



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA MECÁNICA – METALMECÁNICA

FORMULACIÓN DE PINTURAS BASE EPOXICA Y BASE VINILICAS CON
ADITIVOS Y SU EVALUACIÓN EN LA PROTECCIÓN DEL CONCRETO
ARMADO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. JUAN MANUEL HERNÁNDEZ CALDERÓN

TUTOR
ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

MÉXICO, D. F. ENERO DE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis queridos padres, por su gran esfuerzo, apoyo y cariño. A mis hermanas por la tolerancia y su valiosa ayuda.

A la Universidad Nacional Autónoma De México (UNAM) y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por brindarme la gran oportunidad de continuar mi desarrollo intelectual.

A mi Tutor y profesores por el apoyo y sus valiosos conocimientos.

A Mi General...

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1.- Introducción.....	3
1.1 Hipótesis.....	5
1.2 Meta.....	5
1.3 Objetivos.....	5
2.- Antecedentes.....	6
2.1 -¿Qué es el concreto armado.....	6
2.1.1 -Ventajas del concreto armado frente a otros materiales.....	7
2.1.2 –Desventajas del concreto armado.....	7
2.2 –El Cemento.....	8
2.2.1 –Clasificación ASTM.....	8
2.2.2 –Normativa Mexicana.....	9
2.2.3 –Componentes del cemento.....	10
2.3 –Agregados.....	13
2.3.1 –Agregado fino.....	13
2.3.2 –Agregado grueso.....	13
2.4 –Curado del concreto.....	14
2.4.1 –Métodos y materiales de curado.....	15
2.4.2 –Relación agua-cemento.....	15
2.5 –Proceso de Corrosión.....	16
2.6 –Corrosión de la armadura de refuerzo.....	18
2.6.1 –Diagrama de Pourbaix.....	21

2.6.2 –Tipos de corrosión en la armadura de refuerzo.....	22
2.6.3 –Corrosión por acción de cloruros.....	24
2.6.4 –Corrosión por carbonatación.....	27
2.7 -¿Cómo evitar la corrosión?.....	32
2.7.1 –Recubrimientos metálicos.....	33
2.7.2 –Diseño.....	34
2.8 –Inhibidores de la corrosión.....	35
2.8.1 –Tipos de protección.....	37
2.8.2 –Benzoato de sodio y Benzotriazol como inhibidores de la corrosión.....	39
2.8.3 –Acción de los inhibidores de la corrosión en el concreto armado.....	41
2.8.4 –Aditivos inhibidores de la corrosión.....	41
2.8.5 –Ensayos de eficacia.....	42
2.9 Uso de pinturas como película protectora.....	43
2.9.1 Clasificación de las pinturas.....	44
2.9.2 –Pintura vinílica.....	44
2.9.3 –Pintura epóxica.....	45
2.9.4 –Óxidos metálicos laminares.....	45
2.10 –Tecnologías actuales.....	47
3. –Materiales y metodología.....	51
3.1 –Moldes de probetas para coeficientes de carbonatación.....	51
3.2 –Proceso de fabricación de moldes cilíndricos.....	52
3.2.1 –Corte de materiales.....	52
3.2.2 –Acabado superficial de los moldes.....	54

3.3 –Fabricación de probetas cilíndricas.....	55
3.3.1 –Formulación de los distintos tratamientos.....	57
3.4 –Moldeo de probetas y aplicación de tratamientos.....	59
3.4.1 –Moldeo de probetas.....	59
3.4.2 –Aplicación de tratamientos.....	61
3.5 –Probetas para pruebas electroquímicas.....	62
3.6 –Cámara de carbonatación.....	65
3.7 –Probetas prismáticas a 30, 60 y 90 días de exposición a carbonatación acelerada.....	68
3.8 Prueba potencioestática.....	79
4 –Análisis de resultados.....	70
5- Conclusión.....	77
6- Bibliografía.....	78

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio del fenómeno conocido como carbonatación del concreto armado. Este fenómeno se presenta en ciudades en donde hay altas concentraciones de CO_2 . Dicho fenómeno ocasiona que se presente severos daños en estructuras o edificaciones de concreto reforzado, generando en algunos países gastos millonarios en reparaciones.

Se desarrollaron recubrimientos a base de pinturas epóxicas y vinílicas para ver su desempeño frente al fenómeno de carbonatación acelerada, con la finalidad de determinar la efectividad de dichos recubrimientos como inhibidores de la corrosión.

Se fabricaron probetas prismáticas en las cuales se embebieron dos barras de acero (varillas) para llevar a cabo pruebas potencioestáticas y analizar los valores de velocidad de corrosión para cada tratamiento. También se fabricaron probetas cilíndricas para observar el avance del frente de carbonatación a través del concreto con el transcurso de los días.

Con este estudio se determinó que los recubrimientos base epóxica presentan valores de velocidad de corrosión más bajos en relación a los tratamientos base vinílica y con respecto a las probetas de control (sin tratamiento).

ABSTRACT.

In the present work, the phenomenon known as carbonation of concrete was studied. This phenomenon occurs in cities where there are high concentrations of CO₂. This phenomenon causes severe damage is present in structures or reinforced concrete buildings, in some countries generating millions spent on repairs.

Epoxy and vinyl Coatings were developed to see its performance against the phenomenon of accelerated carbonation, in order to determine the effectiveness of the coatings as corrosion inhibitors.

Prisms were manufactured which were embedded in two steel bars (rods) to carry out testing and analysis potentiostatic corrosion rate values for each treatment. Cylindrical specimens were also made to observe the progress of carbonation front through the concrete in the course of the day.

With this study it was determined that the epoxy-based coatings have lower corrosion rate values in relation to vinyl basis treatment and with respect to the control samples (untreated).

1 –INTRODUCCIÓN

El concreto armado (hormigón armado en España) es el material de construcción más ampliamente utilizado en el mundo. A pesar de su impresionante rendimiento en varias estructuras, el deterioro del concreto ha asumido alarmantes proporciones en condiciones de clima duro o agresivo, así como también en las áreas costeras. El concreto se puede definir como una piedra artificial producida cuando el cemento (usualmente portland) se mezcla con un agregado fino (arena), un agregado grueso (grava) y agua.

El concreto por si solo como material de construcción requiere de ciertas propiedades mecánicas que ésta piedra artificial no puede dar. Por lo que desde hace ya varios años se optó por utilizar un acero de refuerzo (varilla) en el concreto.

El concreto reforzado con varillas de acero es uno de los materiales de construcción más usado en todo el mundo, sin embargo presentan el inconveniente de ser susceptibles a fallar por corrosión. El problema de la degradación de las estructuras de concreto debido a procesos de corrosión es serio y de implicaciones económicas mayores. La habilidad para evaluar la corrosión de las varillas de refuerzo en estructuras y poder estimar la vida en servicio remanente es tema de estudios en muchas partes del mundo.

El deterioro de las estructuras de concreto reforzado ha sido un tema de gran relevancia para la industria de la construcción en los últimos años. Se calcula un costo de 300,000 millones de dólares por fallas en la infraestructura en los Estados Unidos de América¹.

El deterioro de estas estructuras debido al problema de la corrosión se puede presentar por dos medios, el ataque por cloruros y el ingreso del CO₂(carbonatación) al concreto. El ataque por cloruros se presenta principalmente en zonas costeras del país y es debido precisamente al contacto de éste con las aguas de mar y las brizas marinas las cuales ocasionan una saturación de cloruros en el concreto.

Por otro lado la corrosión del concreto armado por efectos del CO₂ atmosférico (carbonatación) se presenta en ciudades de altas concentraciones de este gas. Los daños causados al concreto y su armadura por la carbonatación, son el objeto de estudio de esta investigación.

Como es sabido el concreto proporciona un medio alcalino creando a la varilla de acero que constituye el refuerzo, con un pH entre 12.5 y 13 situando a la varilla de acero en la zona de pasivación² y una vez que se inicia la corrosión por efecto de la carbonatación este pH se reduce hasta valores entre 7 y 8 sacando a la varilla de la zona de pasivación y generándose problemas debido a la corrosión del refuerzo.

Dentro de los muchos esfuerzos por evitar este problema que causa millones de dólares anuales en reparaciones, se han generado gran variedad de inhibidores tanto orgánicos como inorgánicos los cuales se agregan a la masa en proporciones no mayores al 3%, así como también se han generado diversas pinturas cuya función es crear una película continua que actúa como barrera física de baja o nula permeabilidad a gases como el dióxido de carbono y agua³.

La aplicación del recubrimiento directamente en el acero (varilla) antes de que esta se introduzca al concreto, es una actividad que en la actualidad no se ha utilizado en gran medida, así que es por eso que el presente trabajo plantea la posibilidad de hacerlo de ésta manera.

1.1 Hipótesis.

- Los recubrimientos base epóxica ofrecen un efecto inhibitor de la corrosión significativo el fenómeno de carbonatación del concreto reforzado.
- Los recubrimientos base vinilica ofrecen poca resistencia a la corrosión por carbonatación, generando altas velocidades de corrosión.

1.2 Meta.

Determinar cual formulación base epóxica es más efectiva en contra del ataque de la corrosión por carbonatación.

1.3 Objetivos

1. Conocer y entender a detalle el fenómeno de la carbonatación. Sus causas y los métodos para su prevención.
2. Evaluar las velocidades de corrosión de los distintos tratamientos.
3. Determinar si existen diferencias significativas en el desempeño de los tratamientos.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 ¿Qué es el concreto armado?

El concreto armado es un material artificial compuesto de partículas de arena y grava las cuales se unen en una mezcla a través del uso de un material cementante (cemento portland) además de estar constituido por barras de acero embebidas las cuales se encargan de tomar los esfuerzos que el concreto por si solo no es capaz de soportar, dando con esto al concreto propiedades importantes que lo colocan como el material más ampliamente utilizado en la industria de la construcción (Fig 2.1).



Figura 2.1. Componentes del concreto armado.

La arena y la grava se denominan agregados, fino y grueso respectivamente. Éstos constituyen los materiales inertes del concreto; a la mezcla cementante se le denomina cementante.

El concreto armado se utilizó desde la tercera década del siglo XIX. Entre 1832 y 1835, Sir Marc Isambard Brunel y Francois Martin Le Brun erigieron, en Inglaterra y Francia, respectivamente, estructuras de este material tales como arcos y edificaciones. A pesar de

estos precedentes Joseph Monier, Francés, es considerado el creador del concreto reforzado. Jardinero de oficio, fabricó macetas de concreto con refuerzo de malla de alambre, registrando su sistema en 1867 ⁴

2.1.1 Ventajas del concreto armado frente a otros materiales.

En comparación con materiales tales como la madera y el acero el concreto presenta las siguientes ventajas.

- Es durable a lo largo del tiempo y no requiere de una gran inversión para su mantenimiento
- Tiene gran resistencia a la compresión
- Es resistente al efecto del agua
- Es más resistente al fuego que la madera y el acero estructural
- Se pueden tener muy diversas formas de acuerdo al tipo de encofrado que se le asigne
- Le confiere un carácter monolítico a sus estructuras lo que les permite resistir más eficientemente las cargas laterales de viento o sismo.
- No requiere de mano de obra muy calificada
- Su gran rigidez y masa evitan problemas de vibraciones

2.1.2 Desventajas del concreto armado

- Tiene poca resistencia a la tracción, aproximadamente la décima parte de su resistencia a la compresión.
- El costo del encofrado puede alcanzar entre un tercio y dos tercios del costo total de la obra.
- Presenta deformaciones variables con el tiempo.

2.2 El Cemento.

Dentro de los materiales denominados conglomerantes hidráulicos, destacan los de naturaleza sílico-calcárea que se obtienen de manera artificial, llamados comúnmente cementos. El proceso que da origen al cemento consiste en tratar dentro de un horno a temperaturas de entre 1400° y 1500°C, una mezcla pulverizada y dosificada de manera adecuada de caliza y arcilla las cuales al reaccionar dan lugar a la formación de un producto denominado clinker⁵. Los cementos pueden ser artificiales o naturales; siendo los artificiales los más utilizados casi exclusivamente en la actualidad debido a su uniformidad, de estos el más ampliamente empleado es el cemento tipo Portland.

2.2.1 Clasificación ASTM

La “American Society for Testing and Materials” (ASTM) realiza una clasificación de los tipos de cementos Portland. De acuerdo a la norma ASTM C-150 los cementos tipo Portland se clasifican como se menciona en la tabla 2.1⁶:

Tabla 2.1 Clasificación ASTM

Tipo I	Cemento de uso general
Tipo II	Genera menor calor de hidratación que el tipo I y es más resistente al ataque por sulfatos. Se utiliza en grandes estructuras en las que el calor de hidratación puede provocar agrietamientos
Tipo III	Cemento de alta resistencia a temprana edad y rápido fraguado es usado cuando se requiere alcanzar una elevada resistencia en pocos días.
Tipo IV	Presenta un calor de hidratación más bajo que el tipo III, se utiliza en construcciones de concreto masivo
Tipo V	Cemento de alta resistencia a la acción de los sulfatos, se utiliza en estructuras que están en contacto con suelos de aguas freáticas de alto contenido de sulfatos y en hormigones con aguas negras domésticas

2.2.2 Normativa Mexicana

La norma mexicana clasifica los cementos de la siguiente manera:

- Tipo de cemento
- Resistencia
- Características especiales

Tipo de cemento:

Tabla 2.2 Clasificación según la norma mexicana⁷

CPO	Cemento Portland Ordinario
CPP	Cemento Portland Puzolánico
CPEG	Cemento Portland con Escoria Granulada de Alto Horno
CPC	Cemento Portland Compuesto
CPS	Cemento Portland con Humo de Silice
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno

Clasificación por resistencia:

Resistencia Normal:

Es la resistencia a la compresión a los 28 días. La clase de resistencia de acuerdo con la resistencia normal se indica por la designación del tipo de cemento, seguida por los valores 20, 30 o 40.

Resistencia rápida:

Es la resistencia a la compresión a los 3 días. Para especificar que un tipo de cemento debe cumplir con una resistencia rápida se le agrega la letra R después de la clase. Solo se definen valores de resistencia rápida para 30R y 40R.

Tabla 2.3 Clasificación por resistencia a la compresión⁷

Clase resistente	Resistencia a la compresión N/mm ²		
	3 días	28 días	
	Mínimo	Mínimo	Máximo
20	-	20	40
30	-	30	50
30R	20	30	50
40	-	40	-
40R	30	40	-

Por características especiales:

Tabla 2.4 Características especiales⁷

Nomenclatura	Descripción
RS	Resistencia a los sulfatos
BRA	Baja Reactividad Alcali-Agregados
BCH	Bajo Calor de Hidratación
B	Blanco

2.2.3 Componentes del cemento

Como ya se mencionó, los cementos son el resultado del perfeccionamiento de los morteros hidráulicos y se forman por la reacción del CaO con caolín (SiO₂) o arcillas, cuya fórmula general puede representarse como²:



Tabla 2.5 Componentes mineralógicos del cemento²

COMPONENTES	% medio	Fórmula
PRINCIPALES		
Cal (óxido de calcio)	62,5	CaO
Sílice (anhídrido silícico)	20,0	SiO ₂
Alúmina (óxido de aluminio)	6,5	Al ₂ O ₃
Óxido Férrico	2,5	Fe ₂ O ₃
COMPONENTES	% medio	Formula
SECUNDARIOS		
Magnesia (óxido de magnesio)	2,0	MgO
Anhídrido sulfúrico	2,0	SO ₃
Cal libre (óxido cálcico no combinado)	1,0	CaO
Álcalis (óxidos de sodio y potasio)	0,5 + 0,5	Na ₂ O + K ₂ O

Los cementos, amasados solos o en forma de mortero u hormigón, solidifican rápidamente por absorción de agua (fraguado), endureciendo después lentamente. Las sustancias que

componen el cemento se hidratan, precipitando como geles, que cristalizan después, o directamente, como cristales microscópicos. A continuación se resumen las principales reacciones de hidratación del cemento:

Reacciones principales durante el fraguado y la hidratación del cemento².

Componente		Productos de Hidratación
$(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O$ Silicato tricálcico + agua	→ ←	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$ Gel de tobermorita + hidróxido de Calcio
$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O$ Silicato dicálcico + agua	→ ←	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$ Gel de tobermorita + hidróxido de Calcio
$4Ca \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 10H_2O + 2Ca(OH)_2$ Ferrialuminato tetracálcico + agua + hidróxido de calcio	→ ←	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ $Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ Ferrialuminato tetracálcico Hidratado
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 12H_2O + Ca(OH)_2$ Aluminato tricálcico + agua + hidróxido de Calcio	→ ←	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ Aluminato tricálcico hidratado
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 10H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Aluminato tricálcico + agua + yeso	→ ←	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ Monosulfoaluminato cálcico

2.3 Agregados.

Los agregados naturales para concreto son una mezcla de rocas y minerales. Mineral es una sustancia sólida natural con una estructura interna ordenada y una composición química que varía dentro de límites estrechos. Los agregados frecuentemente se lavan y se gradúan en la mina o en la planta. Se puede esperar alguna variación en el tipo, calidad, limpieza, granulometría, contenido de humedad y otras propiedades.

Los agregados deben cumplir con algunas normas para que su uso en ingeniería se optimice: deben ser partículas duras, limpias, resistentes, durables y libres de productos químicos absorbidos. Los agregados más frecuentemente utilizados-arena, grava y escoria de alto horno enfriada al aire producen concretos frescos de peso normal con masa volumétrica de 2200 a 2400 kg/m³ (140 a 150 lb/pies³). Los agregados de peso normal deben atender a los requisitos de la ASTM C33, NMX-C-111, NTC 174, UNIT 84 y UNIT 102. Sin embargo el uso de agregado que cumple con estas normas no garantiza que el concreto necesariamente este libre de defectos⁸.

2.3.1 Agregado Fino.

La importancia del uso del tipo y de la calidad correcta del agregado árido no se puede subestimar. Los agregados fino y grueso ocupan cerca del 60% al 75% del volumen del concreto e influyen fuertemente en las propiedades tanto en estado fresco como endurecido, en las proporciones de la mezcla y en la economía del concreto. Los agregados finos generalmente consisten en arena natural o piedra triturada (partida, machacada, pedrejón arena de trituración) con la mayoría de sus partículas menores de 5mm (0.2 pulg)⁸.

2.3.2 Agregado Grueso.

Los agregados gruesos consisten en una o en la combinación de gravas o piedras trituradas con partículas predominantemente mayores que 5 mm (0.2 pulg) y generalmente entre 9.5 mm y 37.5 mm (3/8 y 1 1/2 pulg). Algunos depósitos naturales de agregado, llamados de

gravas de mina, consisten de grava y arena que se pueden utilizar inmediatamente en el concreto.

2.4 Curado del concreto.

En el curado del concreto se tiene como objetivo lograr mantener una temperatura y el contenido de humedad satisfactorios, por un periodo de tiempo que empieza inmediatamente después de la colocación (colado), para que se puedan desarrollar las propiedades deseadas del concreto. Siempre se debe enfatizar la necesidad de curado pues tiene una fuerte influencia sobre las propiedades del concreto endurecido, o sea, el curado hace que el concreto tenga mayor durabilidad, resistencia o abrasión, estabilidad dimensional, resistencia a congelación-deshielo y a descongelantes⁸.

Con el curado adecuado, el concreto se vuelve más impermeable y más resistente a esfuerzos. El desarrollo de las propiedades es muy rápido en los primeros días pero después continúa más lentamente por un periodo de tiempo indefinido⁴.

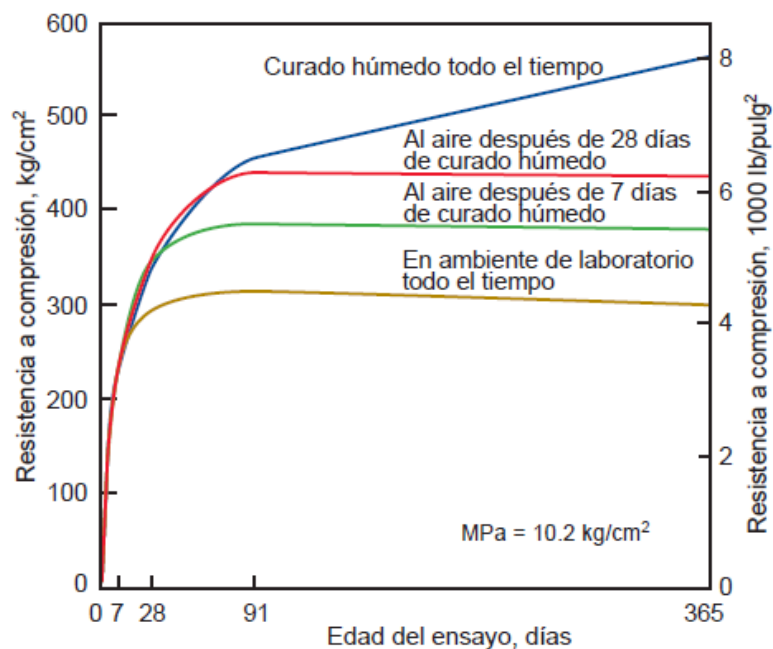


Figura 2.2 efecto del tiempo de curado

2.4.1 Métodos y materiales de curado.

Se pueden presentar principalmente tres métodos de curado:

- Métodos que mantienen el agua de la mezcla (agua de mezclado) presente durante los periodos iniciales de endurecimiento. Entre estos se incluyen encharcamiento o inmersión, rociado, aspersion o niebla y coberturas saturadas de agua. Estos métodos permiten un cierto enfriamiento a través de la evaporación.
- Métodos que reducen la pérdida de agua de la mezcla de la superficie del concreto. Esto se puede hacer cubriéndose el concreto con papel impermeable o plástico o a través de la aplicación de compuestos formadores de membrana.
- Métodos que aceleran el desarrollo de la resistencia a través del suministro de calor y humedad adicional al concreto, esto se realiza normalmente con vapor directo, almohadillas calentadoras o serpentines.

2.4.2 Relación agua cemento.

La relación agua/cemento es una de los factores más importantes en el diseño y fabricación de mezclas de concreto. Para el diseño de las mezclas existen una gran cantidad de métodos empíricos de diseño para obtener concretos con características específicas, sin embargo todos los métodos deben ser tomados solamente como referenciales pues siempre requieren de pruebas de laboratorio para su afinamiento. El método más comúnmente usado es el propuesto por ACI en la norma 211.1-91¹⁰.

Además se cuenta con un gráfico bien determinado que relaciona la resistencia a la compresión y la relación agua/cemento (a/c), la cual es usada para poder hacer el cálculo de la resistencia de los concretos a partir de su relación a/c .

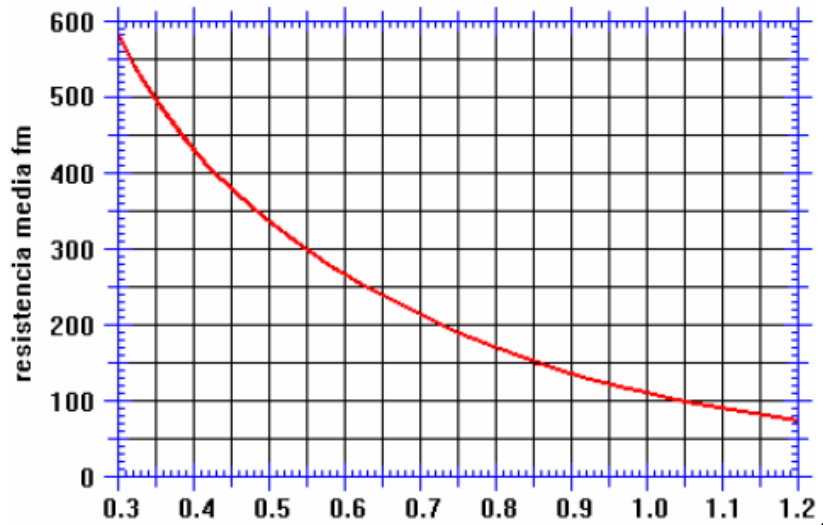


Figura 2.3 Relación agua/cemento (a/c)¹¹

En investigaciones recientes se han encontrado algunos resultados importantes en relación a los distintos tipos de relación agua/cemento (a/c). Eric I. Moreno en uno de sus artículos reporta lo siguiente:

- Los coeficientes de carbonatación en probetas de concreto presentan una variación de acuerdo con la relación agua/cemento (a/c); a mayor a/c , mayor fue el coeficiente de carbonatación¹².

Esto es de gran importancia dado que para pruebas de carbonatación acelerada es vital fijar la relación a/c adecuada para que el proceso de carbonatación sea más rápido o lento, según se requiera en el experimento.

2.5 Proceso de la corrosión.

La corrosión metálica en medio ambiente húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la

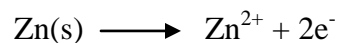
presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica.

Dicho de otro modo; se entiende la corrosión se puede entender como la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo un deterioro drástico en sus propiedades tanto físicas como químicas.

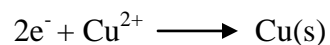
La característica fundamental de este fenómeno es que ocurre en presencia de un electrolito de tal manera que se pueden localizar las llamadas zonas anódicas y catódicas, por lo que se presentan una serie de reacciones, denominadas; reacciones de oxidación y reducción.

Además de la presencia fundamental de un electrolito, se necesitan algunos otros componentes para que este fenómeno se presente y se forme lo que comúnmente se denomina celda electroquímica (Fig. 2.5). Los componentes de esta son:

Ánodo. Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (proceso de corrosión). En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, en el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación la cual se representa de la siguiente manera (para un ánodo de zinc):



Cátodo. Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones. En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción, la cual se representa de la siguiente manera (cátodo de cobre):



Y finalmente se hace uso de un conductor eléctrico el cual se encarga del transporte de los electrones. En muchos de los casos cuando se crea una celda electroquímica dentro del laboratorio, se utiliza otro elemento denominado puente salino.

El puente salino realiza varias funciones; separa físicamente los compartimentos de los electrodos, provee continuidad eléctrica (migración de aniones y cationes) y reduce lo que se denomina potencial de unión líquido-líquido que es el voltaje producido cuando dos soluciones se ponen en contacto.

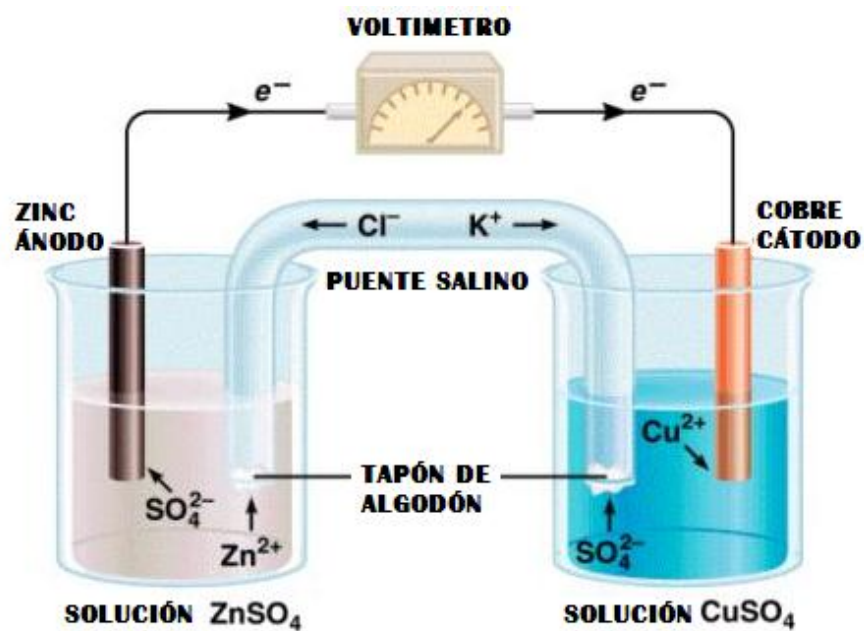


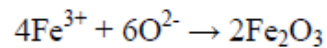
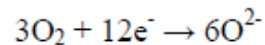
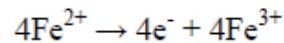
Figura 2.4 Celda Electroquímica

2.6 Corrosión de la Armadura de refuerzo.

La armadura embebida en el concreto en condiciones normales se encuentra en una zona de pasivación, dado que el concreto genera a su alrededor todo un ambiente del tipo alcalino ($pH = 12,5$ aprox.). Una vez pasivada la barra de acero, se forma en su superficie una capa

protectora de Fe₂O₃ de espesor muy pequeño, del orden de 100000 Å, que impide la corrosión ulterior⁹

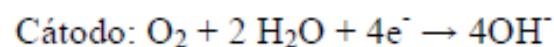
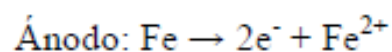
Las reacciones que se presentan para la formación de esta capa protectora son las siguientes:



La corrosión del acero en el concreto armado es un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos que forman las pilas de corrosión se pueden formar de dos maneras diferentes:

- Las pilas de composición se pueden formar cuando se colocan dos metales diferentes dentro del concreto, ejemplo de esto serían las armaduras de acero y los conductos de aluminio o cuando existen variaciones significativas en las características superficiales del acero.
- Las pilas de concentración se pueden formar debido a diferencias en la concentración de los iones disueltos cerca del acero, como los álcalis, cloruros o el oxígeno.

El proceso de corrosión del acero dentro del concreto, de forma simplificada, puede desarrollarse en dos procesos individuales: el proceso anódico, que es la disolución del acero y se produce cuando la capa protectora del acero se elimina en un ambiente ácido (carbonatación), o se hace permeable por la acción de los iones cloruro Cl⁻: y el proceso catódico el cual no se produce hasta que en la superficie del acero se dispone de una cantidad suficiente de oxígeno y agua y se combina con los electrodos suministrados por el ánodo dando lugar a la formación de iones de hidroxilo.



El acero de refuerzo puede ser corroído de manera ocasional por ataque químico directo, pero generalmente se debe a un proceso electroquímico que involucra la existencia de una corriente eléctrica. Generalmente se presenta la formación de una celda electrolytica en la armadura de refuerzo generando de manera progresiva la corrosión de la misma (Fig. 2.5).

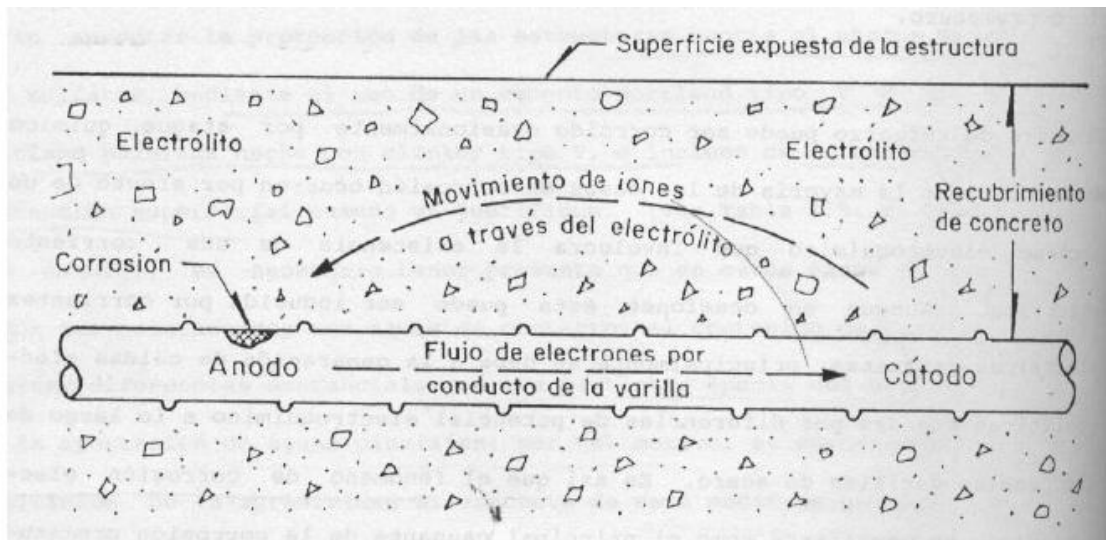
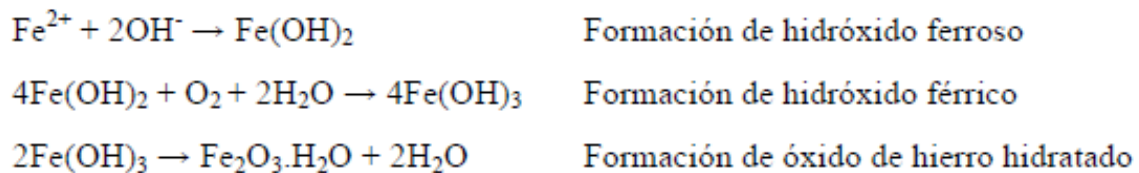


Figura 2.5 Esquema de celda electrolytica en el concreto reforzado¹³

En el proceso de corrosión, inicialmente se produce hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico, de color negro, e hidróxido férrico, rojizo. En caso de no haber suficiente oxígeno, no se forma óxido expansivo ya que no se puede desarrollar la formación de hidróxido férrico.

Las reacciones que se presentan son las siguientes:



La transformación del hierro metálico en óxido ($\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_x$) trae consigo un incremento de volumen que puede llegar a ser del 600% del tamaño original del metal, razón considerada como la principal causa de la expansión y fisuración del concreto¹⁴.

2.6.1 Diagrama de Pourbaix

Este diagrama es un diagrama de equilibrio de potencial/pH, donde el eje de las abscisas representa los valores del pH de la solución, y el eje de las ordenadas representa los valores del potencial del electrodo. Los dominios de estabilidad de las diferentes sustancias consideradas están limitados por líneas que representan condiciones de equilibrio para los siguientes tipos de reacción¹⁶

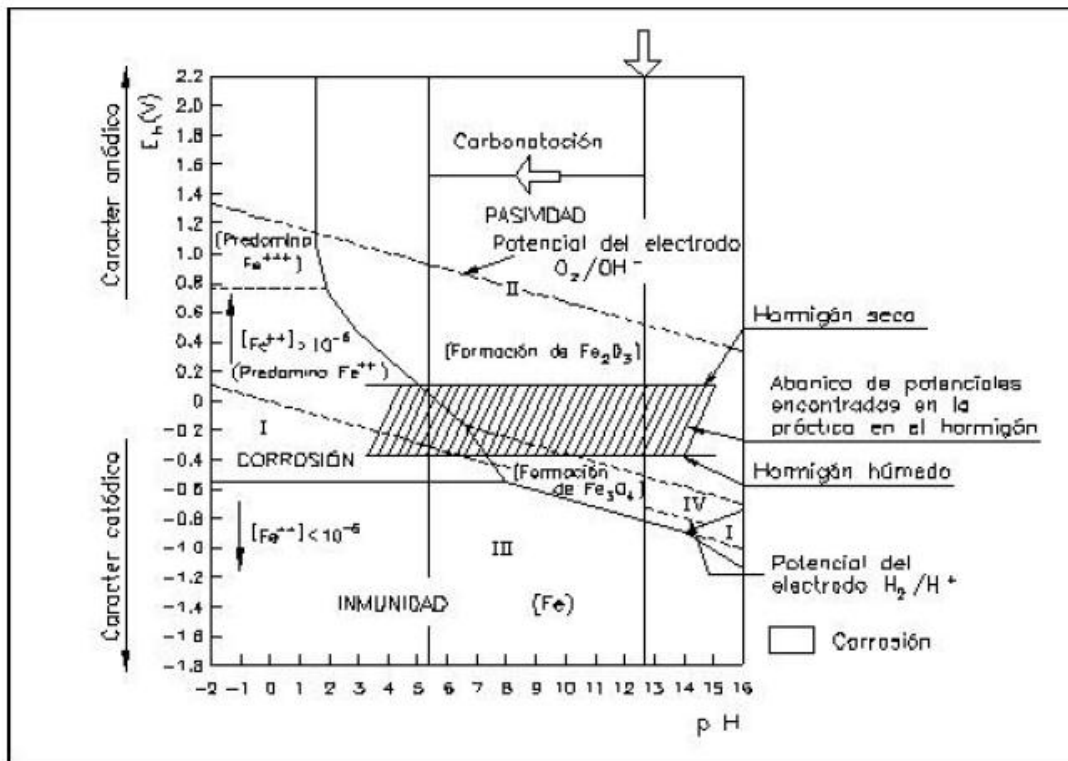


Figura 2.6 Diagrama de Pourbaix del acero embebido en el concreto¹⁵

- Las líneas verticales representan reacciones químicas en las que intervienen iones H^+ o OH^-
- Las líneas inclinadas representan reacciones electroquímicas en las que intervienen iones H^+ o OH^-
- Las líneas horizontales suponen reacciones electroquímicas en las que no intervienen iones H^+ o OH^-

Por lo tanto, los diagramas de Pourbaix establecen para cada metal se corroe, se pasiva o permanece inmune, recordando que el estado pasivo se define cuando el metal se cubre de una capa de óxidos transparente, imperceptible y que actúa de barrera impidiendo la oxidación.

Para el caso del acero, cada zona del diagrama se describe a continuación¹⁵

- Zona II, de pasividad del acero. La protección de que éste goza puede ser eliminada por la existencia de cloruros, que, al destruir la capa de pasivación, ocasionan la corrosión localizada por picaduras.
- Zona I, de corrosión generalizada
- Zona III, de inmunidad (Fe que no pasa a estado iónico)
- Zona IV, de pasividad, por formación de Fe_3O_4 y Fe_2O_3

2.6.2 Tipos de corrosión en las armaduras de refuerzo

La corrosión puede adoptar formas diversas, según la localización de las zonas anódicas y catódicas y la posible existencia de tensiones mecánicas¹⁵. Los tipos de corrosión pueden ser los siguientes:

- Corrosión generalizada; se presenta cuando el ataque afecta a toda la superficie del metal (puede ser corrosión uniforme o corrosión generalizada irregular, según que el

ataque sea o no uniforme). Se produce por un descenso en la alcalinidad del concreto (carbonatación principalmente).

- Corrosión galvánica; debido a la heterogeneidad del concreto y su microambiente, es habitual que los procesos anódico y catódico no se encuentren uniformemente distribuidos, sino que en algunos puntos es más fuerte el proceso anódico y en otros el catódico¹⁷. En el caso específico de concentración en un número reducido de puntos, con una reducida relación entre las zonas anódicas y las catódicas, el ataque en las anódicas se intensifica fuertemente dando lugar a la corrosión por picaduras. La situación más agresiva es la presencia de cloruros.
- Corrosión bajo tensión con generación de fisuras; cuando, además del proceso de corrosión existe una tensión mecánica elevada, y un metal susceptible a este fenómeno.
- Corrosión por fatiga; cuando coexisten un proceso de corrosión y una sollicitación cíclica importante.

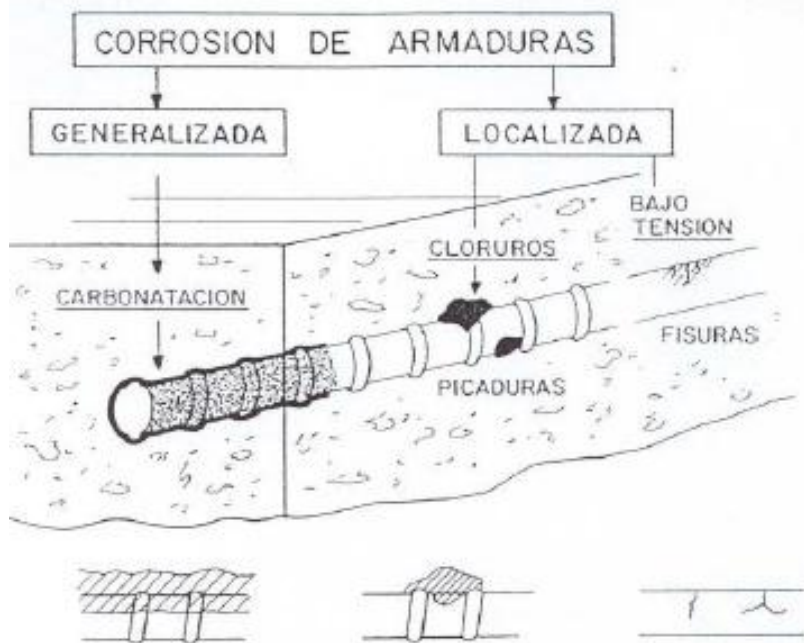


Figura 2.7 Tipos de corrosión de la armadura de refuerzo¹⁸

2.6.3 Corrosión por cloruros

La corrosión localizada en forma de picaduras se puede desencadenar debido a la presencia de iones despasivantes en cantidades suficientes, los cuales rompen localmente las películas de óxido submicroscópicas y continuas, las cuales se encargan de la pasivación del acero.

Los encargados de este proceso son los cloruros; ya sean añadidos al concreto como aditivos, o en las sales para provocar el deshielo, o bien porque los contenga el medio ambiente y penetren por difusión en las zonas costeras.

Los cloruros son transportados desde la superficie hasta la armadura a través del agua de la estructura de poros. De esta manera, se forma una celda de corrosión con una zona catódica en la cual se da el proceso de reducción y un área anódica pequeña, la picadura, donde se disuelve el acero (Fig. 2.8).

Los iones de cloruro Cl^- se disuelven en el agua que contienen los poros y avanzan hacia el interior por difusión u otros mecanismos de transporte. La concentración de los cloruros decrece desde la superficie hasta el interior del concreto. Los ciclos de humectación y desecación de la superficie del concreto con agua conteniendo cloruros, producen un aumento de estos en la capa superficial.

La repetición de este proceso puede causar una elevada concentración de cloruros en la zona de secado y humectación del concreto.

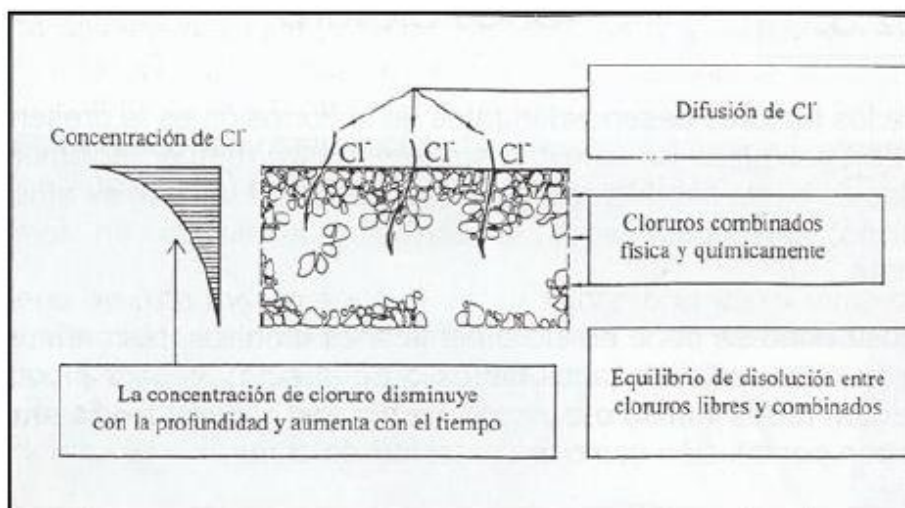


Figura 2.8 Esquema del fenómeno de corrosión por Cl^- ¹⁹

Los iones cloruro disueltos en los poros pueden interactuar con las fases sólidas del concreto quedando inmovilizados, por tanto, el cloruro dentro del concreto puede encontrarse en varios estados:

- Cloruro ligado: es el que permanece unido a las fases sólidas del concreto. Este cloruro queda inmovilizado, sin posibilidad de moverse hacia el interior del concreto.
- Cloruro libre: es el que permanece disuelto en el agua que contiene los poros. Se desplaza por el interior del concreto mediante difusión u otros mecanismos.
- Cloruro total: es la cantidad total de cloruro que contiene el concreto, sin hacer distinción entre cloruro libre y ligado. La concentración de cloruro total en un concreto es igual a la suma de concentraciones de cloruro libre y ligado.

La despasivación del acero a causa de la presencia de iones de cloruros depende de dos parámetros que son:

- Coeficiente de difusión del concreto, el cual varía en función del tamaño y distribución de los poros del concreto.
- La capacidad del concreto para fijar o combinar cloruros.

Así pues, el ataque por cloruros comienza con la picadura en los puntos débiles de la interfase acero-hormigón. Un punto débil se puede generar debido a una caída local del pH, a un hueco de aire por mala compactación, a una fisura del concreto o a un defecto de la superficie del acero. La formación de ánodos locales en los puntos débiles crea diferencias de potencial que atraen cloruros. Al eliminar oxígeno en el comienzo de la picadura, la superficie del acero situada bajo los productos sólidos de la corrosión se acidifica, según la siguiente ecuación²⁰:

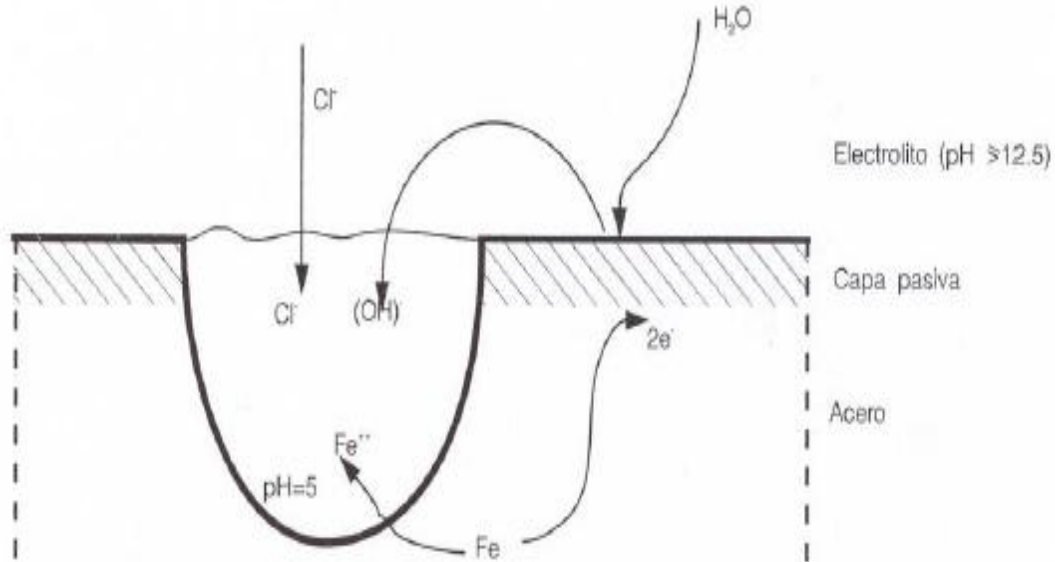
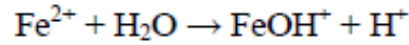
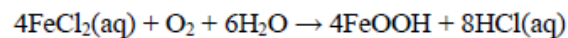


Figura 2.9 Corrosión por picaduras por la acción de cloruros²¹

El efecto catalítico de los cloruros es mayor en el concreto con presencia de oxígeno, debido a la descomposición de los complejos de cloro al difundirse de la picadura de corrosión pobre en oxígeno al concreto rico en oxígeno. Los complejos de cloro no son estables en presencia de oxígeno, según se describe en la siguiente ecuación²⁰:



El resultado es una acidificación mayor y una liberación de iones cloruro. Ambos efectos aceleran la corrosión. Se han detectado valores de pH de 1,0 en las picaduras; en semejante pH, la disolución ácida del acero puede ser mucho más rápida que la corrosión electroquímica.

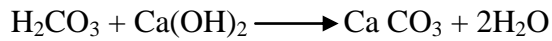
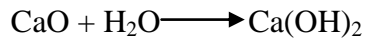
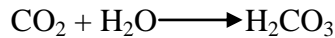
Esta característica es lo que diferencia la corrosión localizada de la galvánica: la corrosión se acelera en la picadura o en la hendidura al producirse ésta. Incluso en algunos casos, el nivel de cloruros no es lo suficientemente elevado como para provocar la corrosión por picaduras de la armadura, pero sí como para iniciar la corrosión por hendidura en la interfase entre la barra y el concreto; el mecanismo de esta corrosión podría seguir debiéndose a la disolución, la acidificación local por la hidrólisis de los iones hierro y los procesos de acumulación de cloruros²².

2.6.4 Corrosión por carbonatación

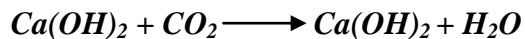
La solución acuosa de la red de poros contiene hidróxidos de calcio, sodio y potasio disueltos, los cuales provocan que el pH de la disolución presente en los poros entre 12,5 y 13,5. En dichas condiciones, el acero embebido en el concreto se encuentra en la zona de protección del diagrama de Pourbaix. Sin embargo, la estructura porosa del hormigón o concreto permite la penetración a su interior del dióxido de carbono presente en el aire. Cuando esto sucede se produce la reacción del CO₂ con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido de calcio y de los compuestos hidratados del cemento en equilibrio en dicha fase líquida.

Después de la hidratación, los hidróxidos de sodio y de potasio están completamente disueltos en la solución de los poros por lo que reaccionan rápidamente con el CO₂ disuelto en los mismos. Después de la neutralización de los iones alcalinos en forma de carbonatos, el hidróxido cálcico se disuelve para restaurar el equilibrio químico y se forma el carbonato cálcico que cristaliza en calcita estable y aragonito metaestable. Ambas, la disolución de los álcalis y la disolución de CO₂, requieren agua libre en la disolución. Como la concentración de hidróxido de calcio en la pasta de cemento es mucho mayor que la de los hidróxidos sódicos o potásicos, la primera es el factor dominante para mantener la alcalinidad del líquido. Así, la carbonatación puede describirse por la reacción del hidróxido sódico sin tener en cuenta a los álcalis minoritarios. La formación de carbonato cálcico desde hidróxido cálcico supone un incremento en volumen del 11%

El proceso de carbonatación se puede describir como sigue:



La reacción se puede escribir de forma simplificada:



Como consecuencia, cuando todo el Ca(OH)_2 , NaOH y KOH presentes en los poros han sido carbonatados, se reduce la concentración de iones hidroxilo de la solución de los poros y, por lo tanto, el pH decrece.

En presencia de agua y exceso de CO_2 , se forma bicarbonato cálcico según:



El cambio en los constituyentes del concreto u hormigón, supone modificaciones en su estructura y en sus características. En el momento en que todo el cemento endurecido ha sido completamente carbonatado, se mide un pH inferior a 9 (Fig. 2.10). como consecuencia inmediata, las armaduras pasan del estado pasivo a la zona de corrosión del diagrama de Pourbaix.

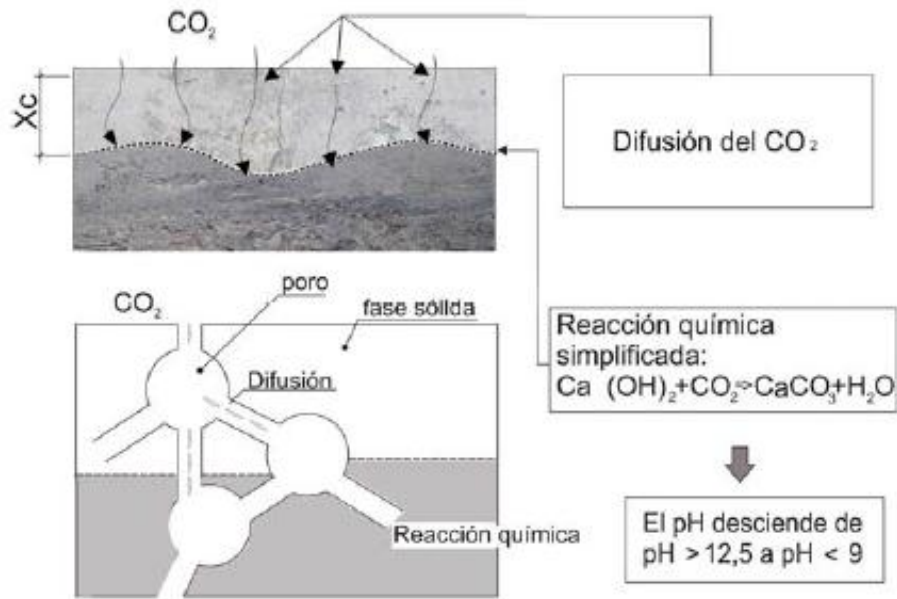


Figura 2.10 Proceso de Carbonatación²³

La carbonatación se produce para concentraciones de CO_2 bajas. La velocidad de avance del frente carbonatado crece en zonas más contaminadas como pueden ser zonas urbanas. El desarrollo de la carbonatación depende en gran medida de los siguientes factores:

- Contenido de CO_2 en la atmósfera
- Permeabilidad del hormigón
- Cantidad de sustancia carbonatable (contenido de cemento y tipo de cemento)
- Humedad relativa del ambiente

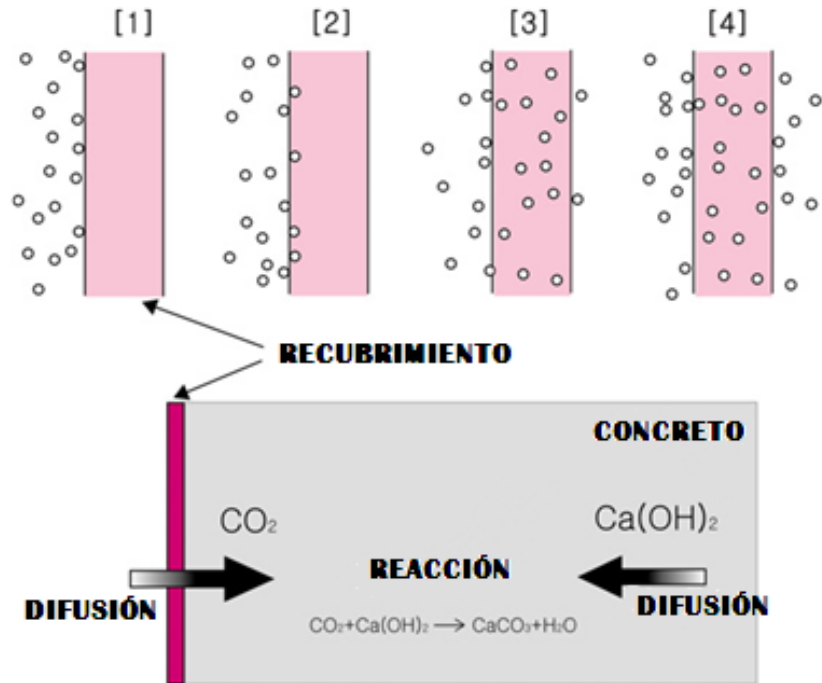


Figura 2.11 Difusión de CO₂

La cinética de la reacción de carbonatación puede considerarse que sigue un modelo parabólico donde la profundidad del frente de carbonatación es función de la raíz cuadrada del tiempo:

$$d_K = Kc * (t)^{1/2}$$

Donde d_K es el espesor de la capa carbonatada, t es el tiempo de exposición y Kc es una constante que depende de la permeabilidad del recubrimiento. El aumento de la relación agua-cemento favorece el proceso de carbonatación. Como estimación, un concreto con relación 0,7 presenta una profundidad de carbonatación del orden del doble que con una relación 0,5.

El criterio para la determinación de la carbonatación es²⁴

1. Cuando el frente de carbonatación avanza como una línea paralela a la superficie, la profundidad de carbonatación d_K se determina como se muestra en la figura 2.11 (a)

2. Cuando el frente de carbonatación avanza como se muestra en la figura 2.11 (b), se tomará la profundidad de la gráfica promedio d_K y la máxima profundidad d_{Kmax} es registrada.
3. Si el frente de carbonatación avanza paralelo a la superficie con áreas carbonatadas, aisladas y profundas, como se muestra en la figura 2.11 (c), entonces la máxima profundidad d_{Kmax} de la carbonatación se debe dar así como la profundidad normal d_K . en este caso, ningún promedio es calculado.

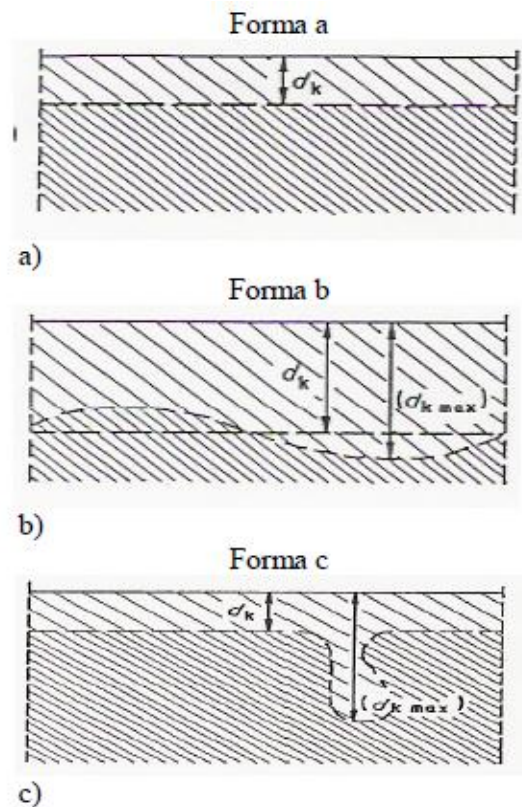


Figura 2.12

Humedades relativas de entre 60 y el 75% favorecen al máximo la reacción de carbonatación, humedades superiores al 80% dificultan la difusión de CO_2 siendo muy difícil que ésta se produzca en concretos completamente saturados. En concretos u hormigones muy secos el CO_2 encuentra mucha dificultad para reaccionar sin la presencia de suficiente humedad.

2.7 ¿Como evitar la corrosión?

Antes de ver un análisis un tanto más profundo a las formas de proteger sobre la corrosión, hablaremos un poco sobre la Protección Catódica y la Protección Anódica.

La **PROTECCIÓN CATÓDICA** ocurre cuando un metal es forzado a ser el cátodo de la celda corrosiva adhiriéndole (acoplándolo o recubriéndolo) de un metal que se corroa más fácilmente que él, de forma tal que esa capa recubridora de metal se corroa antes que el metal que está siendo protegido y así se evite la reacción corrosiva.

Una forma conocida de Protección Catódica es la GALVANIZACIÓN, que consiste en cubrir un metal con Zinc para que éste se corroa primero. Lo que se hace es convertir al Zinc en un **ÁNODO DE SACRIFICIO**, porque él ha de corroerse antes que la pieza metálica protegida.

Por otro lado, la **PROTECCIÓN ANÓDICA** es un método similar que consiste en recubrir el metal con una fina capa de óxido para que no se corroa.

Existen metales como el Aluminio que al contacto con el aire son capaces de generar espontáneamente esta capa de óxido y por lo tanto, se hacen resistentes a la corrosión. Aún así, la capa de óxido que recubre al metal no puede ser cualquiera.

Tiene que ser adherente y muy firme, ya que de lo contrario no serviría para nada. Por ejemplo, el óxido de hierro no es capaz de proteger al hierro, porque no se adquiere a él en la forma requerida.

Selección de materiales

La selección de los materiales que vayamos a usar será factor decisivo en el control de la corrosión a continuación se enunciarán algunas reglas generales para la selección de materiales:

- Para condiciones no oxidantes o reductoras tales como ácidos y soluciones acuosas libres de aire, se utilizan frecuentemente aleaciones de Ni y Cr.

- Para condiciones oxidantes se usan aleaciones que contengan Cr.
- Para condiciones altamente oxidantes se aconseja la utilización de Ti y
- Los elementos cerámicos poseen buena resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas pero son quebradizos, su utilización se restringe a procesos que no incluyan riesgos.

2.7.1 Recubrimientos metálicos

Los recubrimientos se aplican mediante capas finas que separen el ambiente corrosivo del metal, es decir que puedan servir como ánodos sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente. Los galvanizados son un buen ejemplo de este caso. Un recubrimiento continuo de zinc y estaño aísla el acero respecto al electrolito. A veces se presentan fallas con estos metales, cuando el riesgo de corrosión es muy elevado se recomienda hacer un recubrimiento con Alclad.

El Alclad es un producto forjado, compuesto formado por un núcleo de una aleación de aluminio y que tiene en una o dos superficies un recubrimiento de aluminio o aleación de aluminio que es anódico al núcleo y por lo tanto protege electroquímicamente al núcleo contra la corrosión.

Recubrimientos inorgánicos

En algunos casos es necesario hacer recubrimientos con material inorgánico, los más usados son el vidrio y los cerámicos, estos recubrimientos proporcionan acabados tersos y duraderos. Aunque si se expone un pequeño lugar anódico se experimenta una corrosión rápida pero fácil de localizar.

Recubrimientos orgánicos

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos han dado muy buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales proveen barreras finas tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos. El uso de capas orgánicas protege más el metal de la corrosión que muchos otros métodos. Aunque

debe escogerse muy bien, ya que hay procesos que incluyen tratamientos con alcoholes que en algún momento pueden disolver los materiales orgánicos.

2.7.2 Diseño

Este quizá el método más efectivo para el control de la corrosión, ya que si hacemos un buen diseño y una buena planeación podemos evitar dicho fenómeno, a continuación se enumeraran algunas reglas generales que se deben seguir:

- Se debe tener en cuenta la acción penetrante de la corrosión junto con los requerimientos de la fuerza mecánica cuando se considere el espesor del metal utilizado. Esto se utiliza para tuberías y tanques que contengan líquidos.
- Son preferibles los recipientes soldados que los remachados para reducir la corrosión por grieta
- Se deben usar preferiblemente metales galvánicamente similares para prevenir para prevenir la corrosión galvánica. Si se atornillan metales no similares galvánicamente se deben usar arandelas no metálicas para eliminar contactos eléctricos entre los materiales.
- Es preciso evitar tensión excesiva y concentraciones de tensión en entornos corrosivos, para prevenir la ruptura por corrosión por esfuerzos, especialmente en aceros inoxidable, latones y otros materiales susceptibles a este tipo de corrosión.
- Se deben evitar recodos agudos en sistemas de tuberías por donde circulan fluidos. En estas áreas donde cambia la dirección del fluido bruscamente se potencia la corrosión por erosión.
- Se deben diseñar los tanques y recipientes de una manera que sean fáciles de limpiar y desaguar, ya que el estancamiento de sustancias corrosivas provoca la aparición de celdas por concentración.
- Se debe hacer un diseño eficiente de aquellas piezas que se espera queden inservibles en poco tiempo, para que sean fáciles de reemplazar.
- Es importante también diseñar sistemas de calefacción que no den lugar a zonas puntuales calientes, los cambios de calor ocasionan corrosión.

Alteración por el entorno

Las condiciones ambientales son muy importantes para el control de corrosión, algunos métodos usados son:

- Bajando la temperatura se consigue disminuir la velocidad de reacción, por ende se disminuye el riesgo de corrosión.
- Disminuyendo la velocidad de un fluido corrosivo se reduce la corrosión por erosión. Sin embargo, para metales y aleaciones que se pasivan, es más importante evitar las disoluciones estancadas.
- Eliminar el oxígeno de las soluciones acuosas reduce la corrosión especialmente en las calderas de agua.
- La reducción de la concentración de iones corrosivos en una solución que está corroyendo un metal puede hacer que disminuya la velocidad de corrosión, se utiliza principalmente en aceros inoxidable.

La adición de inhibidores que son principalmente catalizadores de retardo disminuye las probabilidades de corrosión. Los inhibidores son de varios tipos: los inhibidores de absorción que forman una película protectora, los inhibidores barrederos que eliminan oxígeno. En general, los inhibidores son agentes químicos, añadidos a la solución de electrolito, emigran preferentemente hacia la superficie del ánodo o del cátodo y producen una polarización por concentración o por resistencia.

2.8 Inhibidores de la corrosión

Los inhibidores de corrosión, son productos que actúan ya sea formando películas sobre la superficie metálica, tales como los molibdatos, fosfatos o etanolaminas, o bien entregando sus electrones al medio. Por lo general los inhibidores de este tipo son azoles modificados que actúan sinérgicamente con otros inhibidores tales como nitritos, fosfatos y silicatos. La química de los inhibidores no está del todo desarrollada aun. Su uso es en el campo de los sistemas de enfriamiento o disipadores de calor tales como los radiadores, torres de

enfriamiento, calderas y "chillers". El uso de las etanolaminas es típico en los algunos combustibles para proteger los sistemas de contención (como tuberías y tanques).

Los inhibidores orgánicos, que consisten en moléculas carboxílicas, son de naturaleza polar, y son atraídos hacia las zonas donde se crean los pares galvánicos originarios de la corrosión. Únicamente interaccionan con las áreas anódicas ó positivas, en donde se quedan adheridas. Únicamente en estas zonas donde interaccionan, se crean capas monomoleculares, teniendo como ventaja que el área de intercambio, y los coeficientes de trasferencias de calor apenas se ven afectados. Gracias a esta acción puntual, este tipo de inhibidores se les conoce como “moléculas selectivas”, ya que en los puntos donde no existe corrosión no interactúan.

Todas las situaciones que se producen con los inhibidores tradicionales, con este nuevo tipo de inhibidores ya no se van a producir, evitando las precipitaciones, depósitos, abrasión de las bombas, reducción de los intercambios térmicos, etc.

Parece claro que para que empiecen a actuar este nuevo tipo de inhibidores orgánicos, debe existir inicialmente puntos de corrosión. Pero también está claro, que una vez producida la corrosión, se crea una capa monomolecular, y se aísla eléctricamente el circuito creado y que causa la corrosión. En estas zonas anódicas microscópicas se desplazan muy rápidamente, bajo la influencia del movimiento libre de los electrones en los metales.

Cuando ocurre el desplazamiento de estas áreas anódicas, los inhibidores se desplazan de la superficie metálica en la que se encuentren hacia el fluido indirecto, y volverán a actuar en otro punto de la instalación donde se creen áreas anódicas.

Por esta razón, también a estos inhibidores se les atribuye una larga duración dentro de la instalación, ya que únicamente actúan cuando se produce la corrosión: prácticamente no se degradan con el tiempo.

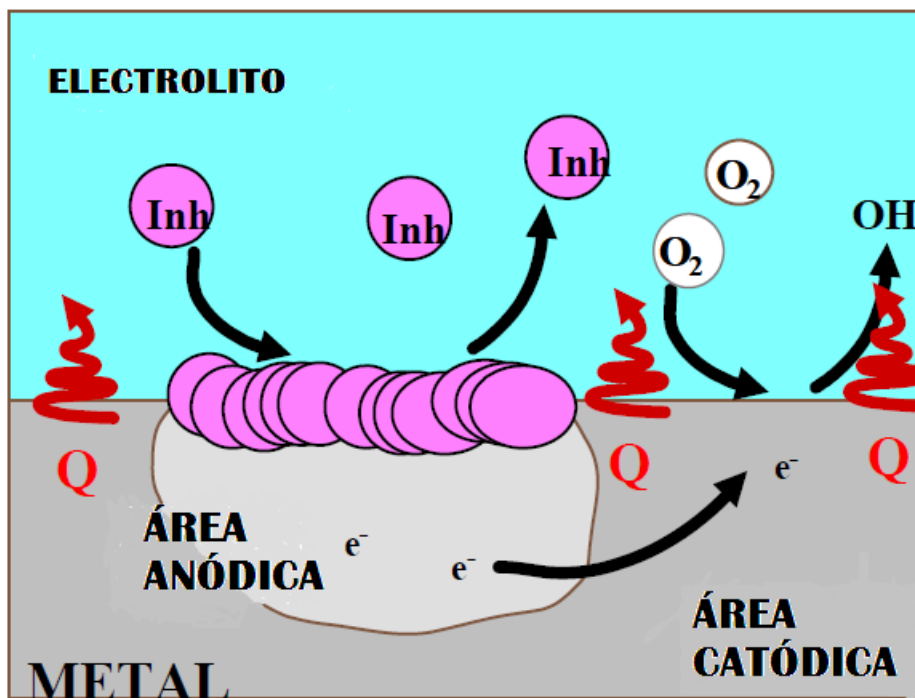


Figura 2.13 Forma de actuar de los inhibidores orgánicos

2.8.1 Tipo de protección

Aislamiento del medio. Existen distintos medios para impedir que ocurra la reacción química. Como primera medida de protección se puede aislar la pieza del ambiente, dándole una mano de pintura, cubriendo la pieza de plástico, haciendo un tratamiento de superficie (por ejemplo, nitruración, cromatación o proyección plasma).

Galvanismo anódico o protección catódica. También se puede introducir otra pieza para perturbar la reacción; es el principio del "ánodo de sacrificio" o "protección galvánica" (protección catódica). Se coloca una pieza de aleaciones de zinc, aleaciones de magnesio y aleaciones de aluminio, que se van a corroer en lugar de la pieza que se quiere proteger; la reacción química entre el ambiente y la pieza sacrificada impide la reacción entre el ambiente y la pieza útil. En medio acuoso, basta con atornillar el ánodo de sacrificio a la pieza que se debe proteger. Al aire, hay que recubrir totalmente la pieza; es el principio de la galvanización. Este método se usa ampliamente en la ingeniería naval. También se usa en la protección de tuberías enterradas.

Galvanoplastia. La pieza se puede recubrir con una película de otro metal electrodepositado cuyo potencial de reducción es más estable que el alma de la pieza.

Galvanoplastia existe como el niquelado, el cincado (galvanizado), el cobreado y el cromatado (cromo duro o cromo decorativo) estañado, etc.

El cromado usado comúnmente en la industria automotriz y en la de los fittings confiere una protección estable al alma de hierro con la cual se confecciona el artículo. El cromado (no confundir el cromado, un depósito de cromo, con la cromatación, que es la formación de una capa de metal combinado con iones de cromo VI). En efecto, el cromo mismo no se corroe, protegiendo así la pieza, pero la mínima rayadura es catastrófica, pues la pieza hace entonces las veces de ánodo de sacrificio del cromo y se corroe a gran velocidad. Las pinturas anticorrosión con plomo han sido abandonadas a causa de su impacto dramático en el medio ambiente y en la salud.



Figura 2.14 Oxidación metálica

Aplicación de inhibidores asociados a una película de fijación. En este caso, caen las pinturas anticorrosivas cuyas formulaciones aparte de aportar con una película de aislamiento de tipo epóxico fenólico o epoxi-ureico llevan asociados un paquete anticorrosivo compuesto por moléculas orgánicas o minerales aceptoras de electrones tales como los azoles.

Es también conveniente mencionar que un inhibidor de corrosión deberá especificarse sobre qué tipo de corrosión va a inhibir dado la gran diversidad de tipos y formas de corrosión dependiendo principalmente de las condiciones del medio donde se está llevando a cabo esta.

Exposición a soluciones reductoras. La superficie es expuesta a elementos químicos disueltos en una solución a bajas concentraciones, dichas especies son pares reductores que se oxidan ellos mismos a cambio de la pieza y además contribuyen con la pasivación o inactivación de la superficie formando micropelículas químicas estables. Estas especies se encuentran comúnmente en anticongelantes, pinturas base acuosa y otras aplicaciones. La corrosión también puede darse debido al contacto con el oxígeno.

Modo de actuar de los inhibidores de corrosión.

Se acepta, generalmente, que el efecto beneficioso de un inhibidor es el resultado de una de las formas de actuar siguientes²⁵:

- a) Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal
- b) Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable
- c) Formación, por conversión, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.
- d) Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo.

2.8.2 benzoato de sodio y benzotriazol como inhibidores de la corrosión.

En los últimos años se ha podido comprobar que compuestos como el Benzotriazol($C_6H_5N_3$) y el Benzoato de sodio (C_6H_5COONa), arrojan resultados satisfactorios al utilizarse como inhibidores de corrosión, principalmente en el cobre.

En el caso del Benzotriazol, éste actúa de tal manera que crea una diminuta capa pasivante sobre las superficies metálicas. Recientemente se realizaron una serie de investigaciones en las cuales se agregaron cantidades muy pequeñas de ambos compuestos a diferentes tipos de pinturas, las cuales se aplicaron sobre superficies metálicas y se sometieron a medios corrosivos.

El mecanismo de activación de dichos azoles, se lleva a cabo mediante un vínculo con los iones del acero en la superficie del metal para formar una capa protectora que inhibe la oxidación.

En el Centro de Asimilación Tecnológica (CAT) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, se han realizado investigaciones con dichos compuestos, diluidos en distintos tipos de pinturas. En el CAT se han encontrado formulaciones que sobresalen de entre otras por su excelente desempeño contra la corrosión en el acero. Dichas formulaciones se mencionan a continuación²⁶:

Tipo de pintura	Inhibidor (gramos)	
	Benzotriazol	B. de sodio
Vinílica	0.11909	0.14410
Epóxica	0.23818	0.2880

Dichas formulaciones se someterán a pruebas bajo condiciones de carbonatación acelerada en el presente trabajo. Dado que su desempeño es muy satisfactorio en determinados medios (Solución salina principalmente), la finalidad del presente trabajo es evaluar su posible buen desempeño bajo condiciones de exposición a altas concentraciones de CO₂

2.8.3 Acción de los inhibidores de la corrosión en el concreto armado

Los inhibidores de corrosión modernos están basados en la combinación de inhibidores orgánicos e inorgánicos, extensamente probados, compuestos por aminoalcoholes (AMA). Los inhibidores basados en aminoalcoholes no alteran ninguna de las características del hormigón fresco o endurecido.

Forman alrededor de las armaduras una película protectora. Otorgan una protección anódica (inhibe la ionización del acero) y catódica (obstruye el oxígeno disponible en la superficie del acero). Una importante ventaja frente a otros inhibidores es que no tiene ningún efecto nocivo para el medio ambiente o las personas.

Este moderno tipo de inhibidor puede usarse como protección preventiva en una amplia gama de estructuras de hormigón armado, tales como: puertos, muelles y estructuras marítimas, viaductos, puentes, túneles, construcciones bajo tierra, construcción en suelos salinos, ambientes agresivos industriales y en la rehabilitación de estructuras afectadas por corrosión.

2.8.4 Aditivos inhibidores de corrosión

Los aditivos inhibidores de corrosión son sustancias que adicionadas en pequeñas cantidades al hormigón, en el momento de su confección, logran inhibir las reacciones necesarias de manera que la reacción electroquímica no ocurra. Se adicionan a la mezcla en la planta o directamente al camión mixer en la obra.

Los modernos inhibidores basados en aminoalcoholes, también se pueden aplicar como impregnaciones sobre la superficie del hormigón. El líquido inhibidor de la corrosión penetra por difusión hasta varios centímetros de profundidad, a una velocidad de 2 a 20 mm por día, alcanzando las armaduras y protegiéndolas con una capa pasivante o reforzando la existente si la hubiera.

La gran capacidad de penetración de estos inhibidores permite su uso para asegurar la durabilidad de estructuras nuevas y especialmente de aquellas que se someten a rehabilitación.

2.8.5 Ensayos de eficacia

En los ensayos y monitoreo llevados a cabo dentro del "Programa de Desarrollo Estratégico de Autopistas" (SHRP) de Estados Unidos, realizados en condiciones reales en puentes, se verificó la difusión y penetración hasta las armaduras de los inhibidores basados en aminoalcoholes.

La eficacia de los inhibidores de corrosión ha sido verificada mediante Espectroscopia de masa de Ion Secundario (SIMS) con lo cual se identifica una capa superficial continua de 10-8m de espesor que cubre el ánodo y el cátodo, compuesta por la molécula central del aminoalcohol y sus radicales asociados.

Ensayos en Estados Unidos y Alemania muestran que los inhibidores basados en aminoalcoholes, al ser colocados en soluciones con cloruros forman la película protectora desplazando los cloruros de la superficie del acero, aún con el acero inmerso en una solución salina diluida. También ha sido demostrado que la película protectora del aminoalcohol no es removida cuando la superficie de acero es lavada con agua, lo que indica la estabilidad del inhibidor frente al flujo de agua en el hormigón.

Ensayos realizados en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja de España, indican que el inhibidor basado en aminoalcohol actúa como un eficaz inhibidor al formar una película adsorbida sobre la superficie del acero que previene la acción de iones agresivos sobre el.

En ensayos realizados en vigas con hormigón agrietado, sometido a ciclos de humedecimiento y secado en presencia de soluciones salinas, se evaluó la capacidad del inhibidor para proteger las armaduras, determinando el potencial de corrosión y la corriente

de corrosión, así como el tiempo hasta el inicio de la corrosión. Los resultados indican que el inhibidor basado en aminoalcohol es efectivo en retardar la aparición de la corrosión.

2.9 Uso de pinturas como película protectora

En la actualidad, un método muy utilizado en contra de la corrosión es la protección mediante el uso de pinturas. El término pintura abarca distintos materiales como esmaltes, barnices, lacas y otros que son capaces de recubrir una superficie para protegerla.

El objetivo de los recubrimientos de pintura es el de impedir el proceso corrosivo del sustrato metálico por alguno de los siguientes mecanismos:

- Efecto barrera
- Efecto inhibidor
- Efecto de protección catódica
- Resistencia iónica

Las pinturas están compuestas por los siguientes componentes²⁷:

- Resina o aglutinante: es el principal componente de la película seca, responsable de propiedades físicas y químicas de recubrimiento: durabilidad, flexibilidad, adherencia, cohesión, etc. Son polímeros orgánicos.
- Polímeros termoplásticos
- Polímeros termoestables
- Componentes volátiles: mantienen en la disolución la resina y/o facilitan la aplicación (pinturas de base disolventes como hidrocarburos, cetonas, ésteres, etc. Y pinturas base agua).

- **Pigmentos:** sólidos finamente divididos con funciones muy variadas (color, brillo, resistencia a la corrosión, etc). Se encuentran en dispersión en fase líquida, y se mantienen en suspensión en la pintura seca.
- **Aditivos:** añadidos en concentraciones muy bajas con funciones específicas muy variadas (secantes, plastificantes, antipiel, etc)

2.9.1 Clasificación de las pinturas

Las pinturas se clasifican según su composición, según la aplicación a que va destinada, según la finalidad de la capa de pintura, según el procedimiento de aplicación empleado, etc²⁸.

- *Composición.* Las pinturas se clasifican según el aglutinante, según el disolvente y según el pigmento. Así se habla de pinturas epoxi, de pinturas al agua y de pinturas antiincrustante, respectivamente.
- *Aplicación.* Existen pinturas anticorrosivas, decorativas, pinturas para superficies férricas, para superficies de aluminio, etc.
- *Finalidad.* La finalidad de una pintura puede ser inhibidora, aislante, protección catódica, ignífuga, imprimación, etc.
- *Procedimiento de aplicación empleado.* Las pinturas se pueden aplicar en brocha, por inmersión, por electroforesis, por secado al horno, etc.

2.9.2 Pintura vinílica

Las pinturas vinílicas utilizan resinas formadas a partir de monómeros que contienen dobles enlaces que polimerizan por adición lineal en moléculas de largas cadenas. Entre éstas están las resinas derivadas de los monómeros cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno y sus derivados, cloruro vinílico, butadieno, acrilonitrilo, y ésteres acrílicos y metacrílicos.

Durante el secado de estas pinturas no se necesita el oxígeno. Se forman películas tenaces y homogéneas. Tienen buena flexibilidad y resistencia a la abrasión. Tienen excelente resistencia química a los ácidos, a los álcalis y al alcohol.

2.9.3 Pintura epoxica

Epoxídicas.

Los ligantes de las pinturas epoxídicas se fabrican a partir del bistenol A y de la epiclohidrina en distintas proporciones, según las propiedades específicas del producto acabado. No polimerizan por si solas, sino que necesitan catalizadores tales como aminas, resinas amínicas, poliamidas, ácidos grasos y resinas fenólicas. El peso molecular más elevado está unido generalmente con una mayor tenacidad y resistencia a la abrasión, humedad y ataque químico, pero con poder de disolución más bajo y menos contenido de sólidos a la viscosidad de aplicación.

Brea - epoxy

Las pinturas brea – epoxy están constituidas por una serie de resinas epoxídicas y de asfalto o de brea de hulla, capaz de curar dando una textura altamente reticulada.

Tienen buena resistencia al agua, incluso a temperaturas elevadas, buena adherencia y buena resistencia química a los ácidos, álcalis y sales. Además se suelen conseguir elevados espesores con pocas capas de pintura. El principal inconveniente es que sólo se fabrican en colores oscuros.

2.9.4 Óxidos metálicos laminares²⁹

Los óxidos metálicos laminares son de origen natural, tienen como peculiar característica su forma y tamaño fino de partícula, además de ser altamente reflectivos por su brillo metálico. Estos óxidos proceden principalmente del aluminio, hierro y magnesio.

La forma de partícula que presentan los óxidos metálicos laminares es de mica o de lámina, algunas veces se les llama óxidos metálicos laminares o lamelares. Presentan una granulometría o tamaño de grano variado, las más finas son del orden de 2.5µm. Debido a que son óxidos metálicos, su procedencia es inorgánica. Son usados como pigmentos decorativos y en algunos casos, como aislantes de la humedad por las características de sus partículas, también se han usado como aislantes térmicos, debido al brillo metálico que presentan reflejando los rayos ultravioleta e impidiendo el paso de los rayos infrarrojos y manteniendo fresco el sustrato.

Aunque el zinc ha sido un componente eficaz contra la corrosión, debido a sus altos costos se han buscado alternativas. Se vislumbra la utilización de los óxidos metálicos laminares, que aunque no actuarán como elementos de sacrificio, lo harían obstaculizando el paso de la humedad, los agentes atmosféricos y contaminantes por efecto barrea.

Al incorporar el óxido metálico laminar en el recubrimiento se incrementa la efectividad del mismo, creando una protección tipo escama o teja a nivel microscópico, debido a que las laminillas de mineral tienden a alinearse en forma paralela al sustrato.

Tabla 2.6 Propiedades del óxido metálico laminar

Propiedad	Valor
Color	Gris metálico
Forma de la partícula	Laminar
Tamaño	10µm
Contenido de hierro	>85%
Índice de aceite grs/100grs	18
Densidad grs/cm³	4.8
pH	9
Porcentaje de partículas laminares	90%

2.10 Tecnologías actuales (Inhibidores de corrosión migratorios)

Los Inhibidores de Corrosión Migratorios (MCI) rehabilitan estructuras de concreto existentes y extienden la vida útil de nuevas estructuras. Muy a menudo el acero corroído en el concreto deteriorado es la causa de reparaciones muy costosas, grandes pérdidas financieras, lesiones corporales y hasta muertes.

Los productos de Cortec® MCI para el concreto mantienen la integridad estructural, rehabilita estructuras vulnerables, y alivian problemas ambientales. Una característica única Inhibidores de Corrosión Migratorio (MCI) es que el producto migrara una distancia considerable dentro del concreto para proteger el acero embebido.



Figura 2.15 Esquema Cortec

Una vez que una estructura de concreto es construida, resulta imposible recubrir el acero de refuerzo con una resina epoxica adherida por fusión para protegerlo de la corrosión.

La protección catódica resulta muy poco efectiva a menos que el acero en el concreto tenga una continuidad eléctrica.



Figura 2.16 Comparativo

Los aditivos de Cortec® MCI®, sin embargo, pueden agregarse fácilmente a concreto nuevo o utilizarse para rehabilitaciones y los mismos no demoraran los tiempos de construcción o incrementaran sus costos considerando solo el pequeño costo del inhibidor. A diferencia de los inhibidores inorgánicos standard los productos de Cortec® MCI no tienen que estar en contacto con el acero de refuerzo durante su aplicación debido a que ellos pueden migrar dentro del concreto hacia el acero y protegerlo contra la corrosión.

Cuando son especificados para usarse en construcciones nuevas la línea de aditivos para concreto de Cortec MCI® brinda al acero de refuerzo una protección contra la corrosión superior contra el ataque de cloruros y la carbonatación.

Como trabajan los inhibidores de corrosión de Cortec.

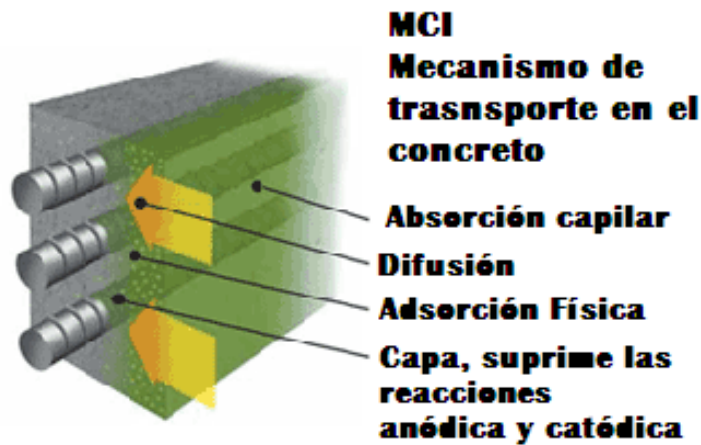


Figura 2.17 Acción Cortec

Los inhibidores de corrosión Cortec MCI proporcionan protección por su habilidad de migrar profundamente en el metal y formar una capa molecular protectora en el acero en el momento en que entra en contacto con el mismo.

1. MCI® se mueve como líquido dentro de la matriz de concreto. En construcción nueva los aditivos para concreto de Cortec MCI® son mezclados con el agua de mezcla o directamente en la mezcladora.

Para estructuras existentes los Inhibidores de Corrosión Migratorio Cortec MCI son aplicados superficialmente y el mismo penetra dentro del concreto por acción capilar. El concreto actúa como una esponja absorbiendo el inhibidor de corrosión.

2. Los Inhibidores de Corrosión Migratorios Cortec MCI® se mueven en una fase de vapor a través de la estructura de poros del concreto. Este movimiento es gobernado por la Ley de Fick's Law, esto es que las moléculas se mueven al azar a través de la matriz desde áreas de alta concentración hacia áreas de baja concentración.

3. Cuando los Inhibidores de Corrosión Migratorios Cortec MCI® entran en contacto con el acero, el mismo genera una atracción iónica y forma su capa molecular protectora. La afinidad de los Inhibidores de Corrosión Migratorios Cortec MCI al metal es más fuerte que el agua, cloruros y otros contaminantes corrosivos.

3. Materiales y Metodología

Para el desarrollo de la presente investigación fue necesario fabricar una serie de probetas para su estudio. Las probetas pueden variar en tamaños y formas, pueden ser desde cilíndricas hasta rectangulares y las dimensiones muy variadas de acuerdo a la investigación por realizar.

3.1 Moldes de probetas para coeficientes o frentes de carbonatación.

Se eligió fabricar probetas del tipo cilíndrico para la medición de los coeficientes de carbonatación³⁰, para lo cual fue necesario fabricar una serie de moldes del material y dimensiones correctas.

Para la fabricación de dichos moldes deben tomarse en cuenta una serie de normas (ASTM) para que todo lo realizado quede debidamente fundamentado.

La norma ASTM C 470/C 470M³¹ (Standard specifications for molds for forming concrete test cylinders) básicamente especifica tanto materiales como dimensiones para la fabricación de los moldes.

Los moldes se fabricaron de acero de bajo contenido de carbono (material que no reacciona con el concreto). Las dimensiones de dicho molde fueron de un diámetro $\Phi = 75$ mm x 150 mm de longitud. Se utilizaron estas dimensiones con el fin de facilitar el manejo de las probetas y tomando en consideración la norma que establece que los moldes deben tener como regla general (moldes cilíndricos) que la longitud debe ser de al menos el doble del diámetro interno de dicho molde (Fig 3.1).



Figura 3.1 Molde cilíndrico

3.2 Proceso de fabricación de los moldes cilíndricos.

Una vez reunidos los materiales necesarios se comenzaron a fabricar los molde. A continuación se detallan los pasos seguidos desde el inicio hasta el fin de la fabricación:

3.2.1 Corte de Materiales.

Se comenzó por cortar los tramos de tubos de acero de diámetro 7.5 cm y longitud de 15 cm, cabe mencionar que dichas dimensiones están en función del espacio disponible en la maquina con que cuenta el laboratorio de Materiales del Centro de Asimilación Tecnológica (CAT) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan en la cual se llevará a cabo la simulación de una atmósfera de alta contaminación por CO₂ para acelerar el proceso de carbonatación de las probetas y llevar a cabo su estudio.

Posterior a esto, se realizó el maquinado (refrentado o careado) de los trozos de acero mediante el uso de un torno, como se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.2 Refrentado de los cilindros

Después fue necesario elaborar un dispositivo de sujeción debido a que el tubo tenía que ser cortado exactamente a la mitad (Figura 3.3), para lo cual se utilizó la cortadora de disco disponible en el laboratorio.



Figura 3.3 Dispositivo de sujeción

Una vez realizado lo anterior, se procedió a montar sobre la cortadora dicho dispositivo, mediante el uso de una serie de mordazas para la fijación (Figura 3.4). Cabe mencionar que se debió prestar especial atención al momento de realizar el montaje en la cortadora ya que se tuvo que alinear exactamente el centro del tubo con el eje de corte del disco. Todo esto con la finalidad de realizar el corte correcto.



Figura 3.4 Montaje del dispositivo

3.2.2 Acabado superficial de los moldes

Después de realizar los cortes adecuados para cada tubo se soldaron soleras de 1/4 de pulgada de espesor a lo largo del eje de corte, barrenadas a 3/8 con rosca (machuelo 5/16) para sellar el molde y poder desmoldar la probeta de concreto una vez fraguado de manera sencilla. A continuación se muestra la imagen correspondiente.



Figura 3.5 unión de elementos de sujeción del molde

Finalmente se realizó el pintado de los moldes mediante el uso de laca negra, se colocó una película protectora al exterior del molde para mantener a este libre de corrosión, de conformidad con la norma ASTM C470/C470M (Standard Specifications for molds for forming concrete test cylinders. 2002).



Figura 3.6 Aplicación de laca a los moldes

3.3 Fabricación de probetas cilíndricas.

Para la fabricación de las probetas cilíndricas se realizó un análisis de los siguientes parámetros:

1. Tipo de materiales (agregados finos, gruesos y cemento)
2. Determinación de la relación agua/ cemento adecuada
3. Formulación adecuada de los distintos tratamientos
4. Preparación de pinturas

Tipo de materiales (agregados finos, grueso y cemento).

Se utilizaron los agregados tanto fino como gruesos de uso más común en el municipio de Cuautitlan Izcalli, Edo. De Mex. Se llevó a cabo el tamizado o selección de los tamaños de

los agregados de acuerdo a las especificaciones establecidas dentro de las normas ASTM C33-03 Estándar specification For Concrete Aggregates³² y la norma ASTM C136-06 Standard test method for sieve analysis of fine and coarse aggregates³³.

De acuerdo a lo establecido en dichas normas se opto por usar un tamiz con diámetro de 10 mm para el agregado grueso (Figura 3.7).



Figura 3.7 Selección del agregado grueso (tamiz # 10mm)

El tipo de cemento utilizado fue el cemento de marca “Cruz Azul” del tipo II CPP 30R con PZ el cual presenta las siguientes características:

- Resistencias Mecánicas Altas y Uniformes.
- Resistencia al Ataque de Sulfatos.
- Impermeabilidad
- Segregación y Sangrado mínimos y mayor Plasticidad y Cohesión

Este tipo de cemento satisface ampliamente las especificaciones de la Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE y la norma ASTM C-1157.

Determinación de la relación agua/cemento adecuada.

Para el desarrollo de esta investigación se utilizó una relación agua/cemento = 0.8 dado que mediante este valor se garantiza un concreto más permeable, lo cual permite una carbonatación mayor en un tiempo relativamente corto³⁴.

Las cantidades de los componentes y diseño de la mezcla se determinaron mediante el método ACI para la dosificación de concreto³⁵. Las cuales se muestran en la tabla 3.1, para una relación a/c = 0.8.

Tabla 3.1. Cantidad de agregado

a/c	Agua (Kg)	Cemento (kg)	Agregado fino (kg)	Agregado grueso (kg)
0.8	3.24	4.05	7.5	7.5

Nota: estas son las cantidades para poder llevar a cabo la fabricación de 12 probetas

3.3.1 Formulación adecuada de los distintos tratamientos.

Para la formulación de los tres tratamientos analizados en esta investigación se utilizaron las cantidades de Benzotriazol y Benzoato de sodio disueltas en pinturas (vinílica y epóxica) que mejores resultados han mostrado bajo diversos medios corrosivos²⁶.

A continuación se presenta una tabla con las cantidades exactas de inhibidor empleadas para cada tratamiento.

Tabla 3.2 Cantidad en gramos de inhibidor

Tipo de pintura	Inhibidor (gramos)	
	Benzotriazol	B. de sodio
Vinílica	0.11909	0.14410
Epóxica	0.23818	0.2880
Epóxica + óxido metálico + Fosfato de Zinc	-	-

*Para 50 ml de pintura.

Preparación de pinturas.

- **Pintura epóxica + óxido metálico + fosfato de zinc**

Para la fabricación de este tipo de pintura se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1) Preparación de disolvente.

Para un litro de solución, se utilizaron 600 ml de acetona + 400ml de alcohol isopropílico.

2) Síntesis de fosfato de zinc.

Dado que es muy complicado encontrar fosfato de zinc, $Zn_3(PO_4)_2$, ya elaborado se tuvo que realizar la síntesis de este compuesto. A continuación se muestran en la tabla 3.3 los compuestos utilizados para su obtención:

Tabla 3.3 Compuestos usados para la elaboración de 250 gr de Fosfato de zinc²⁹

Formula	Nombre	Cantidad
Zn (NO₃)₂	Nitrato de zinc	1.3M
H₃PO₄	Ácido fosfórico	1.4M
KOH ó NaOH	Hidróxido de potasio (potasa cáustica) o bien Hidróxido de sodio (sosa caustica)	200-400Amos

Para preparar 100 ml de recubrimiento se utilizaron los siguientes componentes, 14.5 gramos de fosfato de zinc, 35.7 gramos de óxido laminar y 48 gramos de resina epóxica.

Se utilizo una resina epóxica de uso comercial la cual se mezcló con un catalizador proporcionado por el fabricante de dicha resina, el cual se agrega en una proporción de 35% en relación al peso de la resina. Conforme a lo anterior, se utilizaron 16.8 gr de catalizador y 31.2 gr de resina. En el caso de las pinturas vinílica y epóxica simplemente se midieron 50 ml y se agregó el inhibidor hasta disolverse por completo. Se utilizaron pinturas de marcas comerciales.

3.4 Moldeo de probetas y aplicación de tratamientos.

3.4.1 Moldeo de probetas.

Para poder llevar a cabo el vaciado de concreto al molde de acero, primero debe colocarse éste sobre una superficie totalmente plana, que debe ser de acero y de preferencia del mismo contenido de carbono que el acero de los moldes.

Lo recomendable es ir colocando una especie de capas a fin de no dejar huecos dentro del molde y tratar de evitar burbujas de aire las cuales pueden llegar a provocar una posible fractura de la probeta al momento de desmoldar (Fig. 3.8).



Figura 3.8 Vaciado de concreto al molde

Es recomendable, que se deje por lo menos 24 horas como mínimo antes de retirar la probeta del molde y es de gran importancia que durante este tiempo se evite que la probeta pierda gran cantidad de agua, dado que si esto ocurre tardaran más tiempo del debido en poder efectuarse las reacciones de hidratación, impidiendo con esto que el concreto alcance su resistencia mínima a la compresión³¹.

Una vez transcurrido este tiempo, se retiraron las probetas de los moldes (Fig. 3.9) y se colocaron dentro de bolsas de plástico para comenzar el proceso de curado previo al curado dentro de la cámara de maduración.



Figura 3.9 desmolde de probetas

Para llevar a cabo el proceso de curado de las probetas de concreto se utilizó la cámara salina con que cuenta el laboratorio y se adaptó como cámara de maduración del concreto. Las probetas se sometieron a un proceso de curado durante 8 días a una humedad relativa del 95 % y a una temperatura de 45°C. Las probetas se colocaron dentro de la cámara de maduración como se muestra en la Figura 3.10.

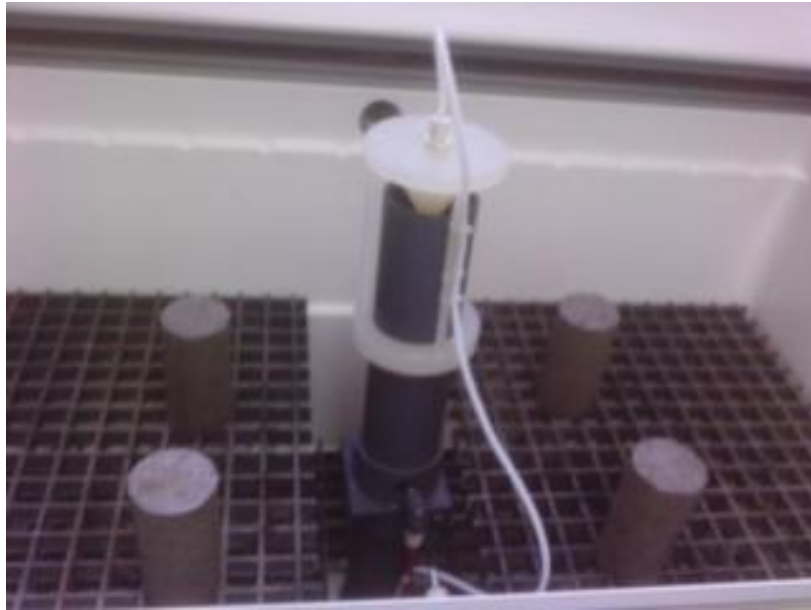


Figura 3.10 probetas en la cámara de maduración

3.4.2 Aplicación de tratamientos

Los tres tratamientos utilizados en esta investigación se aplicaron con brocha a dos capas sobre la superficie cilíndrica de las probetas, la pintura vinílica no fue reducida con agua y la pintura epóxica fue ligeramente reducida con solvente únicamente con el fin de hacerla más manejable.

Para evitar la carbonatación de las bases de las probetas, los extremos fueron sellados mediante una resina líquida comercial, también a dos capas (Fig 3.11A y Fig 3.11 B).



Figura 3.11 A. pinturas epóxicas



Figura 3.11 B pintura vinílica y controles

3.5 Probetas para pruebas electroquímicas

Para hacer la fabricación de probetas de exposición prolongada a atmósferas de CO₂ se fabricaron moldes rectangulares de dimensiones 200 x 100 x 50 mm³⁶



(A) (B)



(C)

Figura 3.12 (A. B y C) Molde rectangular

Para las mediciones de corrosión se embebieron dos barras de acero (varillas) de 3/8 de diámetro las cuales fueron previamente limpiadas mediante Sandblasting. Una vez limpias de toda capa de oxido generada por el medio que rodea a estas barras, se aplicaron los tres tratamientos a dos capas y se dejaron secar 24 horas (Figura 3.13).

Además se utilizó una cinta adhesiva de material epóxico que se coloca en la varilla en el sitio en el que esta la interface entre donde la varilla esta embebido y donde se encuentra fuera del concreto.



Figura 3.13 Varillas con recubrimiento de pintura epóxica más óxido laminar

El procedimiento es el mismo para cada uno de los tratamientos. Una vez que el recubrimiento se ha secado totalmente, las varillas se colocan dentro del molde (Fig 3.14A) para comenzar a colar. Cabe mencionar que el proceso de moldeo se efectuó de igual manera que en el caso de las probetas cilíndricas por lo que no es necesario describir el proceso de moldeo para estas probetas. Finalmente, se comienza el vaciado de concreto sobre las probetas teniendo especial atención en colocar de manera adecuada las varillas y mantenerlas a la misma altura.

Se mantuvieron 48 horas fraguando con el fin de poder desmoldar adecuadamente ya que a las 24 horas corre el riesgo de que las probetas se rompan dado que se encuentran aún muy frescas (Fig 3.14B).



Figura 3.14A Colocación de la varilla dentro del molde



Figura 3.14B Llenado de moldes con el concreto.

Finalmente, después de desmoldar y almacenar las probetas dentro de bolsas de plástico para impedir que la humedad se evapore fácilmente, las probetas se colocan dentro de la cámara de curado por 10 días a condiciones similares a las de las probetas cilíndricas, para que después del proceso de curado se introduzcan nuevamente dentro de la cámara, pero ahora expuestas a una atmósfera de CO_2 , con el fin de iniciar el proceso de carbonatación acelerada y realizar las pruebas electroquímicas.

3.6 Cámara de carbonatación.

Para llevar a cabo las pruebas de carbonatación acelerada, se tuvo que adaptar la cámara salina del Centro de Asimilación Tecnológica (CAT) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Dicha adaptación consistió únicamente en crear una atmósfera de 5% de CO_2 mediante la inyección de dicho gas.

El monitoreo diario de los porcentajes de CO_2 se llevó a cabo utilizando un medidor de la marca *ILLINOIS* como el que se muestra en la Figura 3.15.



Figura 3.15 Medidor de CO₂

Para iniciar el proceso de carbonatación, se realizó el siguiente análisis de balance de masas. La composición del aire tiene 76.9 moles N₂, 20.3 moles de O₂ y 2.8 moles de H₂O

Balance de masas a la entrada y salida

Entrada	Salida	Fracción molar a la salida
N₂ = 76.9 moles	N ₂ = 76.9 moles	76.9 / (100+x)
O₂ = 20.3 moles	O ₂ = 20.3 moles	20.3 / (100+x)
H₂O = 2.8 moles	H ₂ O = 2.8 moles	2.8 / (100+x)
CO₂ = x	CO ₂ = x	X / (100+x) = 0.04

Resolviendo “x” se tiene:

$$x = 4.1667 \text{ moles}$$

Para una semana de residencia (10080 minutos):

$$\text{Flujo molar} = 4.1667 \text{ mol} / 10080 \text{ min} = 4.1336 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$$

Para flujo volumétrico (1 atm, 20°C)

$$\rho = 1.839 \text{ kg/m}^3 = 1.839 \text{ g/lt}$$

$$P.M_{CO_2} = 44 \text{ gr/mol}$$

$$\text{Flujo volumétrico} = \frac{1 \text{ lt}}{1.839 \text{ gr}} \times \frac{44 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times \frac{4.1336 \times 10^{-4} \text{ mol}}{\text{min}} = 0.00989 \frac{\text{lt}}{\text{min}}$$

PARA EL AIRE

$$\text{Aire} = 100 \text{ moles}$$

Para una semana de residencia (10080 minutos):

$$\text{Flujo molar} = 100 \text{ mol} / 10080 \text{ min} = 0.00992 \text{ mol/min}$$

Para el flujo volumétrico (1 atm, 20°C)

$$\rho = 1.204 \text{ kg/m}^3 = 1.204 \text{ g/lt}$$

$$P.M_{\text{aire}} = 78 \text{ gr/mol}$$

$$\text{Flujo volumétrico} = \frac{1 \text{ lt}}{1.204 \text{ gr}} \times \frac{78 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \times \frac{0.00992 \text{ mol}}{\text{min}} = 0.64265 \frac{\text{lt}}{\text{min}}$$

Una vez realizado lo anterior, se acondicionó y programó la cámara de carbonatación a 35 °C de temperatura interna y una humedad relativa de 80%. Posteriormente se colocaron las probetas de control de tipo cilíndrico y se comenzó la inyección de los gases. Dichas probetas se monitorearon cada semana, durante 3 semanas únicamente con la finalidad de observar el avance del frente de carbonatación a través de las paredes de dichas probetas. Dicha prueba se determina de manera sencilla rociando la superficie con una solución de fenolftaleína 0.1%. A continuación se muestra el progreso del frente de carbonatación a lo largo de tres semanas



Figura 3.16 A (primera semana)



Figura 3.16 B (segunda semana)



Figura 3.16 C (tercera semana)

3.7 Probetas prismáticas a 30, 60 y 90 días de exposición a carbonatación acelerada.

Las probetas del tipo prismático se colocaron dentro de la cámara de carbonatación de manera aleatoria, tal como se muestra en la figura 3.17 y se fueron cambiando de lugar cada siete días.

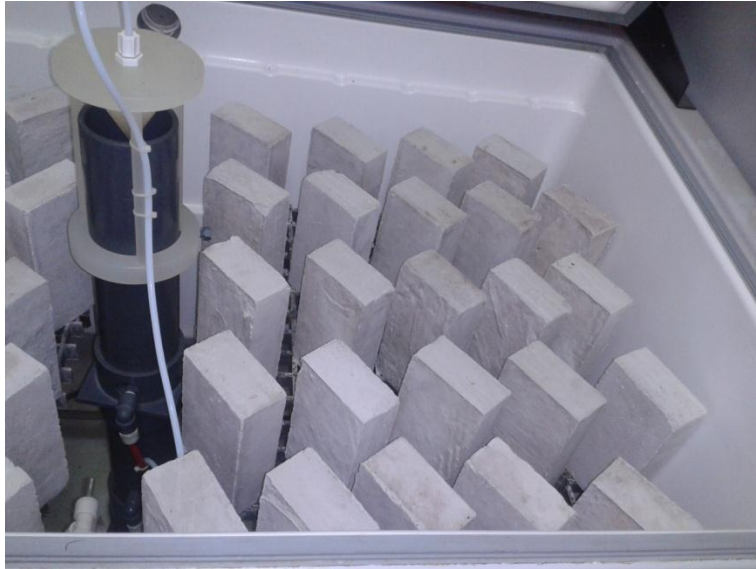


Figura 3.17 Probetas prismáticas en cámara de carbonatación

Cabe mencionar que a lo largo de todo el tiempo de exposición de las probetas, se tuvo que ajustar cuando fue necesario, la temperatura, la humedad relativa y el porcentaje de CO_2 , ya que se presentaron ligeras disminuciones en los valores de estos parámetros debido a fuentes de variación aleatoria, como las variaciones en la energía eléctrica.

3.8 Prueba potencioestática

Para poder llevar a cabo las mediciones de las distintas velocidades de corrosión de las probetas con sus respectivos tratamientos, se utilizaron las curvas de Tafel mediante ensayos potencioestáticos. El potencioestato es un aparato que se utiliza para aplicar un potencial constante o variable, positivo o negativo con respecto a un electrodo de referencia, a una muestra metálica sumergida en una celda electrolítica.

Para poder efectuar dicha prueba se armó la siguiente celda:

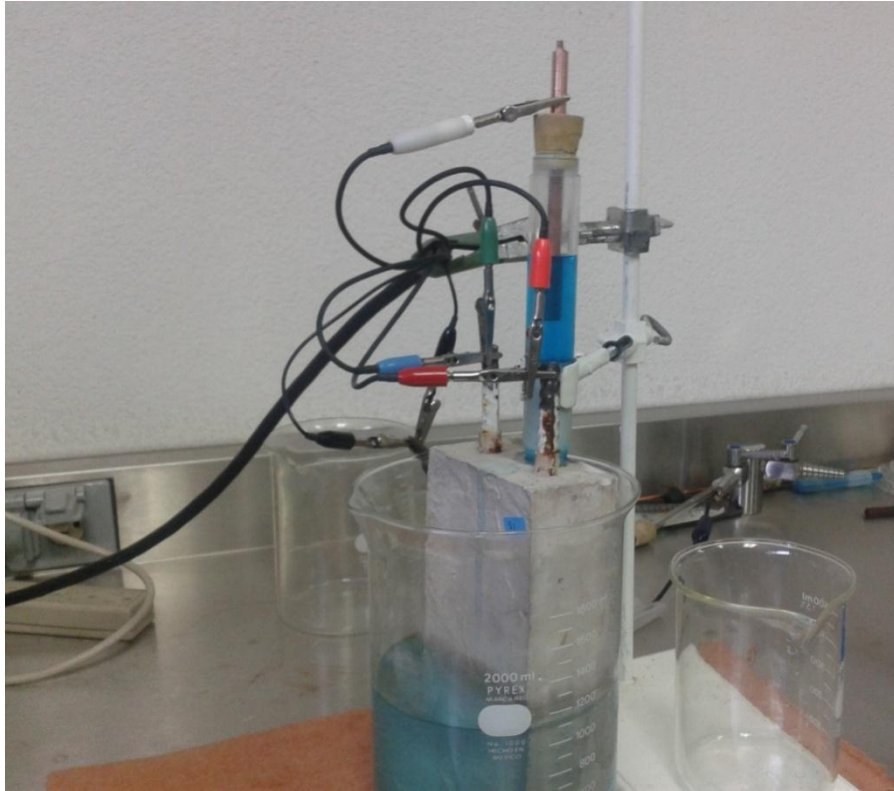


Figura 3.18 Celda electrolítica

Cabe mencionar que en el caso muy particular de este experimento no se utilizó el electrodo de grafito, y se utilizó una de las dos varillas embebidas como electrodo contador⁵⁹

4. Análisis de resultados.

A cada uno de los tratamientos se aplicó la prueba de Tafel, y se determinó tanto el potencial de corrosión, como las respectivas curvas de polarización. Con dichos datos se pueden obtener las respectivas velocidades de corrosión. Esta variable es de suma importancia ya que mediante su correcto análisis se puede determinar de manera confiable si los distintos tratamientos probados son realmente inhibidores de la corrosión, o en algunos casos, catalizadores de la misma. Tal es el caso del tratamiento a base de pintura vinilica. En las probetas con recubrimiento de pintura vinilica se incrementan los valores de

velocidades de corrosión aún por encima de los valores en las probetas de control (sin tratamiento alguno).

La obtención de los potenciales de corrosión, así como las corrientes y las velocidades de corrosión se obtuvieron con ayuda del software *Gamry Instruments*. Dicho software se encuentra disponible en el laboratorio de pruebas de corrosión ubicado en el Centro de Asimilación Tecnológica (CAT). A continuación se presentan las tablas con las velocidades de corrosión obtenidas para cada tratamiento, en cada uno de los distintos periodos de prueba.

Tabla 4.1 velocidades de corrosión a 30 días en cámara

Control (1)	0.5222 mpy
Control (2)	0.7097 mpy
Control (3)	0.5023 mpy
Óxido metálico (1)	0.1434 mpy
Óxido metálico (2)	0.2397 mpy
Óxido metálico (3)	0.2853 mpy
Epóxica (1)	0.07177 mpy
Epóxica (2)	0.08866 mpy
Epóxica (3)	0.09829 mpy
Vinílica (1)	1.875 mpy
Vinílica (2)	1.231 mpy
Vinílica (3)	1.396 mpy

Cabe mencionar que este fue el periodo más crítico del experimento, dado que fue necesario ir estabilizando la cámara de carbonatación hasta alcanzar las condiciones necesarias para obtener resultados de carbonatación más satisfactorios.

Para estos primeros 30 días en cámara de carbonatación las medias de las velocidades de corrosión fueron las siguientes:

Tabla 4.2 Medias de las velocidades de corrosión a 30 días en cámara

Tratamiento	Medias
Control	0.5781
Óxido metálico	0.2228
Epóxica	0.0862
Vinilica	1.5007

A continuación, se presentan las velocidades de corrosión a los 60 días de iniciado el experimento.

Tabla 4.3 velocidades de corrosión a 60 días en cámara

Control (1)	1.402 mpy
Control (2)	1.110 mpy
Control (3)	1.398 mpy
Óxido metálico (1)	0.2023 mpy
Óxido metálico (2)	0.4367 mpy
Óxido metálico (3)	0.2251 mpy
Epóxica (1)	0.09378 mpy
Epóxica (2)	0.07557 mpy
Epóxica (3)	0.09312 mpy
Vinílica (1)	2.402 mpy
Vinílica (2)	1.471 mpy
Vinílica (3)	5.271 mpy

Para los 60 días en cámara de carbonatación las medias de las velocidades de corrosión fueron las siguientes:

Tabla 4.4 Medias de las velocidades de corrosión a 60 días en cámara

Tratamiento	Medias
Control	1.3033
Óxido metálico	0.2880
Epóxica	0.0875
Vinilica	3.0480

A simple vista, se puede apreciar un incremento en la velocidad de corrosión promedio para el periodo de los 60 días con respecto al periodo anterior, y estas diferencias son significativas.

En la tabla 4.5 se muestran las velocidades de corrosión a los 90 días.

Tabla 4.5 velocidades de corrosión a 90 días en cámara

Control (1)	0.9908 mpy
Control (2)	0.7020 mpy
Control (3)	0.8745 mpy
Óxido metálico (1)	0.1645 mpy
Óxido metálico (2)	0.1378 mpy
Óxido metálico (3)	0.2035 mpy
Epóxica (1)	0.10300 mpy
Epóxica (2)	0.09896 mpy
Epóxica (3)	0.26050 mpy
Vinílica (1)	4.188 mpy
Vinílica (2)	1.120 mpy
Vinílica (3)	3.599 mpy

Finalmente, se presentan las medias de las velocidades de corrosión para este último periodo del experimento.

Tabla 4.4 Medias de las velocidades de corrosión a 90 días en cámara

Tratamiento	Medias
Control	0.8558
Óxido metálico	0.1686
Epóxica	0.1542
Vinilica	2.9690

Se realizó un análisis de varianza de dos factores para analizar el efecto del tratamiento, del tiempo y sus interacciones en la velocidad de corrosión de las probetas estudiadas.

El análisis que se muestra a continuación representa los efectos principales para la velocidad de corrosión.

Una vez realizado dicho análisis se pudo determinar un efecto altamente significativo ($P < 0.001$) entre los tratamientos. Mientras que no se detecta diferencia significativa en la velocidad de corrosión entre los diferentes periodos de exposición ($P = 0.161$) ni en la interacción tratamiento por tiempo ($P = 0.489$).

En la Figura 4.1 se muestra la grafica de efectos principales y en la Figura 4.2 se muestra la gráfica de interacciones. En Figura 4.1 se puede observar que tanto el tratamiento 2 como 3 disminuyen su velocidad de corrosión mientras que para el tratamiento 4, el cual representa al recubrimiento con pintura vinilica, se incrementa de manera considerable incluso por arriba de los valores de las probetas de control.

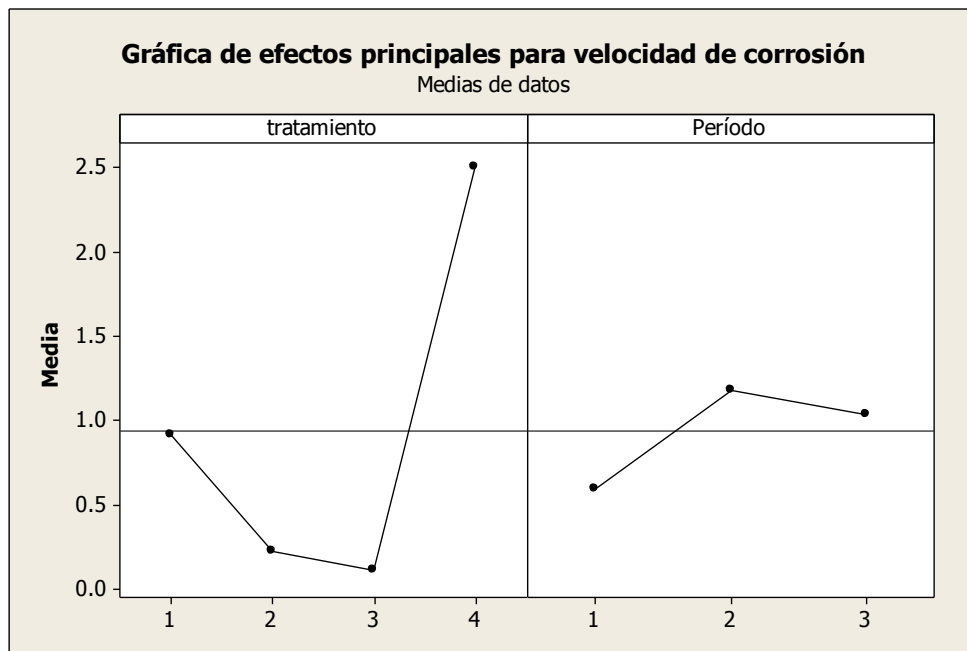


Figura 4.1 efectos principales para la velocidad de corrosión

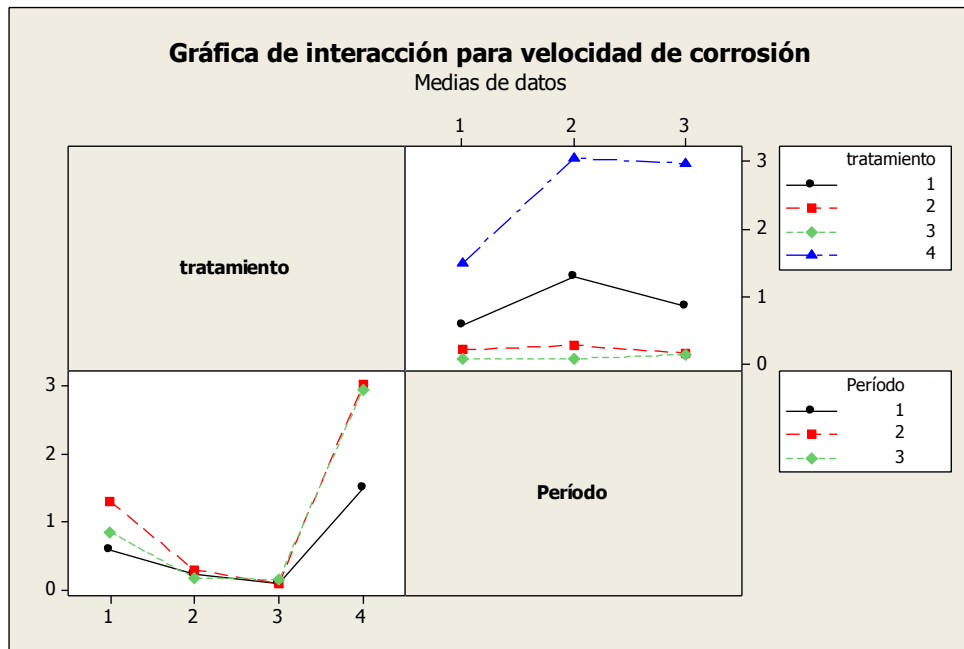


Figura 4.2 interacciones para la velocidad de corrosión

Una vez analizados los datos obtenidos se pudo determinar que existen diferencias altamente significativas en los tratamientos, ($P < 0.001$).

5. Conclusiones.

Primero es conveniente realizar una aclaración, en el caso de las probetas utilizadas para verificar los avances de los frentes de carbonatación, aunque se fabricaron probetas para cada tratamiento únicamente se reporta el avance del frente de carbonatación en las probetas utilizadas como control, ya que el objetivo del presente trabajo no es analizar los distintos frentes de carbonatación en el concreto, sino, obtener datos lo más preciso posible sobre el efecto de la carbonatación sobre la estructura de refuerzo del concreto armado.

Cabe mencionar que aunque se utilizaron pequeños porcentajes de Benzotriazol y Benzoato de sodio como inhibidores, no se presenta ningún análisis en cuanto a su eficacia, dado que se utilizaron porcentajes específicos ya antes estudiados en otros experimentos reportados en este trabajo.

Además de que el objetivo del presente estudio no tiene como objetivo evaluar dichos inhibidores, sino únicamente la eficacia de los tratamientos como posibles recubrimientos efectivos en contra de la corrosión del acero de refuerzo, generada en este caso por una carbonatación acelerada.

Se observa que a lo largo de los tres periodos de prueba las probetas con un recubrimiento de pintura vinilica presentaron cambios muy marcados en las velocidades de corrosión a medida que los días de prueba transcurrían, llegando a presentar valores incluso más elevados que los que presentaron las probetas utilizadas como control, lo cual puede deberse a que al ser un recubrimiento base agua favorezca el proceso de la corrosión. Aunque se trata de un recubrimiento de bajo precio no es recomendable su uso como inhibidor de los efectos de la corrosión en superficies metálicas.

Se pudo observar que a pesar de que el recubrimiento que contiene óxido metálico es muy resistente contra los efectos de la corrosión, presenta mayores velocidades de corrosión en comparación con los valores obtenidos del recubrimiento con pintura epóxica.

Cabe enfatizar que existen diferencias altamente significativas entre los tratamientos, aunque no así en los periodos.

De los distintos tratamientos utilizados para el presente estudio resulta evidente que el recubrimiento con pintura epóxica presenta los valores más bajos en cuanto a las velocidades de corrosión a lo largo de los tres periodos, lo cual lo colocaría como un recubrimiento con buen desempeño frente al ataque de la corrosión en la superficie metálica del acero embebido en el concreto.

Es de suma importancia, mencionar que aunque se obtuvieron resultados que marcan cierta tendencia entre los tratamientos, es importante llevar el experimento a periodos más prolongados de exposición a atmosferas de carbonatación aceleradas, ya que el presente trabajo alcanza solo 90 días. Se ha verificado en diversos trabajos periodos de exposición de hasta 400 días; Por lo cual se sugiere que este estudio se prolongue para obtener una mayor cantidad de datos y precisar aún más el desempeño de los recubrimientos.

Finalmente, es vital continuar el trabajo de experimentación en esta línea para conocer aún más el comportamiento de nuestros materiales de construcción. También en el caso de los recubrimientos, es importante continuar experimentando con el fin de obtener formulaciones adecuadas que brinden protección contra la corrosión al material bajo estudio.

6. Bibliografía.

1. E. F. Gundaker. *Corrosion Monitoring and protection for infrastructure projects*. Latin American Region Corrosion Congress, NACE 1996.
2. Miranda Valdés, Juana María. Gonzalez Fernandez, José Antonio. 2007. *Corrosión en las estructuras de hormigón armado. Fundamentos, medida, diagnosis y prevención*. Congreso superior de investigaciones científicas, Madrid.
3. Trocónis de Rincón, O. 2003. *Materiales y sistemas de rehabilitación*. Manual de rehabilitación de estructuras de hormigón, P. Heleney F. Pereira, Sao Paulo, pp215-250.
4. E. Harmsen, Teodoro. 2005. *Diseño de estructuras de concreto armado*. Pontificia Universidad Católica de Perú, fondo editorial.
5. Mingarro Martín, Francisco. 2000. *Degradación y conservación de patrimonio arquitectónico*. Editorial complutense.
6. ASTM C-150 Standard Specification For Portland Cement. 2005
7. NMX-C-414-ONNCCE. Cemento Hidráulico. 2003
8. Manual PCA, *Agregados para concreto y curado del concreto*. Capítulo 5 y capítulo 12.
9. BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION. 2000, *Corrosion of Steel in Concrete*. Londres.
10. Romo Proaño, Marcelo. 2004. *Diseño y fabricación de hormigones*. Escuela politécnica del ejército, Ecuador.
11. A. Neville. 2003. *Properties of concrete*. Pitman Publishing Limited

12. I Moreno, Eric. Duarte Gomez, Francisco. Cob Sarabia, Enrique. 2004. *Efecto de la relación a/c en la velocidad de carbonatación del concreto utilizando una cámara de aceleración*. Revista Ingeniería.
13. CFE. *Manual de tecnología del concreto*. Sección 3, p. 242.
14. CJ Rodríguez, Geocisa. Arangoncillo, J. *Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura*. Instituto de ciencias de la construcción.
15. Galligo Estéves, J.M. 1998. *Procesos de la corrosión de las armaduras*. Curso sobre la durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid.
16. RILEM. *Corrosion of steel in concrete*. Repor of the technical committee; P, Schiesst.
17. Song G. Shayan, A. 2000. *Corrosion of steel in concrete: causes detection and prediction*. State of the art review, ARRB Transpor.
18. Andrade, C. Alonso Sorria, J. Castellote, M. 1998. *Conceptos básicos sobre corrosión de armaduras. Durabilidad de estructuras de hormigón: vida útil refuerzo y reparación*. Madrid.
19. Cobo Escamilla, Alonso. 2000. *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado, causas y procedimientos de rehabilitación*. Fundación escuela de la edificación.
20. Sandberg, P. 1998. *Chloride initiated corrosión in marine concrete*. Lund Suecia, Lund Institute of technology, Division of Building Materials.
21. Grupo español del hormigón. *Durabilidad de estrucuturas de hormigón*. Guía de diseño CEB, Boletín GEHO no. 12. Madrid.

22. Bermúdez Odriozola, Miguel Ángel. 2007. *Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino: zona de carrera de mareas y zona sumergida*. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de caminos, canales y puertos.
23. Moreno Fernández, Esther. 2008. *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón: estudio experimental de la variación de la ductilidad en armaduras corroídas, aplicando el criterio de acero equivalente*. Tesis Doctoral, Universidad Galos III de Madrid.
24. RILEM Recommendations CPC-18. *Measurement of hardened concrete carbonation depth*. Materials and Structures. Francia.
25. Gonzalez Fernandez, José A. *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. CSiC Depto de Publicaciones.
26. Torres Olvera, Marco Alberto. 2011. *Formulación de sistemas de pinturas con Benzotriazol y Benzoato de sodio como aditivos y su evaluación anticorrosiva en el acero 1020*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
27. Revista. Información Tecnológica. ISSN0716 – 8756.
28. Molera Solá, Pere. *Recubrimientos de los metales*. Marcombo, Boixareu Editores.
29. Vazquez Suarez, Vicente. 2008. *Determinación de la formulación óptima de un recubrimiento epoxico con pimientos de óxidos metálicos laminares y fosfato de zinc de gran resistencia a la radiación UV*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
30. I Moreno, Eric. Solis Carcaño, R. G. Arias Palma, C.A. 2008. *Desempeño de las pinturas Vinil-Acrilicas contra la carbonatación del concreto*. Universidad Autónoma de Yucatán.

31. ASTM C470 / C470M. *Estándar Specifications For Molds For Forming Concrete Test Cylinders*. 2002.
32. ASTM C33. *Estándar Specifications For Concrete Aggregates*. 2003.
33. ASTM C136. *Estándar Test Method For Sieve Analysis and Coarse Aggregates*. 2006.
34. Sawada, S. Page, C.L. 2004. *Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete*. Niversity of Leeds. UK.
35. American Concrete Institute, ACI 211.1 – 91.
36. I Moreno, Eric. Sagües A, A. 2004. *Corrosion rates from carbonated concrete specimens*. En memorias de NACE Corrosion. Trabajo No. 439, Texax.

