular formados en un nuevo electrolito orgánico e inorgánico mixto son eficientes en la conversión fotoeléctrica y fotocátalisis.

Los resultados mostraron que para la impedancia antes, durante, y después del grabado anódico de una lámina de titanio presenta mayor conductividad a frecuencias relativamente bajas antes y después del proceso, confirmándose esto con los parámetros del circuito equivalente con una resistencia y dos cadenas en serie.

Dos años más tarde **CHENG Xuequn\*** [4], evaluó la resistencia a la corrosión y las propiedades de pasivación del acero inoxidable 316L en ácido acético por EIE y mediciones de voltametría a alta temperatura. Los resultados revelaron que la película de pasivación formada en el acero inoxidable 316L es estable en solución de ácido acético al 60% a partir de  $25^{\circ} C$  hasta  $85^{\circ} C$ , a su vez el aumento de la temperatura generó una disminución en la resistencia a la polarización y un aumento de la capacitancia.

Los defectos superficiales causaron no uniformidad composicional cerca del estado crítico en que se produjo la corrosión por picadura. Aniones de cloro activo fueron absorbidos preferentemente sobre la superficie y el cloruro causó la destrucción de la película de pasivación en ciertas condiciones, ya que impidió que se formara la misma [4].

Ese mismo año **Román Cabrera\***[5]. realizó un estudio utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, para caracterizar, identificar y estudiar las propiedades morfológicas y eléctricas de los diferentes estados superficiales de las películas de productos de corrosión formadas sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos, que hacen referencia a soluciones simuladas que se encuentran en plantas catalíticas de refinación de petróleo. Para lograr lo anterior, se discuten las modificaciones obtenidas en los diagramas de impedancia auxiliándose de la utilización del análisis por el diseño de circuito eléctrico equivalente que representa las interfases consideradas. El análisis obtenido de los diagramas de impedancia, es comparado con el estudio morfológico, a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta comparación permite corroborar la potencialidad de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), para llevar a cabo estudios de corrosión en campo.

La caracterización superficial realizada por SEM, muestra que es posible inducir selectivamente a partir de medios alcalinos amargos, diferentes daños sobre una superficie de acero al carbono; por ampollamiento y por corrosión generalizada. Además, se observó que el tipo de daño sobre la superficie de acero depende del tratamiento aplicado.

Los espectros de EIE, indican que la interface acero al carbono en medios amargos alcalinos, presenta un comportamiento electroquímico diferente en función del tiempo de inmersión. De esta manera, el espectro obtenido en el

tiempo inicial ( $t < 1$  h) muestra valores de impedancia superiores a los obtenidos con los demás tiempos de inmersión, ya que a tiempos más largos se observan características de una película porosa y poco protectora. En lo referente al espectro trazado a un tiempo de inmersión de 7 h, la disminución en los valores de la impedancia, hacen suponer que a este tiempo de inmersión, el proceso de corrosión se ve favorecido, debido posiblemente a una pérdida de las propiedades de pasividad de la película formada a tiempos de inmersión menores ( $t < 1$  h). Los diagramas de Nyquist de los espectros obtenidos a tiempos de inmersión mayores de 26 h, indican que se alcanza un estado estacionario a partir de este tiempo de inmersión, lo cual es evidente por la ausencia de modificaciones significativas en los espectros de impedancia a partir de este tiempo.

La utilización de ambas técnicas (EIS y SEM) permite identificar cualitativamente, que en las etapas iniciales el proceso de corrosión del acero al carbono en medio amargo alcalino, se forma una película de productos de corrosión con propiedades pasivas. Posteriormente, esta película pasiva es oxidada formando una película porosa con propiedades no pasivas, para tiempos de inmersión mayores de 7 h.

## **1.1 GENERALIDADES**

### **1.1.1 Las latas de conserva**

La composición química de los aceros así como otras características son de gran importancia para definir qué tipo de metal es más factible para la utilidad requerida, por lo tanto, se puede realizar una comparación de dos metales comunes para la fabricación de envases para conserva de alimentos como se representan en la Tabla 1. [6]

**Tabla 1.** Características típicas de los aceros para la hojalata.

	Aluminio	Hojalata
<b>Coste por tonelada</b>	1525\$	811\$
<b>Densidad en ton/m<sup>3</sup></b>	2,8	7,8
<b>Resistencia</b>	Moderada	Muy fuerte
<b>Corrosión</b>	Atacado por sal, álcalis y ácidos	Exteriormente podría oxidarse, interiormente atacado por algunos alimentos

Fuente: <http://www.concepcionistasponfe.es/>

### 1.1.2 Recubrimientos para envases alimenticios

El principal recubrimiento que se emplea en la industria alimentaria es el de tipo epoxifenólico y en menor medida el acrílico. A estos compuestos se les puede dar una capa de color para mejorar la apariencia externa, pudiendo adquirir colores dorados, plateados o blancos (denominado también cerámico y formado a partir de óxido de titanio).

Los recubrimientos interiores protectores, denominados también lacas, son diseñados para resistir la fabricación del envase y su uso posterior y para minimizar la interacción posible entre el alimento y el envase, durante toda la vida útil del producto envasado (hasta tres años). [7]

### 1.1.3 Consideraciones sobre recubrimientos

- **Espesor:** Está definido en los estándares convencionales como aquel que se encuentra en el rango de 0.15 mm a 0.50 mm en simple reducción y de 0.14 mm a 0.29 mm para la lámina de aluminio doblemente reducida. En el sistema métrico, el espesor se reporta en milímetros (mm).
- **Recubrimiento:** Hasta hace muy poco existían grandes limitaciones para los diferentes tipos de recubrimientos de titanio. Pero debido a investigaciones

realizadas tanto por los productores de recubrimientos de titanio como por los usuarios de la misma, tendientes a rebajar costos, se pasó de recubrimientos de  $5.6 \text{ g/m}^2$  a mínimos de  $0.275 \text{ g/m}^2$ . [8].

#### 1.1.4 Rutilo

El  $\text{TiO}_2$  es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene su color cuando otros compuestos se decoloran con la luz.

Está en la naturaleza en varias formas: rutilo (tetragonal), anatasa (octahédrico) y brookita (ortorrómbico). Se usa como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad, siendo el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial. [9].

Por otra parte, el óxido de titanio se puede obtener triturando el mineral y mezclándolo con carbonato de potasio y ácido fluorhídrico produciendo fluoritanato de potasio. Este se destila con agua caliente y se descompone con amoníaco. Así se obtiene el óxido hidratado amoniacal, que se inflama a  $700\text{-}800^\circ \text{C}$  en un recipiente de platino produciendo Rutilo. Para obtener el titanio en forma pura, se trata el óxido con cloro con lo que se obtiene tetracloruro de titanio, un líquido volátil; después se reduce ese líquido con magnesio en una cámara de hierro cerrada para producir titanio metálico. Por último se funde el metal y se moldea en lingotes [10].

Las tres formas cristalinas del dióxido de titanio se encuentran en la naturaleza pero sólo la anatasa y el rutilo se producen industrialmente. En el proceso de fabricación se controla la formación de especies cristalinas.

La **anatasa** y el **rutilo** se caracterizan por sus altos índices de refracción, que son la causa de su gran opacidad y su alto poder de cubrimiento en relación con otros

pigmentos blancos. Además el dióxido de titanio es extraordinariamente estable a temperaturas ordinarias. Es relativamente insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Solo el ácido sulfúrico y fluorhídrico, concentrado y caliente disuelven el dióxido de titanio. No se afecta por los gases, particularmente los que se encuentran en la atmosfera pero en ciertas condiciones y en presencia de materia orgánica se convierte en los óxidos inferiores. Se forman también los óxidos reducidos al tratar el dióxido de titanio con gases reductores (hidrogeno, monóxido de carbono, etc.), a temperatura moderadamente altas (600- 900°C) el dióxido de titanio reacciona con carbono y nitrógeno a elevadas temperaturas y forma carburos, nitruros y carbonitruros. [11].

#### **1.1.5 Características del TiO<sub>2</sub> como recubrimiento**

- El Dióxido de Titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El Dióxido de Titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos.

El Dióxido de Titanio es el pigmento más utilizado en el mundo, que proporciona a los productos finales una brillante blancura, opacidad y protección. [12].

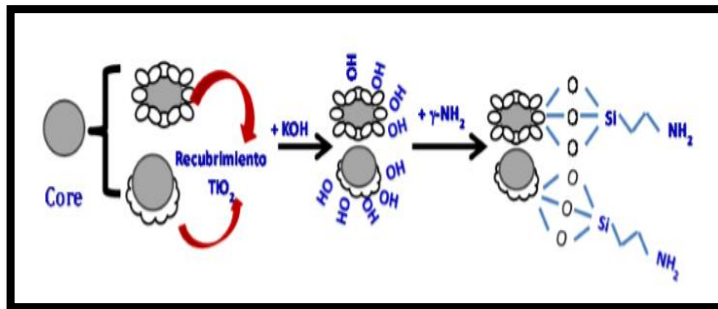
#### **1.1.6 Obtención del rutilo como recubrimiento**

##### **1.1.6.1 Proceso sol-gel**

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a

temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, donde el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la Figura 1.[13].

**Figura 1.** Esquema de obtención de partículas necesarias para el recubrimiento.



Fuente: E. Desurvire. "Erbium-Doped Fiber Amplifiers". (1996)

La ruta sol-gel, se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, que permite obtener materiales incluso a temperatura ambiente contaminados con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos, nanopartículas, etc [13].

Aunque el proceso sol-gel no es nuevo, todavía se desconocen la totalidad de los mecanismos involucrados, influyentes en la estructura y propiedades de los materiales. No obstante, se han realizado importantes avances en aplicaciones del sol-gel, tales como materiales para óptica no lineal, donde se desarrollan nuevos compuestos basados en polímeros no lineales y combinaciones de óxidos. También es posible incorporar colorantes orgánicos en matrices de sol-gel. Se pueden obtener nuevos materiales amorfos y policristalinos que no se consiguen

fabricar fácilmente por otros medios, tales como combinaciones de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , etc. [13].

## 1.2 COMPORTAMIENTO GENERAL DEL ALUMINIO FRENTE A LA CORROSIÓN

El aluminio es un metal ligero que ocupa una posición muy activa dentro de la serie electroquímica (presenta una tendencia natural a oxidarse). Durante el proceso inicial de la corrosión que implica la formación de una pila electroquímica, los iones  $\text{Al}^{3+}$  y los electrones se generan en el ánodo, mientras que el oxígeno se reduce en el cátodo dando lugar a iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$  (o si el medio es ácido, rico en protones,  $\text{H}^+$ , estos se reducen produciendo gas hidrógeno,  $\text{H}_2$ ) como se ven en las siguientes reacciones químicas: [14]

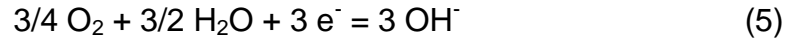


Sin embargo, expuesto al agua o al aire, el aluminio se vuelve inmediatamente pasivo. Normalmente, se considera que la capa pasivante que lo protege está formada por óxido de aluminio. El espesor de la capa pasiva del aluminio en la atmósfera viene a ser de 2-10 nm (20-100 Å). En los metales que se corroen de forma generalizada es fácil estimar la vida residual de una estructura. Sin embargo, los metales que se pasivan de forma espontánea pueden experimentar ataques por corrosión localizada, que dificultan la predicción de la vida en servicio, puesto que una pequeña pérdida de metal en una zona determinada puede producir una importante penetración de la corrosión. [15]

El proceso de corrosión tiene lugar en la cabeza. La parte delantera actúa como ánodo y el metal se oxida en esa zona según la reacción:



Mientras, el oxígeno se reduce cerca de la unión entre la cabeza y la cola donde se localiza el cátodo, como se observa en la siguiente reacción:



La hidrólisis de los iones  $\text{Al}^{3+}$  da lugar a un pH muy bajo en la parte anterior de la cabeza. La elevada acidez de esa zona hace posible que allí se produzca el desprendimiento de pequeñas cantidades de hidrógeno producto de un proceso catódico secundario como lo muestra la siguiente reacción:



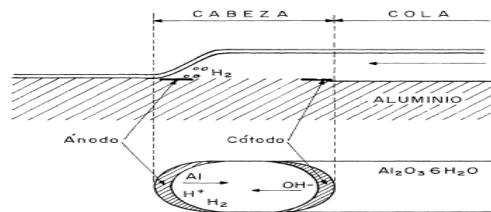
Los gradientes de concentración dentro de la cabeza causan la difusión de los aniones  $\text{OH}^-$  hacia la parte anterior y de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  hacia la posterior.

Así, los iones  $\text{Al}^{3+}$ , al alejarse del ánodo, llegan a una zona con un pH lo suficientemente básico como para que pueda tener lugar la reacción:



Con el avance de la cabeza, los productos de corrosión en forma de hidróxidos que quedan tras ella se deshidratan y forman la cola del filamento. Todo este mecanismo se resume en el esquema de la Figura 2. [16]

**Figura 2.** Diagrama de corrosión filiforme en el aluminio.



Fuente:BAUTISTA A. GARCES P.[14].

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el comportamiento electroquímico de láminas de aluminio recubiertas con rutilo bajo condiciones de alimento simulado a diferentes tiempos de inmersión.

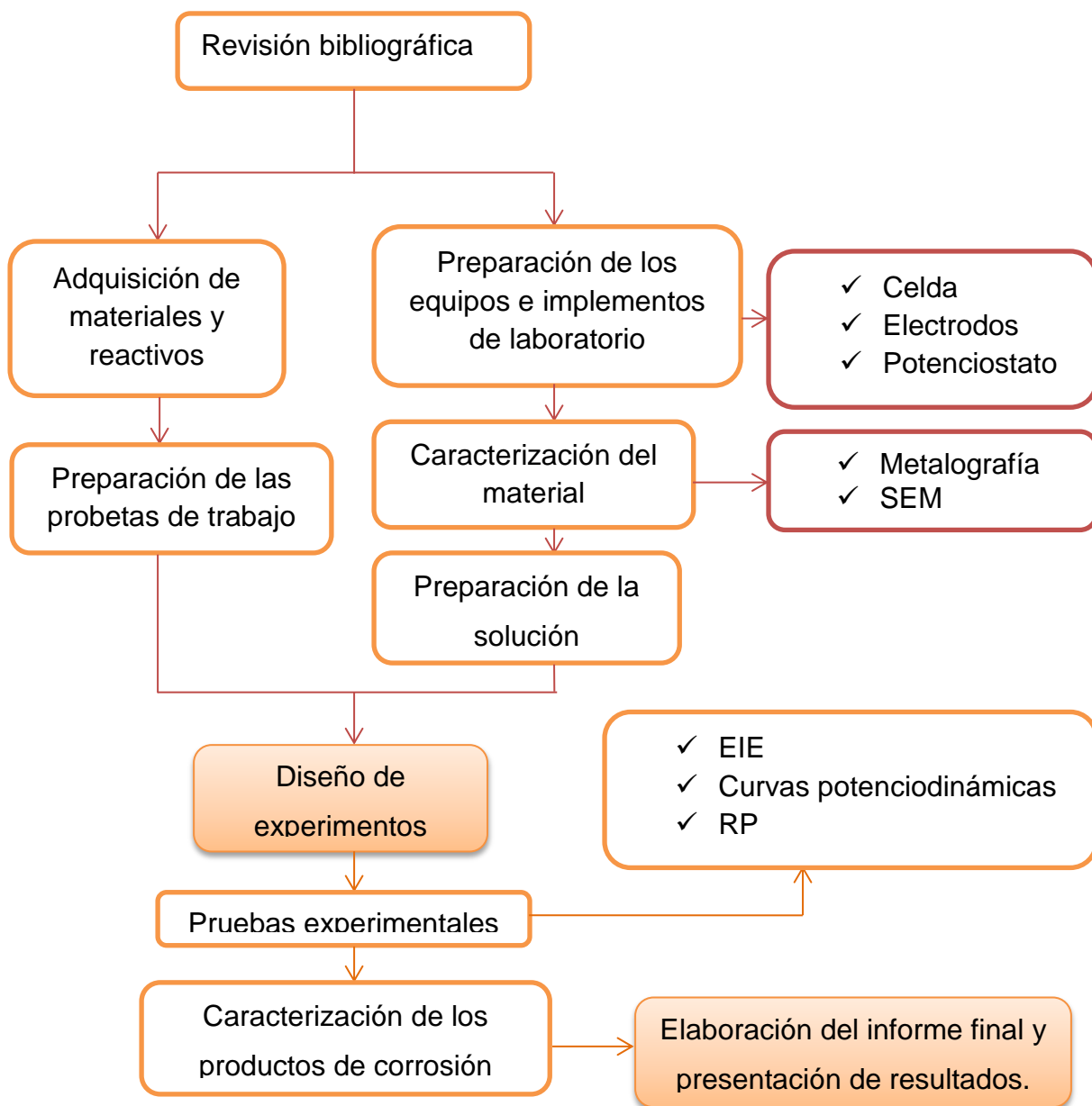
### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- A. Determinar la velocidad de corrosión de láminas de aluminio recubiertas con rutilo en ácido acético al 3% por medio de las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (RP) y curvas de polarización potenciodinámica a tiempos de inmersión de 1, 5, 7, 15 y 30 días.
  
- B. Identificar la morfología y el tipo de productos de corrosión que se forman en láminas de aluminio con recubrimiento de rutilo expuestas en solución que simula condiciones alimenticias por medio de la caracterización de difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).
  
- C. Establecer la influencia que tiene el tiempo de exposición de las muestras en la solución de ácido acético al 3%.

### 3. METODOLOGÍA

En la Figura 3, se observa el desarrollo experimental adoptado en el presente trabajo de grado:

**Figura 3.** Diagrama de flujo del desarrollo experimental.



### 3.1 ETAPA I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

**Actividad 1.** Se realizó la consulta de recursos bibliográficos referentes a los temas de investigación en normas, artículos nacionales e internacionales, tesis de grado y demás material referente al tema con el fin de plantear los ensayos que se realizaron en el presente trabajo.

### 3.2 ETAPA 2: ADQUISICIÓN DE LOS MATERIALES Y REACTIVOS

**Actividad 2.** Se adquirieron láminas de trabajo a partir de latas de conserva y compra de los reactivos necesarios para la preparación de la solución de ácido acético al 3%.

### 3.3 ETAPA 3: PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

**Actividad 3.** Se prepararon probetas de las láminas de aluminio con dimensiones de 2cm x 2cm para acondicionarlas al montaje. (ver Figura 4)

**Figura 4.** Lámina de aluminio con dimensiones de 2x2 de exposición.

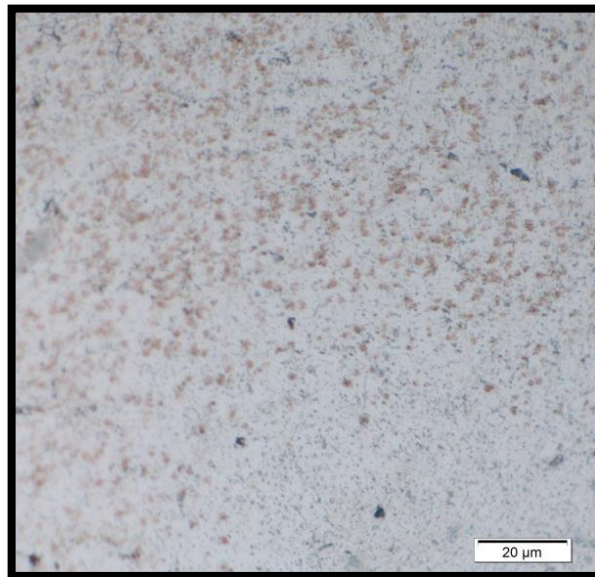


### 3.4 ETAPA 4: CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

**Actividad 4.** Se llevó a cabo una caracterización metalográfica y ataque a las probetas según la norma ATSM E-3-11 y ASTM E-407-07, respectivamente. El reactivo usado para el ataque de las probetas y recomendado para las aleaciones de aluminio y aluminio puro, fue una solución de 2 ml de HF, 3 ml de HCl 5 ml de HNO<sub>3</sub> y 190 ml de agua (Keller), con una duración de ataque de 15 segundos, y posteriormente un lavado con agua.

En la Figura 5, se observa la micrografía del sustrato con la finalidad de conocer la microestructura del mismo. La cual reveló una matriz de aluminio con precipitados de magnesio.

**Figura 5.** Micrografía de la aleación Al (96.97%) Mg (2,64%). Tomada mediante microscopía óptica a 100x.



Fuente: microscopio óptico (olympus GX71)

Mediante un análisis de espectroscopía de emisión por chispa, se obtuvo la composición química del metal, como se observa en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Composición química del metal.

ELEMENTO	% COMPOSICIÓN
<b>Aluminio</b>	96.97%
<b>Magnesio</b>	2.648%
<b>Otros</b>	0.382%

Fuente: Espectrofotómetro de emisión óptica marca BRUKER.

**Actividad 5.** Se midieron espesores de manera aleatoria en el recubrimiento con base a la norma ASTM E-376: medición del espesor del revestimiento por corrientes parasitas. Obteniendo diferentes valores a lo largo y ancho del área superficial (ver Tabla 3), esta medición fue llevada a cabo por medio del equipo Elcometer 355.

La Tabla 3 indica, según los valores hallados de desviación estándar, que los espesores medidos aleatoriamente en diferentes puntos de la probeta no son homogéneos en toda el área analizada, ya que los valores de desviación estándar son muy lejanos al valor promedio obtenido, es decir, no existe una uniformidad en el espesor del recubrimiento, siendo este un factor que afecta ampliamente las propiedades del material.

**Tabla 3.** Medición de espesores del recubrimiento y su desviación estándar.

<b>Espesores aleatorios (mils)</b>	<b>Media</b>	0.2428
0.335	<b>Varianza</b>	0.0336
0.54	<b>Desviación estándar</b>	0.1832
0.215	<b>Desviación estándar +</b>	0.4259
0.111	<b>Desviación estándar -</b>	0.0596
0.013	<b>Espesor promedio</b>	0.2428

**Actividad 6.** Se realizaron pruebas de caracterización por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología del recubrimiento de rutilo y por medio de difracción de rayos x obtener información acerca de su estructura cristalina.

### 3.5 ETAPA 5: PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN

**Actividad 7.** Se preparó una solución de ácido acético al 3% v/v con agua destilada a temperatura y presión constantes según la norma italiana sobre la migración global, DM 21-03-1973, art. 37.

### 3.6 ETAPA 6: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

**Actividad 8.** Se realizó una tabla indicando las variables del sistema (ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Variables utilizadas.

VARIABLE 1	TIEMPO
VARIABLE DE RESPUESTA	VELOCIDAD DE CORROSION PARA LOS DIAS 1,5,7,15, 30

Para desarrollar esta investigación, fue necesario plantear racionalmente las experiencias a realizar con el objetivo de determinar el número de experimentos y el orden en el que se iban a llevar a cabo, todo ello para obtener el máximo de

información con el menor número de ensayos teniendo en cuenta todos los factores que afectaron el desarrollo del mismo. Esto incide notoriamente sobre el costo y el tiempo de investigación.

En este caso se utilizó un diseño experimental de un solo factor con cinco niveles, donde la variable de respuesta fue la velocidad de corrosión, el factor corresponde al tiempo y los niveles a los días 1, 5, 7, 15 y 30 de prueba.

A su vez se realizaron dos observaciones por cada nivel; es decir, se hicieron las mediciones de la variable de respuesta en dos replicas. Por ejemplo,  $V_{11}$ ; corresponde a la medición u observación de la velocidad de corrosión en el nivel 1 para la replica1, de manera análoga  $V_{12}$ ; corresponde a la medición u observación de la velocidad de corrosión en el nivel 1 para la réplica 2. (ver Tabla 5)

**Tabla 5.** Diseño experimental para los ensayos a realizar.

NIVEL	T (DIAS)	OBSERVACIÓN	
1	1	$V_{11}$	$V_{12}$
2	5	$V_{21}$	$V_{22}$
3	7	$V_{31}$	$V_{32}$
4	15	$V_{41}$	$V_{42}$
5	30	$V_{51}$	$V_{52}$

### 3.7 ETAPA 7: PRUEBAS EXPERIMENTALES

**Actividad 9.** Pruebas preliminares: Se realizaron pruebas electroquímicas con el objetivo de ajustar los parámetros necesarios dependiendo de la técnica a recurrir, por medio de un potencióstato GAMRY 750, en una celda electroquímica plana horizontal de aproximadamente 400 ml de volumen y se usó como electrodo de

referencia Ag/AgCl, un contraelectrodo de barra de grafito y el electrodo de trabajo, la muestra de lata.

**Tabla 6.** Condiciones electroquímicas.

Técnica	Condiciones
<b>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)</b> <b>ASTM G3- 89</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Frecuencia inicial: 100.000 Hz</li> <li>• Frecuencia final: 0.01Hz</li> <li>• Amplitud: 20 mV</li> <li>• Escala de puntos: 10</li> </ul>
<b>Resistencia a la Polarización Lineal (Rp)</b> <b>ATSM G59-97</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potencial inicial: -20 mV vs <math>E_{oc}</math></li> <li>• Frecuencia final: 20 mV vs <math>E_{oc}</math></li> <li>• Velocidad de barrido: 0,16 mV / s.</li> </ul>
<b>Polarización Potenciodinámica</b> <b>ASTM G59-97</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potencia inicial: 0,5 V vs <math>E_{oc}</math></li> <li>• Frecuencia final: 1,8 V vs <math>E_{oc}</math>.</li> <li>• Velocidad de barrido: 1 mV / s.</li> </ul>

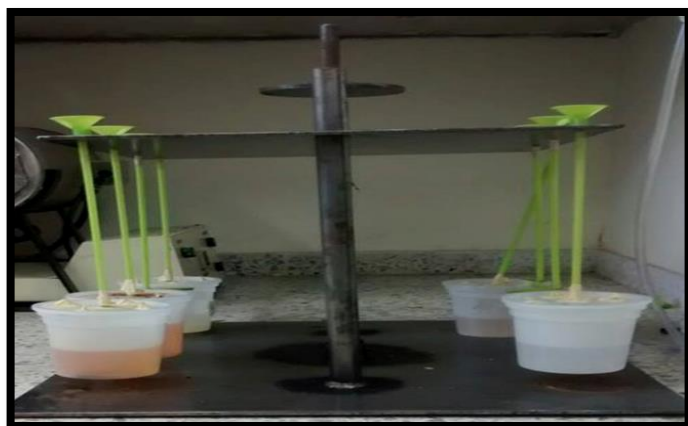
**Actividad 10.** Realización del montaje: la celda utilizada en los ensayos con ácido acético al 3%, fue una celda plana que se muestra en la Figura 6, que posee dos orificios en donde se ubican el electrodo de referencia y el contra-electrodo. Al lado derecho se ubica la probeta a ensayar (electrodo de trabajo) que a su vez está ajustada por medio de una rosca.

**Figura 6.** Montaje de la celda electroquímica. a) Celda electroquímica plana. b) Electrodo de Ag/AgCl. c) Contra electrodo de grafito.



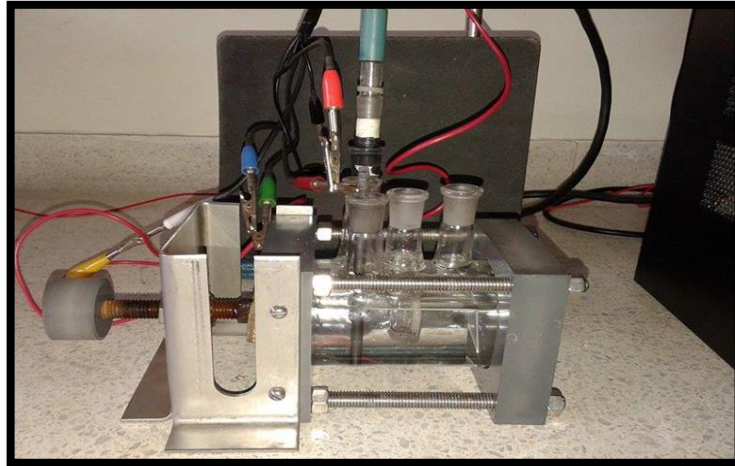
En la Figura 7 se muestra el montaje realizado para los días de inmersión correspondientes a 1, 5, 7, 15 y 30.

**Figura 7.** Montaje experimental.



**Actividad 11.** En la figura 8, se muestra el montaje que se llevó a cabo para las Pruebas experimentales: según la norma ASTM G109.

**Figura 8. Montaje experimental, GAMRY 750.**



### **3.8 ETAPA 8: CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

**Actividad 11.** Se realizaron pruebas de caracterización para identificar los productos de corrosión formados en las muestras al estar inmersas en la solución, por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) y conocer su estructura cristalina a través de la técnica de difracción de rayos x.

**Actividad 12.** Se determinó la velocidad de corrosión de las láminas de aluminio, expuestas en la solución de trabajo, bajo la norma .ASTM G-102.

### **3.9 ETAPA 9: ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS**

**Actividad 13.** Se escribió el libro del proyecto de grado y artículo para publicaciones.

## 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Con el fin de evaluar la influencia del tiempo de inmersión en el comportamiento electroquímico de láminas de aluminio recubiertas en titanio con alimento simulado, se realizaron pruebas electroquímicas, de microscopía y difracción de rayos x. A continuación se presentan los resultados del estudio experimental.

### 4.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Como se mencionó anteriormente se realizaron pruebas electroquímicas de corriente directa (curvas potenciodinámicas,  $R_p$ ) y de corriente alterna (EIE) para evaluar el comportamiento corrosivo de las muestras.

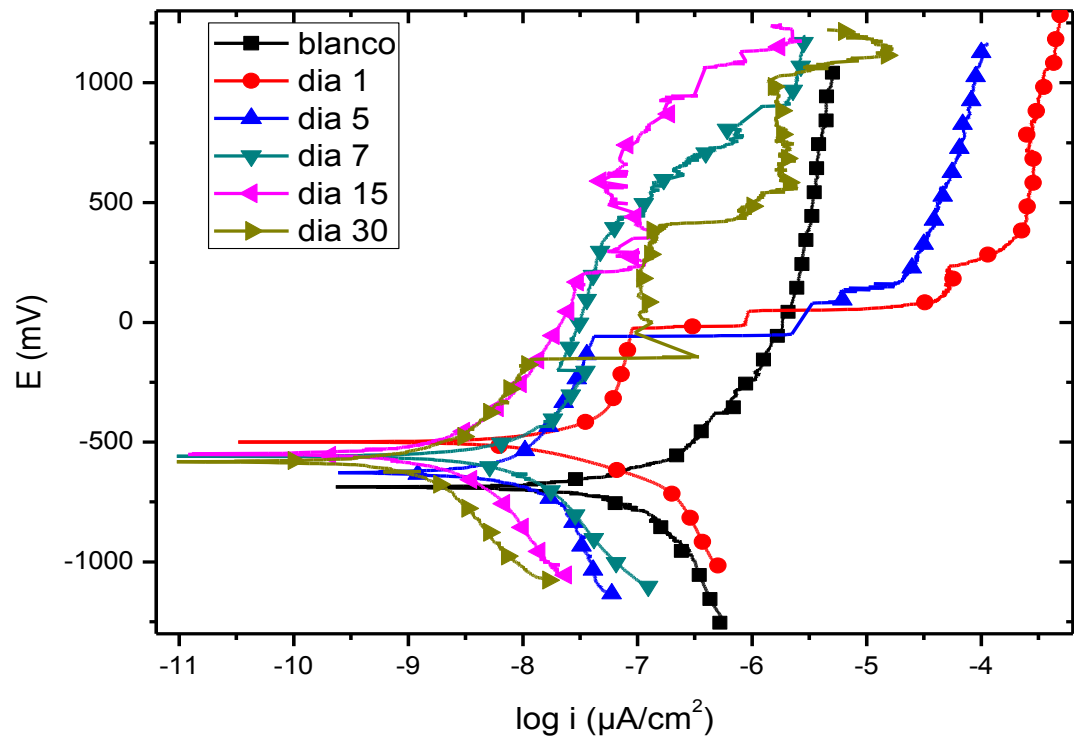
#### 4.1.1 Polarización potenciodinámica

Partiendo del análisis de las curvas potenciodinámicas que se muestran en la Figura 9, se observa de manera general un desplazamiento de la densidad de corriente hacia valores más positivos para todas las muestras correspondientes a menores días de inmersión, obteniéndose por ende una velocidad de corrosión ligeramente menor con el aumento de los días de inmersión, lo que indica que se formaron productos de corrosión en la superficie que impidieron el deterioro del recubrimiento y por el contrario disminuyeron la velocidad de corrosión.

La parte anódica de las curvas de polarización para todos los días de inmersión, muestran un punto de inflexión en un intervalo de -250 a 500 mV, indicando la formación de nuevos compuestos o asociado a la no uniformidad del espesor del recubrimiento; obteniéndose para los días 1 y 5 un rompimiento considerable de la pasivación y luego repasivándose, lo que hizo que estos días presentaran una tendencia de pasivación más lenta en comparación con los días 7, 15 y 30 donde se logró una menor velocidad en la transferencia de carga, es decir, menor

velocidad de corrosión. En la zona de reducción se observa que no hay una tendencia lineal de los valores de densidad de corriente a formar una línea vertical paralela al eje de potencial (corriente límite de corrosión), es decir, que no hay un control por difusión de la evolución de oxígeno o hidrógeno, además los valores de las pendientes anódicas y catódicas no coinciden (Tabla 7), por ende también se descarta control mixto. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que el control del proceso está dado por la reacción química.

**Figura 9.** Curva de polarización potenciodinámica para los días de inmersión 1, 5, 7, 15 y 30.



**Tabla 7.** Velocidades de corrosión.

Muestras	Bc	Ba	Ecorr (mV)	Icorr ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Mpy
<b>Sustrato</b>	-166,28	65,54	-886	4,36131	1,87037
<b>Blanco</b>	-142,93	20,31	-686,6	0.26357	0.11303
<b>Día 1</b>	-100,72	73,14	-499,4	0.00610	0.00261
<b>Día 5</b>	-126,46	88,39	-627,9	0.00326	0.00139
<b>Día 7</b>	-102,74	74,28	-559,5	0.00184	0.00079
<b>Día 15</b>	-107,39	11,95	-551,4	0.00054	0.00023
<b>Día 30</b>	-117,16	67,70	-581,7	0.00038	0.00016

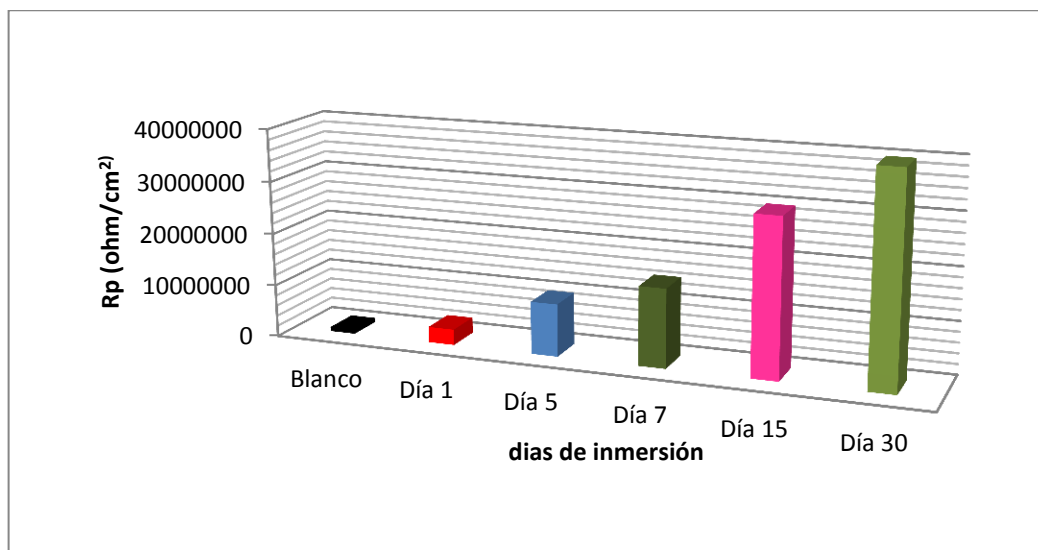
Los cálculos de las velocidades de corrosión se realizaron teniendo en cuenta la norma ASTM G-102, empleando las técnicas de polarización potenciodinámica, en la Tabla 7 se presentan los valores de densidades de corriente, potenciales y velocidad de corrosión para las muestras estudiadas, calculados por curvas potenciodinámicas.

#### **4.1.2 Resistencia a la polarización lineal**

Empleando la técnica de resistencia a la polarización lineal, se puede determinar la resistencia que presenta la superficie metálica a la transferencia de carga en los diferentes tiempos de inmersión.

En la Figura 10, se presentan los resultados obtenidos para las curvas de resistencia a la polarización lineal de los tiempos 1, 5, 7, 15 y 30 días, donde se evidencia un alto valor en la resistencia a la polarización con el aumento de los días de inmersión, lo que indica que a tiempos mayores también se presenta una mayor resistencia a la transferencia de carga, por lo tanto una menor velocidad de corrosión.

**Figura 10.** Resistencia a la polarización para 1, 5, 7, 15 y 30 días.



Con base a la norma ASTM G59-97 la resistencia a la polarización lineal se define como la tangente de la curva de polarización (E vs I) [17].

En la Tabla 8, se pueden ver los valores de las resistencias a la polarización obtenidos para los tiempos de inmersión de 1, 5, 7, 15 y 30 días, además todos los valores necesarios para dichos cálculos.

**Tabla 8.** Medición de la resistencia a la polarización para 1, 5, 7, 15 y 30 días de inmersión.

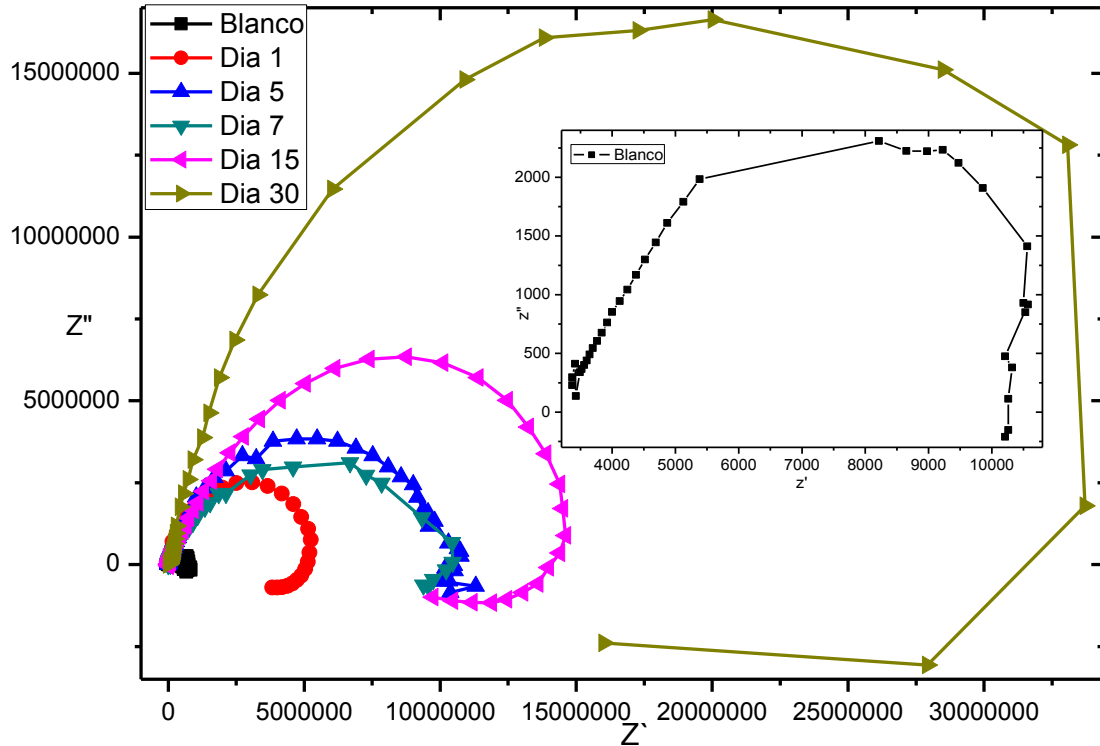
MUESTRAS	B (v/década)	RP (ohm/cm <sup>2</sup> )	Icorr(μA/cm <sup>2</sup> )
<b>Sustrato</b>	46,8520	5616,4	0,0083420
<b>Blanco</b>	10,2796	800852	0,0000128
<b>Día 1</b>	116,1489	3000000	0,0000387
<b>Día 5</b>	122,6860	10000000	0,0000122
<b>Día 7</b>	116,6376	15000000	0,0000008
<b>Día 15</b>	5,8461	30000000	0,0000001
<b>Día 30</b>	69,7343	40000000	0,0000017

Teniendo en cuenta la Figura 10 y los valores presentados en la Tabla 8, se puede observar el comportamiento del recubrimiento respecto a la resistencia que opone este a la transferencia de carga al aumentar los días de inmersión. De esta manera, se puede confirmar lo planteado mediante las curvas de polarización, donde existe un incremento de la resistencia a la polarización a medida que aumenta la cantidad de días de inmersión en la solución, es decir, el recubrimiento presenta una alta resistencia a la polarización, indicando un menor deterioro de la superficie, mientras que en menores tiempos de inmersión se presenta el valor menor de resistencia.

#### **4.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)**

Al analizar los diagramas de Nyquist, se observa que los valores de impedancia (diámetros de los domos) aumentan con el tiempo de inmersión de las muestras en la solución, lo que indica que las propiedades eléctricas del recubrimiento o de los compuestos formados aumentan, presentando una mayor resistencia a la transferencia de carga, atribuido a una disminución de la velocidad de corrosión, puesto que a mayor altura del domo se obtiene una mayor resistencia a la polarización, es decir, un menor paso de corriente y por ende menor deterioro del recubrimiento. Por otra parte, se observa que a bajas frecuencias la tendencia es a formar lazos inductivos, comportamiento que es asociado a la rugosidad superficial del recubrimiento o a una adsorción de especies en la superficie.

**Figura 11.** Diagramas de Nyquist para blanco, 1, 5, 7, 15 y 30 días de inmersión.



Cabe resaltar que para los días 5 y 7 se observa un comportamiento muy similar en los domos, siendo que para el día 5 la capacitancia es ligeramente mayor que la del día 7; esto debido a variaciones de espesor encontradas durante la toma de esta medida por medio del equipo Elcometer 355 y al área de la capa más superficial.

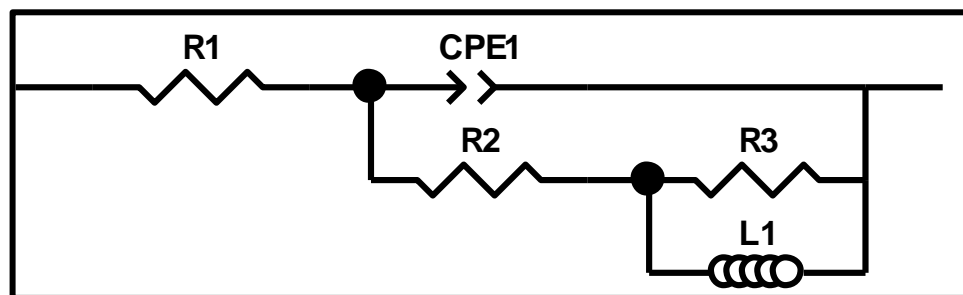
Mediante el análisis de EIE y con base en un estudio previo realizado para el aluminio puro, se establece un circuito equivalente (Figura 12), que describe las propiedades eléctricas del recubrimiento de rutilo a cada tiempo de exposición de las probetas en ácido acético al 3%. En dicho circuito se observa la resistencia de la solución a altas frecuencias ( $R_{sol}$ ), a su vez a frecuencias intermedias elementos correspondientes a la capacitancia y la resistencia del recubrimiento. En la Tabla 10, el comportamiento del blanco presenta un valor de 0.6063 en la capacitancia, lo que indica un comportamiento poco capacitivo en comparación

con los días posteriores; ya que estos tienden a valores más cercanos a 1 estabilizándose aproximadamente a un valor promedio de 0.8225, lo que evidencia que por efecto de la difusión de especies de la solución que reaccionan tanto con el recubrimiento como con el material activo, dan lugar a la formación de un producto de corrosión generando el efecto de doble capa en la superficie (repasivación), ocasionando un aumento en la resistencia a la polarización, por ende una disminución de la velocidad de corrosión; verificando de esta manera lo obtenido en las curvas potenciodinámicas.

Por último a bajas frecuencias se puede observar tanto la resistencia a la polarización como el comportamiento inductivo, asociado este último a la rugosidad presente en el recubrimiento o a una adsorción de especies en la superficie del material relacionada tanto a las propiedades morfológicas como al área superficial expuesta del recubrimiento, obteniéndose puntos activos dentro del recubrimiento que generan una reacción química de formación y readsorción de especies. A su vez este proceso es asociado al fenómeno que ocurre entre el recubrimiento, el sustrato y el electrolito, haciendo que se presentaran leves ampollamientos para los días 15 y 30; cabe resaltar que las pruebas electroquímicas aceleraron el proceso corrosivo.

Para comprobar dicho comportamiento se dejó una probeta inmersa en la solución de trabajo por 58 días, constatando esta conducta. (ver Figura 13) [18]

**Figura 12.** Circuito equivalente para el sistema del día 1 de prueba.



**Figura 13.** Presencia de ampollamientos del recubrimiento para el día 58.



En la Tabla 9 se observan los valores obtenidos para cada uno de los elementos correspondientes al circuito propuesto, que se calcularon a partir de los datos experimentales obtenidos y simulados por medio del software ZVIEW 3.1C; el cual se encuentra disponible en el grupo de investigación de corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander.

**Tabla 9.** Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 12.

	Componentes	Magnitud
Resistencia de la solución	R1	2219
Componente de fase constante del recubrimiento	CPE1	0,8513
Resistencia del recubrimiento	R2	3,86E6
Resistencia a la polarización	R3	2,44E6
Inductancia	L	7,83E6

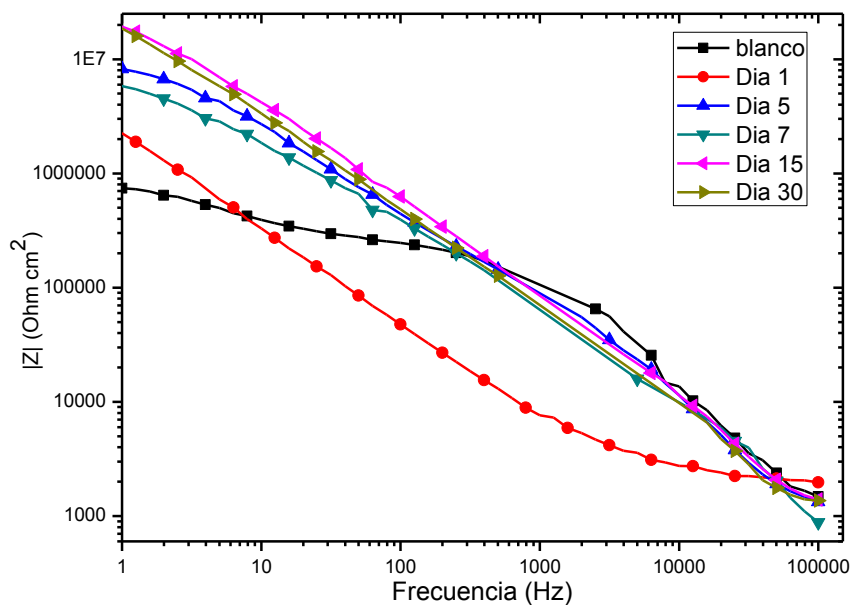
**Tabla 10.** Valores del elemento de fase constante para todos los días de inmersión.

Días de inmersión	CPE
<b>Blanco</b>	0.6063
<b>Día 1</b>	0.8513
<b>Día 5</b>	0.8517
<b>Día 7</b>	0.7935
<b>Día 15</b>	0.7621
<b>Día 30</b>	0.8541

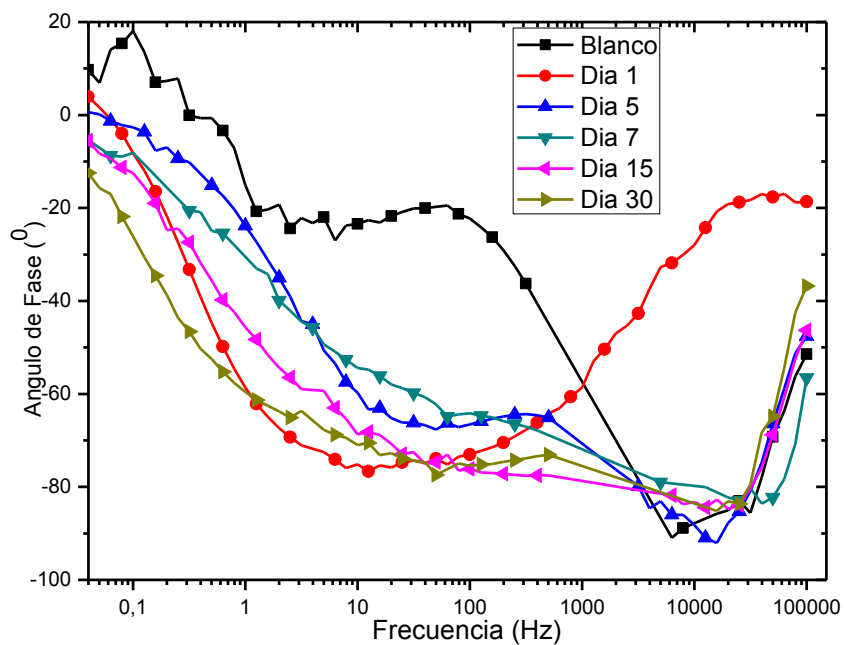
En la Figura 14 se observa un aumento en el valor de la impedancia con el aumento de los días de inmersión, correspondiendo el valor inferior para la probeta del blanco; lo que se atribuye a que el blanco solo estuvo expuesto a la solución de trabajo en la prueba electroquímica, por ende tuvo poca interacción con el alimento simulado ocasionando esto que no hubiese tiempo para la formación de productos de corrosión que en este caso son los que evitan el deterioro del recubrimiento, esto se ve reflejado en los valores de la velocidad de corrosión obtenidas por medio de las curvas potenciodinámicas (ver Tabla 7).

Dadas las características de las curvas de bode (Figura 14 y 15.) se observó una conducta dual a lo largo de su trayectoria para todos los días de inmersión; es decir; el recubrimiento presento un comportamiento resistivo capacitivo; cabe resaltar que para la prueba del día uno, el recubrimiento presento un comportamiento capacitivo a frecuencias intermedias; a su vez se observa una tendencia resistiva a altas frecuencias. (Figura 15).

**Figura 14.** Diagrama de bode para blanco, 1, 5, 7, 15, y 30 días (IZI vs frecuencia).



**Figura 15.** Diagrama de bode para blanco, 1, 5, 7, 15 y 30 días (ángulo de fase vs frecuencia).



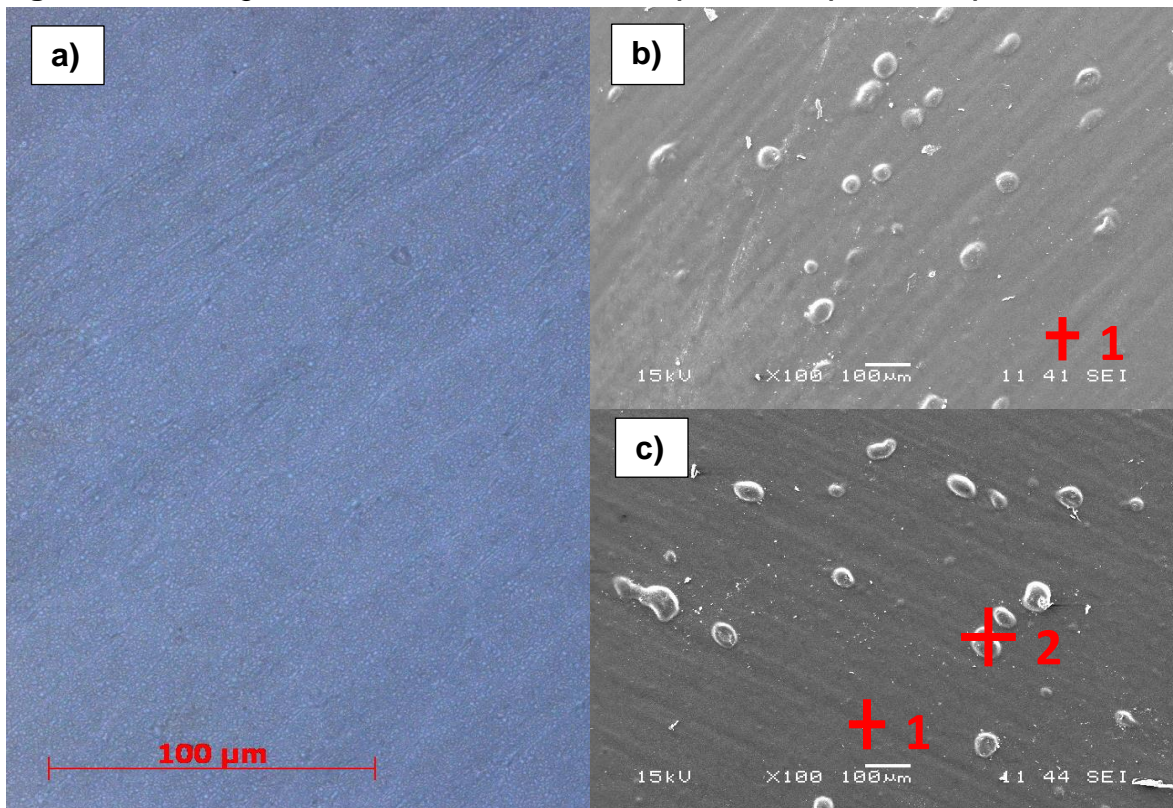
## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido fue posible identificar con mayor certeza la presencia de diferentes morfologías (leves ampollamientos), para el blanco y los días 15 y 30.

En la Figura 16 a), se observa el recubrimiento para el blanco, que no sufrió cambios superficiales en el área expuesta, mientras que para los días 15 y 30 ( Figuras 16 b) y c)) se corroboró la presencia de leves ampollamientos en el recubrimiento mencionados anteriormente.

**Figura 16.** Micrografías SEM tomadas a 100x **a)** blanco, **b)** día 15, **c)** día 30.



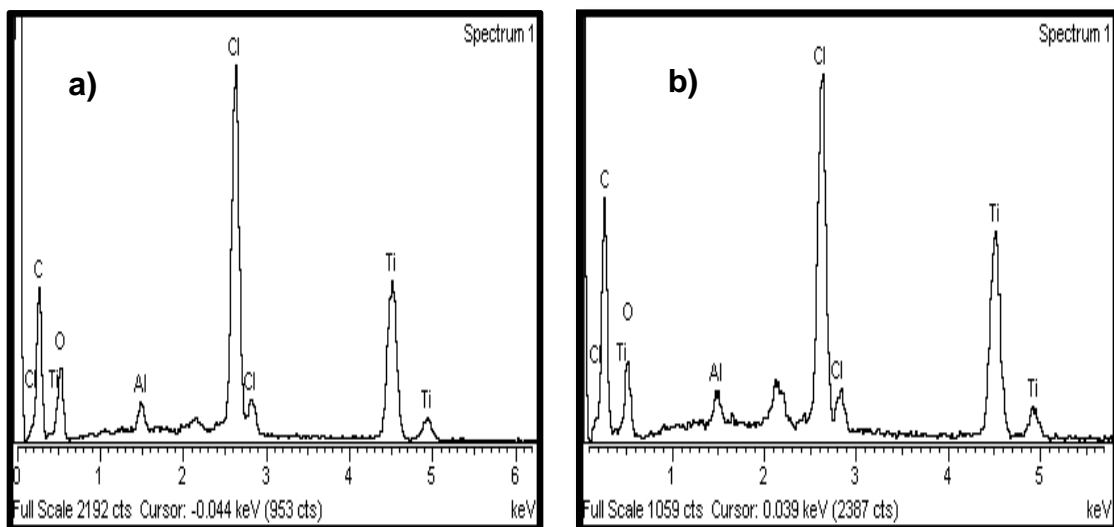
Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia.

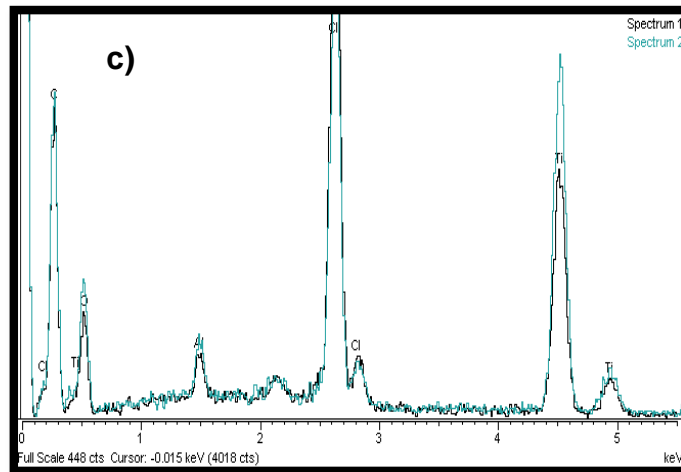
Mediante los resultados de EDS se realizó un análisis elemental para el blanco y los días 15 y 30.

En la Figura 17a, b y c se observa la presencia de picos representativos de cloro, titanio, oxígeno y carbono; tomándose mediciones en puntos con y sin ampollamiento. En la Figura 17c se muestran dos espectros; el punto 1 corresponde a la sección sin ampollamiento y para el punto 2 una sección con este (espectro color celeste).

Los altos porcentajes de carbono son atribuidos principalmente a la descomposición de la molécula de carbono del ácido acético; el porcentaje de titanio y oxígeno es asociado al recubrimiento y el aumento de este para el espectro número 2 del día 30 es atribuido principalmente a la formación de un óxido amorfo de Titanio, por lo que se asume que las características de protección que brinda este recubrimiento son reforzadas (Figura 17c). El alto porcentaje de cloro se asocia posiblemente al proceso de fabricación del recubrimiento que se realizó por medio de la técnica sol-gel o una contaminación (Figura 17b y c). [19]

**Figura 17. EDS a) blanco, b) día 15, c) día 30**





Fuente: Laboratorio de microscopia Universidad de Antioquia.

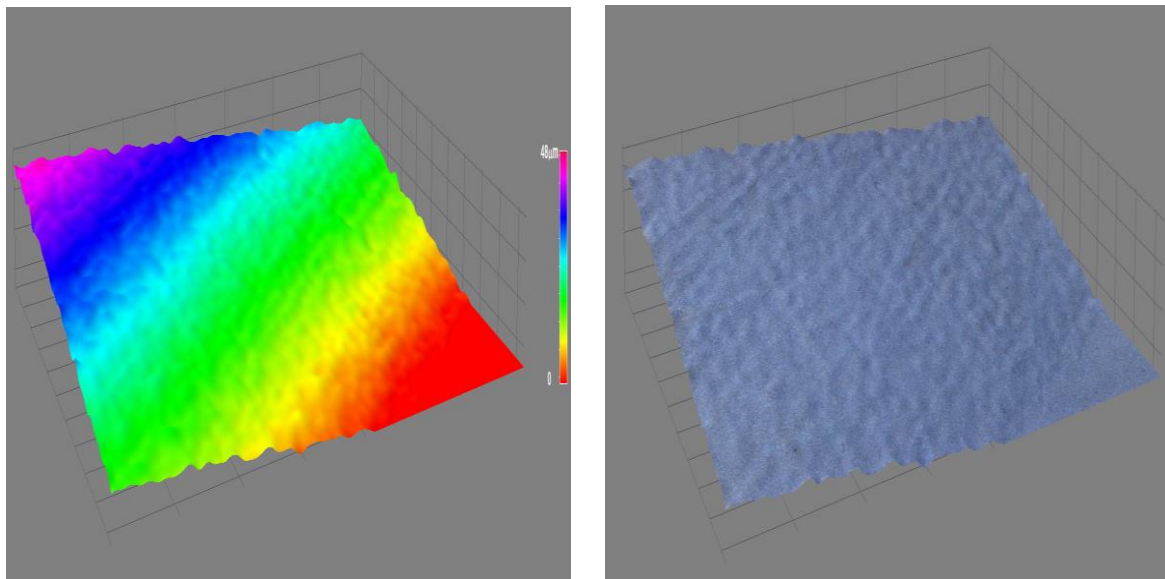
#### 4.2.2 Microscopia óptica

Con la finalidad de conocer la rugosidad y textura del recubrimiento en estudio y su influencia en la velocidad de corrosión, se realizó un análisis por medio de la técnica de microscopia óptica.

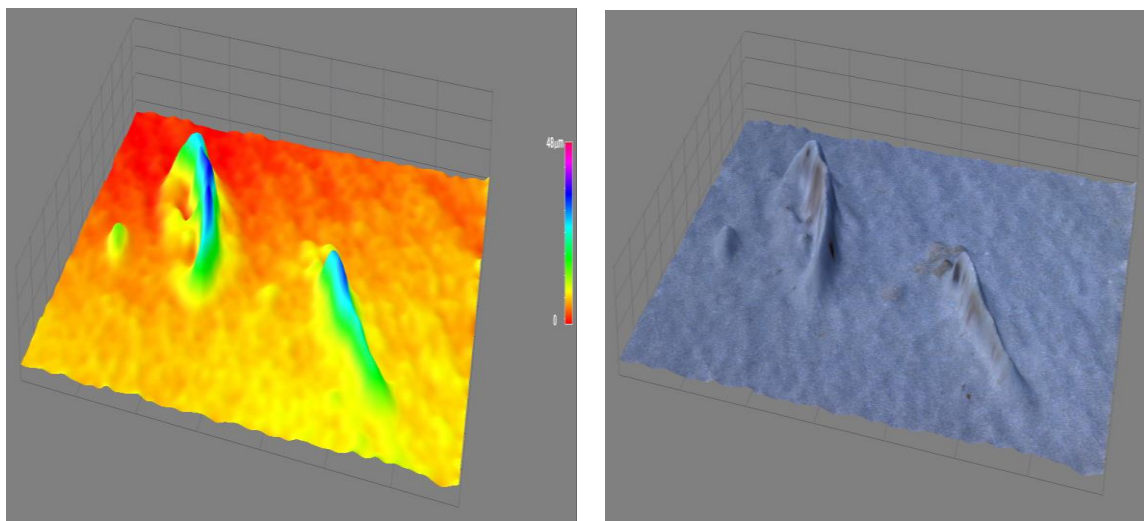
En la Figura 18, se observa el mapa topográfico del blanco, de una probeta del día 15 y una del día 30 antes de realizar las pruebas electroquímicas. La Figura 18a corresponde al blanco que presentó una rugosidad de aproximadamente  $4 \mu\text{m}$ , mientras que para los días 15 y 30 se obtuvo una rugosidad aproximada de 6 y  $7 \mu\text{m}$ , respectivamente (Figura 18b y c); cabe resaltar que para estos últimos días se evidenciaron varios deslizamientos del recubrimiento (leve ampollamiento), reportando una altura entre los 20 y  $25 \mu\text{m}$  para el día 15 y entre 12 y  $14 \mu\text{m}$  para el día 30; lo cual confirma la diferencia de textura al final de cada tiempo de inmersión.

**Figura 18.** Mapa topográfico para el blanco, día 15 y día 30.

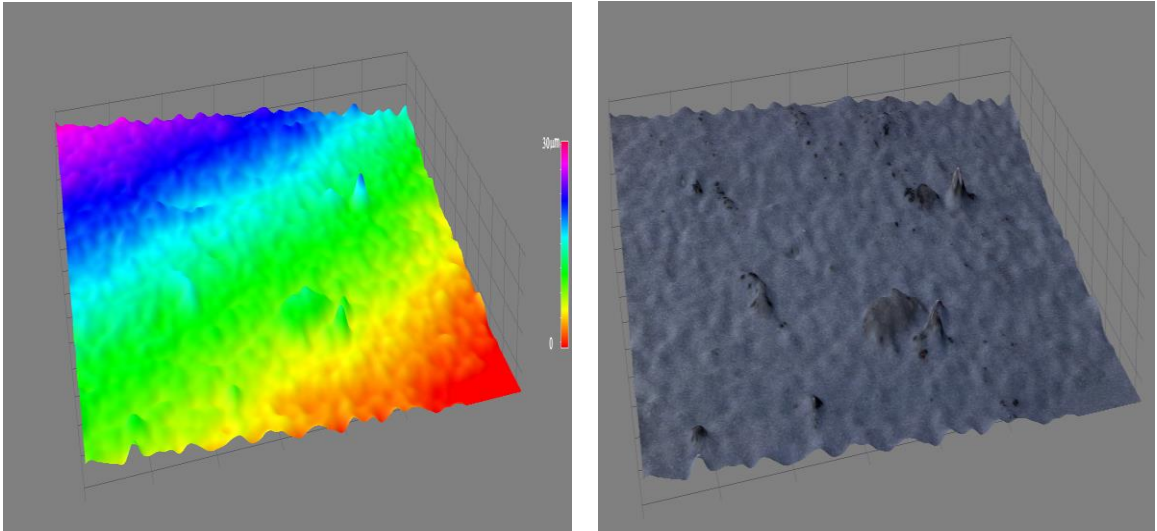
**a.** Mapa topográfico para el blanco.



**b.** Mapa topográfico para el día 15.



c. Mapa topográfico para el día 30.



Esta técnica permitió evidenciar que la rugosidad del recubrimiento aumentó con el transcurso de los días de inmersión; esta conducta se asocia al comportamiento inductivo presente a bajas frecuencias, siendo que en sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar este comportamiento pudiéndose explicar por fenómenos tales como: rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos; en este caso se atribuye a la textura rugosa del recubrimiento. [20]

### 4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

#### Resultados DRX

Se realizó un análisis cualitativo de las fases presentes y mediante la comparación de perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los resultados de las fases cristalinas presentes se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 11.** Fases cristalinas de los días 5 y 30.

DIA	FASE	NOMBRE
5	TiO <sub>2</sub>	Rutilo
30	TiO <sub>2</sub>	Rutilo

Mediante difracción de rayos x, se detectó solo la presencia de la fase cristalina de rutilo para los días de prueba.

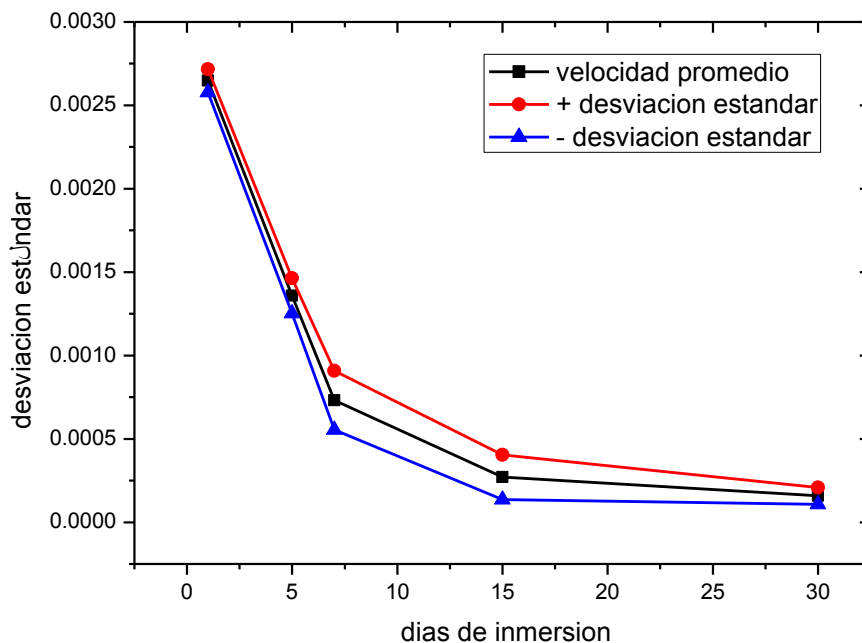
### 4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Teniendo en cuenta que en el presente trabajo se utilizó una sola variable (tiempo) para realizar el análisis del efecto de la corrosión en las láminas de aluminio con recubrimiento de rutilo, se llevó a cabo un análisis de varianza; el cual consta de un gráfico que relaciona la desviación estándar con el tiempo de inmersión, permitiendo observar la confiabilidad en los resultados obtenidos de las velocidades de corrosión halladas por los diferentes métodos analizados a lo largo del trabajo y los tiempos de inmersión utilizados. (ver Figura 13).

**Tabla 12.** Relación de Velocidad promedio, desviación estándar y días de inmersión.

	Velocidad Promedio	$\Sigma$	$\sigma+$	$\sigma-$
<b>Sustrato</b>	1.44	0.38595	1.82595	1.05405
<b>Blanco</b>	0.11919	0.02013	0.13932	0.09906
<b>Día 1</b>	0.002648	0.000069528	0.002717528	0.00257847
<b>Día 5</b>	0.00135828	0.000105226	0.001463506	0.00125305
<b>Día 7</b>	0.0007314	0.000177	0.0009084	0.0005544
<b>Día 15</b>	0.0002707	0.00013379	0.00040449	0.00013691
<b>Día 30</b>	0.000158	0.00004968	0.00020768	0.00010832

**Figura 19.** Análisis de desviación estándar.



Según los resultados mostrados en la Tabla 12 y la Figura 19, se puede inferir que las velocidades determinadas para cada día de inmersión, así como para el sustrato y el blanco, presentan una baja dispersión, favoreciendo la confiabilidad en los resultados obtenidos ya que cada una de ellas se realizó con dos repeticiones de cada día para evitar resultados erróneos y poco confiables. Es decir, por medio de estas velocidades obtenidas se corrobora que la interacción de la solución de ácido acético y el recubrimiento, de rutilo favorece las propiedades del recubrimiento evitando el deterioro de la superficie y, por ende, protegiendo el alimento expuesto a este material.

## 5. CONCLUSIONES

- En general, se observó una disminución de la velocidad de corrosión con el aumento de los días de inmersión, influenciada principalmente por la interacción del recubrimiento con la solución de alimento simulado, observados en los valores más altos de impedancia (curva Nyquist) en el ensayo EIE, dado que disminuye la densidad de corriente en las curvas potenciodinámicas y se mejoran las propiedades resistivas del recubrimiento de rutilo debido a que los productos de corrosión formados impiden el deterioro del recubrimiento (tabla 8).
- Por medio de la técnica de DRX y SEM- EDS, se identificó la presencia de rutilo para todos los días de inmersión, y la formación de un óxido de titanio amorfo generando el efecto de la doble capa; que causó un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, por ende una disminución en la velocidad de corrosión.
- A nivel industrial este tipo de recubrimientos de rutilo son usados ampliamente con resultados efectivos, aunque es de gran importancia mejorar algunas condiciones de este, tales como, homogeneidad del espesor y la continuidad del mismo ya que si se obtiene un recubrimiento inadecuado es posible la formación de una pila galvánica localizada y se corre el riesgo de expulsión de iones metálicos a la solución, contaminándose así los alimentos envasados ocasionando problemas en la salud de los consumidores.

## 6. RECOMENDACIONES

- Estudiar la unión de la base con el cuerpo cilíndrico del envase de la lata.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Ministerio de Agricultura de Argentina. Alimentos Argentinos. TECNOLOGÍAS PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA: Películas y recubrimientos comestibles Ficha N° 7. 2012, 1-11.

[2] ROCHE J. Influencia del Espesor de la Intercapa en las Propiedades del TiN producido por Magnetron Sputtering Reactivo. Trabajo de grado (Ingeniería de Materiales). Universidad del Valle, 2010.

[3] BALAGUROV, AGAFONOVA, PETROVA, YAKOVENKOB. Studying the Formation of Nanoporous and Nanotubular Titanium Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Russian Microelectronics. 2013. 42 (8): 492-497.

[4] CHENG, X.,XIAOGRANG, YANG, DU. Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel in Acetic Acid by EIS. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science.2008, 23(4): 574-578.

[5] ROMÁN C., MARÍN C., GONZÁLEZ. Utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos. Boletín de la Sociedad Química de México. 2007, 1(1): 32-41.

[6] HOJALATA. FABRICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS. [En línea]. [Consultado el: 8 de julio de 2014]: <http://www.mundolatas.com/Informacion%20tecnica/HOJALATA.htm>.

[7] CASTRILLON T. Guía técnica básica de envase y embalaje. Recubrimientos para envases metálicos. Departamento de Tecnologías del Envase de la UPAE. [En línea]. [Consultado el: 8 de julio de 2014]: [http://www.guiaenvase.com/bases/guiaenvase.nsf/0/0B23788EF00042A8C125714D004EA6F0/\\$FILE/Recubrimientos.pdf?OpenElement](http://www.guiaenvase.com/bases/guiaenvase.nsf/0/0B23788EF00042A8C125714D004EA6F0/$FILE/Recubrimientos.pdf?OpenElement).

[8] APARICIO C., PADROS A., PLANELL J., GIL. Superficies de titanio en implantes dentales de carga inmediata Biomecánica. 2006, 14(1): 8-15.

[9] CASTAÑEDA J. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. Boletín de la Sociedad Mexicana de Física. 2006, 20 (1): 13-15.

[10] LOPEZ L. OCHOA M. Evaluación de la corrosión en láminas de acero MR estañadas en un electrolito de NaCl al 3% por medio de técnicas electroquímicas. Tesis de grado ingeniería metalúrgica Universidad Industrial de Santander. 2005.

[11] VILA C, V. Corrosión, electroquímica, mecanismos y métodos de control. Editorial Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia, 1990.

[12] FOOD AND ENVIRONMENT RESEARCH AGENCY. Migration Test Protocols for Electroplated and Dipped Metalware Intended for Food Contact. 2011. [En línea]. [Consultado el: 5 de junio de 2014.] : [www.food.gov.uk/science/research/researchinfo/contaminantsresearch/contactmaterials/a03prog/a03projlist/a03007proj/](http://www.food.gov.uk/science/research/researchinfo/contaminantsresearch/contactmaterials/a03prog/a03projlist/a03007proj/). A03007/FS2236.

[13] LLANO, RESTREPO, MARÍN. Efecto de diferentes catalizadores ácidos sobre las propiedades estructurales y fotocatalíticas de óxidos de titanio. Memorias del XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química. Montevideo, Uruguay. 2012.

[14] BAUTISTA, A., GARCES, P., GONZALEZ, J. A., MORCILLO, M. Corrosión filiforme del aluminio lacado. Revista de Metalurgia. 1996, 32 (5): 329-333.

[15] GONZALEZ R., LEONARDO. Síntesis sonoquímica de  $TiO_2$  y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis de doctorado. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractiva. México. 2009.

[16] KIM HM., KOKUBO T, FUJIBAYASHI S., NISHIGUCHI S, NAKAMURA T. Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate. Journal of Biomedical Materials Research. 2000, 52 (3):553-557.

[17] ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. 2010.

[18] SUNG-MO, SU-LL PYUN. The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions. Electrochimica Acta. 1998, 43 (21-22): 3117-3126.

[19] CRUZ Y, SANJUAN S. Crecimiento y caracterización de nanopartículas de  $TiO_2$  mediante síntesis sol-gel e hidrotermal. X Congreso Nacional de Materiales. Junio 2008.

[20] MENDOZA J., DURÁN R., GENESCÁ J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión Notas. Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química Universidad Nacional Autónoma de México. [<http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>].

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] APARICIO C., PADROS A., PLANELL J., GIL. Superficies de titanio en implantes dentales de carga inmediata Biomecánica. 2006, 14(1): 8-15.
- [2] BALAGUROV, AGAFONOVA, PETROVA, YAKOVENKOB. Studying the Formation of Nanoporous and Nanotubular Titanium Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Russian Microelectronics. 2013. 42 (8): 492-497.
- [3] CASTRILLON T. Guía técnica ainia de envase y embalaje. Recubrimientos para envases metálicos. Departamento de Tecnologías del Envase de ainia. [En línea]. [Consultado el: 8 de julio de 2014]: [http://www.guiaenvase.com/bases/guiaenvase.nsf/0/0B23788EF00042A8C125714D004EA6F0/\\$FILE/Recubrimientos.pdf?OpenElement](http://www.guiaenvase.com/bases/guiaenvase.nsf/0/0B23788EF00042A8C125714D004EA6F0/$FILE/Recubrimientos.pdf?OpenElement).
- [4] CHENG, X.,XIAOGRANG, YANG, DU. Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel in Acetic Acid by EIS. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science.2008, 23(4): 574-578.
- [5] CRUZ Y, SANJUAN S. Crecimiento y caracterización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante síntesis sol-gel e hidrotermal. X Congreso Nacional de Materiales. Junio 2008.
- [6] GONZALEZ R., LEONARDO. Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis de doctorado. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractiva. México. 2009.
- [7] HOJALATA. FABRICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS. [En línea]. [Consultado el: 8 de julio de 2014]: <http://www.mundolatas.com/Informacion%20tecnica/HOJALATA.htm>.

[8] LLANO, RESTREPO, MARÍN. Efecto de diferentes catalizadores ácidos sobre las propiedades estructurales y fotocatalíticas de óxidos de titanio. Memorias del XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química. Montevideo, Uruguay. 2012.

[9] SUNG-MO, SU-LL PYUN. The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions. *Electrochimica Acta*. 1998, 43 (21-22): 3117-3126.

[10] VILA C, V. Corrosión, electroquímica, mecanismos y métodos de control. Editorial Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia, 1990.

## ANEXOS

### Anexo A. Resultado de la espectroscopía de emisión por chispa al sustrato.

**Tabla 13.** Resultados de la espectroscopía de emisión por chispa al sustrato.

### RESULTADOS DE ANALISIS

Sample Identification										
SampleNo	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.078	0.074	0.019	0.011	2.668	0.0035	<0.0020	0.0079	0.0087	0.00095
2.	0.077	0.057	0.019	0.0099	2.780	0.0047	<0.0020	0.0078	0.0083	0.0012
3.	0.078	0.066	0.018	0.012	2.647	0.0059	<0.0020	0.0081	0.0088	0.0015
4.	0.083	0.075	0.017	0.016	2.669	0.0056	<0.0020	0.0086	0.0093	0.0018
5.	0.084	0.083	0.019	0.017	2.477	0.0061	<0.0020	0.0092	0.011	0.0021
<b>Ø</b>	<b>0.080</b>	<b>0.071</b>	<b>0.018</b>	<b>0.013</b>	<b>2.648</b>	<b>0.0052</b>	<b>&lt;0.0020</b>	<b>0.0083</b>	<b>0.0092</b>	<b>0.0015</b>
$\sigma$	0.0032	0.0099	0.0010	0.0031	0.109	0.0011		0.00058	0.0011	0.00046
$\nu$	4.000	13.94	5.556	23.85	4.116	21.15		6.988	11.96	30.67

	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Ga	In	Li
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0025	<0.0010	<0.00030	0.016	0.0018	0.00079	<0.0010	0.017	<0.0020	<0.00002
2.	0.0031	<0.0010	<0.00030	0.018	0.0018	0.00074	0.0022	0.018	<0.0020	<0.00002
3.	0.0030	<0.0010	<0.00030	0.022	0.0018	0.00082	0.0043	0.020	<0.0020	<0.00002
4.	0.0032	<0.0010	<0.00030	0.029	0.0018	0.0011	0.0052	0.024	<0.0020	<0.00002
5.	0.0026	0.0011	<0.00030	0.042	0.0018	0.0013	0.0073	0.029	<0.0020	<0.00002
<b>Ø</b>	<b>0.0029</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.00030</b>	<b>0.025</b>	<b>0.0018</b>	<b>0.00095</b>	<b>0.0040</b>	<b>0.022</b>	<b>&lt;0.0020</b>	<b>&lt;0.00002</b>
$\sigma$	0.00031	0.00005		0.011		0.00024	0.0025	0.0049		
$\nu$	10.69	5.000		44.00		25.26	62.50	22.27		

	Mo	Na	P	Pb	Sn	Sr	V	Zr	Sb	Hg
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.014	0.0070	<0.0020	0.0061	0.0060	<0.0010	0.023	0.0025	0.0083	0.014
2.	-0.016	0.0097	<0.0020	<0.0050	0.0038	<0.0010	0.026	0.0028	<0.0070	0.022
3.	-0.017	0.0067	<0.0020	<0.0050	0.0053	<0.0010	0.030	0.0030	<0.0070	0.027
4.	>0.018	0.0062	0.0023	0.0075	0.010	<0.0010	0.034	0.0037	<0.0070	0.028
5.	>0.018	0.0080	<0.0020	0.012	0.013	<0.0010	0.039	0.0044	<0.0070	0.039
<b>Ø</b>	<b>-0.017</b>	<b>0.0075</b>	<b>0.0021</b>	<b>0.0071</b>	<b>0.0076</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.030</b>	<b>0.0033</b>	<b>0.0073</b>	<b>0.026</b>
$\sigma$	0.0017	0.0014	0.00014	0.0029	0.0038		0.0064	0.00077	0.00058	0.0091
$\nu$	10.00	18.67	6.667	40.85	50.00		21.33	23.33	7.945	35.00

Al	
	%
1.	97.00
2.	96.89

**Anexo B. Valores de la Resistencia a la polarización para las muestras evaluadas.**

**Tabla 14.** Valores de la Resistencia a la polarización para las muestras evaluadas.

Muestras	Bc	Ba	B (V/Déc)	Ecorr (mV)	RP (ohm/cm <sup>2</sup> )	Mpy
Sustrato	-166,28	65,54	46,85	-886	5616,4	1,8704
Blanco	-142,93	-20,31	10,28	-686,6	800852	0.1133
Día 1	-100,72	73,14	116,15	-499,4	30*10 <sup>5</sup>	0.0026
Día 5	-126,46	88,40	122,67	-627,9	10*10 <sup>6</sup>	0.0014
Día 7	-102,74	74,29	116,64	-559,5	15*10 <sup>6</sup>	0.0008
Día 15	-107,39	11,95	5,85	-551,4	30*10 <sup>6</sup>	0.0002
Día 30	-117,16	67,70	69,73	-581,7	40*10 <sup>6</sup>	0.00016

## **Anexo C. Resultados de difracción de rayos X.**

### **- Preparación de las muestras**

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) de zero .background.

### **- Toma de Datos de difracción**

Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con:

Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:

Voltaje: 40(kV)

Corriente: 30(mA)

Rendija de Divergencia: 0.6mm

Rendijas Soller Primario: 2.5°

Muestreo: 0.01526° 2theta

Rango de Medición: 3.5-70° 2theta

Radiación: CuK $\alpha$ 1

Filtro: Níquel

Detector Lineal: LynxEye

Tipo de barrido: A pasos

Tiempo de muestreo: 0.4 segundos

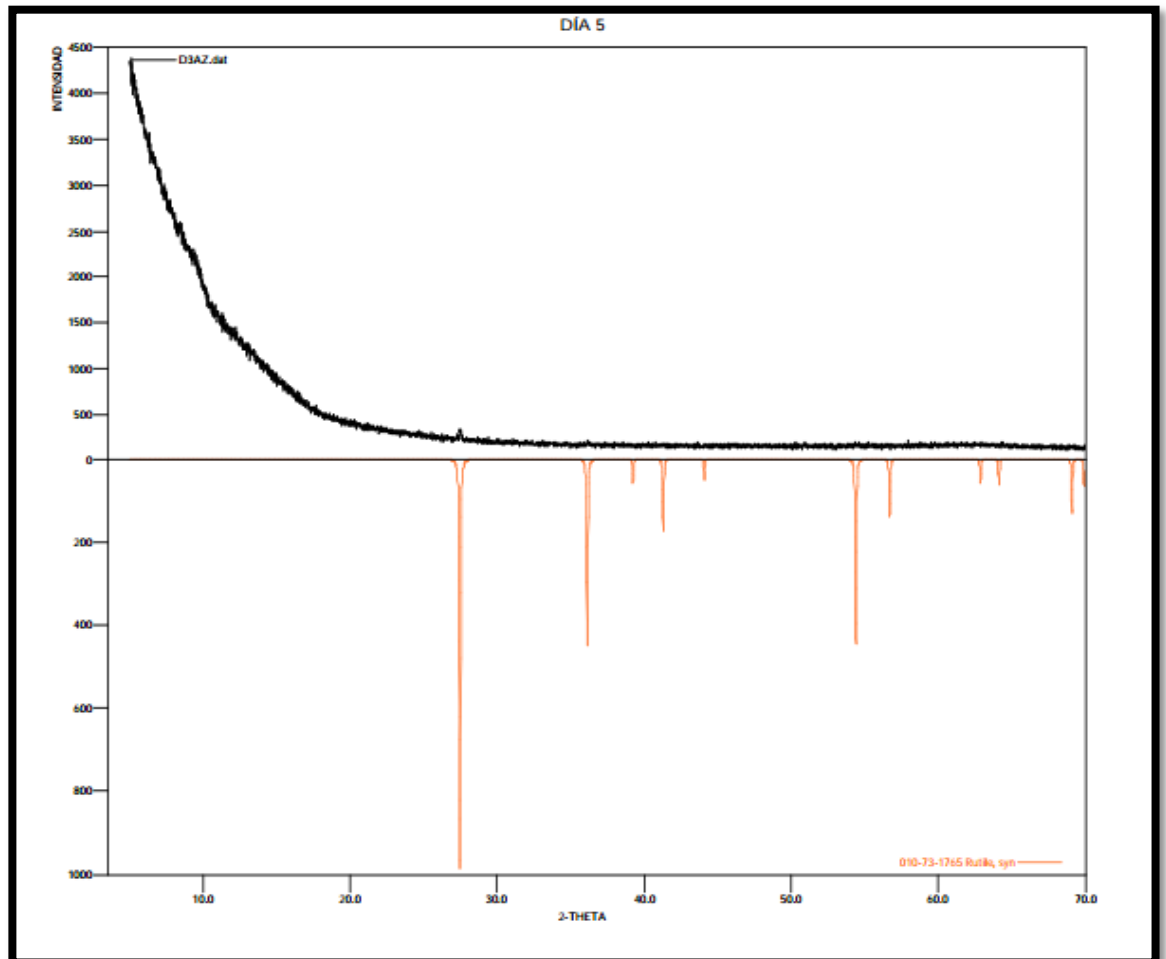
### **- Tipo de análisis**

Análisis Cualitativo

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

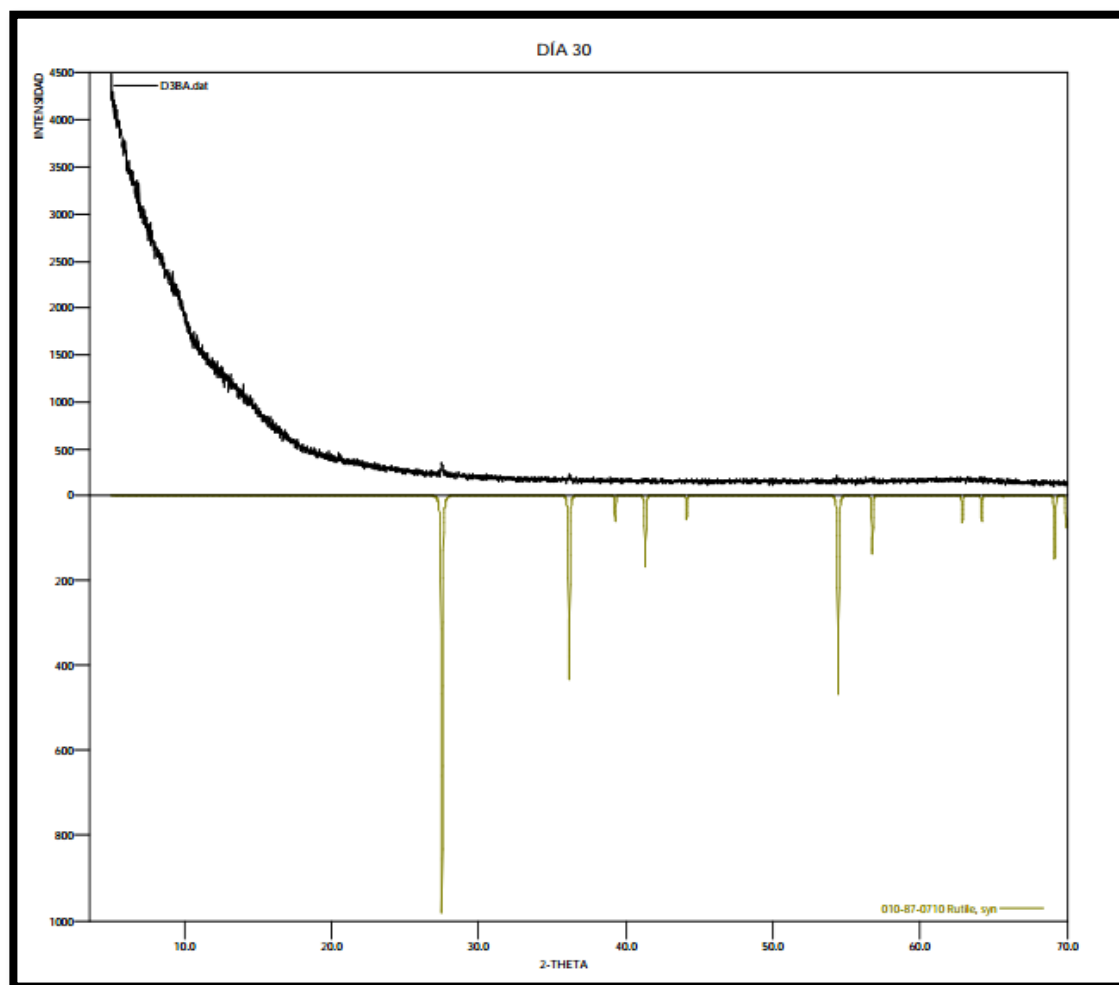
- Día 5 de inmersión

Figura 20. Difracción de rayos x para la muestra con cinco días de inmersión.



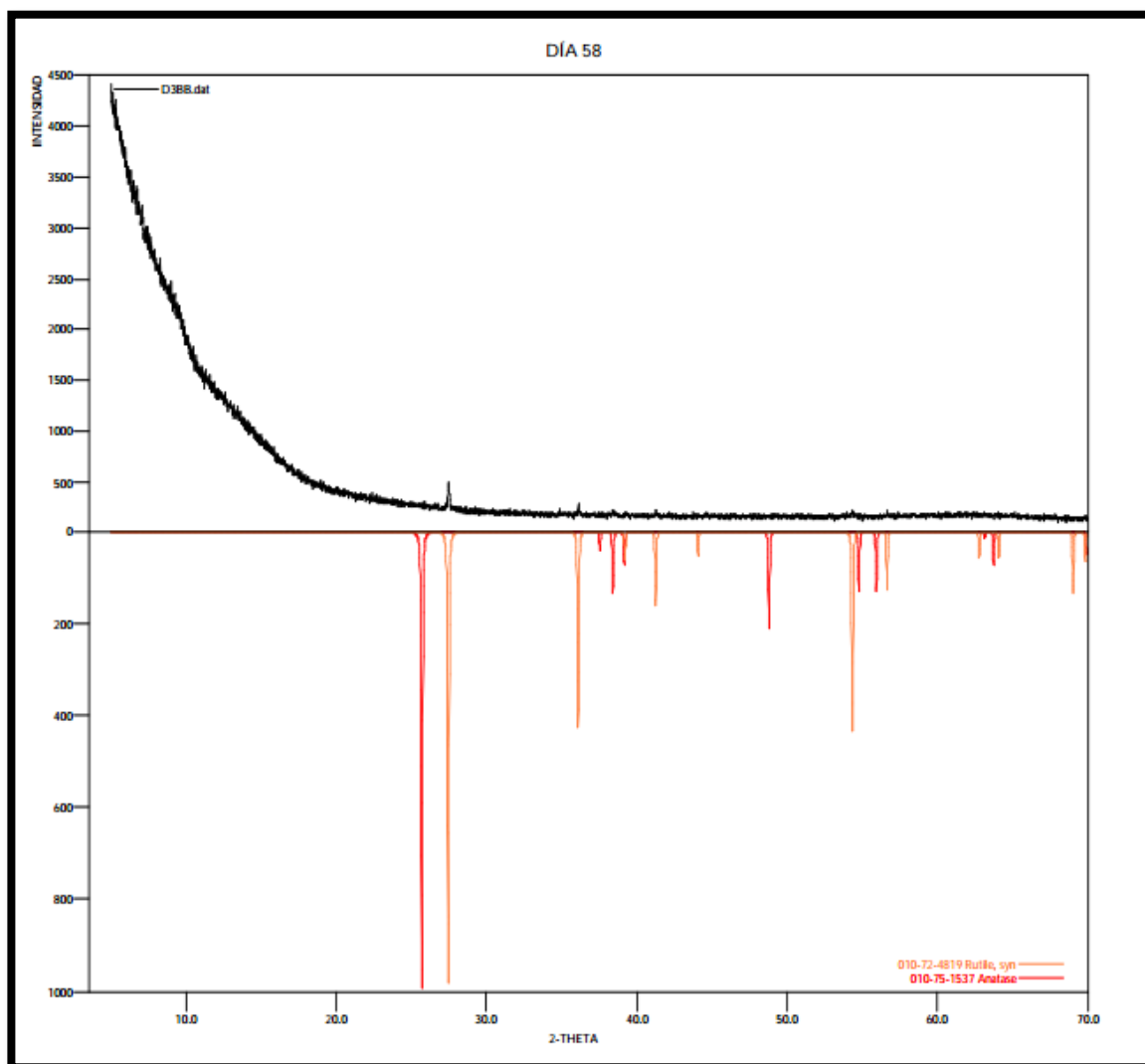
- Día 30 de inmersión

Figura 21. Difracción de rayos x para la muestra con 30 días de inmersión.



- Día 58 de inmersión.

Figura 17. Difracción de rayos x para la muestra de 58 días de inmersión.



**Anexo D.** Curvas de resistencia a la polarización para todos los días de inmersión.

**Figura 23.** Curvas de resistencia a la polarización para todos los días de inmersión.

