



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD ANTICORROSIVA
DE POLIÉSTERES DERIVADOS DE LA
ε- CAPROLACTONA Y COMPUESTOS
FENÓLICOS NATURALES”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

SERGIO DE JESÚS ARIAS BALDERAS

DIRIGIDA POR

Dr. ELOY RODRÍGUEZ DE LEÓN

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2025.

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE
LA CAPACIDAD ANTICORROSIVA DE POLIÉSTERES
DERIVADOS DE ϵ -CAPROLACTONA Y COMPUESTOS
FENÓLICOS NATURALES”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

SERGIO DE JESÚS ARIAS BALDERAS

SINODALES

Dr. ELOY RODRÍGUEZ DE LEÓN
DIRECTOR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ
SINODAL

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ
SINODAL

Q. A. ARELI RODRÍGUEZ ONTIVEROS
SINODAL

Declaración de responsabilidad de estudiante

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and curves, positioned above a horizontal line.

Sergio de Jesús Arias Balderas

AGRADECIMIENTOS

A la *Universidad Autónoma de Querétaro* y a la *Facultad de Química*, por contribuir en mi formación académica y por ofrecerme una educación de calidad.

A mi director de tesis el *Dr. Eloy Rodríguez de León*, por apoyarme y guiarme durante todo trabajo. Por su tiempo, paciencia y recursos invertidos en realizar este proyecto de investigación; por sus observaciones y enseñanzas que no solo enriquecieron mi formación profesional sino también mi visión personal. Sobre todo, le agradezco al profesor Eloy por confiar en mí.

Ich möchte *Lehrer José de Jesús Coronel Hernández* danken, por compartirme su invaluable conocimiento, por enseñarme con bases sólidas las ciencias químicas que despertaron en mí un deseo de superarme y alcanzar nuevos objetivos, por su pasión por la docencia y por “quitarme el frío” desde mis primeros días en la Facultad.

Al *Dr. Adrián Sosa Domínguez*, por su apoyo constante en la corrección de este trabajo, por proporcionarme conocimientos de mucho valor en momentos de duda y orientarme en la interpretación de los resultados de esta tesis; le agradezco también por su generosa guía en menesteres personales.

A la *Q.A. Areli Rodríguez Ontiveros*, por su paciencia desde conocernos, por compartirme una parte de su conocimiento y otra parte de lo agradable y gran persona que es. De corazón le agradezco a la maestra Areli por su confianza en los jóvenes y por su enorme dedicación en enseñar.

Al tío Poncho (maestro y decano *Q. Alfonso Pérez Buenrostro*) y a la *Dra. Claudia Elena Pérez García*, por ser parte de mi formación académica, por compartirme de su amplio conocimiento que alimentó mi curiosidad por la Química; así también les agradezco por su aprecio y cariño, y por permitirme ser parte de una familia en donde el conocimiento se sirve en la mesa y se comparte con libertad.

DEDICATORIA

A la memoria de mi abuelo Don Pancho (†) y del maestro Q. Marcelino (†),
quienes siempre me trataron con cariño y me enseñaron – con disciplina y
esfuerzo – a no tener miedo a fallar, y que todo aquel que sea tratado con
amor puede crecer al infinito en un mundo finito.

Y a mi madre; quien no cree en la ciencia, ni en la religión, ni en mí.

“La única verdadera salida está precisamente ahí donde no existe salida alguna para el
juicio humano. ¿Para qué necesitaríamos a Dios, sino es para obtener lo imposible?

Para lo posible, se bastan los hombres.” – Lev Shestov

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Fitoquímicos	2
2.1.1 Compuestos fenólicos	2
2.2 Polímeros	3
2.2.1 Generalidades de los polímeros.....	3
2.2.2 Características generales de los polímeros	5
2.2.2.1 Polidispersidad y tacticidad	5
2.2.2.2 Cristalinidad	7
2.2.2.3 Estado vítreo.....	8
2.2.3 Polímeros derivados de compuestos fenólicos naturales	9
2.2.4 Poliésteres derivados de la ϵ -CL.....	9
2.2.4.1 Polimerización por apertura de anillo	10
2.2.4.2 Síntesis de poli(ϵ -caprolactonas).....	11
2.3 Corrosión.....	11
2.3.1 El proceso de corrosión	11
2.3.2 Control de la corrosión	12
2.3.3 Recubrimientos anticorrosivos	12
2.3.4 Medición de la corrosión	14
2.3.4.1 Polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)	15

2.3.4.2	Polarización lineal	15
3.	HIPÓTESIS	17
4.	OBJETIVOS	18
4.1	Objetivo general	18
4.2	Objetivos particulares	18
5.	METODOLOGÍA.....	19
5.1	Síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) iniciada por compuestos fenólicos	19
5.2	Caracterización IR, RMN y DSC	19
5.3	Evaluación de la corrosión	20
5.3.1	Metalografía del acero AISI/SAE 1018	20
5.3.2	Polarización potenciodinámica lineal (Curvas de Tafel)	23
5.4	Tratamiento de los datos experimentales	22
5.5	Diseño experimental.....	24
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
6.1	Síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) a partir de compuestos fenólicos... ..	25
6.2	Caracterización de los poliésteres derivados de la ϵ -CL y compuestos fenólicos mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y de infrarrojo (IR).....	28
6.3	Caracterización de los poliésteres derivados de la ϵ -CL y compuestos fenólicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
6.4	Evaluación de la corrosión de los poliésteres de la ϵ -CL	38
6.4.1	Metalografía del acero 1018.....	38
6.4.2	Análisis electroquímico de la corrosión mediante polarización potenciodinámica lineal (Curvas de Tafel).....	43
7.	CONCLUSIONES.....	49
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	50
9.	ANEXOS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1	Compuestos fenólicos utilizados en este trabajo..... 3
2	Cadenas poliméricas lineales, ramificadas, entrecruzadas y enredadas (Modificado de Ehrenstein, 2001)..... 5
3	Distribución de pesos moleculares promedio (M_n) y en peso (M_w) (Tomado de: Callister, 2018)..... 6
4	Tacticidad en polímeros de vinilo (Modificado de: Satoh y Kamigaito, 2009) 7
5	Módulo elástico y transiciones térmicas durante el calentamiento en diferentes polímeros (Modificado de: Proto-Labs, 2024) 8
6	Obtención de poliésteres por condensación del PCA 9
7	Polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -CL 11
8	Esquema de la síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) iniciadas por fenoles simples 25
9	Esquema de la síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) iniciadas por ácidos fenólicos...26
10	Poliésteres sintetizados a partir de la ϵ -CL derivados de compuestos fenólicos. 27
11	Espectro de RMN de ^1H (500MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del guayacol con GP = 20.....28
12	Espectro de RMN de ^{13}C (125MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del guayacol con GP = 20.....29
13	Espectro de RMN de ^1H (500MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del timol con GP = 20 30
14	Espectro de RMN de ^{13}C (125MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del timol con GP = 20 31
15	Espectro de RMN de ^1H (500MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado de la vainillina con GP = 20.....32
16	Espectros de los poliésteres sintetizados con GP = 20 y 10 y del iniciador, timol, en la parte inferior.....33
17	Espectros IR de los poliésteres sintetizados con GP = 20 y 10 y del iniciador, ácido <i>p</i> -coumárico, en la parte inferior..... 34

18	Termogramas de los poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10. Condiciones: 10 °C/min (ENDO hacia abajo, segundo ciclo de calentamiento	35
19	Termogramas de los poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 20. Condiciones: 10 °C/min (ENDO hacia abajo, segundo ciclo de calentamiento	36
20	Placa de acero 1018 con recubrimiento antes y después de ser expuesta al ambiente corrosivo	38
21	Placas de acero 1018 corroídas, sumergidas dentro de la disolución salina.....	39
22	Placa de acero 1018 antes de sumergirse en la salmuera, atacada con Nital 2.5% por 10 s, aumento 100x... ..	40
23	Placa de acero 1018 sumergida en la salmuera, atacada con Nital 2.5% por 10 s, aumento 100x (zona con recubrimiento).....	40
24	Placa de acero 1018 sumergida en la salmuera, atacada con Nital 2.5% por 10 s, aumento 100x (zona sin recubrimiento)... ..	41
25	Curvas de polarización del acero 1018 y del acero recubierto con los poliésteres sintetizados con GP = 10.....	44
26	Curvas de polarización del acero 1018 y del acero recubierto con los poliésteres sintetizados con GP = 20.....	45
27	Tasa de corrosión del acero 1018 y los poliésteres sintetizados con GP = 10.....	47
28	Tasa de corrosión del acero 1018 y los poliésteres sintetizados con GP = 20.....	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1 Resultados obtenidos en la síntesis de poliésteres a partir de la ϵ -CL y compuestos fenólicos simples.....	26
2 Resultados obtenidos en la síntesis de poliésteres a partir de la ϵ -CL y ácidos fenólicos	27
3 Propiedades térmicas de los poliésteres derivados de la ϵ -CL	37
4 Parámetros del ensayo de corrosión de los poliésteres sintetizados con GP = 10.....	45
5 Parámetros del ensayo de corrosión de los poliésteres sintetizados con GP = 20.....	46

RESUMEN

La corrosión es un problema global que provoca pérdidas económicas significativas debido a los daños en las distintas estructuras metálicas de edificios y marítimas, barcos, entre otros. Actualmente, una de las estrategias más eficientes para evitar el problema de la corrosión es el uso de compuestos orgánicos, inorgánicos y/o poliméricos como inhibidores de este fenómeno (anticorrosivos). Sin embargo, los esfuerzos para combatir este problema no han sido del todo favorables, por lo que se deben buscar estrategias novedosas para solucionarlo. En el presente trabajo se obtuvieron, mediante la reacción de polimerización por apertura de anillo, poliésteres derivados de los compuestos fenólicos naturales: timol, guayacol, vainillina y los ácidos *p*-coumárico, vainílico y ferúlico, y la ϵ -caprolactona (ϵ -CL). Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); mientras que las capacidades anticorrosivas se evaluaron utilizando la técnica electroquímica potenciodinámica lineal sobre acero al carbono AISI/SAE 1018 sumergido en una disolución de NaCl al 3.5% como medio corrosivo, con base en la norma ASTM G102-23. Los resultados obtenidos a partir de la técnica electroquímica revelaron que el polímero que mejor inhibe la corrosión, en condiciones simuladas de un ambiente marítimo, es el derivado del timol con GP = 20; mientras que el polímero menos eficiente es el derivado del ácido vainílico con GP = 10, siendo sus velocidades de corrosión de 1.40×10^{-4} y 6.56×10^{-3} mm·año⁻¹ respectivamente. Este trabajo representa una estrategia novedosa para obtener materiales inhibidores de la corrosión.

INTRODUCCIÓN

Los costos asociados a la corrosión son vastos y profundamente impactantes tanto en términos económicos como en materia de seguridad y sostenibilidad ambiental. Estudios indican que los costos globales de la corrosión representan una considerable porción del producto interno bruto mundial (PIB), con estimaciones que oscilan entre el 3% y el 4% anualmente. Se estima que el costo anual de los daños provocados por la corrosión en México es alrededor de 13,500 millones de dólares, lo que equivale alrededor al 3% del PIB del país.

Los costos por pérdidas incluyen el gasto de reparación, mantenimiento de infraestructuras dañadas, pérdidas de productividad debido a interrupciones en la operación de equipos y maquinarias corroídas, así como los costos asociados con el reemplazo de estructuras dañadas. Por lo anterior, el control de la corrosión es tema de suma importancia.

Bajo la misma tesitura, los recubrimientos anticorrosivos han surgido como una alternativa práctica para combatir los problemas asociados a la corrosión, ofreciendo protección contra la degradación de los materiales. En particular, los recubrimientos orgánicos han ganado relevancia como una opción efectiva para mitigar los daños asociados con la corrosión; estos recubrimientos como las resinas epóxicas, poliuretano y poliéster, ofrecen una combinación única de propiedades protectoras y estéticas, lo que los convierte en una opción atractiva para diversas aplicaciones industriales.

Diversos estudios han demostrado el uso de compuestos naturales la obtención de polímeros sustentables con aplicación en la elaboración de películas delgadas “fotoprotectoras” y como lubricantes verdes. En este sentido, es importante seguir estudiando el uso de materias primas de origen natural como los compuestos fenólicos y así reducir el uso de materiales derivados del petróleo, como una alternativa para obtener nuevos materiales inhibidores de la corrosión que sean amigables con el medio ambiente.

2. ANTECEDENTES

2.1 Fitoquímicos

Se conoce como fitoquímicos a la serie de compuestos, derivados del metabolismo secundario, que se encuentran en las plantas. Estos son una vasta y diversa familia de compuestos orgánicos, los cuales son importantes debido a que son parte de numerosas interacciones bióticas (West y col., 2012). Entre los principales fitoquímicos se encuentran: polifenoles (flavonoides, ácidos fenólicos), terpenoides, fitoestrógenos y fitoesteroides, por mencionar algunos cuantos (Judd y col., 2002).

La función básica de algunos compuestos naturales es proteger a la planta de radicales libres tales como las especies reactivas de oxígeno (ERO) previniendo así el daño de las células por estrés oxidativo (Waszczak y col., 2018).

Cabe destacar que una gran cantidad de fitoquímicos entre los que destacan los compuestos fenólicos presentan una alta capacidad antioxidante. En este contexto, se define a un compuesto antioxidante como: “una sustancia que, cuando está presente en concentraciones bajas en comparación con la de un sustrato oxidable, retrasa o inhibe significativamente la oxidación del sustrato” (Halliwell y Gutteridge, 1995), más tarde Halliwell (2007) los definió como: “cualquier sustancia que elimina, evita o retarda el daño oxidativo a una molécula blanco”.

2.1.1 Compuestos fenólicos

Son metabolitos secundarios de plantas provenientes de las rutas biosintéticas del ácido shikímico y la vía del ácido malónico (Santos-Sánchez y col., 2019). La acidez del grupo fenólico permite que se unan fácilmente con ácidos carboxílicos, taninos, ligninas y flavonoides, aunque los compuestos fenólicos (CF) cumplen con diferentes de roles biológicos: soporte a la planta como polímeros reticulados y atraen polinizadores, proteger de la radiación UV (Nazck y Shahidi, 2006).

Dentro de la variedad de compuestos que integran a los CF, en este trabajo se acentúan a los ácidos fenólicos los cuales están presentes en las plantas, en forma de agliconas o unidos a menudo con un carbohidrato. Existen dos grandes grupos de ácidos fenólicos basados en su esqueleto principal: los ácidos hidroxibenzoicos y los ácidos hidroxicinámicos. Los ácidos hidroxibenzoicos incluyen a los ácidos: gálico, vainílico (compuesto **5**, Figura 1), sirínico, entre otros; por otra parte, en los ácidos hidroxicinámicos se pueden encontrar a los ácidos *p*-coumárico (compuesto **4**, Figura 1), cafeico, ferúlico (compuesto **6**, Figura 1), cinámico, por referir algunos (Chandrasekara, 2018).

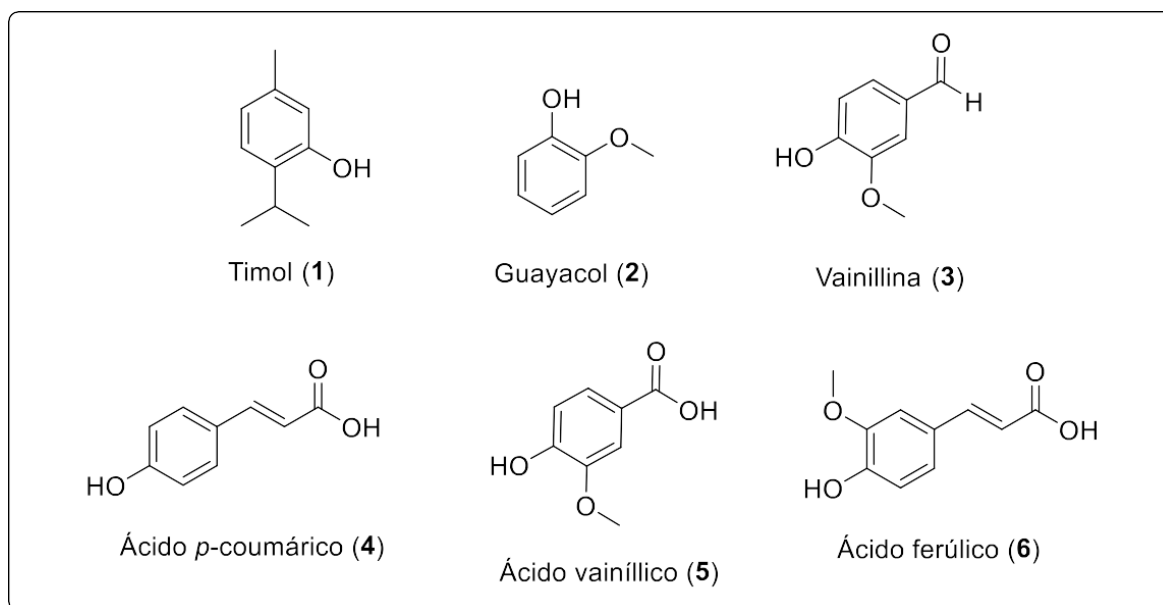


Figura 1. Compuestos fenólicos utilizados en este trabajo.

2.2 Polímeros

2.2.1 Generalidades de los polímeros

En 1866, M. Berthelot usó el término polímero para referirse a los agregados moleculares con propiedades sinérgicas de muchas moléculas individuales agrupadas en clústers y de comportamiento micelar, pero de estructuras aún indeterminadas (Jensen y William, 2008). Posteriormente Staudinger fijó las bases de la química macromolecular, en 1933 acuñó el concepto de polímero e introdujo la idea de largas cadenas constituidas por enlaces covalentes, unidas entre sí como

unidades constitucionales repetidas. Sus trabajos resultaron en demostrar que se podían obtener gomas naturales por síntesis química y la posibilidad de fabricarlas a diferentes grados de polimerización (GP), es decir, con pesos moleculares variables (Uribe y Mehrenber, 2007).

Los polímeros sintéticos se pueden categorizar en diferentes materiales:

- Fibras: Materiales capaces de orientarse para formar filamentos largos y delgados similares a un hilo, poseen gran resistencia, se pueden encontrar al algodón, la lana y la seda dentro de este grupo.
- Plásticos: Son polímeros que se pueden moldear bajo presión para crear una variedad de objetos con formas diferentes; también pueden utilizarse como pinturas, lacas o recubrimientos de superficies.

Las propiedades físicas de los plásticos son otra forma de clasificarlos, en este caso, cómo se comportan ante el calor. Se distinguen así tres tipos bien diferenciados (Ehrenstein, 2001):

- Termoplásticos: Funden a altas temperaturas lo que permite moldearlos, cuando se enfrían se endurecen y conservan la forma que se les ha dado. Su principal peculiaridad es que pueden fundirse y moldearse más de una vez. A este grupo pertenecen el polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), polietilen tereftalato (PET), entre muchos otros.
- Termoestables: Al aplicarles calor para moldearlos por primera vez las moléculas se enlazan permanentemente; por lo tanto, solamente pueden fundirse y moldearse una sola vez, si se calientan más de una vez se pirolizan hasta descomponer las moléculas orgánicas y carbonizarse, imposibilitando moldearlos nuevamente. Los termofijos son muy resistentes al calor, ejemplos de estos polímeros son algunas resinas y el poliuretano.

- Elastómeros: Una característica intrínseca es que pueden recuperar su forma inicial luego de ser deformados, sus monómeros se enlazan desordenadamente y forman largas cadenas. Las moléculas se alinean cuando el material se tensa y, cuando se deja de aplicar el esfuerzo, vuelven pronto a su forma original; dada su tendencia elástica, rara vez se disuelven o se derriten. El caucho, el neopreno y las siliconas son algunos ejemplos de elastómeros.

2.2.2 Características estructurales de los polímeros

Los polímeros pueden unirse por enlaces físicos y químicos, en el caso de macromoléculas químicamente unidas, se forman enlaces entrecruzados (común en termoestables); aunque también se pueden formar enlaces físicos adicionales a los enlaces covalentes que unen los segmentos de cadena y penetran entre la misma, creando una red macromolecular inevitablemente enredada (Figura 2).

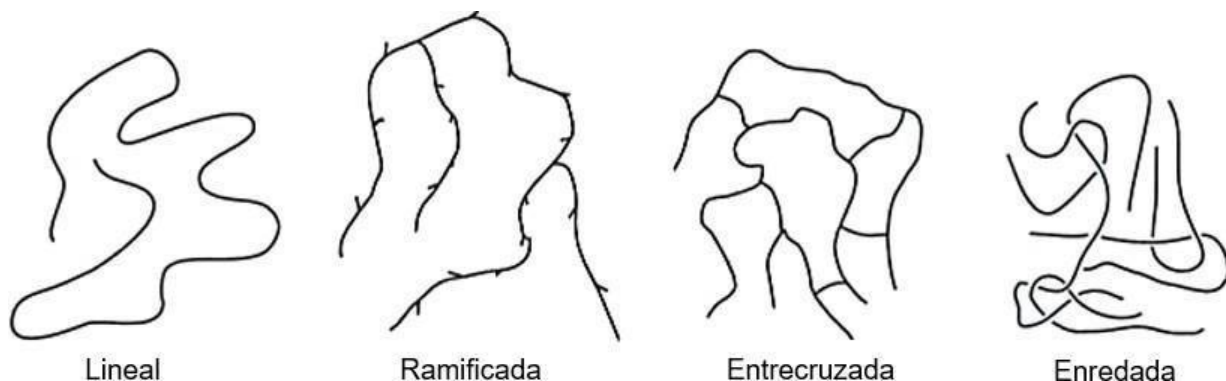


Figura 2. Cadenas poliméricas lineales, ramificadas, entrecruzadas y enredadas (Modificado de: Ehrenstein, 2001).

2.2.2.1 Polidispersidad y tacticidad

En compuestos no poliméricos, el peso molecular es un valor conocido y constante; mientras que las sustancias de peso molecular elevado presentan una heterogeneidad de tamaño y de peso, es decir, en el campo de los polímeros no existen especies bien definidas sino mezclas de macromoléculas que se diferencian entre sí por sus GP (Stevens, 1999).

A causa de esta variación de pesos moleculares, para caracterizar una muestra de un polímero se debe utilizar un promedio de pesos. Los promedios de pesos comúnmente usados son el peso molecular promedio (M_n) y peso molecular promedio en peso (M_w) que resultan “idealmente” en una distribución semi-gaussiana (Figura 3).

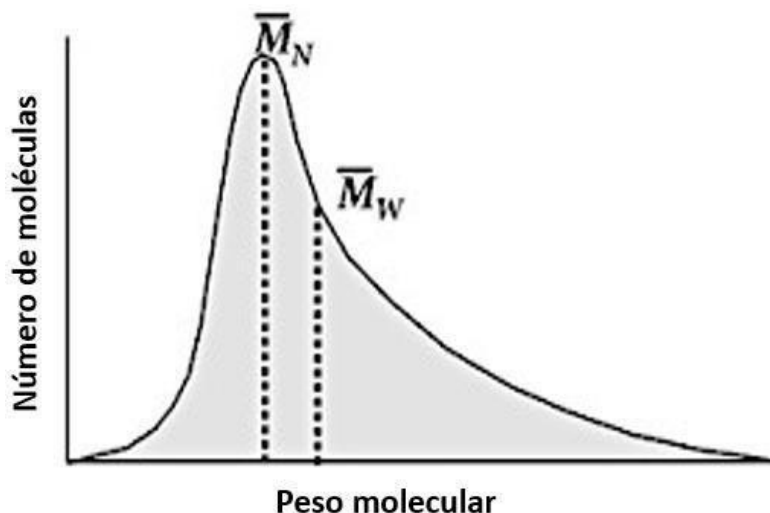


Figura 3. Distribución de pesos moleculares promedio (M_n) y en peso (M_w) (Tomado de: Callister, 2018).

La polidispersividad (Po) se define como la distribución de pesos moleculares, los cuales son los porcentajes en número (o en peso) de las moléculas que comprenden un determinado polímero. La Po es la división de M_w entre M_n , entonces, cuando el polímero es homogéneo se obtiene una $Po = 1$ dado que todas las cadenas son iguales, (Rosato y Rosato, 2003).

En algunos sistemas poliméricos, a pesar de tener centros quirales en ocasiones no exhiben actividad óptica, los grupos atómicos unidos al centro quiral son realmente los responsables de la actividad óptica de la molécula. El orden relativo de dichos grupos a lo largo de la cadena principal es lo que se denomina tacticidad (Figura 4) (Coreño-Alonso y Méndez, 2010).

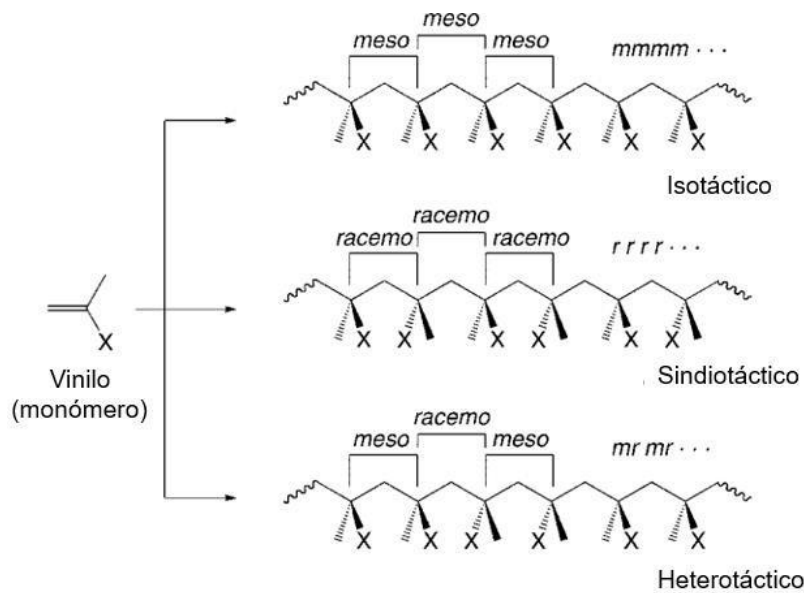


Figura 4. Tacticidad en polímeros del vinilo
(Modificado de: Satoh y Kamigaito, 2009).

2.2.2.2 Cristalinidad

El estado cristalino es un estadio bifásico en el que las fases cristalina y amorfa coexisten simultáneamente, la fase cristalina está compuesta por regiones ordenadas que se encuentran inmersas en una matriz formada por un polímero amorfo. La cristalinidad (x_i) es el nexo entre ambas fases (Ojovan y Lee, 2010).

En este sentido la cristalinidad se relaciona con el orden molecular, así, un material en el que sus moléculas se encuentran empaquetadas de manera ordenada se dice que es cristalino; contrario a un material amorfo en que no existe orden molecular. Los materiales amorfos son transparentes porque la disposición de las cadenas no interrumpe la luz, mientras que en los polímeros semicristalinos presentan regiones cristalinas muy ordenadas que desvían la luz, resultando en materiales traslúcidos u opacos (Van-Krevelen y Te-Nijenhuis, 2009).

Los factores que favorecen a la cristalinidad de un polímero son la magnitud de las fuerzas secundarias y una estructura que permita un arreglo regular. Polímeros muy flexibles tienen fuerzas intermoleculares débiles y por tal no cristalizarán; si existen obstáculos (grupos voluminosos o cadenas sustituidas) durante el plegamiento de la cadena será más difícil que el polímero cristalice (Wei y Song, 2018).

2.2.2.3 Estado vítreo

El comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros va a depender en gran medida al cambio de estado de la materia, es decir, de la transición de sólido a líquido. El estado sólido se denomina vítreo, donde el movimiento molecular es restringido y presenta una matriz cristalina. Para que se presente una transición de estado debe existir un incremento de la temperatura para generar el movimiento de las cadenas poliméricas, perdiendo así sus propiedades vítreas (Martin, 2015).

Los polímeros se caracterizan por tener dos tipos de transiciones térmicas principales: la temperatura de la transición vítrea (T_g) y temperatura de la fusión cristalina (T_m), la primera indica la transición del estado amorfo al cristalino y la segunda es la temperatura de la región o dominio cristalino (Figura 5). Para polímeros amorfos, la T_g constituye la propiedad mecánica más importante; por tal, cuando se sintetiza un nuevo polímero la primera propiedad que se mide es la T_g , ésta aumenta a mayores fuerzas intramoleculares y con la presencia de grupos voluminosos (Callister, 2018).

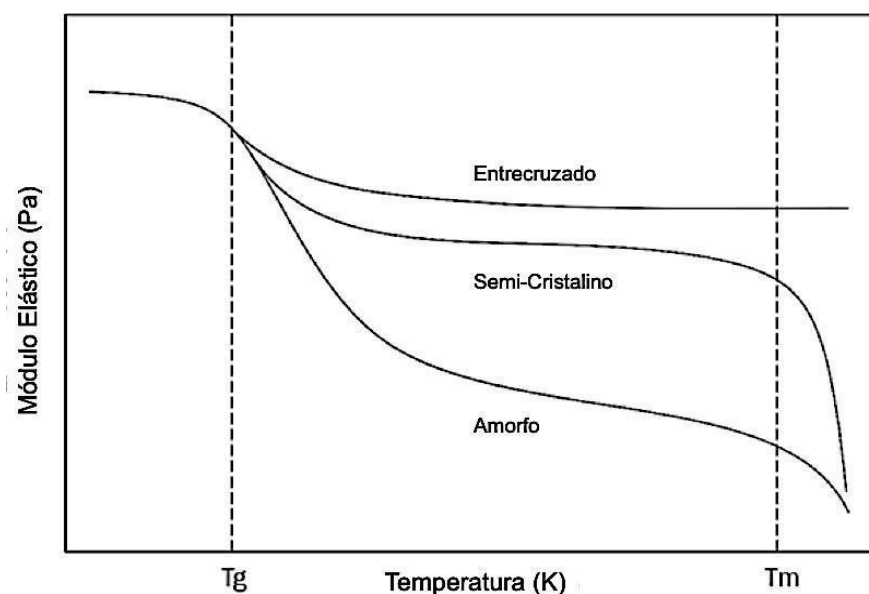


Figura 5. Módulo elástico y transiciones térmicas durante el calentamiento en diferentes polímeros (Modificado de: Proto-Labs, 2024).

Cuando un polímero fundido se enfría hasta su estado sólido, las regiones cristalinas se contraen más que aquellas amorfas debido a que los cristales ocupan un menor volumen por a la cercanía de las cadenas ordenadas, esto produce una mayor contracción. A este espacio vacío se le conoce como volumen libre del polímero (V_f) y refiere a la región no ocupada por moléculas; por tanto, cuanto mayor sea el V_f más espacio tienen las cadenas para moverse por lo que esta zona del polímero tendrá una T_g menor (Reig y col., 2005).

2.2.3 Polímeros derivados de compuestos fenólicos naturales

La actividad antioxidante propia de los compuestos fenólicos (CF) da cabida a su uso como compuestos anticorrosivos. Existen varios estudios de polímeros biodegradables, preparados a partir de ácidos fenólicos naturales, los cuales fueron empleados tanto en aditivos plásticos convencionales como en envases ecológicos inteligentes (Panzella y col., 2017); tal es el caso del ácido ferúlico que ha demostrado, en ensayos *in vitro*, ser un antioxidante eficaz y ha sido aprobado en algunos países como aditivo para prevenir la oxidación en los alimentos (Itagaki y col., 2009).

2.2.4 Poliésteres derivados de la ϵ -CL

Los poliésteres se pueden producir por policondensación igual que las poliamidas, poliacrilamidas, policarbonatos, siliconas, etc. A nivel industrial la obtención de un poliéster de caprolactona se realiza mediante la condensación en medio ácido utilizando el ácido 6-hidroxycaproico en calentamiento y alto vacío (Figura 6), de esta manera la cadena del PCA crece por los extremos liberando agua y protones que actúan como catalizador (Labet y Thielemans, 2009) (Gabirondo y col., 2020).

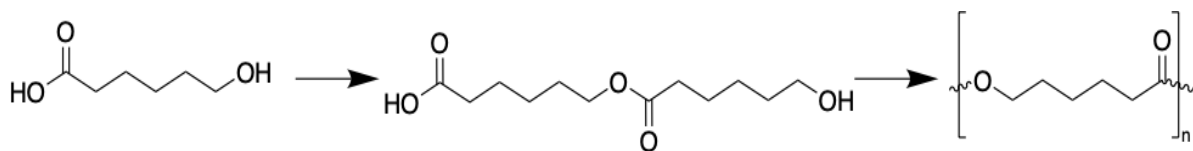


Figura 6. Obtención de poliésteres por policondensación del PCA.

A la fecha, se ha estudiado y sugerido varios mecanismos de la síntesis de policaprolactonas: por vía catiónica comenzando la reacción desde el carbonilo de la ϵ -CL al catalizador catiónico (Duda y Penczeck, 1991) o por la vía aniónica donde la especie aniónica ataca nucleofílicamente la ϵ -CL (Stridsberg y col., 2002), en ambas vías iónicas se reporta poco control de la reacción y gran variación de pesos moleculares M_w , afectando por tanto al GP final. Del mismo modo, se puede inducir la apertura del anillo mediante la coordinación de la ϵ -CL a un metal que es, en sí mismo, un ácido de Lewis (Nuñez-Dallos y col., 2017) (Rueda-Espinosa y col., 2017). Asimismo, se tienen también resultados de la apertura de la ϵ -CL mediante vía enzimática por la acción de lipasas (Zhang y col., 2018).

2.2.4.1 Polimerización por apertura de anillo

Uno de los hallazgos industriales más importante fue la síntesis del Nylon 6,6, realizada por Carothers, las primeras rutas de síntesis eran por policondensación generando el desprendimiento de agua como subproducto. Tiempo después Schlack notó que una molécula cíclica, como la ϵ -caprolactama, puede polimerizarse mediante la apertura hidrolítica del anillo, al abrirse el anillo la reacción se propaga y genera menos agua como subproducto. Esto brinda una ventaja competitiva del novedoso Nylon sintetizado vía ROP sobre el Nylon obtenido por policondensación (Báez-García y UNPA, 2009).

La reacción de polimerización mediante la apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés Ring Opening Polymerization) es una vía de crecimiento de la cadena polimérica en donde el centro reactivo de esta ataca a un monómero cíclico formando así un polímero más largo (Nuyken y Pask, 2013).

Algunos monómeros cíclicos que son apropiados para la propagación por ROP incluyen ésteres cíclicos (Yann y Jean-François, 2015), epóxidos y anhídridos cíclicos (Longo y col., 2016), algunas lactidas (Nifant'ev e Ivchenko, 2019) y lactonas (Li y col., 2024), inclusive puede suceder la apertura de cicloalcanos altamente sustituidos bajo las condiciones adecuadas (Parra-García y col., 2024).

2.2.4.2 Síntesis de poli(ϵ -caprolactonas)

Como ya se mencionó, la polimerización por apertura del anillo de la ϵ -caprolactona (ϵ -CL) para generar poli(ϵ -caprolactonas) puede suceder por cuatro vías: aniónica, catiónica, por monómero activado o por coordinación/inserción. El mecanismo por el que la reacción tome camino dependerá de la naturaleza del catalizador empleado y del estado físico del monómero (Sutthasupa y col., 2010).

De tal forma, se han reportado una gran cantidad de catalizadores metálicos y orgánicos para la ROP de la ϵ -CL (Figura 7), por ejemplo: alcóxidos de Aluminio (Duda y Penczeck, 1991), la etanolamina (Kim y col., 2005), sales de Bismuto (Kricheldorf y col., 2004), el sinolato de Litio (Satti y col., 2017), así como varios complejos metálicos de Cobre (II) (Potapov y Khlebnikov, 2006), Zinc (II) (Kwon y col., 2017), Titanio (IV) (Rajendran y col., 2017), Cobalto (II) (Fonseca y col., 2019), Aluminio (III) (Wei y col., 2019), Niquel (II) (Zubkevich y col., 2020), y cloruros de tierras raras como Zirconio (Hayakawa y col., 1997) y Lantano (Zhang y col., 2008).

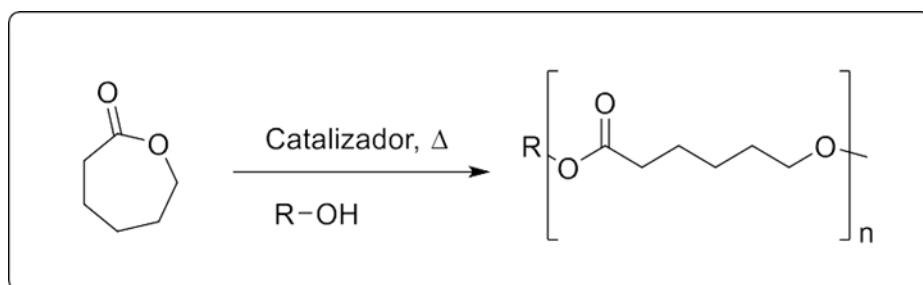


Figura 7. Polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -CL.

2.3 Corrosión

2.3.1 El proceso de corrosión

Se considera a la corrosión como el proceso de deterioro de un metal conducido por una reacción de óxido-reducción que se genera por diferencias electroquímicas entre la pieza y su entorno, lo que conduce a un flujo de electrones. El proceso de corrosión implica la pérdida (herrumbre) o la ganancia de masa (pasivación); así, la oxidación de un metal se encuentra termodinámicamente favorecida ya que la

corrosión es – en esencia – el retorno del metal a su estado natural más estable, en su forma de óxido (Schweitzer, 2010).

La pasivación se refiere a la formación espontánea de una capa fina de productos de corrosión conocida como película pasiva sobre la superficie del metal que actúa como barrera adicional ante la oxidación. Si bien la pasivación es muy útil para mitigar el daño de la corrosión, incluso las aleaciones de alta calidad se corroerán si su capacidad para formar la capa pasiva se ve obstaculizada.

2.3.2 Control de la corrosión

La prevención de la corrosión de materiales en ambientes corrosivos sigue siendo hoy en día un gran desafío. Existen varios métodos para el control de la corrosión en materiales, incluida la protección catódica (Kim y col., 2006), protección anódica (Cecchetto y col., 2007), recubrimientos anticorrosivos (Praveen y col., 2007), y el uso de inhibidores químicos los cuales son la principal técnica de prevención de la corrosión en donde se modifica el entorno corrosivo por las propiedades químicas de los inhibidores (Fouda y col., 2010) (Jevremovic' y col., 2012).

-

La selección y diseño del material adecuado ante un entorno específico resulta crucial para un rendimiento duradero; si se produce desgaste en la película pasiva o inhibidora, los modos en los que atacará la corrosión pueden incluir la corrosión por picaduras, por grietas e intergranular, o por tensión (Harsimran y col., 2021).

2.3.3 Recubrimientos anticorrosivos

Así como otros tratamientos superficiales, los recubrimientos tienen el propósito de proteger la superficie ante la corrosión, así como dar un acabado estético; para ello, se requiere un método apropiado de aplicación (con brocha, spray, inmersión, etc.) para lograr un recubrimiento uniforme y consistente sobre la superficie del metal.

La adhesión de los recubrimientos ocurre en una superficie limpia, seca y porosa, en donde este se introduce en los poros por acción capilar. La adhesión puede mejorarse al aplicar una primera capa sobre el metal (fosfatado, anodizado o

cromado) que resulta en una superficie que adhiere fuertemente al recubrimiento, del mismo modo, la presencia grupos polares como los OH, COOH o NH₂ atraen el recubrimiento sobre la superficie del sustrato metálico (Wranglén, 1985).

La mayoría de los inhibidores de corrosión son utilizados en la industria del petróleo ya sea como emulsiones surfactantes (Abdel-Hameed y col., 2023) o como recubrimientos, en ambos casos contienen grupos funcionales polares y enlaces insaturados, la estructura de estos inhibidores generalmente incluye un hidrocarburo de cadena larga (Ghazoui y col., 2014).

Varios compuestos orgánicos han sido ampliamente usados en la industria como “binders” o aglutinantes en pinturas, esmaltes y barnices, en su mayoría pueden referirse – a excepción de algunos aceites orgánicos – como resinas o, después del secado, como plásticos. Estos compuestos orgánicos también se han usado como recubrimientos para prevenir la corrosión ya que usualmente son más resistentes al ataque químico que los aceros de construcción; no obstante, dependiendo del medio corrosivo pueden verse atacados mediante hidrólisis (particularmente en ésteres y éteres), oxidación (si hay dobles enlaces vinílicos), hinchazón (por ejemplo gomas en disolventes orgánicos) o rotura por estrés mecánico (frecuente en acrílicos y termoestables en general) (Khandera y Gite, 2017).

En la mayoría de los casos, los recubrimientos a base de compuestos orgánicos son una buena opción ante la corrosión; no obstante, en general tienen baja estabilidad y su adsorción sobre el metal es variable dependiendo de su naturaleza. Además, ofrecen protección por poco tiempo y se requiere de la constante re-aplicación de los mismos sobre la superficie, aumentando así su costo y volviéndolos imprácticos (Seidi y col., 2020).

En comparación con los inhibidores orgánicos, los inhibidores poliméricos muestran ventajas superiores tales como (Wang y col., 2023): la posibilidad de introducir un mayor número de sitios de adsorción ya sea modificando el monómero, por copolimerización o aumentando el grado de polimerización. Poseen buena flexibilidad por el movimiento de las cadenas lo cual permite doparlos con

nanomateriales u óxidos metálicos y así crear compósitos con una sinergia de propiedades anticorrosivas (Defonseka, 2020).

Los inhibidores poliméricos constan de grupos de anclaje a través del cual son adsorbidos en la superficie del metal, estos grupos funcionales pueden ser catiónicos, aniónicos, no iónicos o de naturaleza anfófila y su función además de adherirse a la superficie es desplazar las moléculas de agua lejos del metal.

2.3.4 Medición de la corrosión

Existen múltiples técnicas para evaluar la velocidad de corrosión en metales, la norma ASTM-G102-23 propone métodos electroquímicos basados en la ley de Faraday como la polarización lineal y la polarización por curvas de Tafel, ambas técnicas fueron usadas en este trabajo para obtener de manera directa los parámetros de corrosión relacionados a la cinética del proceso.

Desde un punto de vista químico, en un sistema en donde ocurre un fenómeno de corrosión, existe un balance dinámico entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal, dando lugar a un potencial de equilibrio entre ambas (E_{corr}). La polarización refiere al desplazamiento de dicho potencial debido a la formación de barreras físicas “transitorias” que aíslan al electrodo del electrolito como consecuencia de fenómenos de difusión y transferencia de carga, lo que produce una reducción del paso de corriente y por tal se ralentiza o incluso se detiene el proceso de corrosión (Bard y Faulkner, 2001).

El sobrepotencial (η) mide el grado de polarización de un electrodo y es la diferencia entre el potencial teórico termodinámico calculado (considerando el potencial óhmico y del puente salino) y el potencial real; estos sobrepotenciales son el resultado del impedimento por polarización durante las etapas anódicas y catódicas, limitando que se alcance el equilibrio químico teórico (Gómez-Biedma y col., 2002).

2.3.4.1 Polarización potenciodinámica (curvas de Tafel)

La corrosión en medios reales implica regiones con distinto potencial; cuando dichas regiones se encuentran en un medio que les permite intercambiar sus iones (electrolito), el sistema acabará teniendo un potencial intermedio mixto (E_{corr}) entre las ramas catódica y anódica que dependerá de las velocidades de las reacciones y su valor se encontrará entre los potenciales de equilibrio de las dos reacciones parciales y las reacciones parciales. Una vez que el metal alcanza el E_{corr} la corriente neta es cero puesto que $|I_{anódica}| = |I_{catódica}|$. Los cambios en el potencial del electrodo se pueden relacionar con la densidad de corriente (i) que fluye en la celda, así, en un metal que se corroe se tiene que $i = i_{corr}$ (Cáceres y col., 2007)

Para la extrapolación por curvas de Tafel se requiere de una etapa decisiva en la polarización del electrodo en donde la transferencia de carga domine el proceso electroquímico, las curvas se trazan respecto el sobrepotencial (η) frente a la densidad de corriente (i_{corr}) en escala logarítmica. La representación de las ramas anódica y catódica que se intersecan en el valor final de corrosión frente a la corriente, es conocida como diagrama de Evans (Mansfeld, 2006) (Anexo ii).

En otras palabras, la técnica consiste en extrapolar las rectas de Tafel que representan la zona activa del metal, hasta hacerlas coincidir con el valor del potencial cuando esté a valores de corrosión. La intersección exige que se tracen las pendientes de la rama anódica y catódica como una recta tangente a un intervalo, que es el mismo para ambas ramas.

2.3.4.2 Polarización lineal

En esta técnica se mide la resistencia eléctrica que presenta un material a polarizarse: se basa en una variación del potencial en función del tiempo que se efectúa con una velocidad de barrido baja y en un rango de potenciales donde la respuesta de la corriente tiene un comportamiento lineal (Du y col., 2000). Dicha variación se aplica a la muestra de metal a partir de un potencial catódico respecto

del E_{corr} en donde se verifica una relación lineal entre el potencial aplicado y la corriente que circula en el sistema polarizado (Kumar y Singh, 2022).

El intervalo del barrido de potenciales debe ser, según la norma, de: (+0.1, +0.075) respecto al E_{corr} , para la rama catódica, y de: (-0.1, -0.075) respecto al E_{corr} , para la rama anódica. Si bien el proceso anódico es el que domina la corrosión, en mayor medida, se debe tener en cuenta que el electrodo no se encuentra en equilibrio con el E_{corr} dado que la aplicación de potenciales mayores puede dejar cambios netos irreversibles sobre la superficie del metal (Frankel, 2008).

3 HIPÓTESIS

Los poliésteres derivados de la ϵ -caprolactona y compuestos fenólicos naturales son materiales que, por su actividad antioxidante, actúan como inhibidores de la corrosión.

4 OBJETIVOS

4.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar poliésteres derivados de la ϵ -caprolactona y compuestos fenólicos naturales y evaluar su actividad anticorrosiva.

4.3 Objetivos particulares

-  Sintetizar los poliésteres derivados de compuestos fenólicos naturales mediante la reacción de polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona.
-  Caracterizar los polímeros mediante espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y calorimetría diferencial de barrido.
-  Analizar mediante metalografía los efectos de la corrosión en las fases metálicas del acero AISI/SAE 1018.
-  Evaluar la actividad anticorrosiva de los poliésteres mediante la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica (Curvas de Tafel).

5 METODOLOGÍA

5.1 Síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) iniciada por compuestos fenólicos

Las reacciones de polimerización se realizaron utilizando distintas relaciones de la ϵ -caprolactona (ϵ -CL) y de los siguientes compuestos fenólicos: timol (**1**), guayacol (**2**), vainillina (**3**) y los ácidos *p*-coumárico (**4**), vainílico (**5**) y ferúlico (**6**), con dos distintos grados de polimerización (GP) = 10 y 20. Como ejemplo, se describe el proceso para la obtención de un poliéster con GP = 10: en un vial de 25 mL seco y provisto de un agitador magnético, se adicionó 5.707 g (50 mmol) de ϵ -CL, 5 mg de octanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador, y 2.8 g (5 mmol) del compuesto fenólico (CF). La mezcla en el matraz se mantuvo en agitación constante y se calentó a 120 °C durante 24 horas (Figura 8) (Rodríguez-deLeón y col., 2022).

5.2 Caracterización mediante IR, RMN y DSC.

La caracterización por espectroscopia Infrarroja de los polímeros se realizó con el uso de un instrumento FT-IR marca Perkin Elmer (Spectrum 100), para ello se colocó una pequeña cantidad del poliéster (alrededor de medio gramo) sobre la superficie del dispositivo de ATR (Reflectancia total atenuada, por sus siglas en inglés) realizando 4 escaneos para cada muestra de poliéster.

Asimismo, la caracterización química de los poliésteres sintetizados se realizó utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 500 MHz. Para este análisis, se pesó 15 mg del macrodiol y se disolvió en 0.6 mL de cloroformo deuterado, dicha mezcla se colocó en un tubo para RMN y se registró sus espectros unidimensionales de ^1H y ^{13}C . Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno (Rodríguez-deLeón y col., 2022).

Por otra parte, los termogramas de los polímeros se obtuvieron por el método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el instrumento TA-Instruments modelo Q200, los barridos se escanearon en rampas de calentamiento (de 0 a 100 °C, 100

a 30 °C, y de -30 a 100 °C) y la tasa de calentamiento fue de 10 °C min⁻¹ bajo atmósfera de nitrógeno como purga del sistema. Una vez obtenidos los termográficos se consideró los puntos de fusión (T_m) aquellos dados como el punto mínimo en la curva de transición endotérmica procedentes de los escaneos.

El grado de cristalinidad (x_i) se calculó mediante la ecuación 1:

$$x_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H^\circ_i} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

ΔH_i = Entalpía de fusión del poliéster, J/g,

ΔH°_i = Calor de fusión de un cristal perfecto de PCL, 135.3 J/g. (Crescenzi y col. 1972).

5.3 Evaluación de la corrosión

5.3.1 Metalografía del acero AISI/SAE 1018

Previo al análisis bajo el microscopio se necesita de un ataque químico adecuado sobre la superficie del acero para revelar la distribución de fases en la matriz metálica. Se utilizó Nital al 2.5% el cual, de acuerdo con la norma ASTM E407-07, es específico para el análisis de productos de acero no aleados o de baja aleación.

Se cortaron placas de acero 1018 en secciones adecuadas y se desbastó su superficie con papel de SiC en sentido decreciente del tamaño de grano (empezando con 240 y finalizando con 1200). Luego de pulir la superficie usando una suspensión de alúmina (0.3 µm), se sumergió la placa de acero en la solución de Nital durante 10 segundos y se enjuagó inmediatamente para examinar la microestructura a diferentes aumentos (50x, 100x y 400x).

Para estimar la corrosión se utilizó acero 1018 y como medio corrosivo una disolución de cloruro de sodio a una concentración de 3.5% en peso, simulando la exposición del acero en ambientes marítimos (Song y col., 2023).

Por último, se recubrió un área de la placa de acero (dejando una zona sin recubrir) con los poliésteres derivados de la ε -CL y, de acuerdo con las recomendaciones de la norma ASTM G31, se sumergieron dos placas de acero en la disolución salina durante un periodo de 28 días con el fin de observar macroscópicamente los efectos de la corrosión en el metal.

El análisis metalográfico de las placas se realizó de la misma forma descrita en este apartado y se comparó la metalografía del acero antes de la exposición al ambiente salino junto con las metalografías del acero (con y sin recubrimiento) expuesto al ambiente salino para identificar posibles cambios en las fases, corrosión intergranular, así como la formación de productos de corrosión (Wei-Hsuan y col. 2019).

5.3.2 Polarización potenciodinámica lineal (Curvas de Tafel)

Utilizando el mismo medio corrosivo (salmuera al 3.5% NaCl), se llevaron a cabo las mediciones para obtener las curvas de polarización potenciodinámicas anódica y catódica (Curvas de Tafel), estas se realizaron en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV, utilizando un potencióstato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30.

Se empleó una celda electroquímica típica de tres electrodos, con una barra de grafito como contraelectrodo, como electrodo de referencia se usó un electrodo de calomel saturado (ECS) y como electrodo de trabajo una barra de acero al carbono AISI 1018 con un área transversal de 1.0 cm^2 , la cual se desbastó con papel de SiC grado 280. Los electrodos se sumergieron durante 10 minutos en el ambiente corrosivo.

Para determinar la capacidad anticorrosiva de cada uno de los poliésteres, se compararon los resultados de la polarización lineal obtenidos del acero 1018 sin recubrimiento contra los resultados del mismo acero recubierto con una capa de cada uno de los poliésteres sintetizados.

La aplicación del polímero como recubrimiento sobre la placa de acero se realizó colocando 0.5 g del poliéster sobre un área de 1.0 cm², el poliéster se calentó por encima de los 60 °C, y una vez el material fundido se esparció sobre la placa logrando una superficie uniforme de recubrimiento (Arvizu-Balboa y col., 2019).

5.4 Tratamiento de los datos experimentales

La Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión recomienda que, para cualquier método que evalúe la resistencia a la corrosión, el primer paso es convertir el valor medido o estimado de la intensidad de corriente (I_{corr}) a densidad de corriente (i_{corr}); esto se logra dividiendo el total corriente entre el área geométrica del electrodo expuesto a la solución, como se muestra en la ecuación 2:

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,

I_{corr} = Corriente anódica total, μA , y

A = Área del electrodo expuesta, cm^2 .

Generalmente no se tiene en cuenta la rugosidad de la superficie al calcular la densidad de corriente. Se asume que la corriente se distribuye uniformemente a lo largo del área del electrodo.

Se puede utilizar la ecuación de Wagner-Traud (ecuación 3) para determinar la cinética de los procesos anódicos y catódicos que ocurren durante la polarización del metal siempre y cuando las velocidades de las otras reacciones secundarias asociadas sean despreciables en comparación con la reacción principal (Van-der-Heijden y col., 2024), en este caso, el acero AISI 1018:

$$i = i_{corr} \left(e^{\frac{2.303 \cdot \eta}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303 \cdot \eta}{\beta_c}} \right) \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

β_a = Pendiente de la reacción anódica de Tafel, V/década,

β_c = Pendiente de la reacción catódica de Tafel, V/década, y

η = Sobrepotencial de polarización ($E - E_{corr}$), V.

Esta ecuación es aplicable a cualquier sistema en corrosión, y en consecuencia da cuenta del control de la corrosión dominado por el proceso de activación, donde las pendientes de Tafel pueden tener valores entre 30 y 200 mV. Cuando el control de la corrosión se da por difusión, β_c se vuelve exponencialmente grande ($\beta_c \rightarrow \infty$) y, si el material está superficialmente pasivado, β_a es también muy grande ($\beta_a \rightarrow \infty$).

Entonces, la ecuación anterior se puede simplificar al aplicar grandes sobrepotenciales en sentido anódico y re-expresar el potencial como en la ecuación 4, la cual se conoce como ecuación de Tafel anódica; análogamente, para grandes sobrepotenciales catódicos, la re-expresión resulta en la ecuación de Tafel catódica, descrita por la ecuación 5, (Bard y Faulkner, 2001):

$$\eta = \beta_a \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$\eta = -\beta_c \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \quad \text{Ec. (5)}$$

A través de esta polarización y con las pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión que experimenta un metal se expresa con la ecuación de Stern-Geary (ecuación 6):

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{(2.303) (\beta_a + \beta_c) \cdot i_{corr}} \quad \text{Ec. (6)}$$

Así, mediante la intersección de las curvas de Tafel, el E_{corr} y la i_{corr} se determina la tasa de corrosión que experimenta el metal en cierto medio con la ecuación 7:

$$V_{corr} = \omega \frac{EW}{F \cdot \rho \cdot A} i_{corr} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

V_{corr} = Tasa de corrosión, mm/año,

EW = Peso equivalente de la muestra, g/mol $\cdot e^-$,

ω = Factor de conversión = 3.17×10^{-9} , de cm/s a mm/año,

F = Constante de Faraday, C/mol, y

ρ = Densidad de la muestra, g/cm³.

La velocidad de corrosión se expresa en milímetro de picadura a lo largo del área de metal expuesta durante un año (mm/a), unidades propuestas por la norma ASTM G3-89.

5.5 Diseño experimental

En este trabajo se realizó por triplicado los ensayos de corrosión en la prueba de polarización potenciodinámica lineal, para cada uno de los poliésteres sintetizados en los diferentes grados de polimerización (GP = 10 y GP = 20).

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) a partir de compuestos fenólicos

Se lograron obtener los productos de la polimerización de la ϵ -CL iniciados por compuestos fenólicos, vía ROP, utilizando una temperatura de 120 °C, 24 horas de reacción y octanoato de estaño [Sn(Oct)₂] como catalizador. En la Figura 8 se muestran los polímeros obtenidos utilizando compuestos fenólicos simples: timol (1), guayacol (2) y vainillina (3).

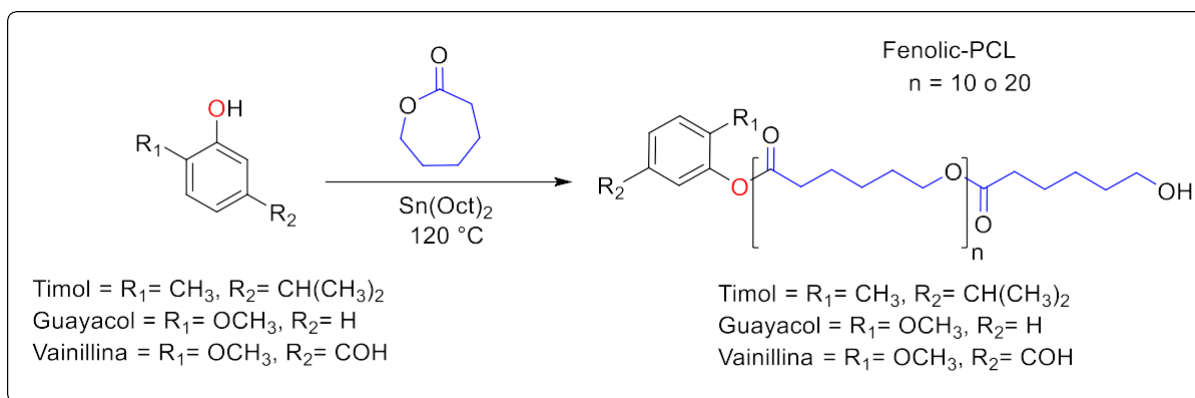


Figura 8. Esquema de la síntesis de poli(ϵ -caprolactonas) iniciadas por fenoles simples.

Estos poliésteres fueron obtenidos con un buen porcentaje de conversión y con un GP cercano al esperado, se sintetizaron dos poliésteres derivados de cada iniciador con dos grados de polimerización 10 y 2 (Tabla 1).

Tabla 2. Resultados obtenidos en la síntesis de poliésteres a partir de la ϵ -CL y ácidos fenólicos.

[M]/[I]	[I]	GP ^a	Tiempo (horas)	Conversión (%) ^a
10	4	15.2	24	86
20		26.1		84
10	5	14.8		90
20		22.3		90
10	6	13.5		84
20		22.8		76

^a Determinado mediante RMN de ^1H .

En la Figura 10 se muestra una fotografía de los polímeros sintetizados. En la síntesis de las poli(ϵ -caprolactonas) se observó un cambio de color que indica que ocurrió la reacción de polimerización y no es sólo una mezcla de los reactivos dentro del vial.



Figura 10. Poliésteres sintetizados a partir de la ϵ -CL derivados de compuestos fenólicos

6.2 Caracterización de los poliésteres derivados de la ϵ -CL y compuestos fenólicos mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y de infrarrojo.

Para comprobar que efectivamente se logró la obtención de estos polímeros, se obtuvieron sus espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , así como los espectros infrarrojos para cada uno de los poliésteres.

En la Figura 11 se muestra el espectro de RMN de ^1H para el poliéster obtenido a partir del guayacol y la ϵ -CL con un GP = 20. Las señales a un desplazamiento químico de entre 7.00 a 6.75 ppm corresponden a los protones aromáticos unidos a los carbonos 3, 4, 5 y 6 de la estructura del guayacol. Así mismo destaca la señal que se observa como un singulete a 3.82 ppm correspondiente a los protones unidos metoxilo de la posición 7 en la estructura del guayacol. También se aprecian las señales pertenecientes a las cadenas de la ϵ -CL, entre las que destaca el triplete a 4.05 ppm correspondiente a los protones unidos al metileno etiquetado como F, el metileno terminal (f) a 3.70 ppm, los metilenos adyacentes al carbonilo B a 2.33 ppm y los metilenos C y E traslapados a 1.65 ppm, respectivamente. Finalmente, el metileno D a un desplazamiento químico de 1.32 ppm.

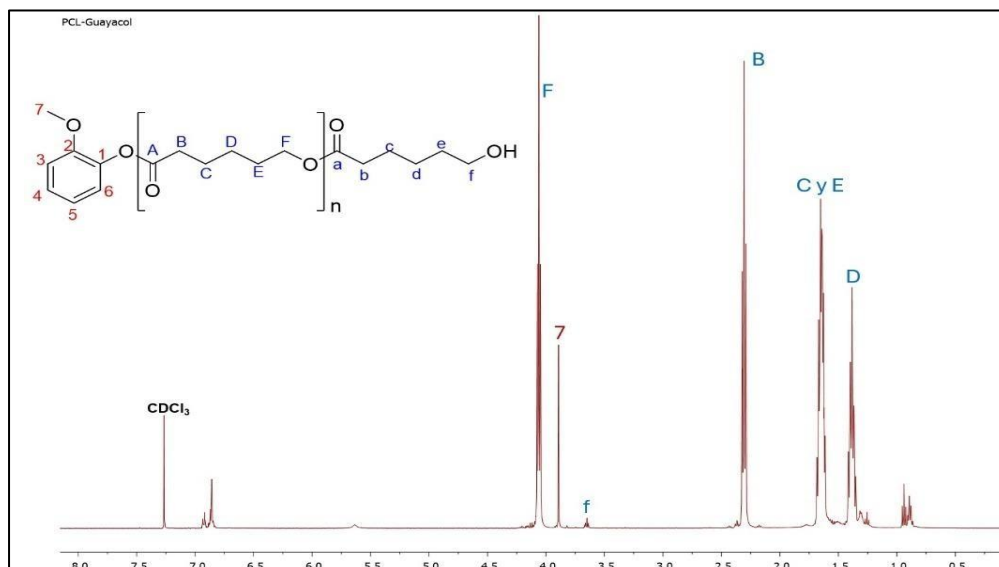


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del guayacol con GP = 20.

Por su parte, en el espectro de ^{13}C (Figura 12) se observan las señales de los carbonos correspondientes al anillo aromático del guayacol en un desplazamiento químico de entre 150 a 110 ppm, además de la señal 55.8 ppm correspondiente al carbono del metoxilo (7). También se observan la señal correspondiente al carbonilo de la unidad repetitiva a 173.2 ppm, la señal a 64.1 ppm fue asignada al metileno base de oxígeno (F) y los metilenos B, E, D y E entre 20 y 35 ppm.

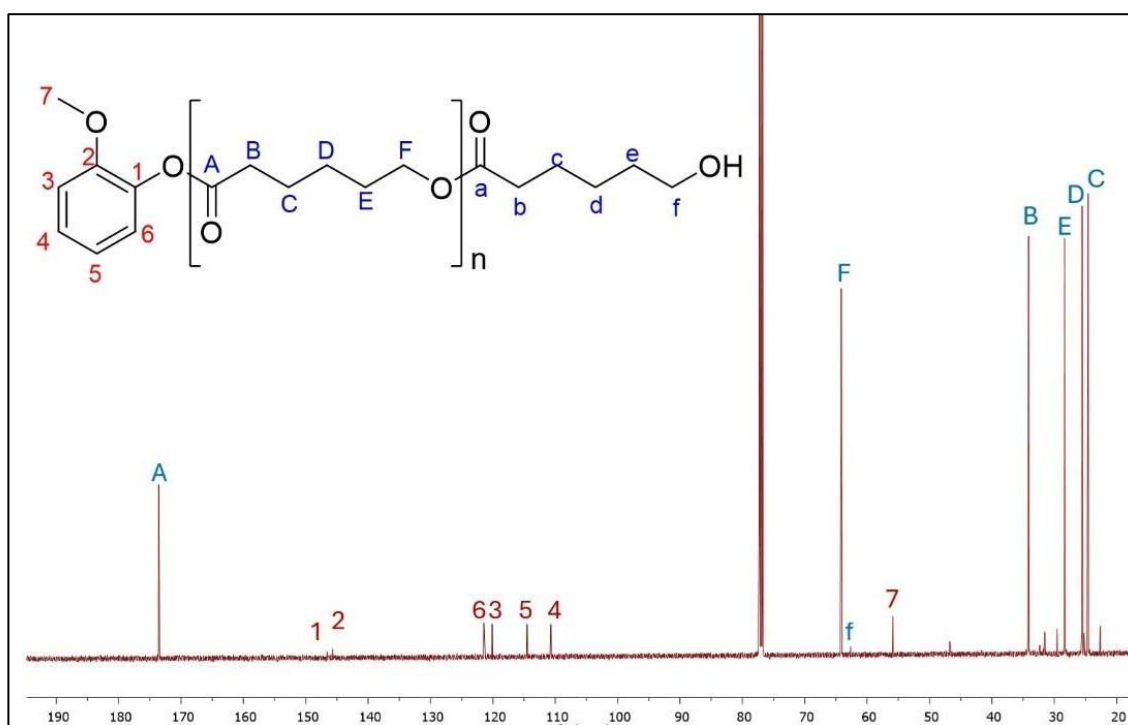


Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del guayacol con GP = 20.

Es de destacar que a partir del análisis de ambos espectros se confirma la presencia del compuesto fenólico, en este caso el guayacol, en la estructura del polímero.

De igual manera, se realizó el análisis mediante RMN de todos los polímeros sintetizados, en la Figura 13 se muestra otro ejemplo de uno de los poliésteres obtenidos a partir del timol con un GP = 20. En este polímero destacan las señales de los protones aromáticos 3, 4 y 6 entre 6.50 y 7.50 ppm correspondientes al timol. También se observa la señal característica del metino (CH), del grupo isopropilo,

como un septuplete a 3.22 ppm, las señales de los metilos en 8 y 9 cada uno como un doblete a 1.20 ppm y finalmente, la señal de los protones unidos al metilo en 10 se traslapa con las señales de los metilenos del poliéster en 2.30 ppm. Asimismo, se muestran las señales correspondientes a la cadena de la ϵ -CL tales como: el triplete a 4.05 ppm de los protones del metileno F, el metileno terminal (f) a 3.70 ppm, los metilenos alfa al carbonilo a 2.33 ppm y los C y E a 1.65 ppm, y el metileno D a un desplazamiento químico de 1.32 ppm.

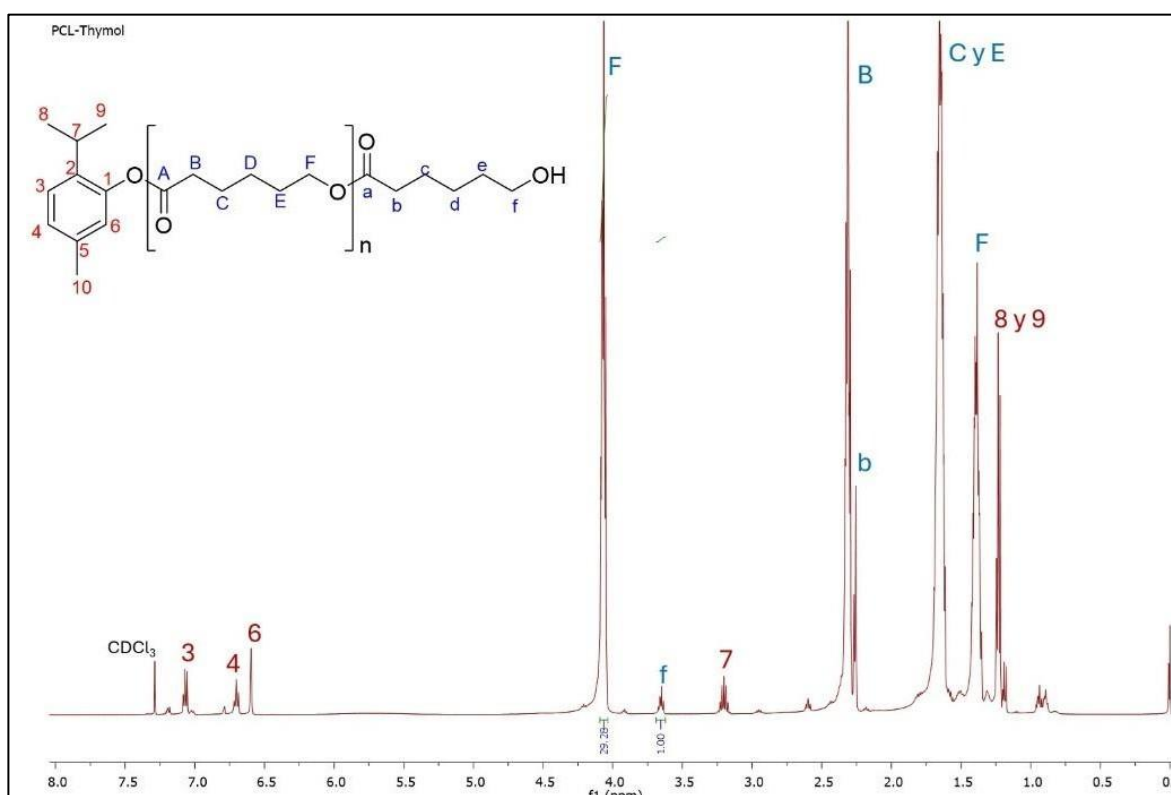


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado del timol con GP = 20.

En la Figura 14 se observa el espectro de RMN de ^{13}C para el poliéster derivado del timol con GP = 20 en donde se observan las señales de los carbonos aromáticos del 1 al 6 en un desplazamiento químico de entre 155 y 115 ppm. A campo alto del espectro se observan las señales de los metilos 8, 9 y 10 entre 20.0 y 25.0 ppm correspondientes a la estructura del timol. Mientras que las señales de los metilenos

B, C, D y E del polímero se observan entre 25.0 y 35.0 ppm; finalmente, destacar la señal del carbonilo a 174.0 ppm y la del metileno base de oxígeno (F) a 64.1 ppm.

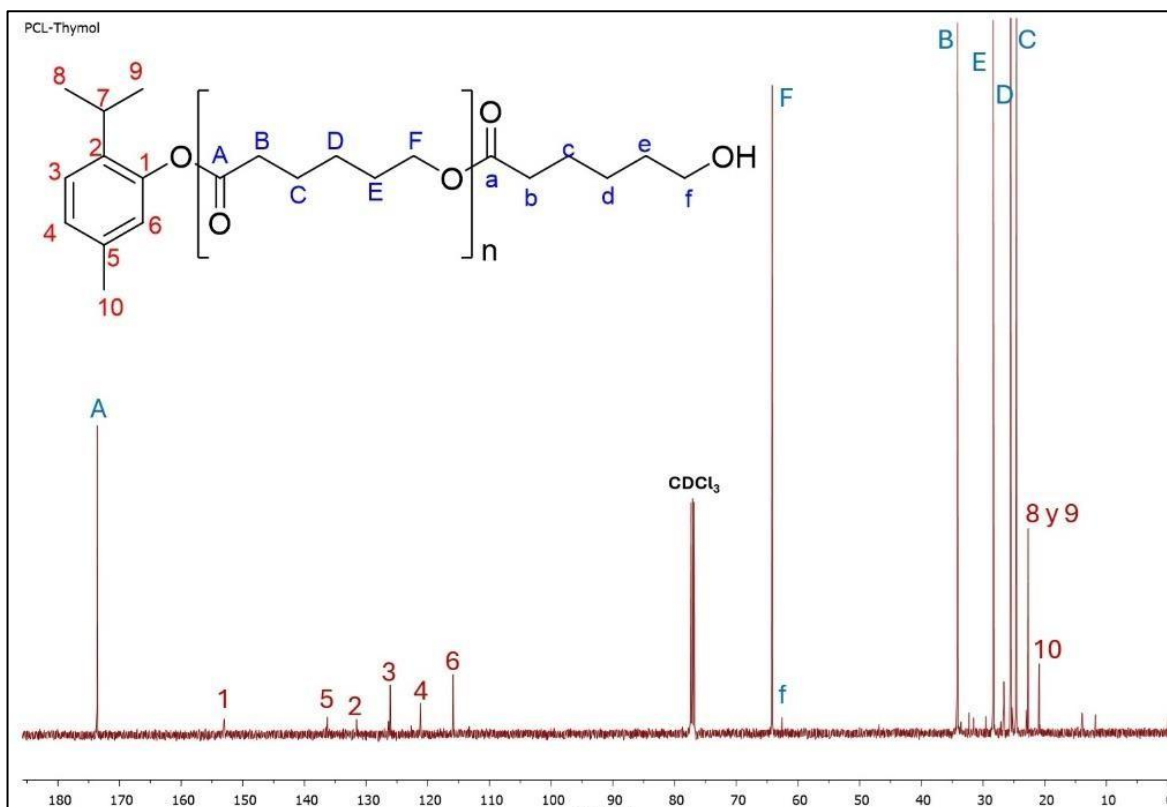


Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado de timol con GP = 20.

Como un tercer ejemplo, en la Figura 15 se muestra el espectro de RMN de ^1H del polímero con GP = 20 obtenido a partir de la vainillina como iniciador de la ROP. En dicho espectro destacan las señales aromáticas de los protones 3, 4 y 6 entre 7.00 y 7.50 ppm correspondientes a la vainillina; así mismo, se observa que la señal desplazada a campo bajo corresponde al protón del aldehído y la señal observada como un singulete 3.82 ppm corresponde al metoxilo (7) de la vainillina. Nuevamente, se observan las señales correspondientes a la cadena de la ϵ -CL entre las que destacan: el triplete a 4.05 ppm del metileno oxigenado F, el metileno de la unidad terminal (f) a 3.70 ppm, los metilenos alfa al carbonilo a 2.33 ppm y los C y E a 1.65 ppm, y el metileno D a un desplazamiento químico de 1.32 ppm.

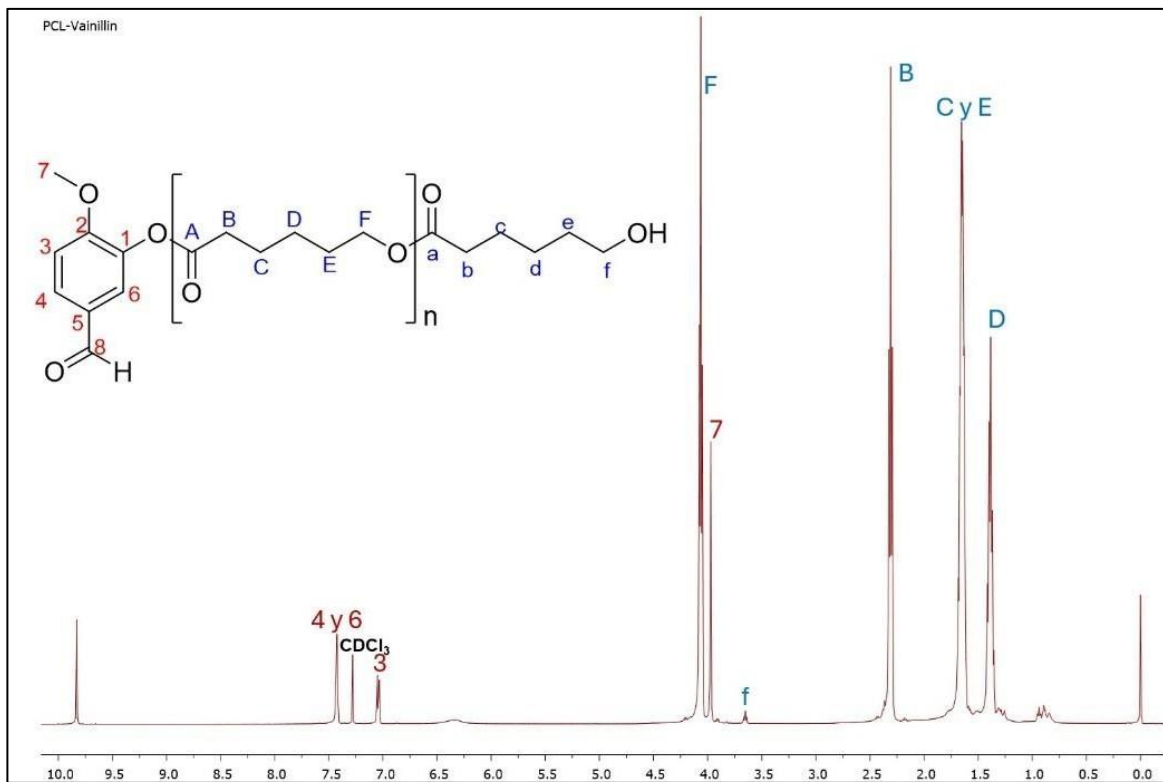


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) en CDCl_3 del poliéster derivado de la vainillina con GP = 20.

En este mismo contexto, los análisis de espectroscopia infrarroja aportaron datos importantes para la correcta caracterización de los poliésteres sintetizados. En la Figura 16 se observan los espectros infrarrojos obtenidos (en la parte superior de la imagen) y el espectro IR del iniciador, en este caso el timol.

El espectro ulterior – correspondiente a la región del infrarrojo – muestra las señales características del grupo éster en ambos poliésteres (GP 10 y 20) a 1721 cm^{-1} y la banda correspondiente al grupo éster $[-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-]$ a 1161 cm^{-1} ; asimismo, se observan las bandas de los metilenos a 2944 cm^{-1} en ambos polímeros. Respecto al compuesto fenólico utilizado como iniciador (timol) se observa la banda característica del estiramiento O-H a 3347 cm^{-1} y los sobretonos característicos de la presencia de un anillo aromático entre 1850 y 1650 cm^{-1} ; también se puede destacar la presencia de la banda de estiramiento $\text{C}=\text{C}$ a 1621 cm^{-1} .

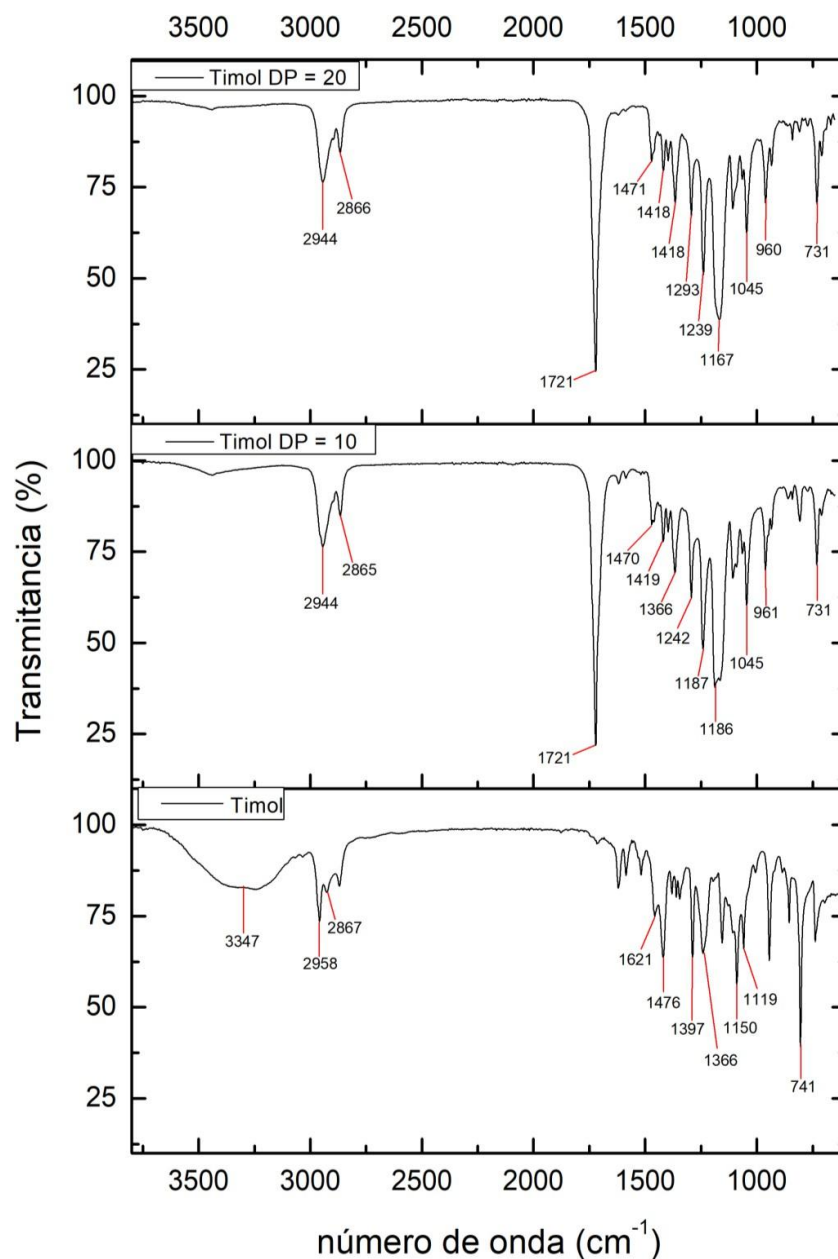


Figura 16. Espectros IR de los poliésteres sintetizados con GP = 20 y 10 y del iniciador, timol, en la parte inferior.

En la Figura 17 se muestran los espectros sobrepuestos de los polímeros obtenidos a partir de ácido *p*-coumárico, en ambos espectros del poliéster destacan las señales correspondientes a los metilenos a 2944 cm⁻¹, la señal intensa del grupo carbonilo a 1721 cm⁻¹ y a 1514 cm⁻¹ la banda correspondiente a doble enlace C=C

presente en la estructura del iniciador. Finalmente, en la parte inferior de la imagen se observa el espectro IR del ácido *p*-coumárico libre en donde se observa a 3360 cm^{-1} la banda del estiramiento O-H y la banda a 1667 cm^{-1} del grupo C=O perteneciente al ácido carboxílico conjugado en la estructura es este ácido fenólico.

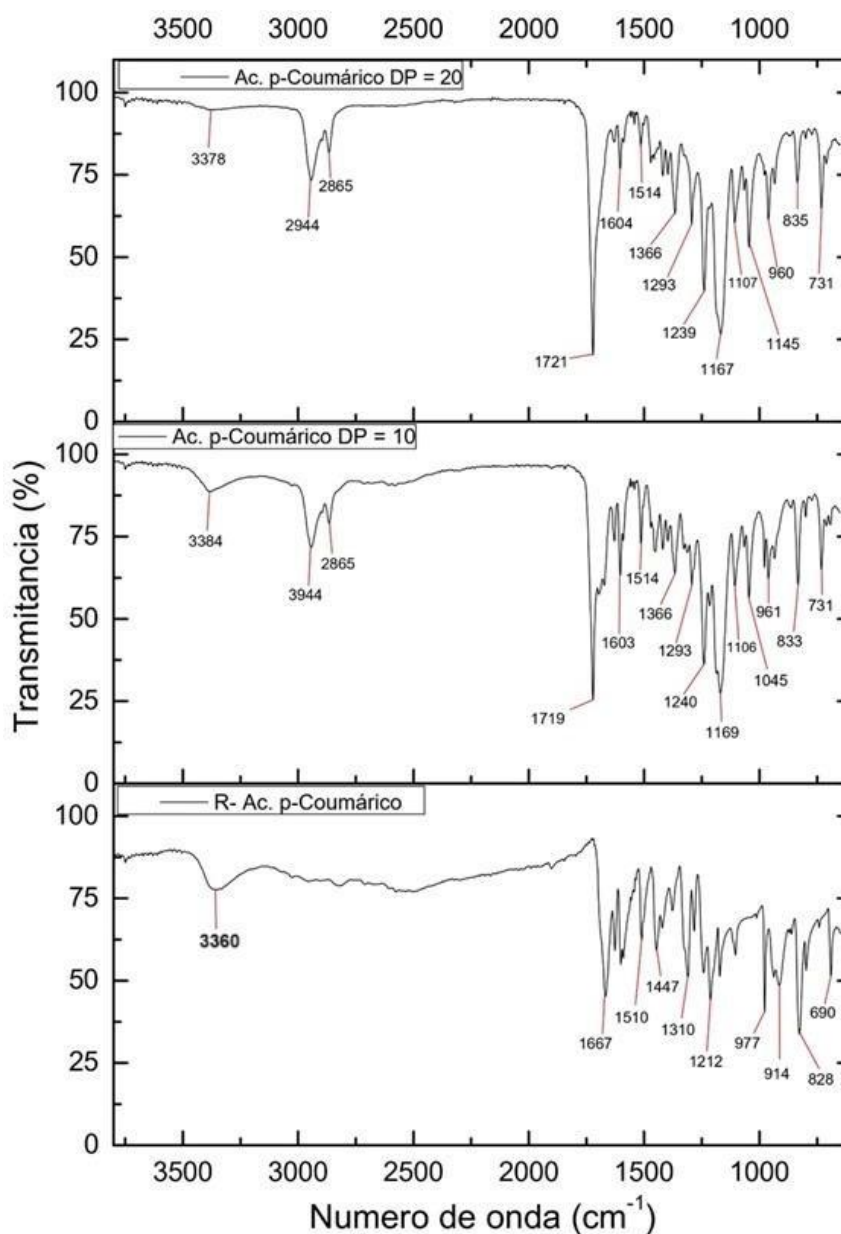


Figura 17. Espectros IR de los poliésteres sintetizados con GP = 20 y 10 y del iniciador, ácido *p*-coumárico, en la parte inferior.

En la literatura (de Oliveira y col., 2014) (Abbas y col., 2017), los ácidos aril-carboxílicos (ácidos hidroxibenzoicos) y los ácidos α,β -insaturados (ácidos hidroxicinámicos) muestran bandas de las vibraciones del estiramiento del grupo carbonilo en el rango de $1715\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$. Las variaciones espectrales observadas pueden deberse al ambiente químico y los grupos electronegativos directamente unidos al átomo de oxígeno alcohólico del grupo éster lo cual tiende a aumentar la frecuencia de la vibración de estiramiento del C=O (Ludwig y col., 2019).

6.3 Caracterización de los poliésteres derivados de la ε -CL y compuestos fenólicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 18 se muestran los termogramas de los poliésteres con $\text{GP} = 10$; mientras que en la Figura 19 se muestran los termogramas de los poliésteres sintetizados con $\text{GP} = 20$, en ambos se graficó sólo la última tasa de calentamiento (de -30 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) descrita en la metodología.

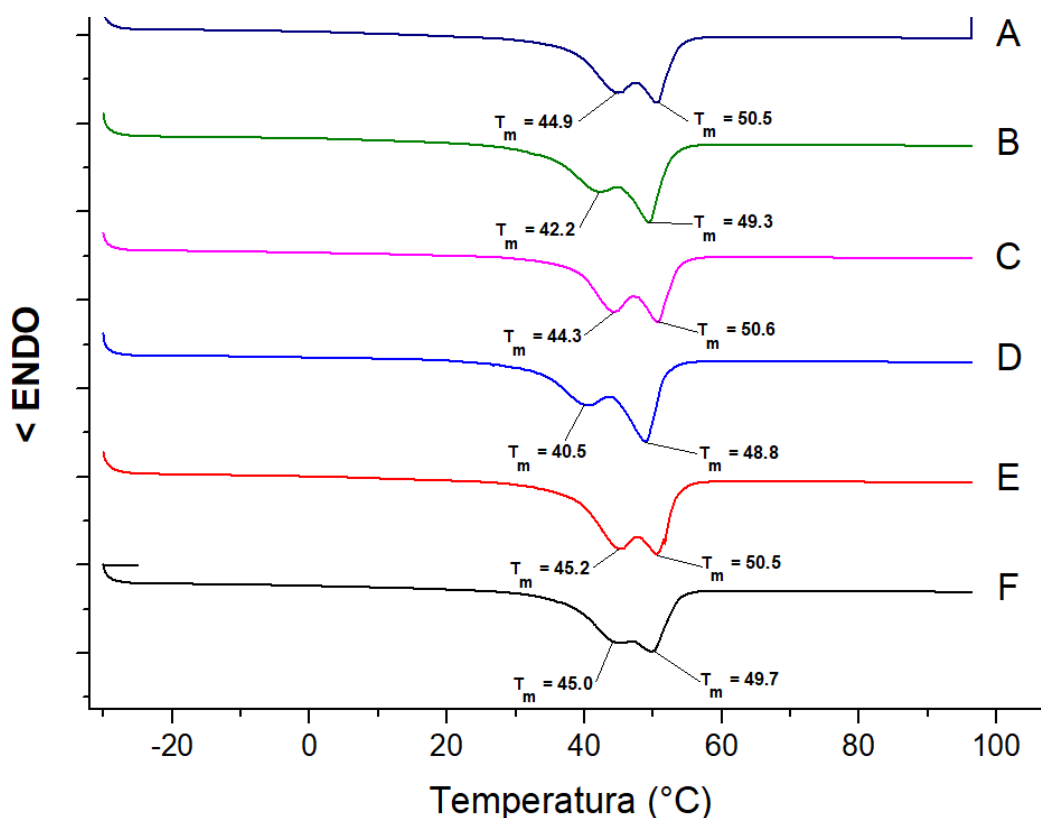


Figura 18. Termogramas de los poliésteres derivados de la ε -CL con $\text{GP} = 10$
Condiciones: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ENDO hacia abajo; segundo ciclo de calentamiento).

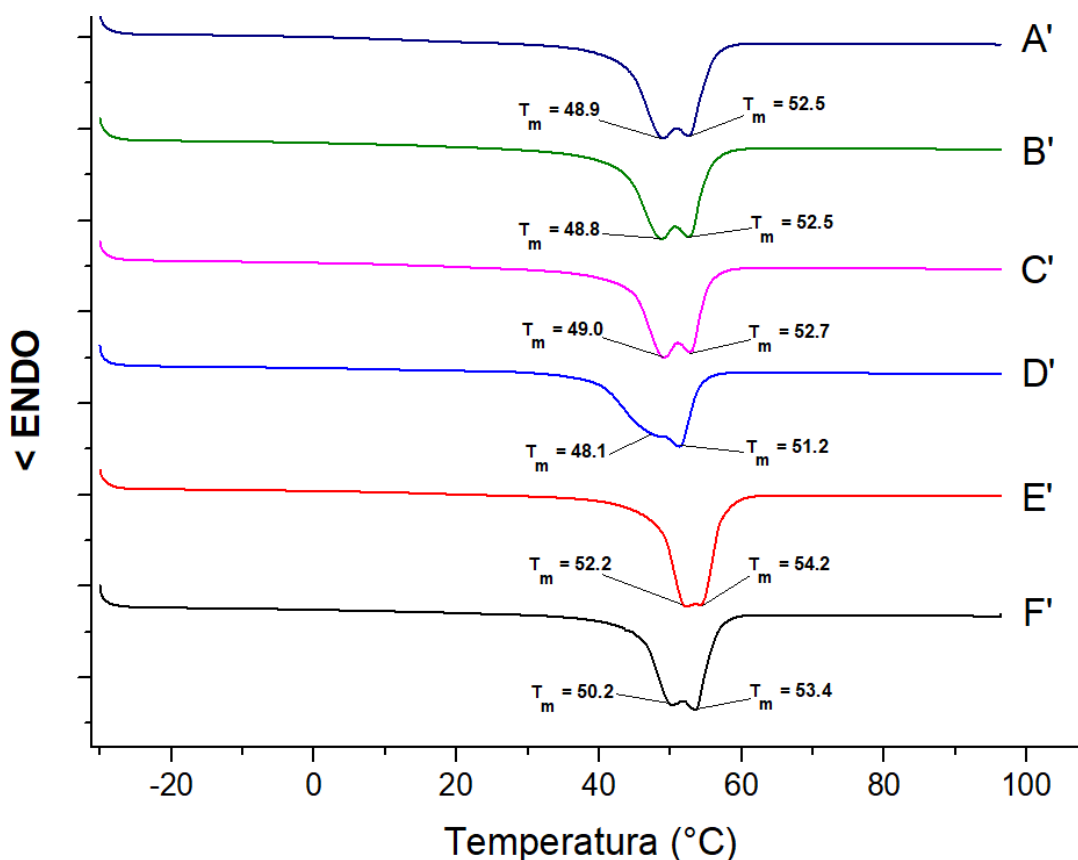


Figura 19. Termogramas de los poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 20
Condiciones: 10 °C/min (ENDO hacia abajo; segundo ciclo de calentamiento).

Se observó que los poliésteres con GP = 10 presentaron puntos de fusión (T_m) entre 40.5 y 50.6 °C, y para el caso de los polímeros con DP = 20 los puntos de fusión se presentaron entre 48.1 y 53.4 °C. Hay una clara correlación en el aumento del T_m a medida que incrementa el grado de polimerización (GP) del polímero, esto se debe a que un pico endotérmico representa la energía absorbida al derretir las regiones cristalinas del polímero, y por el hecho que un polímero con un GP mayor presenta una estructura con mayor rigidez y mayor peso molecular, es por tal que se necesita una energía mayor para fundir las regiones cristalinas del polímero con mayor GP (Sanna y col. 2013).

Del mismo modo, los poliésteres sintetizados presentaron dos picos endotérmicos: dichas señales pueden explicarse en términos de diferentes regiones semi-cristalinas, amorfas o mixtas dentro del polímero heterogéneo; es decir, el T_m menor refiere a una región en donde los cristales se encontraban inmersos en una fase amorfa del polímero, mientras que el T_m mayor se presentó en una región en donde los cristales estaban más ordenados dentro de una estructura red-motivo del polímero (Stoch, 2004) (Worzakowska, 2011).

Las propiedades térmicas de los poliésteres como los puntos de fusión (T_m) y la cristalinidad (x_i) se enlistan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades térmicas de los poliésteres derivados de la ε -CL

Iniciador	GP ^a	T_m (°C) ^b	ΔH_f (J g ⁻¹) ^b	x_i (%) ^c
Ácido <i>p</i> -coumárico	10 (A)	44.95, 50.51	68.54	50.6
	20 (A')	48.96, 52.54	77.71	57.4
Ácido ferúlico	10 (B)	42.26, 49.35	67.83	50.1
	20 (B')	48.78, 52.53	70.65	52.2
Ácido vainílico	10 (C)	44.27, 50.63	61.71	45.6
	20 (C')	49.04, 52.74	69.68	51.5
Guayacol	10 (D)	40.49, 48.85	69.61	51.4
	20 (D')	48.13, 51.24	63.85	47.2
Timol	10 (E)	45.21, 50.54	89.04	65.8
	20 (E')	52.26, 54.25	70.71	52.2
Vainillina	10 (F)	45.01, 49.76	68.46	50.6
	20 (F')	50.27, 53.42	72.88	53.8

^a Determinado mediante RMN de ¹H.

^b Obtenido por DSC, tomado del segundo ciclo de calentamiento.

^c Obtenido mediante la ecuación 1.

6.4 Evaluación del efecto inhibidor de la corrosión de los poliésteres de la ε -CL

6.4.1 Metalografías del acero 1018

De acuerdo a la norma ASTM G31, se procedió a sumergir dos placas de acero 1018 en la disolución salina como medio corrosivo por un periodo de 28 días. La Figura 20 muestra las placas de acero antes de sumergirse y después de ser retiradas del ambiente corrosivo.



Figura 20. Placa de acero 1018 con recubrimiento antes y después de ser expuesta al ambiente corrosivo.

Se registró el pH de la disolución corrosiva de NaCl al 3.5% (día 1) y transcurrido 28 días después de la inmersión de las placas de acero, los valores de pH fueron de 4 y 8, respectivamente. Una posible explicación para el aumento del pH en la solución es porque el acero (que es principalmente una aleación de hierro) cuando está en contacto con una disolución salina se corroe (Figura 21). La corrosión del hierro genera iones del mismo (Fe^{2+} o Fe^{3+}) y, en algunos casos, puede también liberar ácidos, bases y otros productos de corrosión que alteran el equilibrio iónico de la solución, afectando directamente el pH (Macioski y col., 2016).

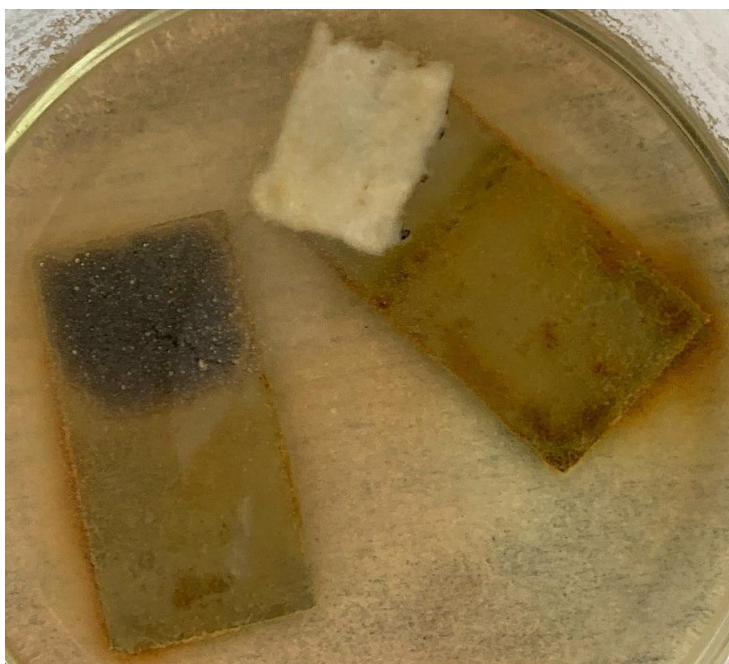
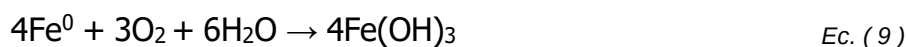
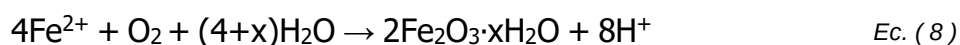


Figura 21. Placas de acero 1018 corroídas, sumergidas dentro de la disolución salina.

La reacción de oxidación del hierro con el agua, en presencia de oxígeno, produce óxidos (ecuación 8) e hidróxidos de hierro (ecuación 9). Estos compuestos, de naturaleza alcalina, pueden neutralizar a los ácidos presentes en la disolución y elevar el pH (Jin y col., 2022).



Para comprender mejor el equilibrio iónico del hierro en disolución, así como las interacciones químicas que suceden por la acumulación de diferentes iones que desplazan el pH de la solución hacia valores más altos, se alude a observar el diagrama de Pourbaix del hierro (Anexo iii).

Por otro lado, se siguió con el análisis a microescala de la corrosión del acero 1018 inmerso en el ambiente corrosivo. Se muestran a continuación las metalografías obtenidas del acero sin exponerse al ambiente corrosivo (Figura 22), así como las

metalografías del acero sumergido en el ambiente corrosivo durante 28 días tanto en la zona recubierta (Figura 23) como la zona de la placa donde no se le aplicó recubrimiento (Figura 24):

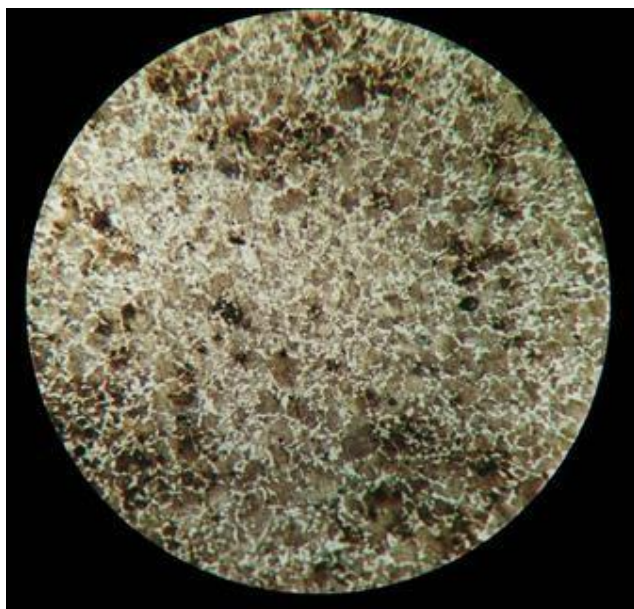


Figura 22. Placa de acero 1018 antes de sumergirse en la salmuera, atacada con Nital 2.5% por 10 s, aumento 100x.

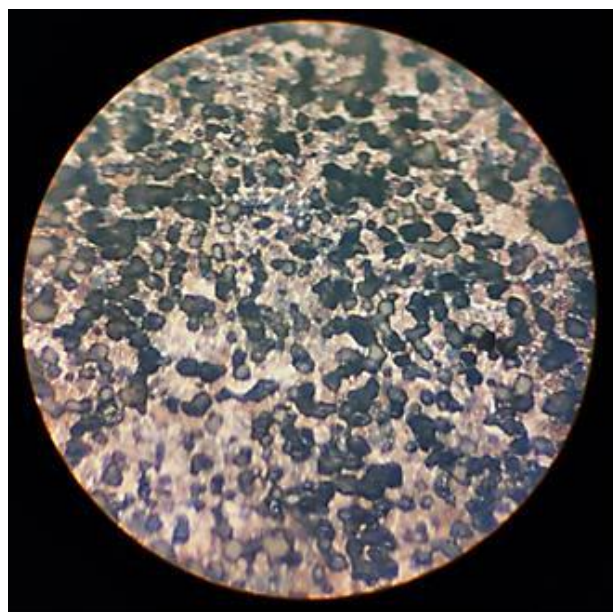


Figura 23. Placa de acero 1018 sumergida en la salmuera, atacada con Nital 2.5% por 10 s, aumento 100x (zona con recubrimiento).

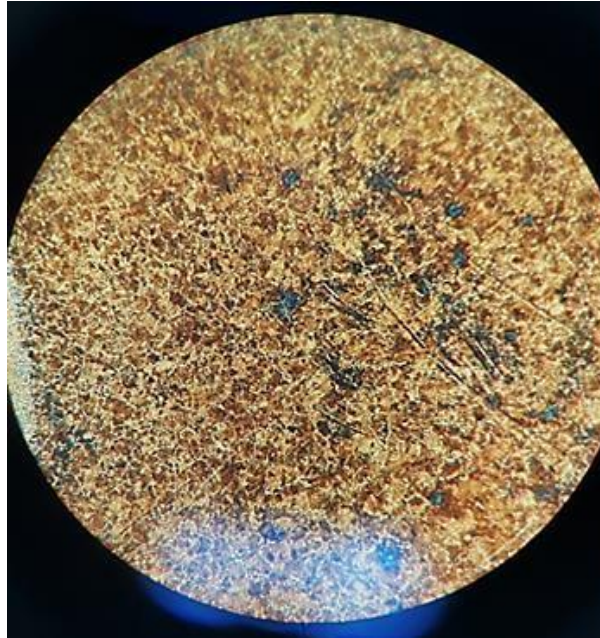


Figura 24. Placa de acero 1018 sumergida en la salmuera, atacada con Nital 2.5% por 10 s, aumento 100x (zona sin recubrimiento).

De acuerdo al diagrama de fases Fe-C (Anexo iv), en un acero al bajo carbono con un contenido aproximado de 0.18% de carbono, se espera observar una microestructura típica de los aceros hipoeutectoides: donde la fase metálica dominante es ferrita (α) y se encuentra distribuida por toda la matriz metálica en una proporción del 80 al 90%, acompañada de otra fase en menor proporción alrededor del 10 al 20% denominada perlita (mezcla de ferrita y Fe_3C) la cual se forma durante el enfriamiento lento del acero y se sitúa por lo general en los bordes de grano de la propia ferrita (Scutelnicu y col., 2021).

Al analizar la metalografía de la Figura 24 se observa que el acero sin recubrimiento es altamente vulnerable a la corrosión en ambientes salinos, la exposición directa al medio salino resultó en un deterioro significativo provocando picaduras y pérdida del material base, esto evidenciado por la presencia de corrosión en las fases metálicas; mientras que en la Figura 23, se observa que el recubrimiento aplicado sobre el acero fue considerablemente efectivo en proteger el material de la corrosión en el ambiente salino (Salazar-Jiménez, 2015).

La ferrita es más susceptible a la corrosión que la perlita debido a su mayor actividad electroquímica; por tal, al exponerse en el ambiente salino, los iones cloruro (Cl^-) aceleran la corrosión de la ferrita promoviendo la formación de óxidos y cloruros de hierro que facilitan la fractura de la película pasiva en la superficie del acero (Cao y col., 2021). Por otro lado, la fase eutectoide (perlita) está dispuesta en forma laminar y tiene mayor resistencia a la corrosión debido al Fe_3C presente, este es más resistente a la corrosión que el Fe puro; sin embargo, los límites de fase entre las laminaciones de ferrita y cementita (Fe_3C) pueden actuar como sitios preferenciales para la iniciación de la corrosión (Avci y col., 2018) (Li y col., 2021).

Bajo la misma tesitura, es importante exponer que la corrosión observada en las metalografías se vio impulsada no solamente por las diferencias en la composición química de las microestructuras del acero; a saber, existe un cambio notable en el potencial químico entre los límites de grano y las regiones de un plano compacto que favorece la corrosión e incrementa la espontaneidad de que se disuelva el metal en los límites de grano (Bennett y Pickering, 1991), como se muestra en las ecuaciones 10 y 11:

$$\text{Borde de grano: } \mu_{gb} = \mu_M + u_{gb} \text{ (donde } u_{gb} > 0) \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\text{Plano compacto: } \mu_{pl} = \mu_M + u_{pl} \text{ (donde } u_{pl} < 0) \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde:

μ_M = Potencial químico del metal en su estado ideal (sin defectos),

μ_{gb} = Potencial químico en el borde de grano,

μ_{pl} = Potencial químico en el plano compacto,

u_{gb} = Energía adicional en el borde de grano ($u_{gb} > 0$, debido a la mayor densidad de defectos y menor coordinación atómica), y

u_{pl} = Energía de un plano compacto ($u_{gb} < 0$, debido a una mayor estabilidad en el arreglo atómico de la red cristalina).

La exégesis termodinámica, así como el desarrollo matemático adecuado de las ecuaciones previas se encuentra en el Anexo V. Este análisis explica que la corrosión intergranular sucede preferencialmente debido a que los átomos metálicos que están dentro de un plano de empaquetamiento compacto se encuentran altamente coordinados y por tal habría que reconocer que estos presentan una menor energía en comparación con los átomos metálicos situados en los extremos de las hileras de red y, tanto por su baja coordinación como por las dislocaciones emergentes que poseen estos últimos, tienen estadísticamente una mayor energía superficial que favorece la disolución del metal base dentro de las zonas “activas” en los bordes de grano (Dayal y col., 2005) (Ralston y Birbilis, 2010).

La metalografía de la Figura 24 muestra signos claros de corrosión en ambas fases, la corrosión de la ferrita se manifestó como picaduras y áreas de corrosión generalizada donde la fase ferrítica se disolvió preferencialmente; bajo el microscopio, la ferrita corroída aparece como regiones irregulares, oscuras y manchadas, debido a la formación de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeCl_3 . Mientras que la corrosión de la perlita, se observó nuevamente la disolución preferencial de la ferrita que se encuentra embebida en las laminas de la estructura perlítica, dejando expuesta la cementita (Xiang y col., 2018).

A todo esto, es probable que debido a los productos de corrosión, el acero 1018 sin recubrimiento haya presentado un cambio en su microestructura; mientras que la muestra de acero recubierta conservará su microestructura original en mayor medida, lo que resalta la inhibición de la corrosión y protección proporcionada por los poliésteres usados como recubrimientos.

6.4.2 Análisis electroquímico de la corrosión mediante polarización potenciodinámica lineal (Curvas de Tafel)

La gráfica obtenida de las semirreacciones anódicas y catódicas (curvas de Tafel) muestra los procesos de intercambio de electrones que se producen en las inmediaciones del metal. Por tal, se realizó la polarización potenciodinámica para

cada uno de los poliésteres sintetizados con GP = 10 (Figura 25) y GP = 20 (Figura 26) y se comparó la respuesta de la corriente obtenida de dichos macrodioles contra la corriente que presentó el acero 1018 sin recubrimiento, esto con el fin de obtener los parámetros de necesarios para evaluar la tasa de corrosión.

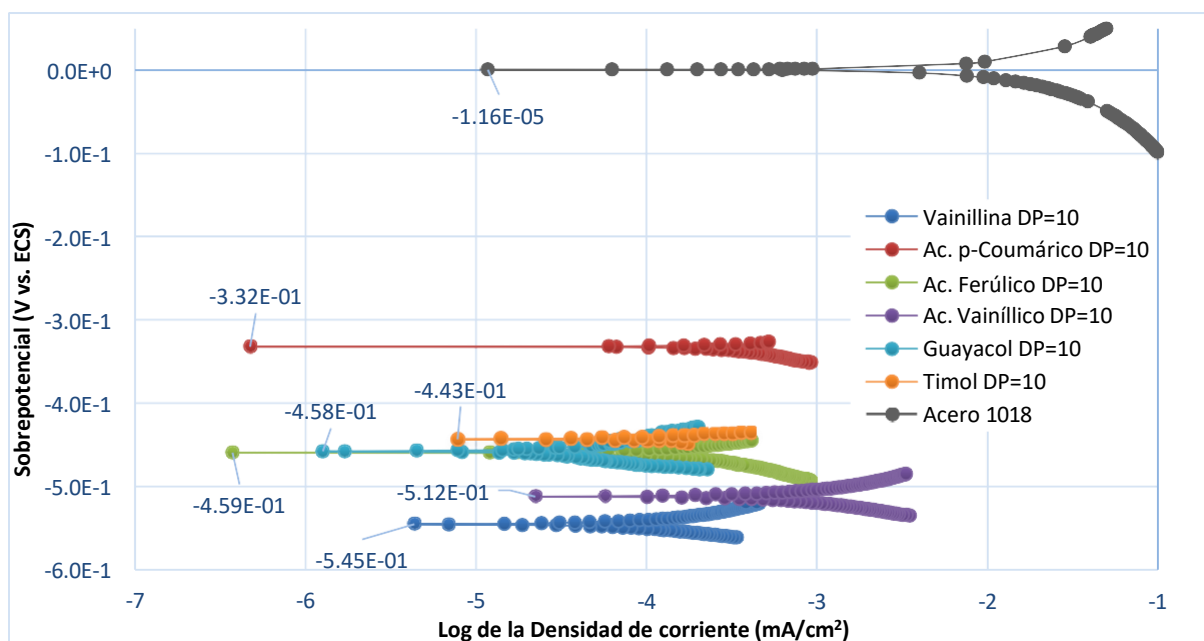


Figura 25. Curvas de polarización del acero 1018 y del acero recubierto con los poliésteres sintetizados con GP = 10.

Con el E_{corr} y la i_{corr} obtenidos de la polarización de los poliésteres con GP = 10, y utilizando la ecuación 6, se determinó la velocidad de corrosión de dichos poliésteres, enlistándose en la Tabla 4.

Como se observa en la siguiente tabla los polímeros que mejor protegieron de la corrosión al acero fueron en el siguiente orden los derivados de: guayacol > vainillina > ácido ferúlico > ácido *p*-coumárico > timol > ácido vainílico. En la tabla se puede observar que el poliéster derivado del guayacol tuvo una tasa de inhibición de la corrosión 127 veces mayor que el acero sin recubrimiento, seguido del derivado de la vainillina con casi 35 veces y el poliéster con la menor tasa de inhibición, el derivado del ácido vainílico, únicamente posee una tasa de inhibición 3.6 veces mayor comparado con el acero libre.

Tabla 4. Parámetros del ensayo de corrosión de los poliésteres sintetizados con GP = 10.

Compuesto	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV)	β_c (mV)	Velocidad de corrosión (mm/año)
Acero	-0.0116	2.086	17.5	17.0	2.412E-02
Ác. Vainílico	-512.960	0.517	28.2	27.6	6.560E-03
Timol	-243.189	0.102	15.6	3.4	1.294E-03
Ác. <i>p</i> -coumárico	-332.283	0.096	21.9	24.9	1.218E-03
Ác. Ferúlico	-459.895	0.091	23.8	20.6	1.052E-03
Vainillina	-545.389	0.055	21.5	19.7	6.978E-04
Guayacol	-458.521	0.015	16.7	18.8	1.903E-04

Seguido a este análisis, se continuó con la evaluación de los poliésteres sintetizados a un GP = 20:

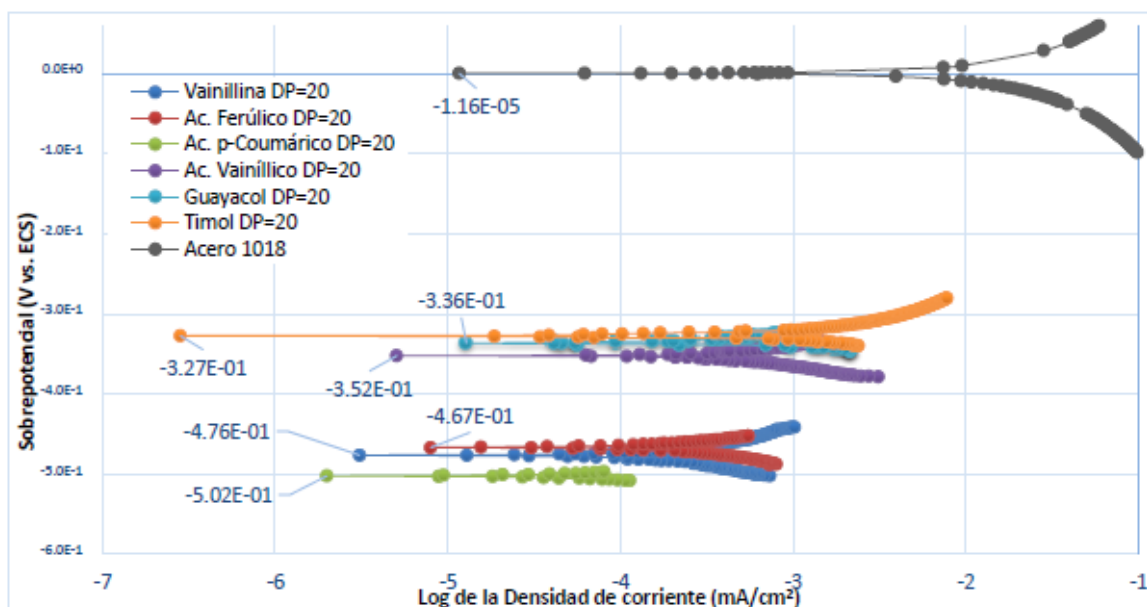


Figura 26. Curvas de polarización del acero 1018 y del acero recubierto con los poliésteres sintetizados con GP = 20.

Del mismo modo, con los parámetros obtenidos de la polarización de los poliésteres con GP = 20, se determinó la velocidad de corrosión de dichos poliésteres agrupándose en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros del ensayo de corrosión de los poliésteres sintetizados con GP = 20.

Sustancia	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	β_a (mV)	β_c (mV)	Velocidad de corrosión (mm/año)
Acero	-0.0116	2.086	17.5	17.0	2.412E-02
Ác. Vainílico	-352.350	0.279	23.3	25.7	3.540E-03
Ác. <i>p</i> -coumárico	-501.967	0.027	9.8	9.5	3.122E-03
Guayacol	-336.274	0.132	14.4	4.8	1.675E-03
Vainillina	-476.781	0.085	23.0	23.5	1.078E-03
Ác. Ferúlico	-467.941	0.027	9.8	10.7	3.426E-04
Timol	-326.958	0.011	2.1	3.0	1.40E-04

De igual manera en la Tabla 5 los polímeros con GP = 20 que mejor protegieron de la corrosión al acero fueron en el siguiente orden los derivados de: timol > ácido ferúlico > vainillina > guayacol > ácido *p*-coumárico > ácido vainílico. En esta tabla se puede observar que el poliéster derivado del timol tuvo la tasa de inhibición de la corrosión 172 veces mayor que el acero sin recubrimiento. En ese mismo contexto, el poliéster con la menor tasa de inhibición, el derivado del ácido vainílico, de todos los evaluados con este grado de polimerización posee una tasa de inhibición 6.8 veces mayor comparado con el acero libre.

Para efectos de analizar qué polímeros presentan mayor resistencia a la polarización (se corroen en menor medida), se graficaron los poliésteres de GP = 10 (Figura 27) y GP = 20 (Figura 28), de acuerdo a la tasa de corrosión que presentaron:

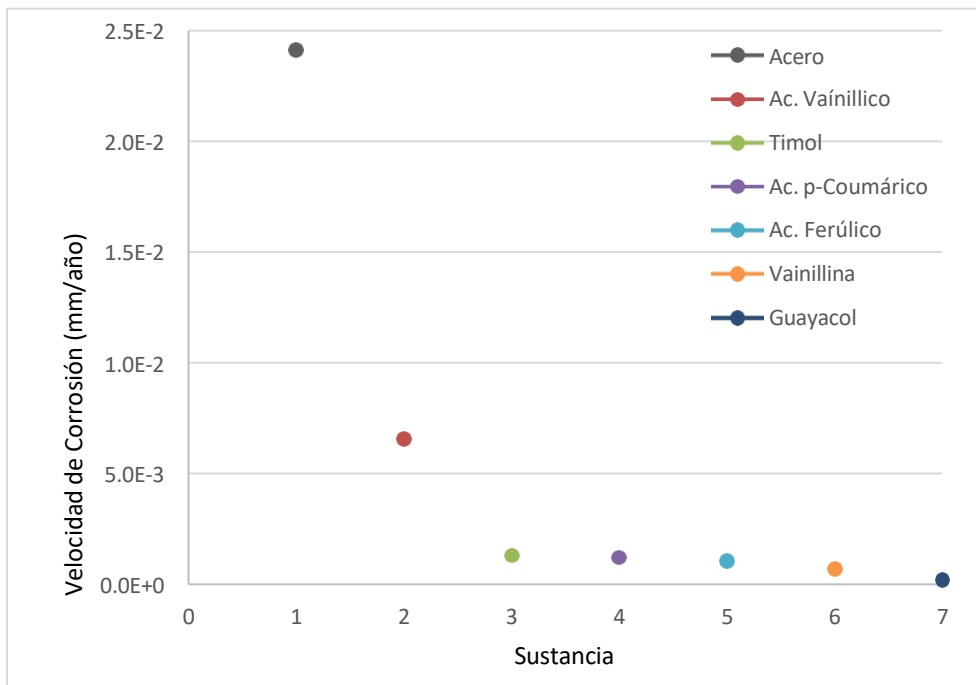


Figura 27. Tasa de corrosión del acero 1018 y los poliésteres sintetizados con GP = 10.

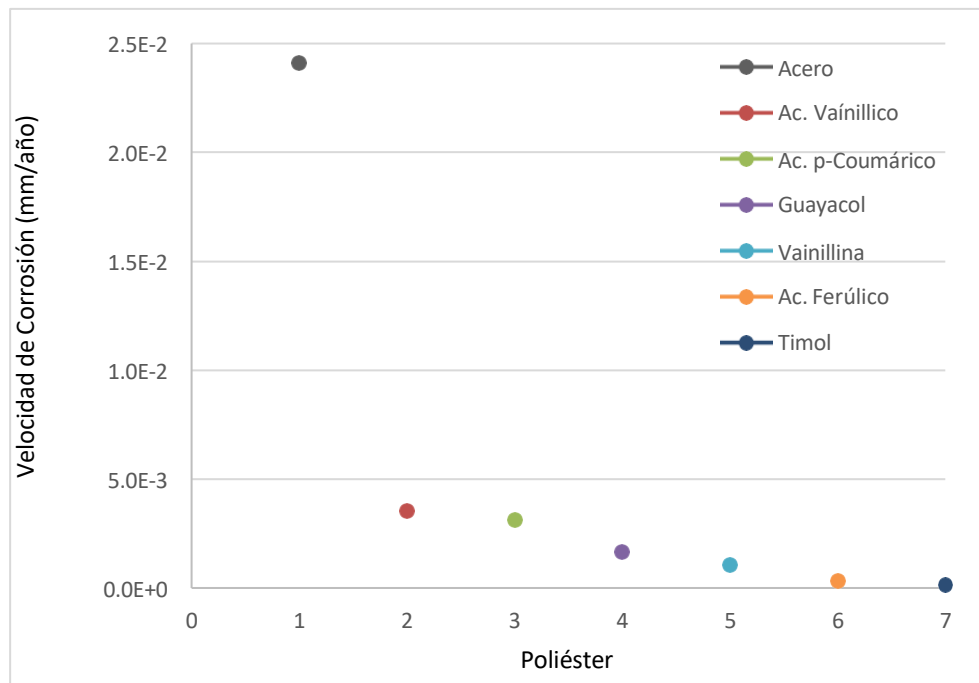


Figura 28. Tasa de corrosión del acero 1018 y los poliésteres sintetizados con GP = 20.

Al comparar los gráficos de los poliésteres sintetizados, se puede pensar que el grado de polimerización (GP) no es un factor que esté relacionado de manera directa con la tasa de corrosión que presentan los poliésteres; no obstante, se necesita de un análisis más profundo de la superficie del metal y el seno de la solución, así como del apoyo de otras técnicas adecuadas de corrosión no uniforme para tener una exégesis racional de lo sucedido y poder afirmar o negar la relación entre el GP y la velocidad de corrosión.

En general los poliésteres con GP = 20 tuvieron una mayor inhibición que los derivados con GP = 10. Así mismo, los derivados de los polímeros derivados de los fenoles simples timol, guayacol y vainillina resultaron con una capacidad inhibitoria mayor que los poliésteres derivados de los ácidos fenólicos siendo el que tiene una capacidad inhibitoria de la corrosión más baja el derivado del ácido vainílico.

Sayyah y col. (2012) evaluaron la tasa de corrosión para un grupo de polímeros de diferentes pesos moleculares, expuestos a una solución salina 1M de NaCl, y el ensayo por curvas de Tafel mostró que la corrosión del metal se aceleró en el polímero con mayor peso molecular; dicho de otro modo, la inhibición de la corrosión decrece al aumentar el peso molecular de la macromolécula; del mismo modo, Panda y col. (2019) evaluaron poliésteres derivados de quitosano con ácido *p*-coumarico y se encontró que la relación entre el peso molecular y la actividad antioxidante no es excluyente del estado físico del sistema polimérico sino que depende también de la naturaleza química de la unidad constitucional de la macromolécula.

En este punto cabe precisar que los poliésteres sintetizados en este trabajo tienen como unidad base CF de naturaleza antioxidante que exhiben por sí mismos un comportamiento inhibitorio de la corrosión (Shahidi y Ambigaipalan, 2015).

7 CONCLUSIONES

Los compuestos fenólicos son buenos iniciadores de la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona para la síntesis de poliésteres. La caracterización de estos polímeros mediante DSC y espectroscopia de IR y RMN confirman la presencia del compuesto fenólico en la estructura del poliéster.

Las propiedades anticorrosivas de los poliésteres mostraron una buena capacidad inhibitoria de la corrosión. Los polímeros con GP = 20 presentaron una mayor inhibición que los derivados con GP = 10. Asimismo, los poliésteres derivados de los fenoles simples timol, guayacol y vainillina resultaron con una capacidad inhibitoria mayor que los poliésteres derivados de los ácidos fenólicos, siendo el poliéster derivado del timol el que presento la mayor capacidad anticorrosiva con hasta 172 veces y el poliéster con la menor capacidad inhibitoria el derivado del ácido vainílico con 3.6 veces comparado con el acero sin recubrimiento.

El presente estudio contribuye al desarrollo y uso de compuestos naturales para obtener nuevos materiales sustentables y biodegradables para remplazar a los productos anticorrosivos derivados de fuentes no renovables como el petróleo.

8 BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Hameed R., Ghadah M. S., Ragab H., Hussin A. and Abeer M. (2023). Synthesis, characterization, and evaluation of polymeric surfactants derived from PET plastic waste as green corrosion inhibitor of steel surfaces in marine environment for heavy industry. *RSC. Adv.*, 13, 31969–31988.

Abbas O., Compère G., Larondelle Y., Pompeu D., Rogez H. and Baeten V. (2017). Phenolic compound explorer: A mid-infrared spectroscopy database. *Vib. Spectrosc.* 92, 111–118.

Arvizu-Balboa L. M., Sosa-Mondragón B. O., Vázquez-Cerda M., Rodríguez-de-León E., González-Leal M., Dector-A. and Sosa-Domínguez A. (2019) Evaluation of Lutein Polyester Film a Corrosion Inhibitor in Steel AISI 1018. *The Electrochemical Society*, 94(1), 291–296.

Avci R., Davis B. H., Rieders N., Lucas K., Nandasiri M. and Mogk D. (2018). Role of metallurgy in the localized corrosion of carbon steel. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 6(6), 618-646.

Ávila-Mendoza J. y Genescá J. (2002). Más allá del herrumbre: la lucha contra la corrosión, Capítulo 3: Corrosión Electroquímica. 3ra Edición, *Fondo de Cultura Económica*, México, p. 55.

Báez-García J. E. y UNPA, Universidad Del Papaloapan. Una ruta para sintetizar macromoléculas: polimerización por apertura de anillo (ROP). *Aleph-Zero* No. 52 Serie en internet] (2009). [consultado 2024 enero 20]; Disponible en: http://www.comprendamos.org/alephzero/52/una_ruta_para_sintetizar_macromoleculas_polimeriz.html.

Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd Edition, *John Wiley & Sons*, New York.

Bennett B. W. and Pickering H. W. (1991). Effect of grain boundary structure on sensitization and corrosion of stainless steel. *Metallurgical Transactions A*, 18, 1117-1124.

Bureau S., Cozzolino D. and Clark C.J. (2019). Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. *Postharvest Biol. Technol.* (148),1–14.

Cáceres, L., Vargas T. and Herrera L. (2007). Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in un-buffered sodium-chloride solutions using a superposition model. *Corrosion Science*, 49, 3168-3184.

Callister W. D. and Rethwish D. G. (2018). *Materials Science and Engineering an Introduction* (10th ed.). Hoboken, NJ: *John Wiley and Sons*, 12.

Cao L., Li M., Zhang J., Lin G., Gong B., Mao X., Zhang L. and Li Y. (2021). Study on Deterioration Characteristics of Low-Carbon Steel's Mechanical Properties and Fracture Mechanism under Marine Engineering Environment, *Advances in Civil Engineering*, 6122943, 17.

Cecchetto, L., Delabouglise D. and Petit J. P. (2007). On the mechanism of the anodic protection of aluminium alloy AA5182 by emeraldine base coatings: Evidences of a galvanic coupling, *Electrochim. Acta*, 52(11), 3485–3492.

Chandrasekara A. (2018). Phenolic Acids. Wayamba University of Sri Lanka, *Reference Module in Food Science*.

Crescenzi V., Manzini G., Calzolari G. and Borri C. (1972). Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains, *European Polymer Journal*, 8 (3), 449-463.

Coreño-Alonso J. and Méndez-Bautista M. T. (2010). Relationship between structure and properties of polymers. *Educ. Química*, (21), No. 4. Ciudad de México.

Dayal R. K., Parvathavarthini N. and Raj B. (2005). Influence of metallurgical variables on sensitisation kinetics in austenitic stainless steels. *International Materials Reviews*, 50(3), 129-155.

Defonseka C. (2020). Polymer Fillers and Stiffening Agents: Applications and Non- traditional Alternatives. Berlin: *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*: p. 31. Duda A. y Penczek S. (1991). Kinetics of ϵ -Caprolactone on polymerization on dialkylaluminum alkoxides. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 47, 127–140.

de Oliveira G.A., Bureau S., Renard C.M., Pereira-Netto A.B. and de Castilhos F. (2014). Comparison of NIRS approach for prediction of internal quality traits in three fruit species. *Food Chem.* 143, 223–230.

Du A. L., Hou W. T., Zhang H. M. and Luo J. Q. (2000). The lineal polarization method for corrosion rate measurement of reinforcing bar of concrete in situ. *Journal of Electrochemistry*, 6(3), 5.

Ehrenstein G. W. (2001). Polymeric materials: structure, properties and applications. Munich, Alemania, *Hanser Gardner Publications*, 5, 16–25 y 146–157.

Frankel G. (2008). Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs. *Journal of ASTM International*, 5(2), 1-27.

Fouda A. S., Abdallah M. and Attia A. (2010). Inhibition of carbon steel corrosion by some cyanoacetohydrazide derivatives in HCl solution, *Chem. Eng. Commun.*, 197(8), 1091–1108.

Fonseca D., Leal-Pinto S. M., Roa-Cordero M. V., Vargas J. D., Moreno-Moreno E. M., Macías M. A., Suescun L., Muñoz-Castro A. and Hurtado J. J. (2019). Inhibition of *C. Albicans* Dimorphic Switch by Cobalt(II) Complexes with Ligands Derived from Pyrazoles and Dinitrobenzoate: Synthesis, Characterization and Biological Activity. *IJMS*, 20, 3237.

Gabirondo E., Sangroniz A., Etxeberria A., Torres-Giner S. and Sardon H. (2020). Poly(hydroxy acids) derived from the self-condensation of hydroxy acids: From polymerization to end-of-life options. *Polymer Chemistry*, 11(30), 4861–4874.

Genescá J. (2002). Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, *Revista UNAM*, México.

Ghazoui A., Abdelkader N., Zarrouk A., Bencaht N., Rachid M., Assouag M., Hezzat M. and Guenbour A. (2014). New possibility of mild steel corrosion inhibition by organic heterocyclic compound. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6, 704–712.

Gómez-Biedma, S., Soria, E. y Vivó, M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 51(1), 18-27.

Gómez J. y Coy S (2015). Diagrama Hierro-Carbono. Mechanics, Energy and Materials, *Wordpress*.

Halliwell B. and Gutteridge, J. M. C. (1995). The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radical Biology and Medicine*, 18,125-126.

Halliwell B. (2007). Biochemistry of oxidative stress. *Biochemical Society Transactions*, 35, 1147–1150.

Harsimran S., Santosh K., and Rakesh K. (2021). Overview of corrosion and its control: A critical review. *Proc. Eng. Sci.*, 3(1), 13–24.

Hayakawa M., Mitani M., Yamada T. and Mukaiyama T. (1997). Living Ring-Opening Polymerization of Lactones Using Cationic Zircocene Complexes Catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1305–1317.

Itagaki S., Kurokawa T., Nakata C., Saito Y., Oikawa S., Kobayashi M. and Hirano T. (2009). In vitro and in vivo antioxidant properties of ferulic acid: a comparative study with other natural oxidation inhibitors. *Food Chem.*, 114, 466–471.

Jensen W. and William B. (2008). The origin of the Polymer Concept. *Journal of Chemical Education*, 85(5), 624.

Jevremovic´ I., Debeljkovic´ A., Singer M., Achour M., Nešic´ S., and Miškovic´-Stankovic´ V. (2012). A mixture of dicyclohexylamine and oleylamine as a corrosion inhibitor for mild steel in NaCl solution saturated with CO2 under both continual immersion and top of the line corrosion, *J. Serb. Chem. Soc.*, 77(8),

1047–1061.

Jin H., Wang J., Tian L., Gao M., Zhao J. and Ren L. (2022). Recent advances in emerging integrated antifouling and anticorrosion coatings, *Materials & Design*, 213,110307.

Judd W. S., Campbell C. S., Kellogg E. A., Stevens P. F. and Donoghue M. J. (2002). Plant systematics: a phylogenetic approach, Chapter 4th. Second Edition. *Sinauer Associates*, USA.

Khanderay J. C. and Gite V. V. (2017). Vegetable oil-based polyurethane coatings: Recent developments in India. *Green Materials*, 5, 1–14.

Kim D. K., Muralidharan, S. Ha, T. H., Bae J. H., Ha Y. C., Lee H. G. and Scantlebury J. D. (2006). Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection conditions in marine environments, *Electrochim. Acta*, 51(25), 5259–5267.

Kim M. S., Seo K. S., Khang G., and Lee H. B. (2005). Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by Poly(Ethylene Glycol) by an Activated Monomer Mechanism. *Macromol. Rapid Commun*, 26, 643–648.

Kricheldorf H. R., Hachmann-Thiessen H. and Schwarz G. (2004). Di, tri and tetrafunctional poly(ϵ -caprolactone)s by $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ -catalyzed ring-opening polymerizations of ϵ -caprolactone, *Macromolecules*, 37, 6340–6345.

Kumar, S. and Singh, S. (2022). Corrosion Behavior of Metal, Alloy, and Composite: An Overview. *Metal Matrix Composites*, 57-82.

Kwon K. S., Nayab S. and Jeong J. H. (2017). Synthesis, Characterisation and X-Ray Structure of Cu(II) and Zn(II) Complexes Bearing N,N-Dimethylethylenamine-Camphorylimine Ligands: Application in the Polymerization of Rac-Lactide. *Polyhedron*, 130, 23–29.

Labet M. and Thielemans W. (2009). Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 3484.

Li Z., Sheng Y. and Li Z. (2024) Ring-Opening Polymerization of Lactones to Prepare Closed-Loop Recyclable Polyesters, *Macromolecules*, 57 (5), 1919-1940.

Li Z., Xue W., Chen Y., Yu W. and Xiao K. (2021). Microstructure and grain boundary corrosion mechanism of pearlitic material. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, 12.

Longo J. M., Sanford M. J. and Coates G. W. (2016). Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure– Property Relationships. *Chemical Reviews*. 116 (24): 15167–15197.

Ludwig B., Murugan R., Parama V.R.R. and Vohland M. (2019). Accuracy of Estimating Soil Properties with Mid-Infrared Spectroscopy: Implications of Different Chemometric Approaches and Software Packages Related to Calibration Sample Size. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 83, 1542–1552.

Macioski G., Souza D. J., Brandão A. P., Capraro S. and Medeiros, M. H. F. (2016). Análisis de la corrosión de barras de acero en función de la variación del pH del medio. *Revista ALCONPAT*, 6(3), 223-234.

Mansfeld F. (2006). On the Interpretation of Corrosion Processes Through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and the Potential of Mixed electrodes. *Corrosion*, 62(10), 843-855.

Martin J. D. (2015). What's in a Name Change?, *Physics in Perspective*, 17(1), 3-32.

Nazck M. and Shahidi F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis. *J. Pharmacol. Biomed. Anal.*, 41, 1523–1542.

Nifant'ev I. and Ivchenko P. (2019) Coordination Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: A Critical Overview of DFT Modeling and Visualization of the Reaction Mechanisms. *Molecules*, 24(22), 4117.

Núñez-Dallos N., Posada A. F. and Hurtado J. (2017). Coumarin Salen-Based Zinc Complex for Solven-Free Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Tetrahedron Letters*, 58, 977–980.

Nuyken O. and Pask S. D. (2013) Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review. *Polymers*, 5(2), 361–403.

Ojovan M. I. and Lee W. (2010). Connectivity and glass transition in disordered oxide systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 44–49,

Panda P.K., Yang J.M., Chang Y.H. and Su W.W. (2019) Modification of different molecular weights of chitosan by p-Coumaric acid: Preparation, characterization and effect of molecular weight on its water solubility and antioxidant property. *Int. J. Biol. Macromol.*, 136, 661–667.

Panzella L. and Napolitano A. (2017). Natural Phenolic Polymers: Recent Advances in Food and Health Applications. *Antioxidants*, 6, 30.

Parra-García S., Saura-Llamas I., Bautista D., Gil-Rubio J. and García-López J. A. (2024). Pd-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Cyclobutanols through C(sp³)–C(sp³) Bond Cleavage. *Macromolecules*, 57 (14), 6577-6582.

Penczek S. (2000). Cationic Ring-opening Polymerization (CROP) Major Mechanism Phenomena. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 1919–1933.

Praveen B. M., Venkatesha T. V., Arthoba-Naik Y. and Prashantha K. (2007). Corrosion studies of carbon nanotubes–Zn composite coating, *Surf. Coat. Technol.*, 201(12), 5836–5842.

Proto-Labs. Temperatura de transición vítrea de los polímeros: La importancia de las temperaturas de transición vítrea (Tg) en el moldeo por inyección de plásticos, Serie en internet] (2024). [consultado 2024 abril 8]. Disponible en: <https://www.protolabs.com/es-es/recursos/sugerencias-de-diseno/temperatura-de-transicion-vitrea-de-los-polimeros/>

Potapov A. S. and Khlebnikov A. I. (2006). Synthesis of Mixed-Ligand Cooper(II) Complexes Containing Bis(Pyrazol-1-Yl)Methane Ligands. *Polyhedron*, 25, 2683–2690.

Rajendran N. M. Xi Y., Zhang W., Sun Y. and Sun W. H. (2017). Lithium Qionoly- Amidinates Efficiently Promoting Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone: Synthesis and Li NMR Spectroscopic Studies. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2653–2660.

Ralston K. D. y Birbilis N. (2010). Effect of grain size on corrosion: a review. *Corrosion*, 66(7), 075005-075005.

Reig M. J., Segui V. J. and Zamanillo J. D. (2005). Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process. *J. Polym. Eng.*, 25(5), 435–457.

Rui L., Cui Y., Liu L., Zhang B. and Wang F. (2020). A primary study of the effect of hydrostatic pressure on stress corrosion cracking of Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science*, 165,108402.

Rodríguez-deLeón E., Bah M., Báez J. E., Hernández-Sierra M. T., Moreno K. J., Nuñez-Vilchis A., Bonilla-Cruz J. y Shea K. J. (2022). Sustainable xanthophylls-containing poly(ϵ -caprolactone)s: synthesis, characterization, and use in green lubricants. *RSC Advances*, 12, 30851–30859.

Rosato D. and Rosato D. (2003). Plastic performance. en: *Plastics Engineered Product Design*. (Chapter 6), Elsevier Science, 381–438.

Rueda-Espinosa J., Torres J. F., Gauthier C. V., Wojtas L., Verma G., Macías M., and Hurtado J. (2017). Copper (II) Complexes with Tridentate Bis(Pyrazolymethyl)Pyridine Ligands: X-Ray Crystals Structures and ϵ -Caprolactone Polymerization. *ChemistrySelect*, 2, 9815–9821.

Salazar-Jiménez J. A. (2015). Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection (Technical note). *Tecnología en Marcha*, 28 (3), 130-133.

Sanna V., Siddiqui I. A., Sechi M., and Mukhtar H. (2013). Resveratrol-Loaded Nanoparticles Based on Poly (epsilon-caprolactone) and Poly (d, l-lactic-co-glycolic acid)–Poly (ethylene glycol) Blend for Prostate Cancer Treatment. *Molecular Pharmaceutics*, 10(10), 3871-3881.

Santos-Sánchez, N. F., Salas-Coronado, R., Hernández-Carlos, B. and Villanueva-Cañongo, C. (2019). Shikimic acid pathway in biosynthesis of phenolic compounds. *Plant physiological aspects of phenolic compounds*, 1, 1-15.

Sato K. and Kamigaito M. (2009). Stereospecific Living Radical Polymerization: Dual Control of Chain Length and Tacticity for Precision Polymer Synthesis. *Chemical Reviews*, 109(11), 5120–5156.

Satti A. J., de-Freitas A., Marani M. L. S., Villar M. A., Vallés E. M., Giancomelli C. and Ciolino A. E. (2017). Ring-opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated by Cyclopentadienyl Sodium. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1273–1276.

Sayyah S. M., Abd El-Rehim S. S. and El-deeb M. M. (2012). The Effect of Some Polymers on the Corrosion Behaviour of Tin in 1 M NaCl Solution, *International Journal of Polymeric Materials*, 49(1), 59-80.

Schweitzer P. A. (2010). Fundamentals of corrosion – Mechanisms, Causes and Preventative Methods. *Taylor and Francis Group*, 25.

Scutelnicu E., Iordachescu M., Rusu C., Mihailescu D. y Ocaña J.L (2021). Metallurgical and Mechanical Characterization of Low Carbon Steel–Stainless Steel Dissimilar Joints Made by Laser Autogenous Welding. *Metals*, 11, 810.

Seidi F., Jouyandeh M., Taghizadeh M., Taghizadeh A., Vahabi H., Habibzadeh S., Formela K. and Saeb M. R. (2020). Metal-organic framework (MOF)/epoxy coatings: A review. *Materials*, 13, 2881.

Shahidi F., and Ambigaipalan P. (2015) Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects–A review. *J. Funct. Foods*, 18, 820–897.

Song Y., Liu R, Cui Y., Meng F., Liu L. and Wang F. (2023). Corrosion of high-strength steel in 3.5% NaCl solution under hydrostatic pressure: Initial corrosion with tensile stress coupling, *Corrosion Science*, 219, 111229.

Stevens P. S. (1999). Polymer Chemistry: An Introduction. *Oxford Press*. New York. (3rd Ed.), 234–235.

Stridsberg K. M., Ryner M. and Albertsson A. C. (2002). Controlled Ring-Opening Polymerization: polymers with Designed Macromolecular Architecture. *Advances in Polymer Science*, 157, 41–65.

Stoch, L. (2004). Thermal analysis and thermochemistry of vitreous into crystalline state transition. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 77(1), 7-16.

Sutthasupa S., Shiotsuki M. and Sanda F. (2010). Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. *Polymer Journal*, 42(12): 905–915.

Uribe M. y Mehrenber P. (2007). Los polímeros: Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología. (4ta Ed.). *Instituto Politécnico Nacional*, 7–14 y 233–235.

Van-der-Heijden O., Park S., Vos R.E., Eggebeen J.J.J. and Koper M.T.M. (2024). Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. *ACS Energy Lett.*; 9(4):1871-1879.

Van-Krevelen D. W. and Te Nijenhuis K. (2009). Volumetric Properties. en: *Properties of Polymers*. Chapter 4. (4th Edition), 71–108.

Wang X., Liu S., Yan J., Zhang J., Zhang Q. and Yan Y. (2023). Recent Progress of Polymeric Corrosion Inhibitor: Structure and Application. *Materials*, 16, 2954.

Xiang S., He Y., Shi W., Ji X., Tan Y., Liu J. and Ballinger R. G. (2018). Chloride-induced corrosion behavior of cold-drawn pearlitic steel wires. *Corrosion Science*, 141, 221-229.

Waszczak C, Carmody M and Kangasjärvi J (2018). Reactive Oxygen Species in Plant Signaling. *Annual Review of Plant Biology*, 69 (1), 209–236

Wei C., Han B., Zheng D., Zheng Q., Liu S. and Li Z. (2019). Aluminium Complexes Bearing Bidentate Amino-Phosphine Ligands for Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone: Steric Effect on Coordination Chemistry and Reactivity. *Organometallics*, 38, 3816–3823.

Wei-Hsuan H., Hung-Wei Y. and Yueh-Lien L. (2019). Corrosion behavior and surface analysis of 690 MPa-grade offshore steels in chloride media, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1476-1485.

Wei Z. and Song P. (2018). Crystallization Behavior of Semicrystalline Polymers in the Presence of Nucleation Agent, Chapter 14. en: *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*, 433–469.

West B. J., Palmer S. K., Deng S. and Palu A. K. (2012). Antimicrobial Activity of an Iridoid Rich Extract from *Morinda citrifolia* Fruit. *Current Research: Biological Science*, 4, 52–54.

Worzakowska, M. (2011). The influence of tertiary aromatic amines on the BPO initiated cure of unsaturated epoxy polyesters with styrene studied by non-isothermal DSC. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 105(3), 987-994.

Yann S. and Jean-François C. (2015). Discrete Cationic Complexes for Ring-Opening Polymerization Catalysis of Cyclic Esters and Epoxides. *Chemical Reviews*. 115 (9): 3564–3614.

Wranglén G. (1985). Organic Coatings. En: An Introduction to Corrosion and Protection of Metals. *Chapman and Hall Ltd, University Press*. London, 201–218.

Zhang L., Niu Y., Wang Y. and Shen L. (2008) Ring-Opening Polymerization of ε -Caprolactone by Lanthanide Tris(2,4,6-Tris Tert-Butylphenolate)s: Characteristics, Kinetics and Mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287, 1–4.

Zhang Y., Lu P., Sun Q., Li T., Zhao L., Gao X., Wang F., and Liu J. (2018) Lipase- Mediated Direct in Situ Ring-Opening Polymerization of ε -Caprolactone Formed by a Chemo-Enzymatic Method. *Journal of Biotechnology*, 281, 74–80.

Zubkevich S. V., Tuskaev V. A., Gagieva S. C., Pavlov A. A., Khrustalev V. N., Zarubin D. N., Kurmaev D. A., Kolosov N. A. and Bulychev B. M. (2020). Molecular Structure, Magnetic Properties and Catalytic Activity in Selective Ethylene Dimerization of Nickel (II) Complexes with Bis(3,5-Dimethylpyrazol-1-yl) Methane. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127692.

9 ANEXOS

- i. Dictamen del Comité de Bioética.
- ii. Diagrama de Evans
- iii. Diagrama de Pourbaix del hierro (Fe)
- iv. Diagrama de fases Fe-C
- v. Desarrollo termodinámico del potencial químico en una red cristalina
- vi. Resultados obtenidos por FT-ATR-IR
- vii. Resultados obtenidos por DSC
- viii. Polarización potenciodinámica de la placa de acero 1018

Los anexos que se integran en este apartado fueron de utilidad para dar base y fundamento a lo expuesto en este trabajo de investigación; más aún, pretenden también ser un recurso de información para el lector familiarizado en las ciencias químicas.



C.U., Querétaro, mayo 29, 2024
No. de oficio. CBQ24/074

Dr. Eloy Rodríguez de León

Investigador responsable

Sergio de Jesús Arias Balderas

Estudiante responsable

Dr. Adrián Sosa Domínguez

Dr. José de Jesús Coronel Hernández

Q. Areli Rodríguez Ontiveros

Colaboradores

Con base en las actividades de responsabilidad para el Comité de Bioética de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro en la revisión de proyectos de investigación con la participación de sujetos humanos (directamente en ensayos clínicos, investigación observacional o por empleo de muestras biológicas), así como del uso de animales de experimentación, le comunicamos que el protocolo de investigación titulado “**Síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad anticorrosiva de poliésteres derivados de la ϵ -caprolactona y compuestos fenólicos naturales**”, del cual Usted es responsable, fue evaluado con una resolución de **exento de dictamen ético** debido a que el proyecto no incluye estudios con animales de experimentación ni sujetos humanos.

Cabe mencionar que ningún integrante del Comité declaró conflicto de interés para la evaluación del protocolo de investigación. Sin más por el momento, quedamos a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

Iza Fernanda Pérez Ramírez

Presidente

Comité de Bioética de la Facultad de Química

Universidad Autónoma de Querétaro

🧪 Anexo ii. Diagrama de Evans

Los principios de la teoría del potencial mixto permiten obtener el diagrama de Evans el cual muestra la relación entre la corriente y el potencial para las reacciones anódicas y catódicas. Estos se suelen representar como curvas de potencial contra el logaritmo de la densidad corriente (E vs $\log i$) (Figura A1, inciso a). Por razones de simplicidad en la construcción de la gráfica se acostumbra representar ambos procesos redox en un mismo cuadrante (Figura xx inciso b):

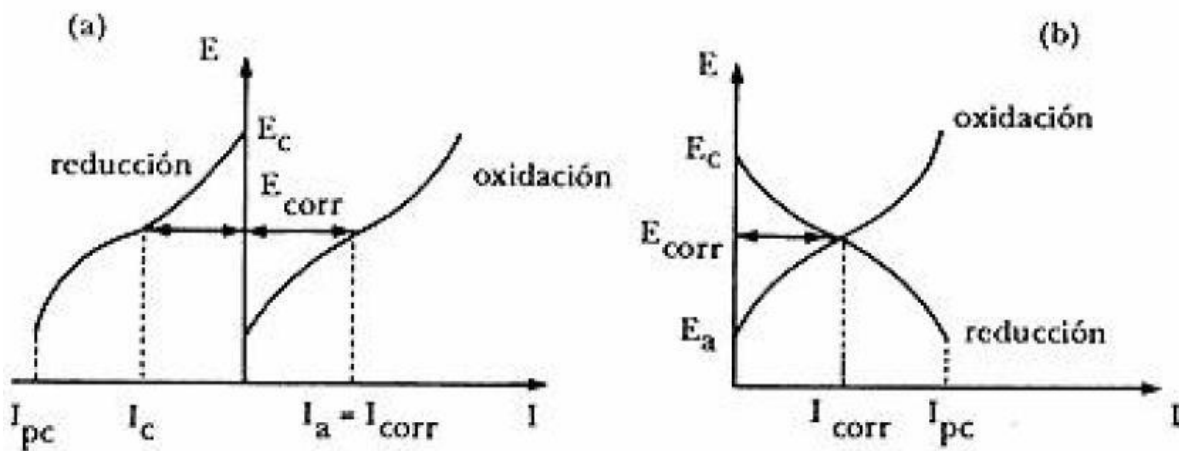


Figura A1. Polarización de un material a través del diagrama de Evans (Tomado de: Ávila-Mendoza y Genescá, 1995)

Las reacciones que producen un potencial mixto en consecuencia producen nuevas densidades de corriente las cuales generan una nueva corriente de intercambio en común, conocida como densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y se relaciona con el potencial de corrosión (E_{corr}). Es importante mencionar que la ley de Tafel es válida solamente para una corriente i suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. De esto, al polarizar un material se obtienen las curvas de polarización reales constituidas por las ramas anódica y catódica, siendo cada una asintótica a las rectas de Tafel trazadas (Figura A2).

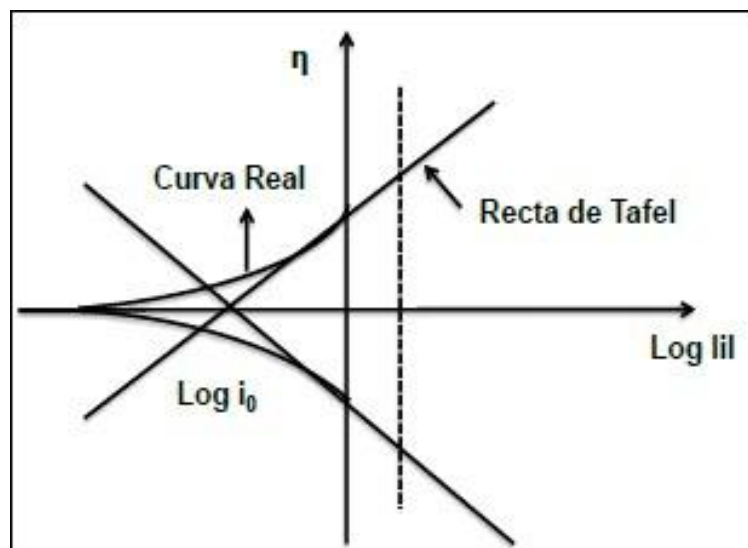


Figura A2. Rectas de Tafel asintóticas a las ramas anódica y catódica
(Tomado de: Genescá, 2002)

No obstante, en un sistema electroquímico donde sucede la polarización de un material, las reacciones anódicas y catódicas suceden bajo el régimen de diferentes procesos (Figura A3): pasando el equilibrio quien controla la reacción es el proceso de transferencia de carga, una vez que los electrones del electrodo fueron tomados por las especies en la solución, ahora el rumbo de la reacción está dado por la transferencia de masa o la difusión de los iones hacia el electrodo. Asimismo, pueden suceder ambos procesos simultáneamente y también puede darse la polarización del material por la "activación" del electrodo, en donde una superficie pasiva (formada por productos de corrosión) se vuelve químicamente activa debido a altas concentraciones ácidos fuertes, aumento de temperatura o por iones que activan la superficie.

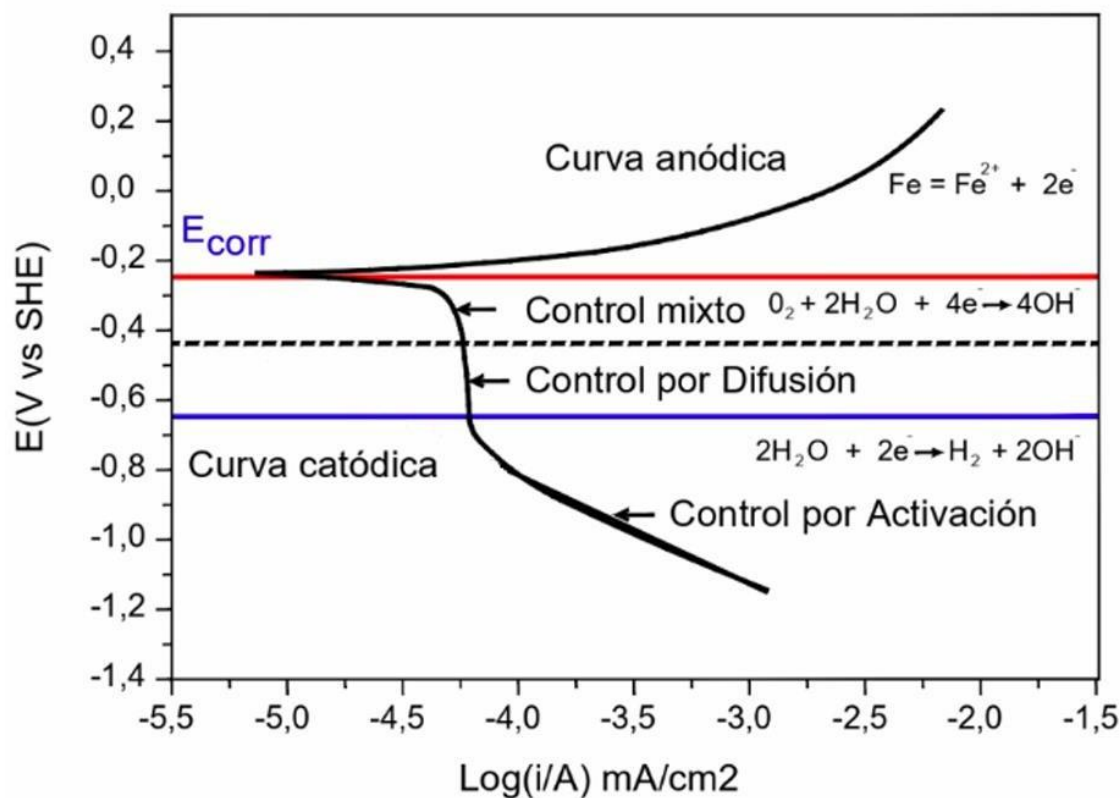


Figura A3. Curva de polarización $E - \log i$, donde se muestran diferentes procesos de fenómenos de transporte que suceden en la interfase electrodo-disolución (Modificado de: Bard, 2001).

Cuando la curva corriente-potencial presenta segmentos no lineales, la velocidad de corrosión no puede determinarse por método por extrapolación de Tafel ni por el ajuste de Wagner-Traud, se dice que la cinética de las reacciones electroquímicas involucradas es controlada ya sea por difusión o por una mezcla entre el proceso difusivo y el proceso de activación siendo un control mixto.

🧪 Anexo iii. Diagrama de Pourbaix del hierro (Fe)

Los diagramas de Pourbaix representan la estabilidad electroquímica para diferentes estados redox de un elemento en función del pH, son esencialmente diagramas de fase que mapean las condiciones de potencial y pH (más típicamente en soluciones acuosas) donde diferentes especies redox son estables.

Las **áreas** en el diagrama marcan regiones donde una sola especie es estable ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, etc.). Las especies más estables tienden a ocupar áreas más grandes en el diagrama.

Las **líneas** marcan lugares donde pueden existir dos especies en equilibrio, estas representan reacciones redox y ácido-base.

- Las reacciones redox puras son líneas horizontales, estas reacciones no dependen del pH.
- Las reacciones ácido-base puras son líneas verticales, estas no dependen del potencial.

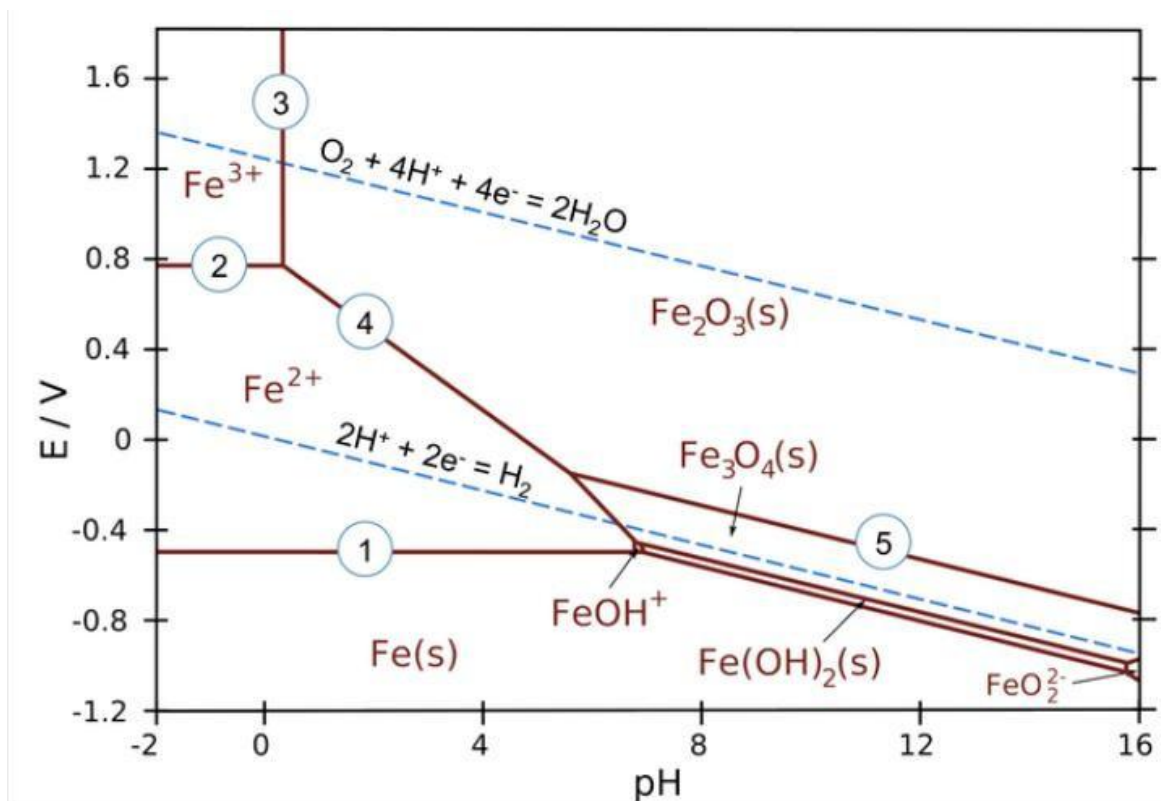


Figura A4. Diagrama de Pourbaix para Fe a concentraciones iónicas de 1.0 mM.

Existen numerosos equilibrios químicos entre las especies iónicas en disolución, en el caso del hierro, dichas reacciones (redox y ácido-base) se numeraron e indicaron en el diagrama de la Figura A4:

1. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$ (reacción redox pura, sin dependencia del pH)
2. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (reacción redox pura, sin dependencia del pH)
3. $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{H}^+$ (ácido-base puro, sin redox)
4. $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

En los diagramas de Pourbaix, el agua líquida es estable sólo en la región entre las líneas punteadas; por debajo de la línea H_2 , el agua es inestable en relación con el gas hidrógeno, y por encima de la línea O_2 , el agua es inestable con respecto al oxígeno. Para los metales activos como el hierro, la región donde el elemento puro es estable está típicamente por debajo de la línea H_2 , esto significa que el hierro metálico es inestable en contacto con el agua.

La corrosión del hierro (y otros metales activos como Al) es efectivamente rápida en partes del diagrama de Pourbaix donde el elemento se oxida a un producto iónico soluble como $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ o $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$; sin embargo, sólidos como el Fe_2O_3 , y especialmente el Al_2O_3 , forman un recubrimiento protector sobre el metal que impide en gran medida la reacción de corrosión (pasivación).

El diagrama de equilibrio hierro-carbono (Fe-C) representa las transformaciones de fases que sufren los aceros al carbono con la temperatura (Figura A5).

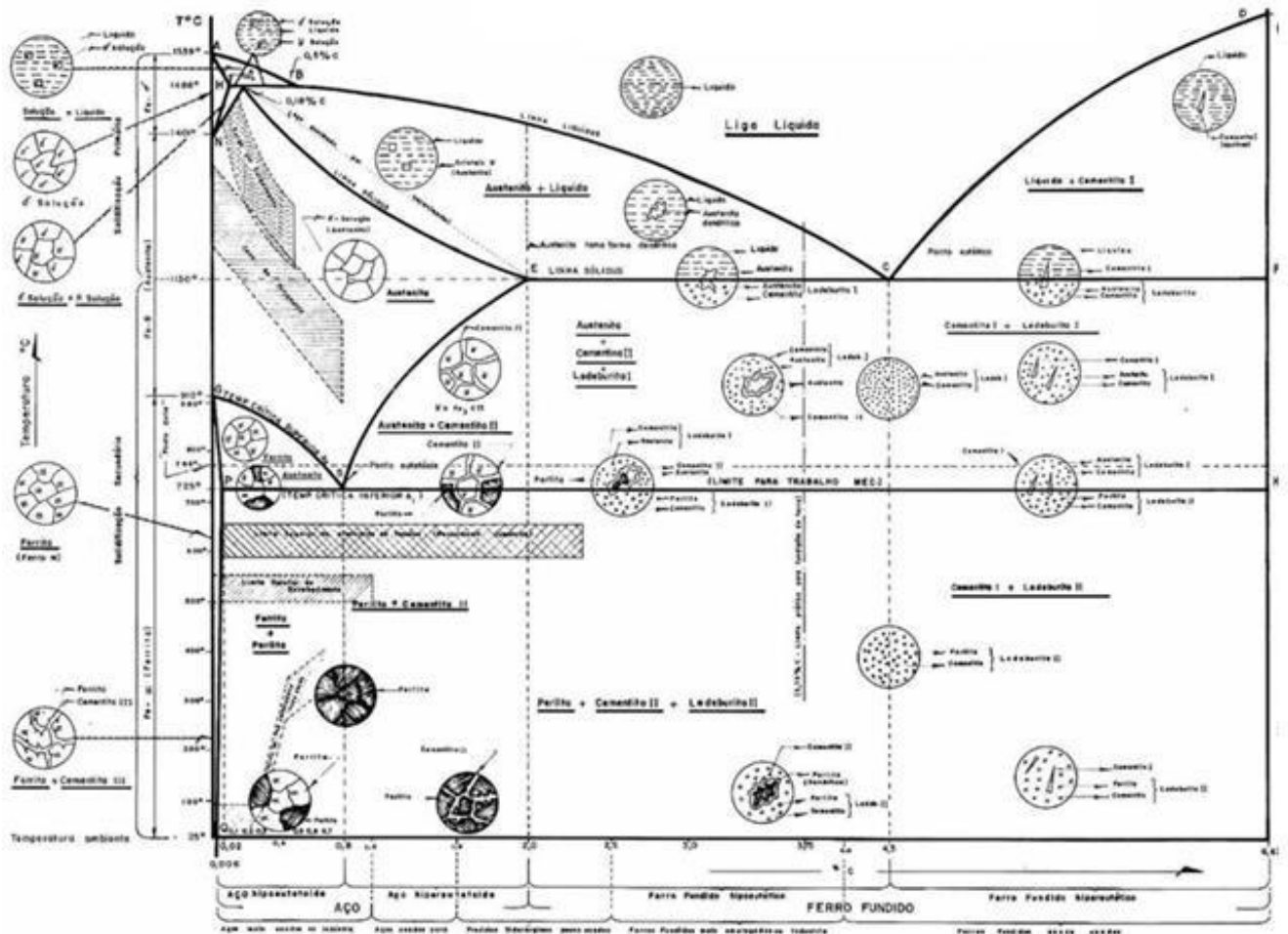


Figura A5. Diagrama de fases Fe-C simplificado (Tomado de Gómez y Coy. 2015)

El hierro puro presenta alotropía, es decir cambia la estructura cristalina en función de la temperatura, la temperatura a que tienen lugar los cambios alotrópicos en el hierro está influida por elementos de aleación, de los cuales el más importante es el carbono.

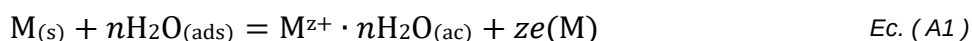
Los microconstituyentes que se pueden encontrar en el acero son:

- Austenita (hierro- γ , duro): Es una solución sólida intersticial de carbón disuelto en hierro delta (f.c.c). La máxima solubilidad es del 2% de C a 1129.44°C. Generalmente no es estable a la temperatura ambiente.
- Ferrita (hierro- α , blando): es una solución sólida intersticial de una pequeña cantidad de carbón disuelta en hierro alfa (b.c.c.). La máxima solubilidad es 0.025% de carbono a 768°C y disuelve 0.008% de carbono a temperatura ambiente. Es la estructura más suave que aparece en el diagrama.
- Cementita (carburo de hierro, Fe_3C): Contiene 6.67% de C w/w. Es un compuesto intersticial típicamente duro y frágil de baja resistencia tensil (aprox. 5000 lb/pulg²), pero de alta resistencia compresiva. Es la estructura más dura que aparece en el diagrama. Su estructura cristalina es ortorrómbica.
- Perlita (88% ferrita, 12% cementita): es la mezcla eutectoide que contiene 0.8% de carbono y se forma a 768°C a un enfriamiento muy lento. Es una mezcla muy fina, tipo placa o laminar de ferrita y cementita.
- Ledeburita (austenita - cementita eutéctica): Es la mezcla eutéctica formada de austenita y cementita contiene 4.3%. de carbono y se forma a 1,129°C.
- Bainita (ferrita + cementita): Forma agujas o placas, dependiendo de la temperatura de transformación. Los detalles microestructurales de la bainita son tan finos que su resolución sólo es posible mediante el microscopio electrónico. Está compuesta de una matriz ferrítica y de partículas alargadas de cementita.
- Martensita: Fase metaestable de los aceros, producto de la transformación de fases sin difusión (infiltración de partículas ajenas al material procesado) desde la austenita a una velocidad de enfriamiento rápida para que no se produzcan las transformaciones en que se necesita difusión, como por ejemplo la formación de cementita.

Anexo v. Desarrollo termodinámico del potencial químico en una red cristalina

En este apartado se desarrollará el origen de las ecuaciones 10 y 11 que se mostraron en los resultados y discusión (apartado 6.4.1, p. 42); así como una interpretación del ataque focalizado de la corrosión en los bordes de grano desde una perspectiva de la termodinámica del potencial químico, considerando que la energía libre en estas regiones es mayor que en los planos compactos.

Para este análisis, considérese primero el bosquejo de la disolución en de un metal (M^{z+}) (ecuación A1) cuando se expone al agua a temperatura ambiente, la reacción de este metal ($M_{(s)}$) que no es “noble” – esto es, que no es oro ni del grupo del platino – podría suponer la reorientación de moléculas de agua, $H_2O_{(ads)}$ cercanas a la superficie del metal coordinándose a él en un escudo de hidratación apropiado:



La reacción de disolución del metal debe ir acompañada por un cambio negativo de la energía libre (ΔG^{ox}) por la oxidación del mismo (ecuación A2):

$$\Delta G^{ox} = \mu_{M^{z+}} + n\mu_e - \mu_M - n\mu_{H_2O} < 0 \quad \text{Ec. (A2)}$$

Donde:

μ_M = Potencial químico del metal en su estado basal,

$\mu_{M^{z+}}$ = Potencial químico del ion hidratado,

μ_e = Potencial químico de los electrones, y

μ_{H_2O} = Potencial químico del agua adsorbida a la superficie del metal.

Esta reacción redox sucede solamente en una extensión limitada, puesto que, al ocurrir se establece un gradiente de potencial eléctrico adverso entre los iones positivos del metal – disueltos en la solución – y los electrones que se quedan en la superficie; este arreglo de cargas en la interfase constituye una doble capa eléctrica. Por lo tanto, la disolución del metal continuará hasta que se interponga una barrera impenetrable de un producto de corrosión o hasta que ya no haya más metal que desgastar.

El criterio termodinámico de la espontaneidad está dado por la energía libre de Gibbs (Ecuación A3). Los bordes de grano tienen una mayor densidad de energía (Ecuación A4) en comparación con la energía de los átomos en un plano compacto (Ecuación A5), en consecuencia, sucede una mayor solubilidad del metal en la solución:

$$\Delta G = \mu_{\text{productos}} - \mu_{\text{reactivos}} \quad \text{Ec. (A3)}$$

$$\Delta G_{\text{gb}} = \mu_{\text{M}^{+z}} + \mu_e - (\mu_{\text{M}} + u_{\text{gb}}) \quad \text{Ec. (A4)}$$

$$\Delta G_{\text{pl}} = \mu_{\text{M}^{+z}} + \mu_e - (\mu_{\text{M}} + u_{\text{pl}}) \quad \text{Ec. (A5)}$$

Dado que $u_{\text{gb}} > 0$ y $u_{\text{pl}} < 0$, se tiene que $\Delta G_{\text{gb}} < \Delta G_{\text{pl}}$, lo que indica que la disolución del metal es más termodinámicamente favorable en los bordes de grano, ya que su energía libre es menor.

Siguiendo con el análisis del potencial químico, en un sistema electroquímico, se tiene:

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \quad \text{Ec. (A6)}$$

Donde:

$\bar{\mu}$ = Potencial electroquímico que incluye el efecto del campo electrico,

z = Carga del ion,

F = Constante de Faraday ($96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), y

ϕ = Potencial eléctrico,

Ahora, comparando los potenciales electroquímicos en los bordes de grano (Ecuación A7) y en los planos compactos (Ecuación A8) se tiene:

$$\bar{\mu}_{\text{gb}} = (\mu_{\text{M}} + u_{\text{gb}}) + zF\phi \quad \text{Ec. (A7)}$$

$$\bar{\mu}_{\text{pl}} = (\mu_{\text{M}} + u_{\text{pl}}) + zF\phi \quad \text{Ec. (A8)}$$

Como $u_{\text{gb}} > u_{\text{pl}}$, el potencial electroquímico en los bordes de grano es mayor y esto provoca que los electrones sean liberados con más facilidad en esas zonas, acelerando la reacción anódica y, por lo tanto, la corrosión.

Dentro del extenso campo que comprende a la ciencia de los materiales, es importante considerar que los átomos se encuentran coordinados entre sí en una red cristalina y estos átomos se tienen que exponer de tal forma desde una perspectiva de las teorías del sólido continuo y simetría del campo cristalino.

La energía interfacial (γ) es la energía por unidad de área en la frontera entre dos fases (p.e., entre un grano y otro o entre el metal y su entorno corrosivo). Esta energía está directamente relacionada con la estabilidad del sistema y se expresa como:

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A} \quad \text{Ec. (A9)}$$

Donde:

A = Es el área nominal de la interfase.

Dado que los bordes de grano presentan una mayor energía interfacial que los planos compactos debido a su estructura atómica menos ordenada, tienen una mayor tendencia a la disolución. Esto eleva el potencial químico local y favorece la corrosión. La relación entre la energía interfacial (γ_{gb}) y el potencial químico en los bordes de grano (μ_{gb}) es:

$$\mu_{gb} = \mu_M + \gamma_{gb} \quad \text{Ec. (A10)}$$

Por otra parte, en un sólido continuo con simetría, la coordinación atómica influye en la estabilidad del material:

- En los planos compactos (p.e. planos $\{111\}$ en estructuras FCC), los átomos tienen una alta coordinación, lo que minimiza la energía libre del sistema.
- En los bordes de grano, los átomos presentan una coordinación menor y una coordinación discontinua de la red cristalina, lo que eleva el potencial químico.

El potencial químico de un átomo en función de su coordinación puede expresarse como:

$$\mu_i = \mu_M + kT \ln \left(\frac{Z_{\text{ideal}}}{Z_i} \right) \quad \text{Ec. (A11)}$$

Donde:

μ_i = Potencial químico de un átomo en una región dada,

μ_M = Potencial químico del metal en equilibrio con su entorno (interfaz),

Z_{ideal} = Coordinación en un plano compacto (máxima estabilidad), y

Z_i = Coordinación efectiva en el borde de grano o en una región discontinua.

Combinando todos estos factores, la tendencia a la corrosión en una región del material depende de la suma de los factores que incrementan el potencial químico local:

$$\mu_{Total} = \mu_M + \gamma + kT \ln \left(\frac{Z_{ideal}}{Z_i} \right) \quad Ec. (A12)$$

Finalmente, como addenda al desarrollo anterior es importante comentar que no siempre la corrosión será focalizada en los bordes de grano debido a que no todos los átomos en los bordes son energéticamente idénticos, aquí u_{gb} representa un valor promediado de la energía adicional en la red distribuida sobre una hilera de átomos. Ahora bien, la energía interfacial (γ) cambia a medida que el borde de grano sigue corroyéndose debido a que se altera la morfología de la superficie, supóngase un espaciado interatómico (b) que incrementa a medida que continua la corrosión en una superficie de 1 mol de átomos (L = Número de Avogadro), se tiene el siguiente balance energético (Ecuación 13):

$$\Delta G^{ox} = -zF\eta - u_{gb} + \left(\frac{2}{5} \right) Lb^2\gamma \quad Ec. (A13)$$

La condición energética implica que cuando $u_{gb} < 0.4Lb^2\gamma$ no existe una ventaja competitiva entre la corrosión preferencial en los bordes de grano y la corrosión en la superficie del grano metálico. Cuando la superficie del surco es lo suficientemente "activa" se satisface la corrosión preferencial en el borde del grano.

Para efectos de conceptualizar las condiciones energéticas y morfológicas que yacen en el enunciado anterior, se muestra el siguiente diagrama (Figura A6) que refiere a la morfología de un surco en un borde de grano:

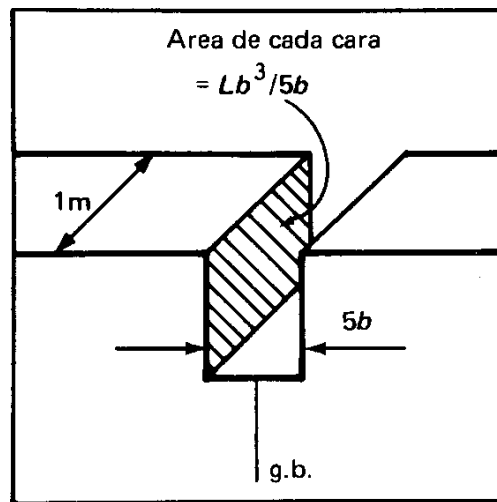


Figura A6. Diagrama del surco que se forma por la corrosión en un borde de grano (Tomado de: West, 1986)

Si bien, el valor de u_{gb} en un borde de grano “activo” es difícil de estimar debido a la multiplicidad de equilibrios químicos que suceden simultáneamente dentro de la grieta. Haciendo un análisis lógico de la ecuación A13, cuando $u_{gb} < 0.4Lb^2\gamma$, se tiene que la energía del borde de grano es demasiado baja en comparación con la energía interfacial del surco, lo que implica que el borde de grano es relativamente estable y no representa una vía preferencial para que ocurra la corrosión.

Dicho de otro modo, el surco refiere a la zona “activa” alrededor del borde de grano donde la corrosión puede iniciarse o propagarse y a esto se pueden argüir dos cosas:

- Si el surco es **angosto**, la energía superficial se concentra en un área pequeña, lo que facilita el inicio de la corrosión.
- Si el surco es **ancho**, la energía superficial se distribuye en una mayor área, reduciendo el efecto local del borde de grano y disminuyendo la probabilidad de corrosión focalizada.

⚗ Anexo vi. Resultados obtenidos por FT-ATR-IR

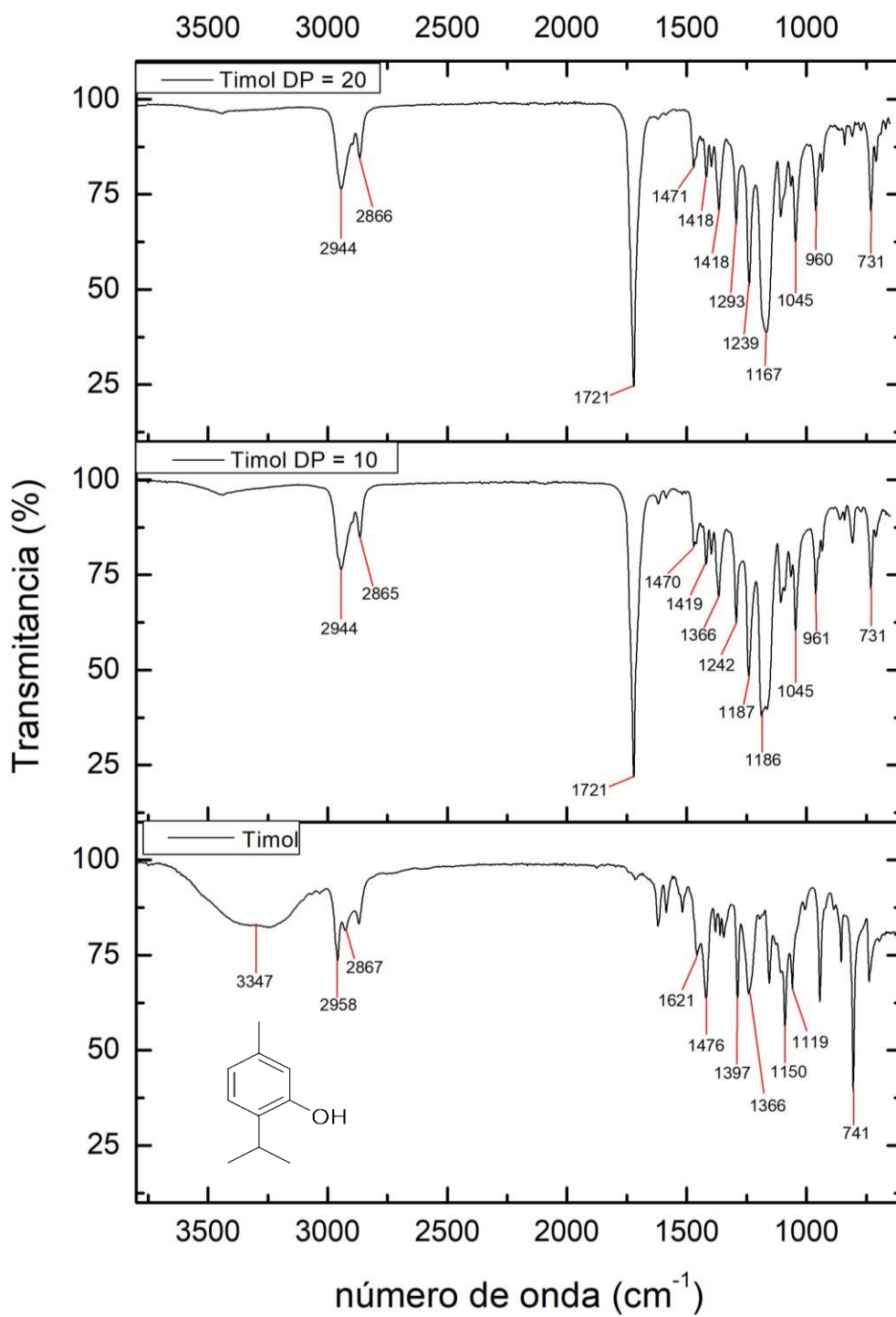


Figura A7. Espectro de IR del Timol y de sus poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10 y 20.

Tabla A1. Bandas características de infrarrojo del Timol

Timol (reactivo)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{OH}}$ 3347	Estiramiento de tensión del O–H. Banda ancha debida a la fuerte interacción intermolecular.
ν^{as} 2958 ν^{s} 2867	Vibración de tensión del C–H del metilo (–CH ₃) y del metileno (–CH ₂) del isopropilo.
$\delta_{\text{C}=\text{C}}$ 1621	Estiramiento de los –C=C– en el anillo aromático.
δ_{CH_3} 1476	Vibración de flexión <i>in-plane</i> del C–H del anillo También contribuye la deformación asimétrica del –CH ₃ .
$\omega_{\text{C-H}}$ 1397 $\tau_{\text{C-H}}$ 1366	Combinación de deformaciones de torsión y flexión del –CH ₃ del isopropilo.
$\nu_{\text{O-H}}$ 1150	Estiramiento del –OH unido al anillo aromático.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 1119	Vibraciones del anillo aromático.
$\rho_{\text{C-H}}$ 741	Balanceo <i>oop</i> de los C–H en el anillo aromático.

Tabla A2. Bandas características de infrarrojo del poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del timol

Poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del Timol	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 2944 $\nu^{\text{s}}_{\text{C-H}}$ 2865	Estiramientos de tensión de los C–H en la cadena de la ϵ -CL.
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1721	Vibración de tensión del C=O del grupo éster (–COO–).
$\delta_{\text{C-H}}$ 1470 $\omega_{\text{C-H}}$ 1419	Deformación latitudinal de tijera y vibración de flexión de los C–H de la ϵ -CL.
δ_{CH_2} 1366	Vibración <i>in-plane</i> del –CH ₃ del Timol Contribuciones de flexión –CH ₂ del poliéster.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1242	Vibración de flexión del C–O–C del enlace del carbono carbonílico y el oxígeno.
$\nu_{\text{C-O}}$ 1187 $\tau_{\text{C-H}}$ 1186	Vibración de tensión del C–O y vibraciones del esqueleto.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 1045	Vibración del C–H de la cadena alifática.
$\omega_{\text{C-H}}$ 731	Vibración longitudinal <i>oop</i> del C–H del Timol.

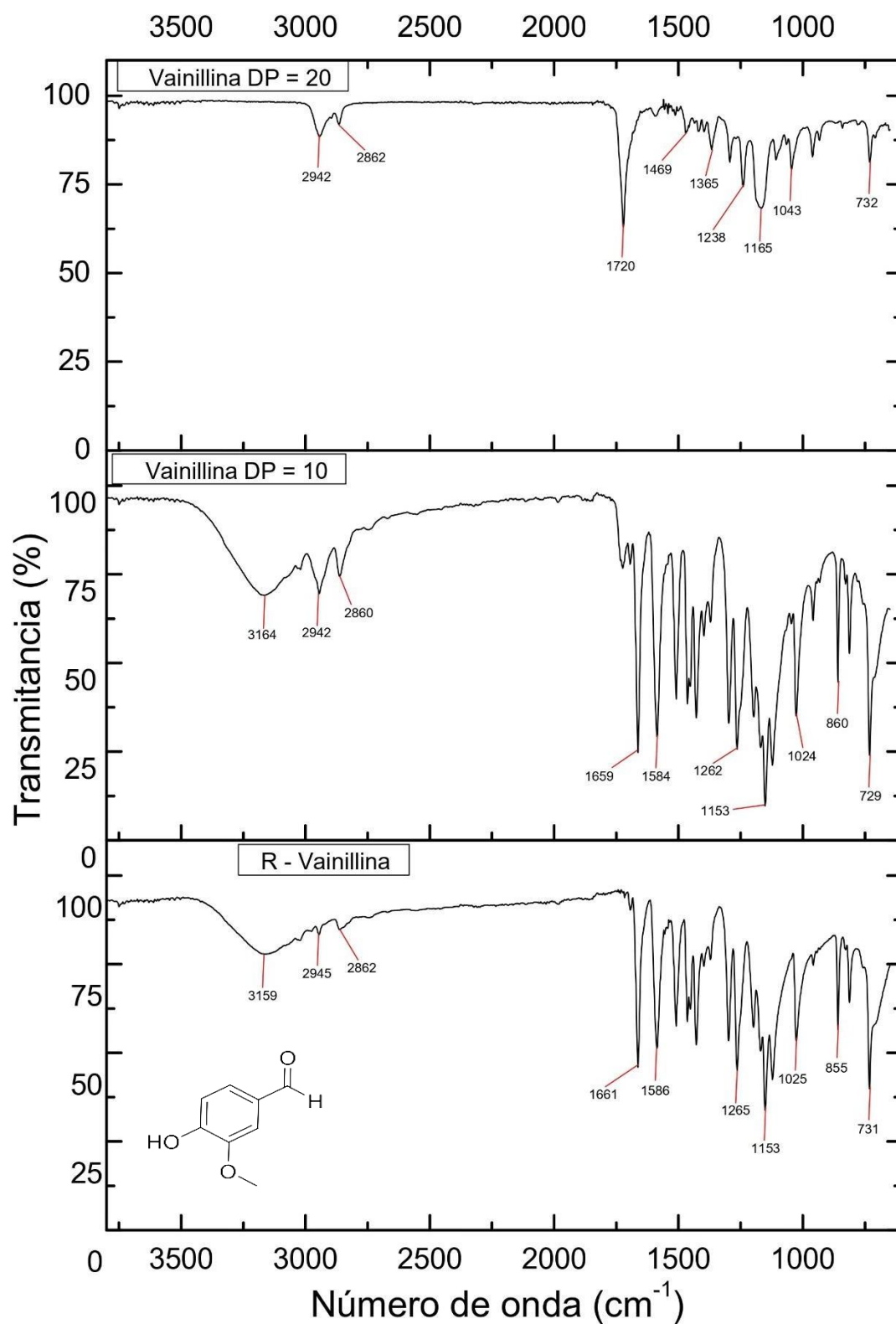


Figura A8. Espectro de IR de la Vanillina y de sus poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10 y 20.

Tabla A3. Bandas características de infrarrojo de la vainillina

Vainillina (reactivo)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{-OH}}$ 3164	Estiramiento de tensión radial del –OH fenólico.
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 2942 $\nu^{\text{s}}_{\text{C-H}}$ 2860	Estiramiento de los C–H alifáticos, probablemente del grupo –CH ₃ en el metoxi (–OCH ₃)
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1661	Vibración de tensión del C=O del aldehído de la vainillina; éste desaparece en el polímero, indicando que fue consumido en la polimerización para formar el éster.
$\delta_{\text{C=C}}$ 1586	Vibraciones de flexión en el anillo aromático (C=C), posiblemente acoplados con C–H.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1265	Vibración del C–O del –OCH ₃
$\tau_{\text{C-O}}$ 1153	Vibración de flexión del C–O–H fenólico o del metoxi.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 1025	Vibración del C–H acopladas a los C–O en el anillo. Muy común en compuestos aromáticos funcionalizados.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 855	Deformaciones <i>oop</i> del C–H del anillo aromático, Banda intrínseca de patrón de un anillo orto-sustituido.
$\rho_{\text{C-H}}$ 731	Balanceo longitudinal de los –C–H en el anillo aromático.

Tabla A4. Bandas características de infrarrojo del poliéster derivado de la ϵ -CL a partir de la vainillina

Poliéster derivado de la ϵ -CL a partir de la vainillina (producto)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 2942 $\nu^{\text{s}}_{\text{C-H}}$ 2862	Estiramiento de tensión del C–H en los metilenos –CH ₂ – del esqueleto alifático de la ϵ -CL
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1720	Vibración de tensión del C=O del –COO– Confirmación clara de la formación del enlace éster.
$\delta_{\text{C-H}}$ 1469 $\rho_{\text{C-H}}$ 1365	Banda combinada de deformaciones longitudinales y de flexión del –CH ₂ – resultando en sobretonos. Acoplamiento vibrónico resultado de un esqueleto flexible.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1238	Vibración de tensión del C–O del éster y contribuciones del grupo metoxi pegado al anillo.
$\gamma^{\text{as}}_{\text{C-O-C}}$ 1165	Vibración <i>oop</i> del C–O–C de la ϵ -CL. El ancho moderado de la banda indica cierta heterogeneidad local en el poliéster.
$\gamma^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ 1043	Vibración <i>in-plane</i> del C–O asociada al –COO–.
$\rho_{\text{C-H}}$ 732	Deformaciones <i>oop</i> C–H en el anillo aromático, muy típicas en sistemas aromáticos mono-sustituidos

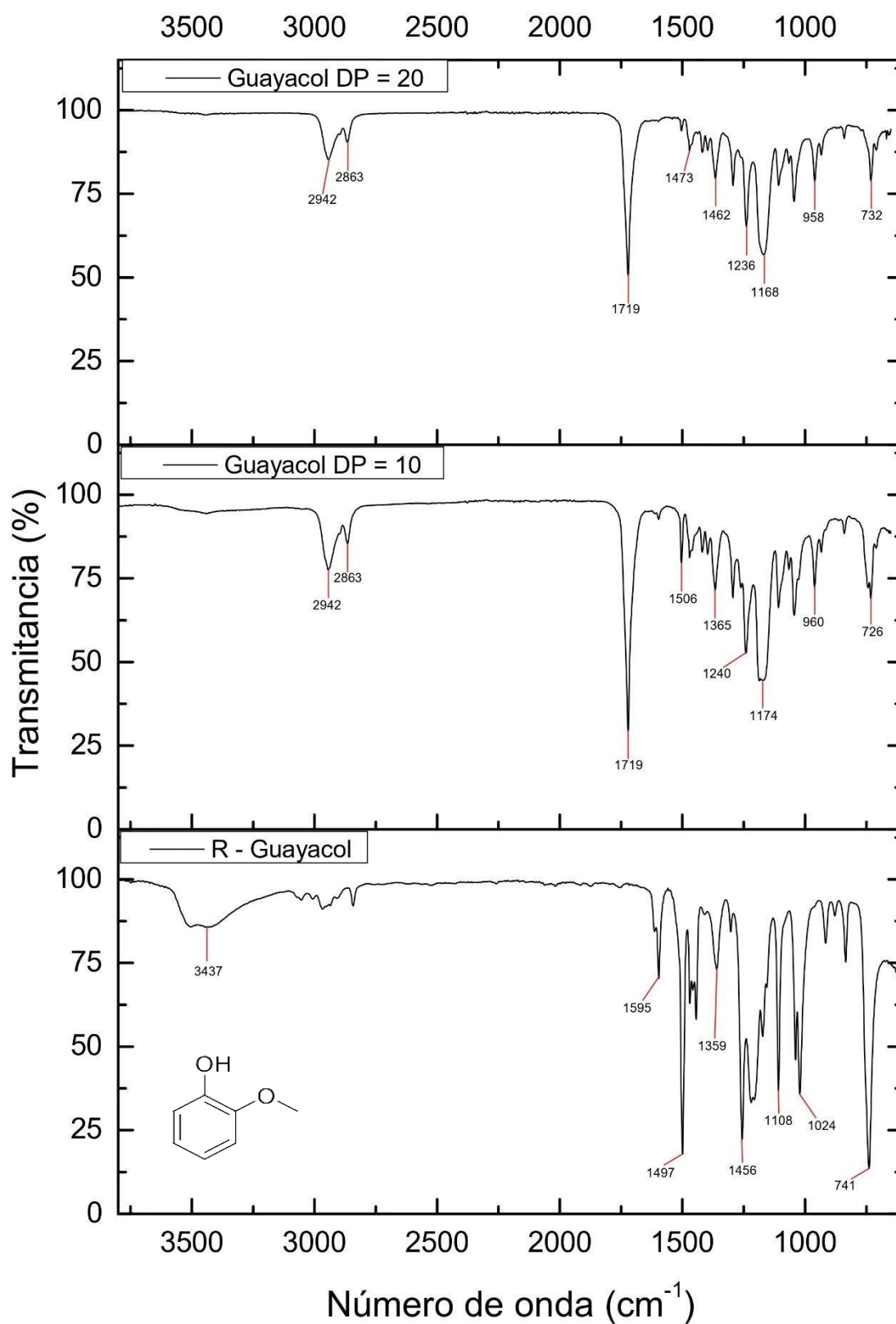


Figura A9. Espectro de IR del Guayacol y de sus poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10 y 20.

Tabla A5. Bandas características de infrarrojo del guayacol

Guayacol (reactivo)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{-OH}}$ 3437	Vibración de tensión del –OH fenólico
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 3056 ν^{s} 2860	Sobretonos debidos a la vibración de tensión del C–H; tanto aromáticos (3056 cm ⁻¹) como alifáticos (2860 cm ⁻¹).
$\delta_{\text{C=C}}$ 1595	Vibraciones de flexión del anillo aromático. Común en derivados del benceno con grupos metoxi e hidroxilo como sustituyentes (–OCH ₃ , –OH respectivamente).
$\delta_{\text{C=C}}$ 1497 $\gamma_{\text{C-H}}$ 1456	Vibraciones en el esqueleto aromático y deformaciones en el anillo.
$\delta_{\text{C-H}}$ 1359	Deformaciones <i>in-plane</i> del C–H del anillo aromático Contribución de vibraciones del –OCH ₃
$\omega_{\text{C-O}}$ 1108 $\tau_{\text{C-O}}$ 1024	Torsión y vibraciones longitudinales del C–O del grupo metoxi fenólico.
$\omega_{\text{C-O}}$ 922 $\gamma_{\text{C-H}}$ 859	Modos combinados de deformación del anillo + sobretonos acoplados (resonancia de Fermi). Indican interacción vibracional compleja, asociada a sustituciones en el anillo.
$\rho_{\text{C-H}}$ 741	Balanceo de los C–H del anillo aromático sustituido.

Tabla A6. Bandas características de infrarrojo del poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del guayacol

Poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del guayacol (producto)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 2942 $\nu^{\text{s}}_{\text{C-H}}$ 2863	Estiramiento C–H del grupo metileno (–CH ₂ –) de la cadena de ϵ -CL.
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1719	Vibración de tensión del carbonilo característica de un éster.
$\delta_{\text{-CH}_2-}$ 1506 $\gamma_{\text{C=C}}$ 1365	Sobretonos debidos a deformaciones de –CH ₂ + combinaciones entre modos vibracionales del sistema conjugado aromático y la parte alifática del poliéster.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1240	Flexión longitudinal del C–O–C del éster
ν^{as} 1174	Estiramiento del puente del éster C–O–C con acomplamiento con estiramientos del anillo aromático.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 960	Vibración de flexión <i>oop</i> del C–H en un anillo orto-sustituido.
$\omega_{\text{C-H}}$ 726	Flexión longitudinal de los –CH ₂ – en el anillo aromático.

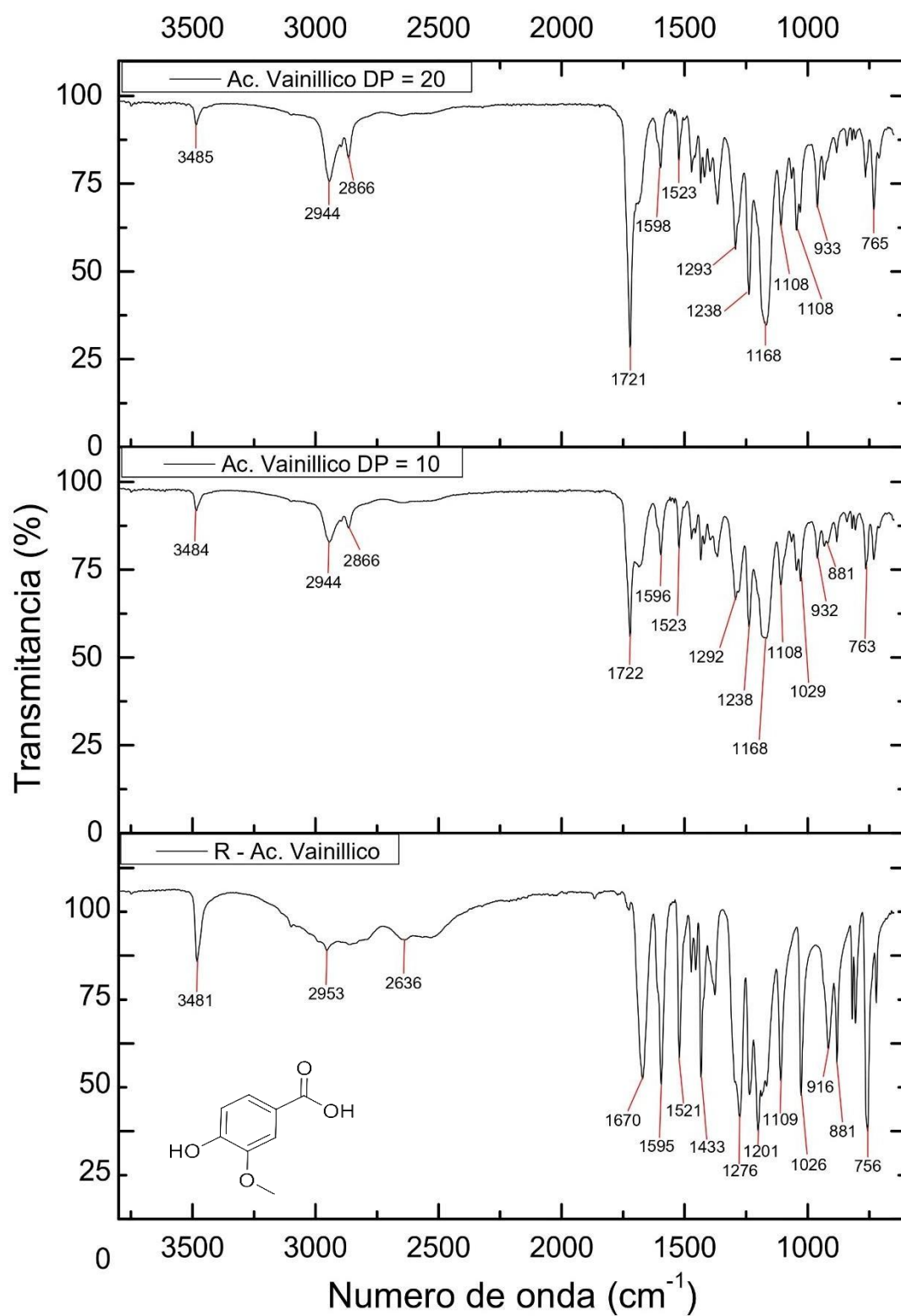


Figura A10. Espectro de IR del ácido vainílico y de sus poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10 y 20.

Tabla A7. Bandas características de infrarrojo del ácido vainílico

Acido vainílico (reactivo)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{-OH}}$ 3481	Vibración de tensión del –OH fenólico.
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 2953	Vibración de tensión del C–H del grupo metoxi (–OCH ₃).
$\nu^{\text{s}}_{\text{-OH}}$ 2636	Vibración de tensión del –OH del –COOH .
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1670	Vibración de tensión del C=O del –COOH.
ν^{as} 1595 ν^{a} 1521	Vibraciones de tensión del C=C del anillo aromático.
$\delta_{\text{C-H}}$ 1433	Deformaciones <i>in-plane</i> del C–H del anillo aromático Contribución de vibraciones del –OCH ₃ .
$\omega_{\text{C-O}}$ 1276	Vibración del C–O del –OCH ₃ .
$\tau_{\text{C-O}}$ 1201	Vibración longitudinal del C–O fenólico del carbono carbonílico del –OH unido al anillo aromático.
$\tau_{\text{C-O}}$ 1109 $\gamma_{\text{-OH}}$ 1026	Vibración de torsión del C–O del –COOH Vibración y flexión del –OH fenólico.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 916 $\gamma_{\text{C-H}}$ 881	Vibración <i>oop</i> del C–H del anillo aromático, Banda intrínseca de patrón de un anillo meta, para-sustituido
$\rho_{\text{C-H}}$ 756	Vibración <i>oop</i> del C–H del anillo aromático.

Tabla A8. Bandas características de infrarrojo del poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del ácido vainílico

Poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del ácido vainílico (producto)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{s}}_{\text{-OH}}$ 3484	Vibración de tensión –OH residuales.
ν^{as} 2944 ν^{s} 2866	Vibración de tensión del C–H de los –CH ₃ y –CH ₂ de la ϵ -CL.
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1721	Vibración de tensión del C=O del –COO–
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=C}}$ 1596 $\delta_{\text{C=C}}$ 1523	Vibración de tensión del C=C del anillo aromático.
$\nu^{\text{as}}_{\text{-C-O}}$ 1292	Vibración de tensión del C–O del éster, banda característica de poliésteres.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1238	Vibración del C–O–C del éster.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1168 $\tau_{\text{C-O}}$ 1108	Vibraciones longitudinales y de torsión del C–O asociados al –COO– y al –OCH ₃ .
$\gamma_{\text{C-O}}$ 1029	Vibración del C–O fenólico perteneciente al carbono carbonílico del –OH unido al anillo aromático.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 932 $\gamma_{\text{C-H}}$ 881	Vibración <i>oop</i> del C–H del anillo aromático Banda intrínseca de patrón de un anillo orto, para-sustituido.
$\rho_{\text{C-H}}$ 763	Vibración de flexión <i>oop</i> del C–H del anillo aromático

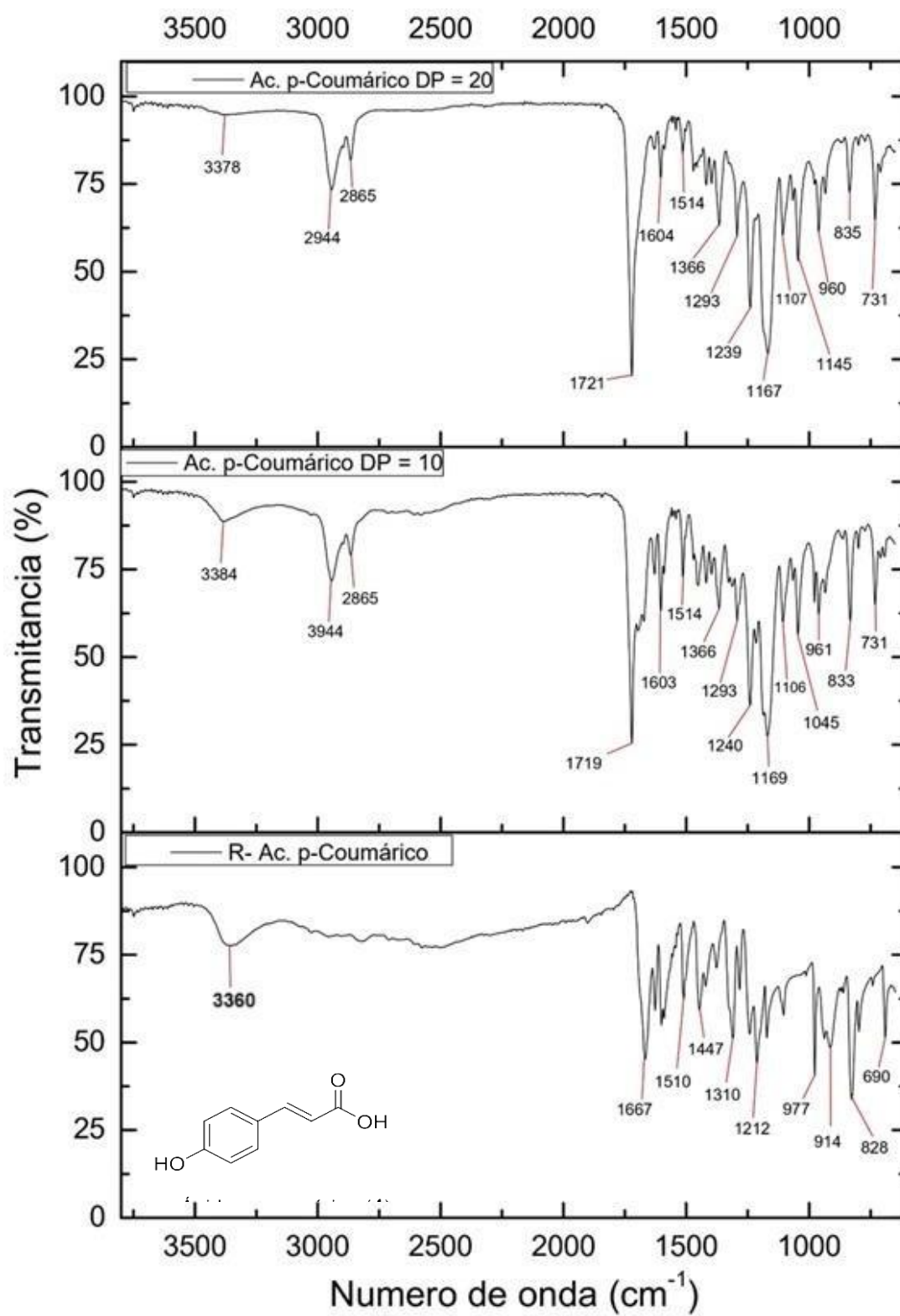


Figura A11. Espectro de IR del ácido *p*-coumárico y de sus poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10 y 20.

Tabla A9. Bandas características de infrarrojo del ácido *p*-coumárico

Acido <i>p</i> -Coumárico (reactivo)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{-OH}}$ 3360	Vibración de tensión del O–H del Ac. carboxílico (–COOH).
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1667	Vibración de tensión del C=O del –COOH, también refleja la conjugación del C=C y el anillo aromático.
$\delta_{\text{C=C}}$ 1510	Flexión latitudinal del C=C del anillo aromático.
$\delta_{\text{-C-H}}$ 1447	Deformación <i>in-plane</i> del C–H del anillo aromático Deformaciones de grupos alifáticos cercanos.
$\tau_{\text{-OH}}$ 1310	Deformación –OH <i>in-plane</i> del –COOH Vibración angular del –OH.
$\tau_{\text{C-O}}$ 1212	Torsión del C–O del –COOH.
$\gamma_{\text{-C-H}}$ 977 $\gamma_{\text{-CH}}$ 828	Vibración de flexión <i>oop</i> del –CH del C=C conjugado Banda característica de patrón de un anillo para-sustituido
$\omega_{\text{-C-H}}$ 690	Vibración <i>in-plane</i> de C–H del anillo aromático.

Tabla A10. Bandas características de infrarrojo del poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del ácido *p*-coumárico

Poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del ácido <i>p</i> -Coumárico (producto)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{-OH}}$ 3383 $\nu^{\text{s}}_{\text{-OH}}$ 3244	Vibración de tensión de –OH residuales del –COOH
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-H}}$ 2865	Vibración de tensión del C–H de los –CH ₃ y los –CH ₂ – de la ϵ -CL
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1721	Vibración de tensión del C=O del –COOH
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=C}}$ 1514	Vibración de tensión del C=C conjugado del anillo
$\delta_{\text{-C-H}}$ 1366	Deformaciones <i>in-plane</i> del C–H del anillo aromático
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-O}}$ 1293	Vibración de tensión del C–O del éster
$\gamma_{\text{C-O}}$ 1239	Vibraciones del C–O–C del éster en polímeros
$\omega_{\text{C-O}}$ 1167 $\tau_{\text{C-O}}$ 1145	Vibraciones de flexión <i>in-plane</i> y <i>oop</i> del C–O del poliéster
$\gamma_{\text{C-O}}$ 1107	Vibración de flexión del C–O del éster
$\gamma_{\text{C=C}}$ 960	Vibración de flexión <i>oop</i> del C=C conjugado
$\rho_{\text{C-H}}$ 835 $\omega_{\text{C-H}}$ 731	Banda característica de anillo orto, para-sustituido Vibración de flexión <i>oop</i> del C–H del anillo

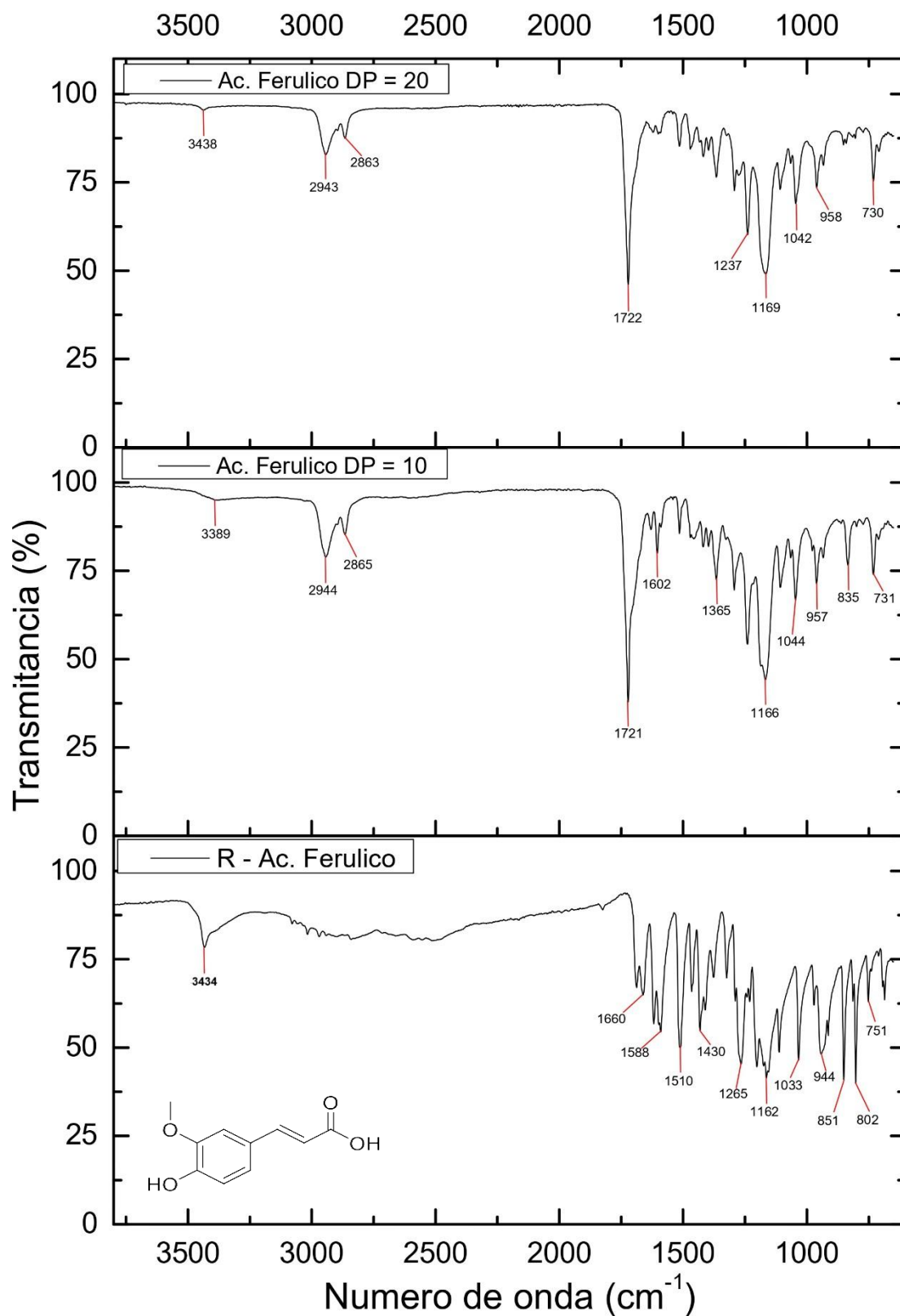


Figura A12. Espectro de IR del ácido ferúlico y de sus poliésteres derivados de la ϵ -CL con GP = 10 y 20.

Tabla A11. Bandas características de infrarrojo del ácido ferúlico

Acido ferúlico (reactivo)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
$\nu^{\text{as}}_{\text{-OH}}$ 3434	Estiramiento de tensión del –OH fenólico y del carboxilo.
$\delta_{\text{C-H}}$ 3078 $\delta_{\text{C-H}}$ 2500	Estiramientos C–H del anillo aromático y de la parte vinílica, Sobretonos por combinación de modos vibracionales.
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=H}}$ 1588 $\nu^{\text{s}}_{\text{C=H}}$ 1510	Vibraciones de tensión del C=C del anillo aromático y del sistema vinílico conjugado.
$\delta_{\text{C-H}}$ 1430	Deformaciones <i>in-plane</i> del C–H del anillo aromático
$\nu^{\text{as}}_{\text{C-O}}$ 1265	Vibración de tensión del C–O del éster.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1162 $\tau_{\text{C-O}}$ 1033	Vibraciones combinadas del éster y del metoxi fenólico.
$\tau_{\text{C-H}}$ 944 $\gamma_{\text{C-H}}$ 851 $\rho_{\text{C-H}}$ 802	Modos vibracionales <i>oop</i> del C–H en el anillo aromático, Indican patrón de un anillo meta, para-sustituido
$\omega_{\text{-C=C-}}$ 751	Balanceo <i>in-plane</i> del –CH=CH– y vibraciones del anillo.

Tabla A12. Bandas características de infrarrojo del poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del ácido ferúlico

Poliéster derivado de la ϵ -CL a partir del ácido ferúlico (producto)	
Posición de la señal (cm ⁻¹)	Asignación
ν^{as} 2944 ν^{s} 2865	Estiramientos de tensión de los metilenos la ϵ -CL
$\nu^{\text{as}}_{\text{C=O}}$ 1721	Vibración de tensión huella del enlace éster formado. La banda angosta sugiere cristalinidad parcial del polímero
$\nu^{\text{as}}_{\text{-CH=CH-}}$ 1602	Estiramiento C=C posiblemente del sistema conjugado con el grupo alqueno del ácido ferúlico.
$\omega_{\text{-C-H}}$ 1478 $\tau_{\text{-C-H}}$ 1300	Vibraciones de deformación –CH ₂ , vibraciones del anillo aromático, y efectos de resonancia de Fermi.
$\omega_{\text{C-O}}$ 1166	Vibración del C–O–C del éster
$\gamma_{\text{C-O}}$ 1044	Estiramiento C–O del éster y contribuciones del metoxi.
$\gamma_{\text{C-H}}$ 957	Vibración de flexión <i>oop</i> de los C–H aromáticos típica de un anillo meta, para-sustituido
$\omega_{\text{C-H}}$ 835 $\rho_{\text{C-H}}$ 731	Flexión latitudinal y longitudinal en el anillo aromático. También posibles modos de flexión del vinilo (–CH=CH–).

⚗ Anexo vii. Resultados obtenidos por DSC

A continuación, se exponen todos los termogramas obtenidos de los poliésteres derivados de la ϵ -CL, graficados directamente del instrumento DSC Q2000 y mostrando los ciclos completos de calentamiento y enfriamiento a las condiciones que se describieron en la metodología (apartado 5.2, pp. 19-20):

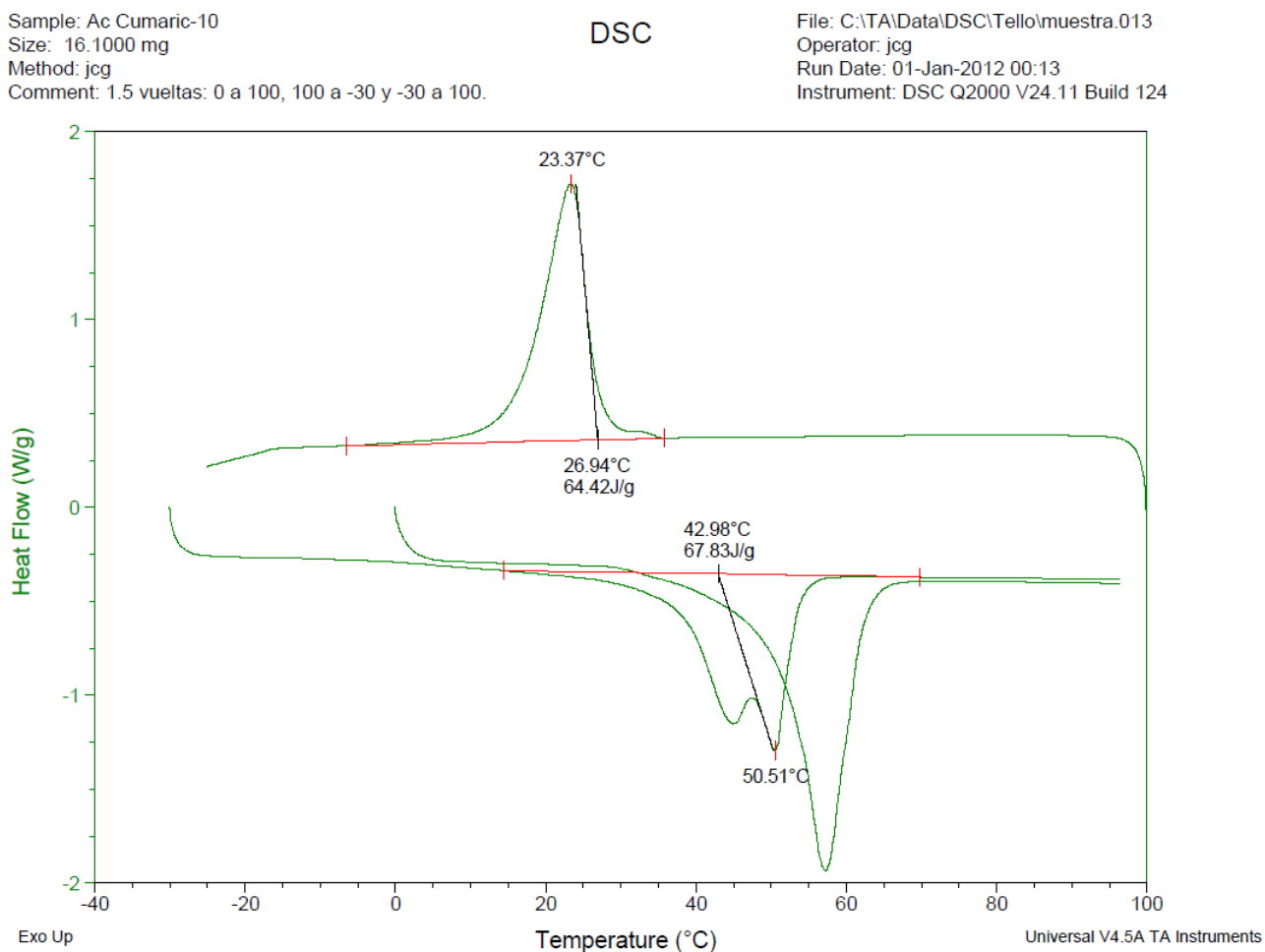


Figura A13. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del ácido *p*-coumárico, sintetizado con GP = 10

Sample: Ac. P. Coumarico-20
Size: 17.5000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.021
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 00:19
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

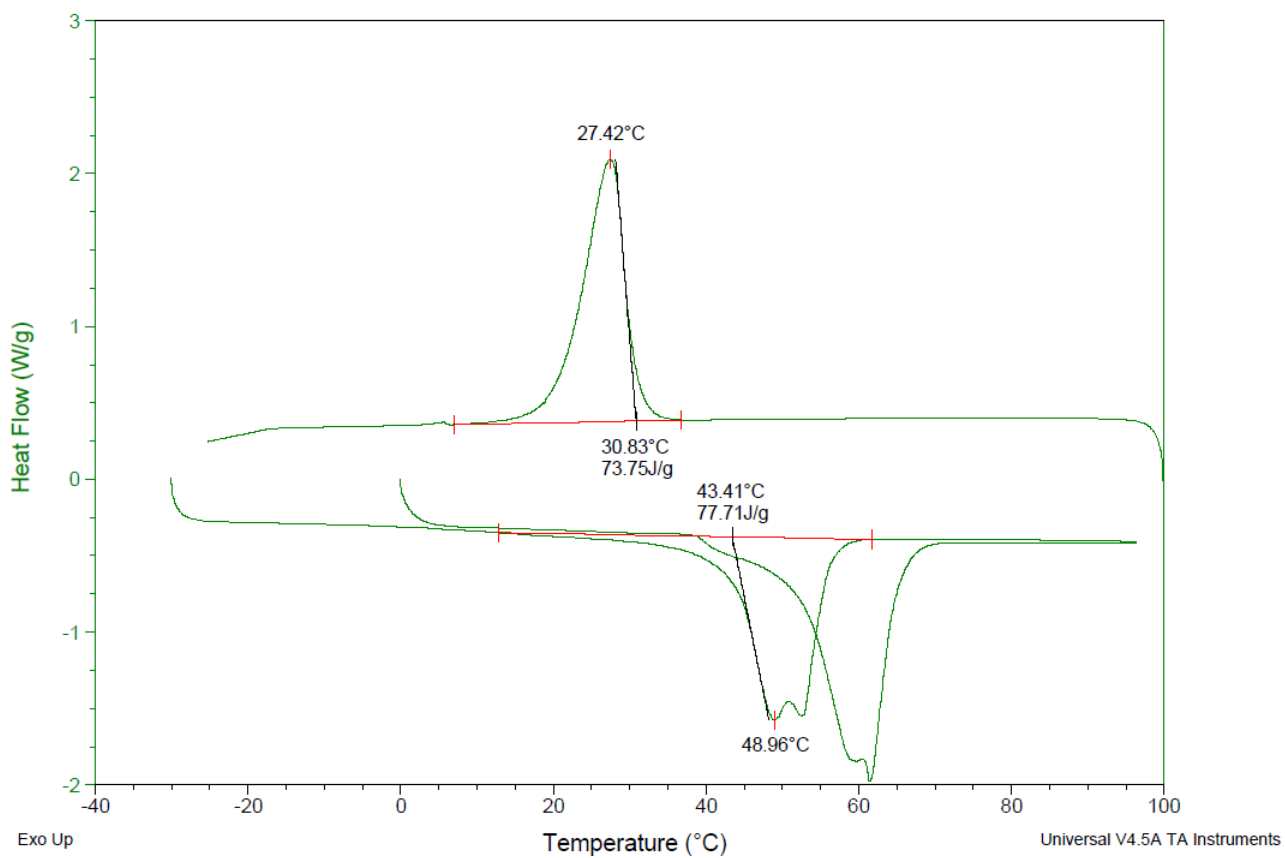


Figura A14. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del ácido *p*-coumárico, sintetizado con GP = 20

Sample: Ac Ferulico-10

Size: 18.5000 mg

Method: jcg

Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.015

Operator: jcg

Run Date: 01-Jan-2012 02:02

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

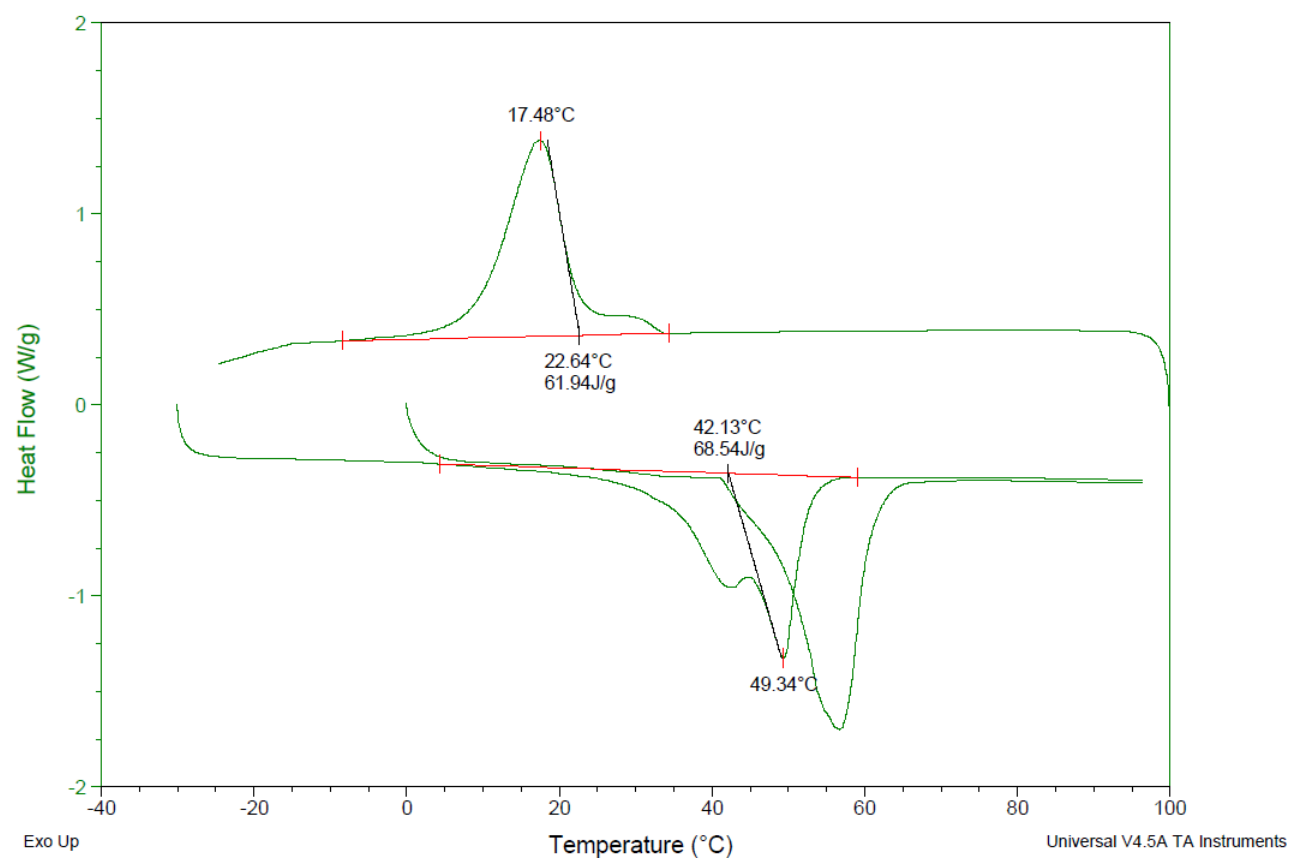


Figura A15. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del ácido ferúlico, sintetizado con GP = 20

Sample: Ac. Ferulico-20
Size: 18.5000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.023
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 01:57
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

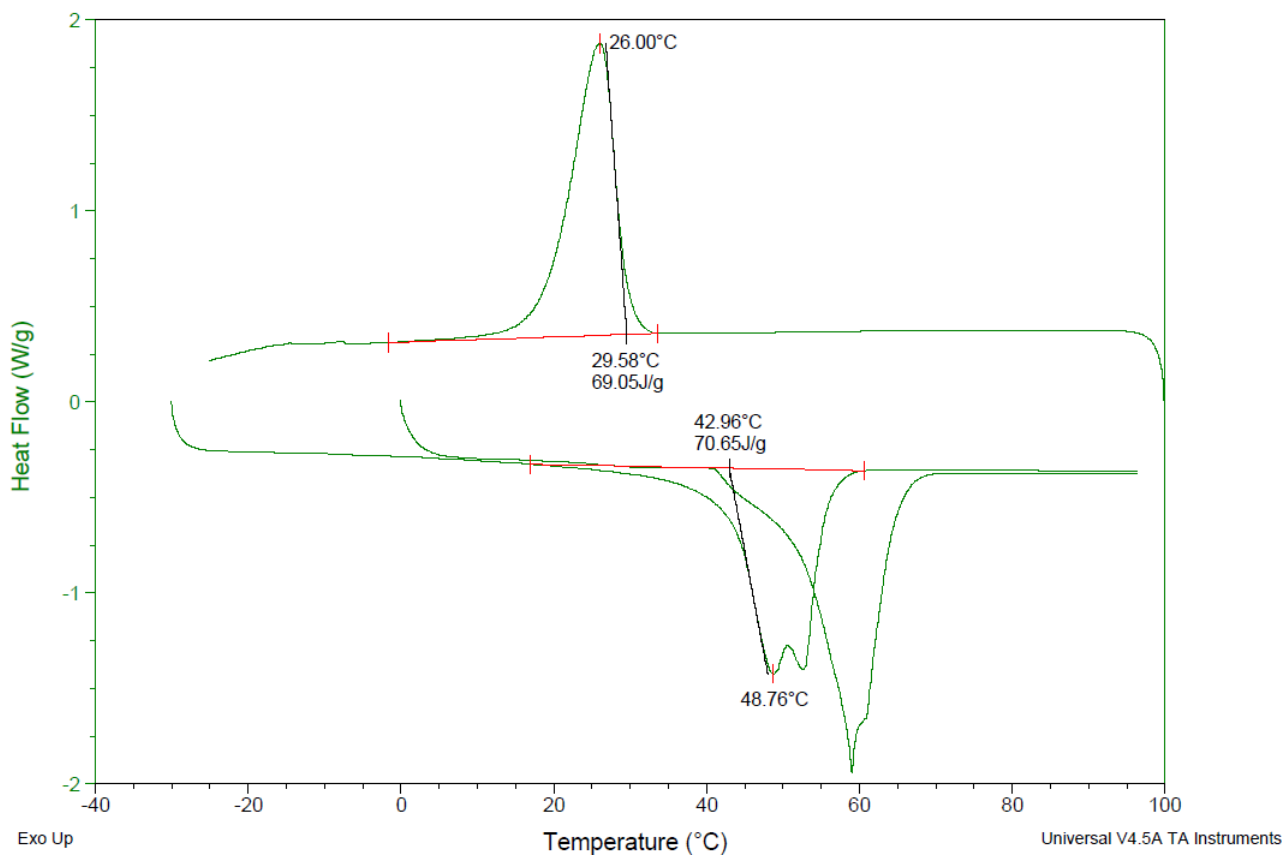


Figura A16. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del ácido ferúlico, sintetizado con GP = 20

Sample: Vainilla-10
Size: 15.7000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.012
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 02:06
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

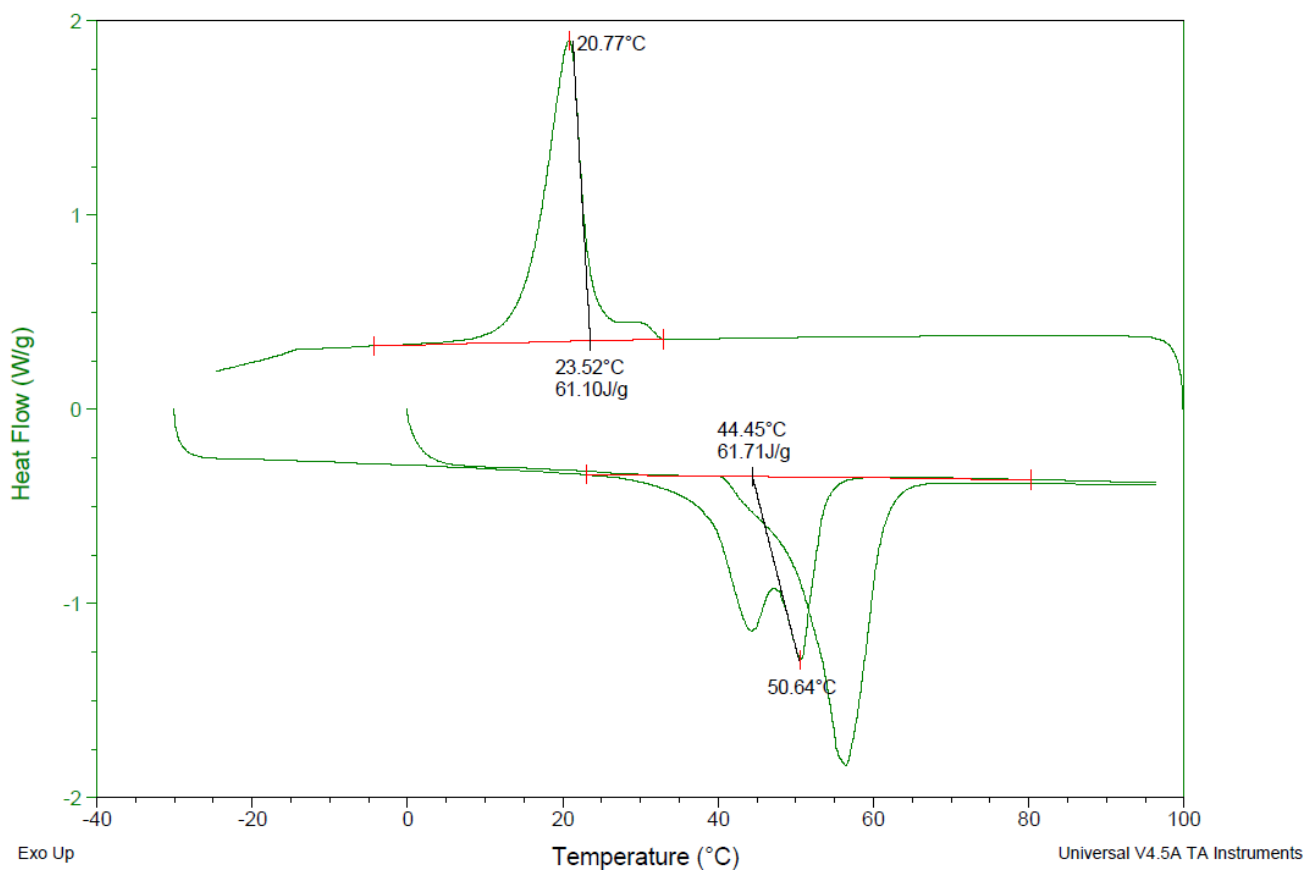


Figura A17. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del ácido vainílico, sintetizado con GP = 10

Sample: Ac Vainilla-20
Size: 15.9000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.014
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 01:13
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

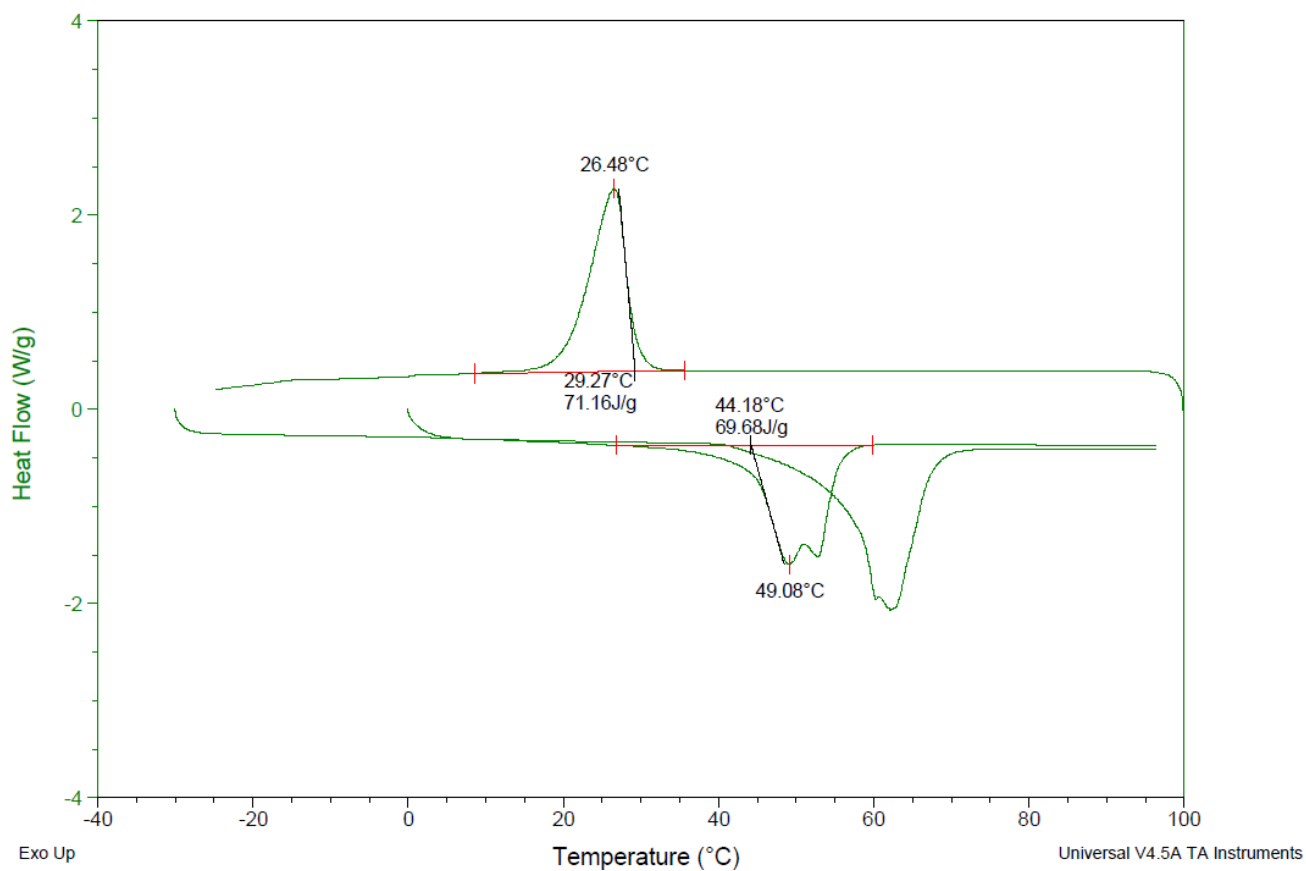


Figura A18. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del ácido vainílico, sintetizado con GP = 20

Sample: Guayacol-10
Size: 17.3000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.016
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 00:13
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

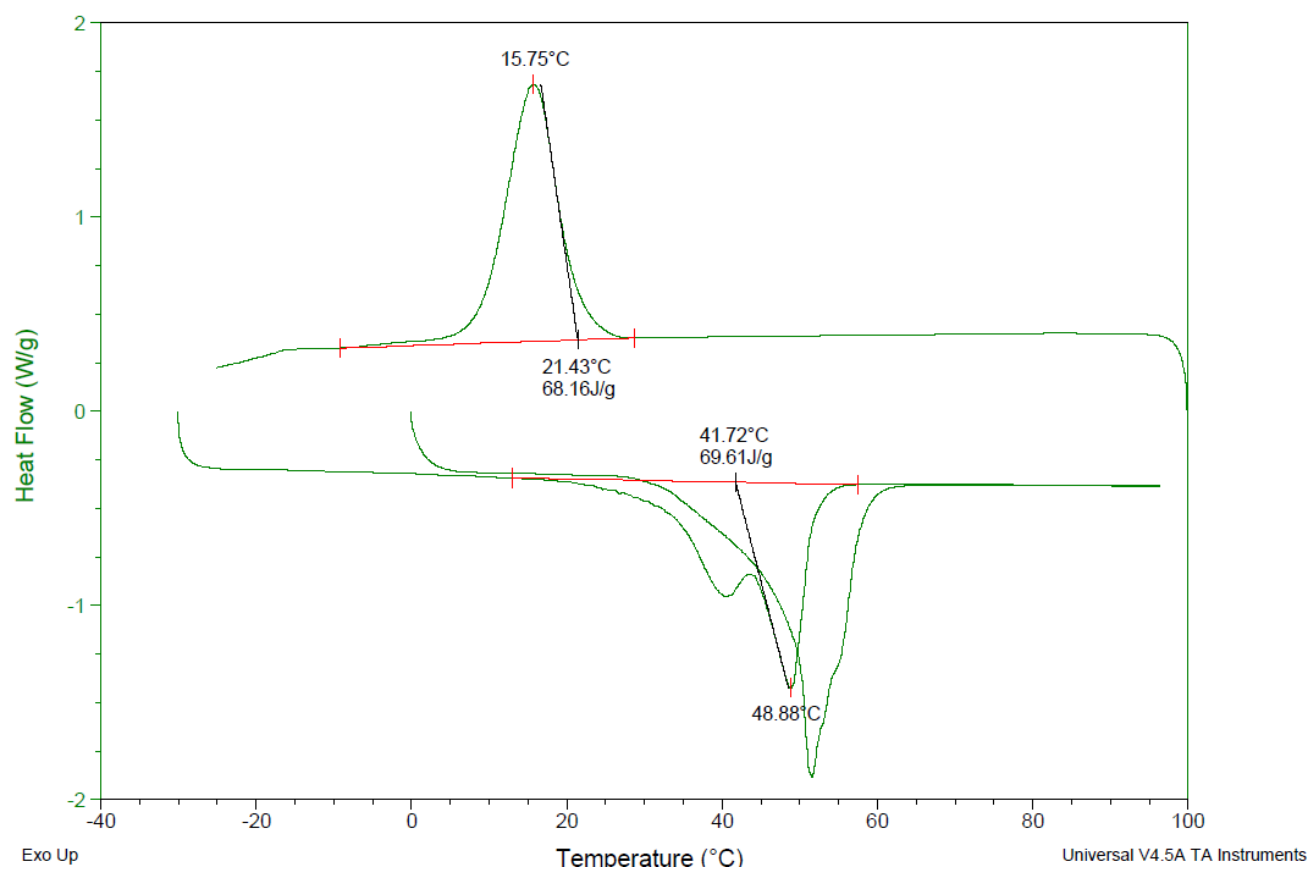


Figura A19. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del guayacol, sintetizado con GP = 10

Sample: Guayacol-20
Size: 15.7000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.022
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 01:08
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

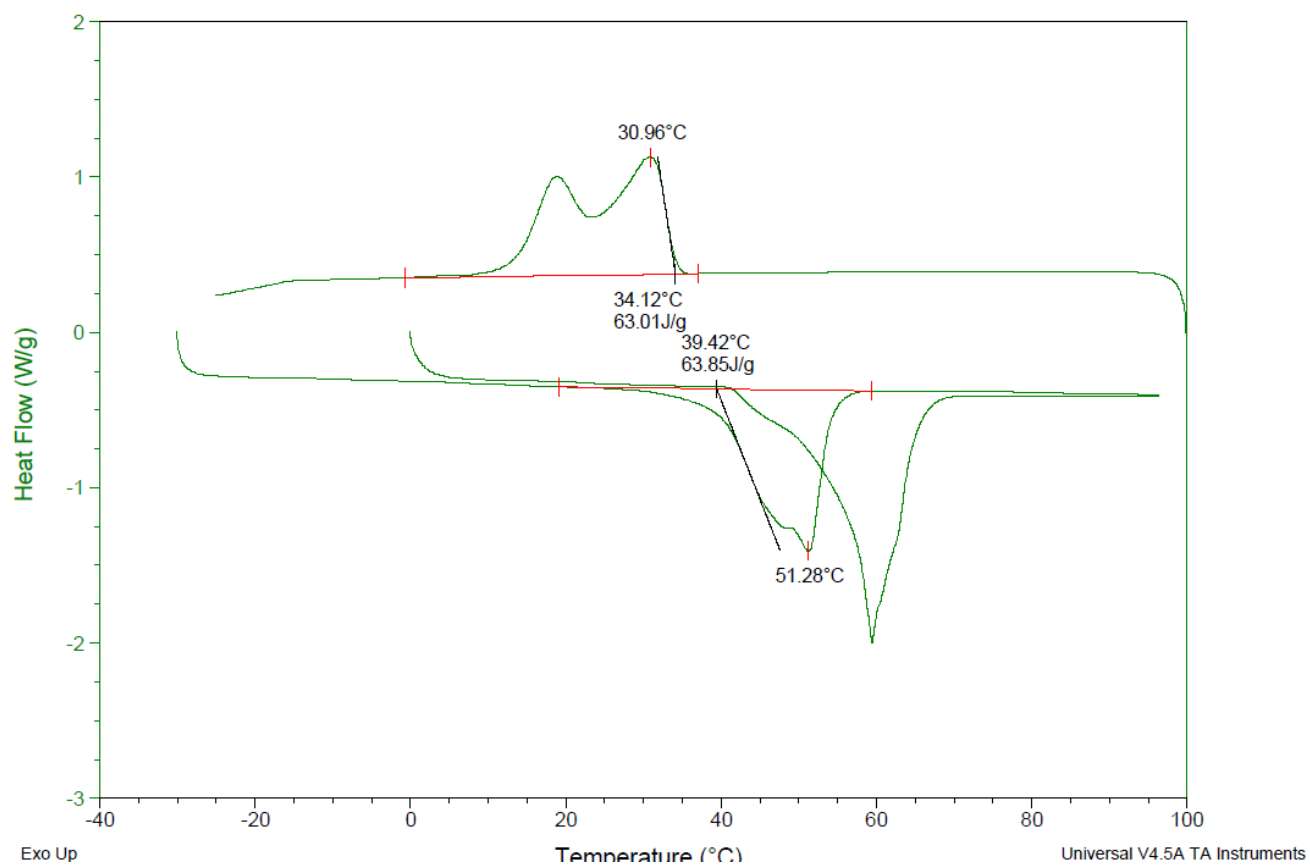


Figura A20. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del guayacol, sintetizado con GP = 20

Sample: Thymol-10
Size: 17.3000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.011
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 00:29
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

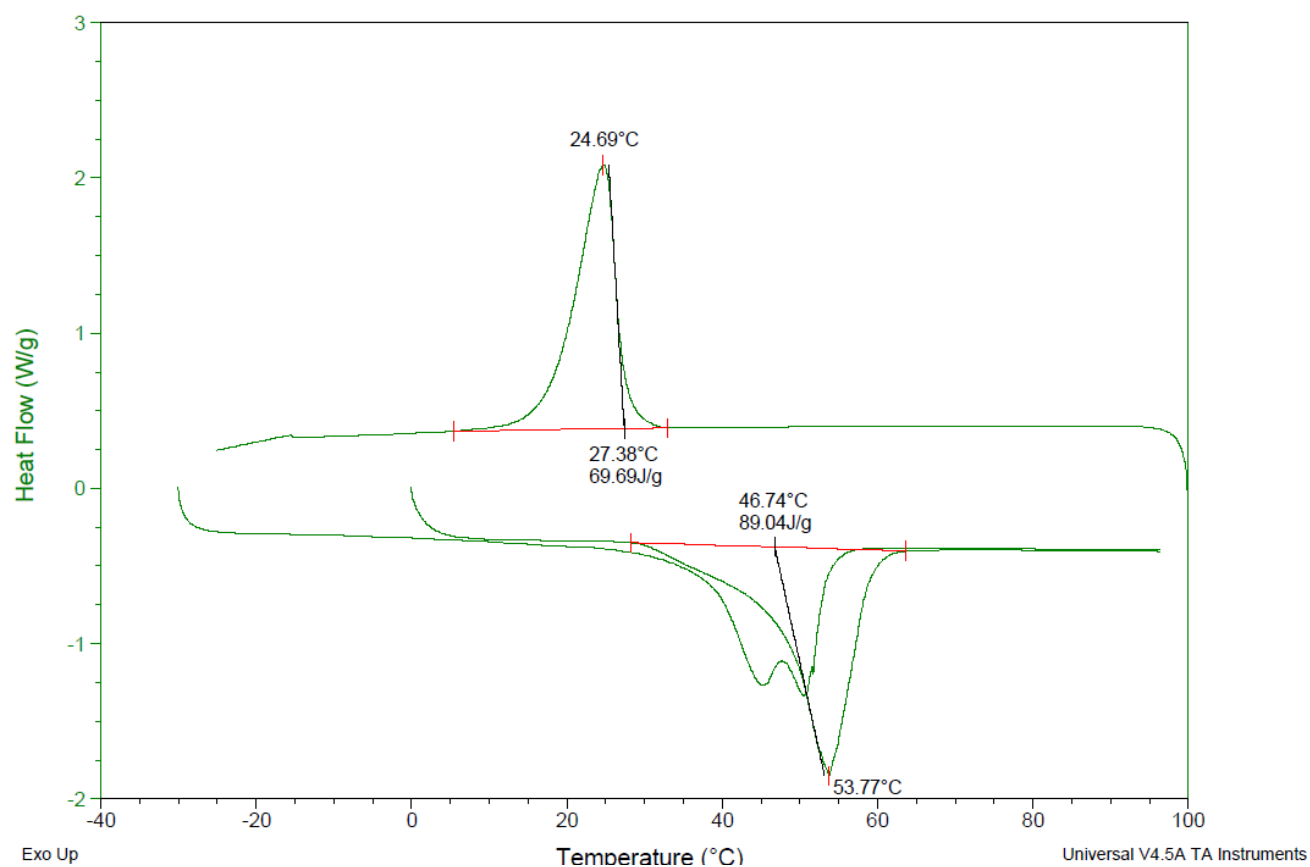


Figura A21. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del timol, sintetizado con GP = 10

Sample: Thymol-20
Size: 16.5000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.017
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 01:04
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

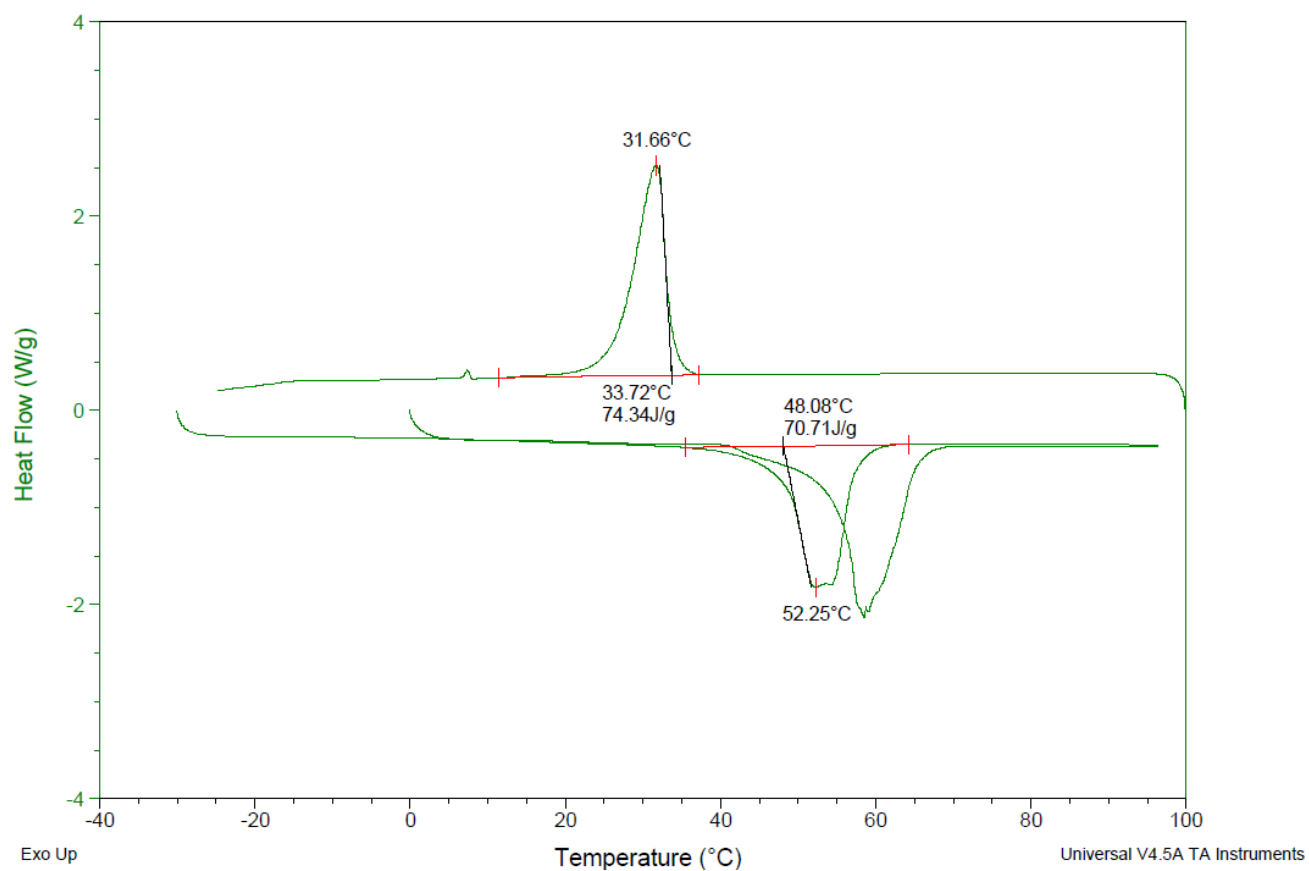


Figura A22. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir del timol, sintetizado con GP = 20

Sample: Vainilla-10A

Size: 15.3000 mg

Method: jcg

Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.018

Operator: jcg

Run Date: 01-Jan-2012 00:17

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

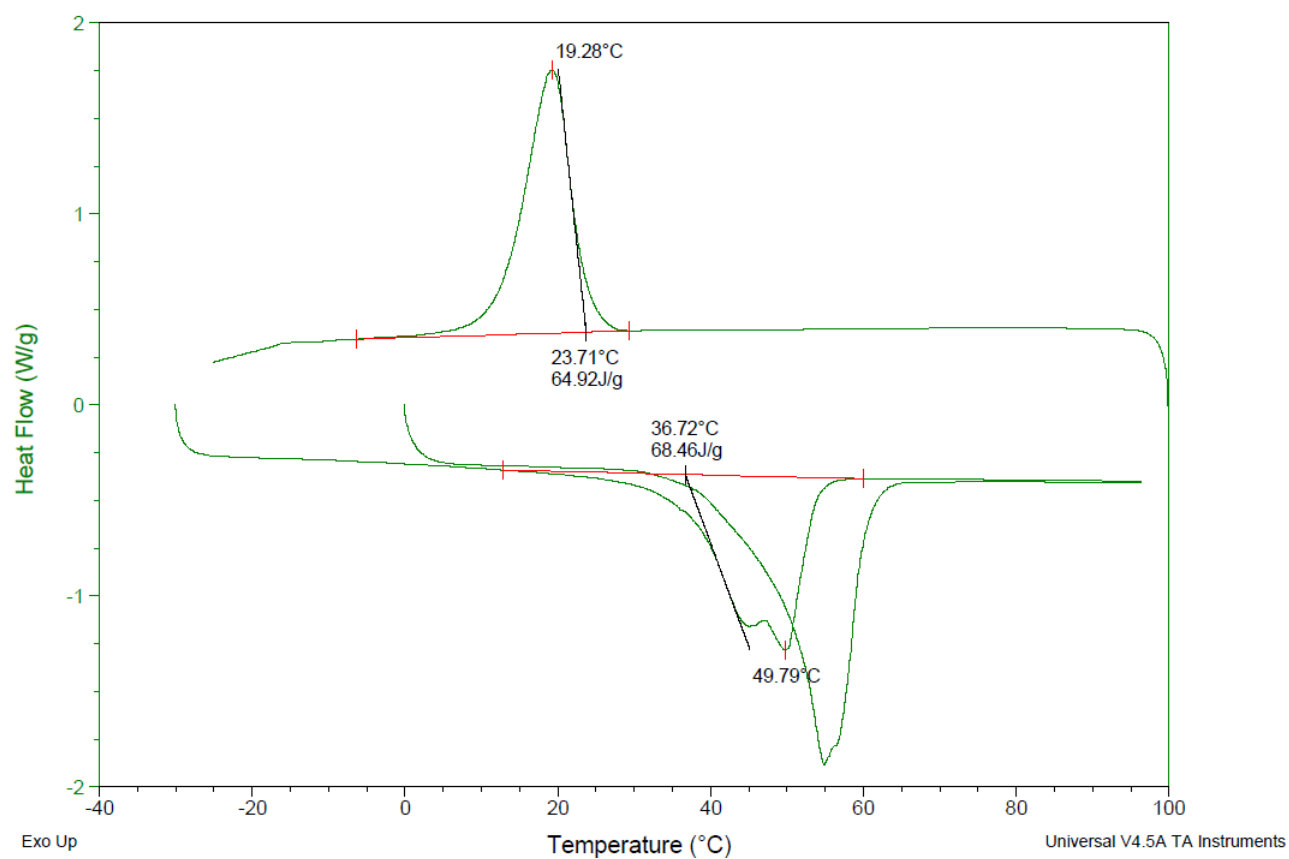


Figura A23. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir de la vainillina, sintetizado con GP = 10

Sample: Vainilla-20
Size: 16.0000 mg
Method: jcg
Comment: 1.5 vueltas: 0 a 100, 100 a -30 y -30 a 100.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Tello\muestra.019
Operator: jcg
Run Date: 01-Jan-2012 01:12
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

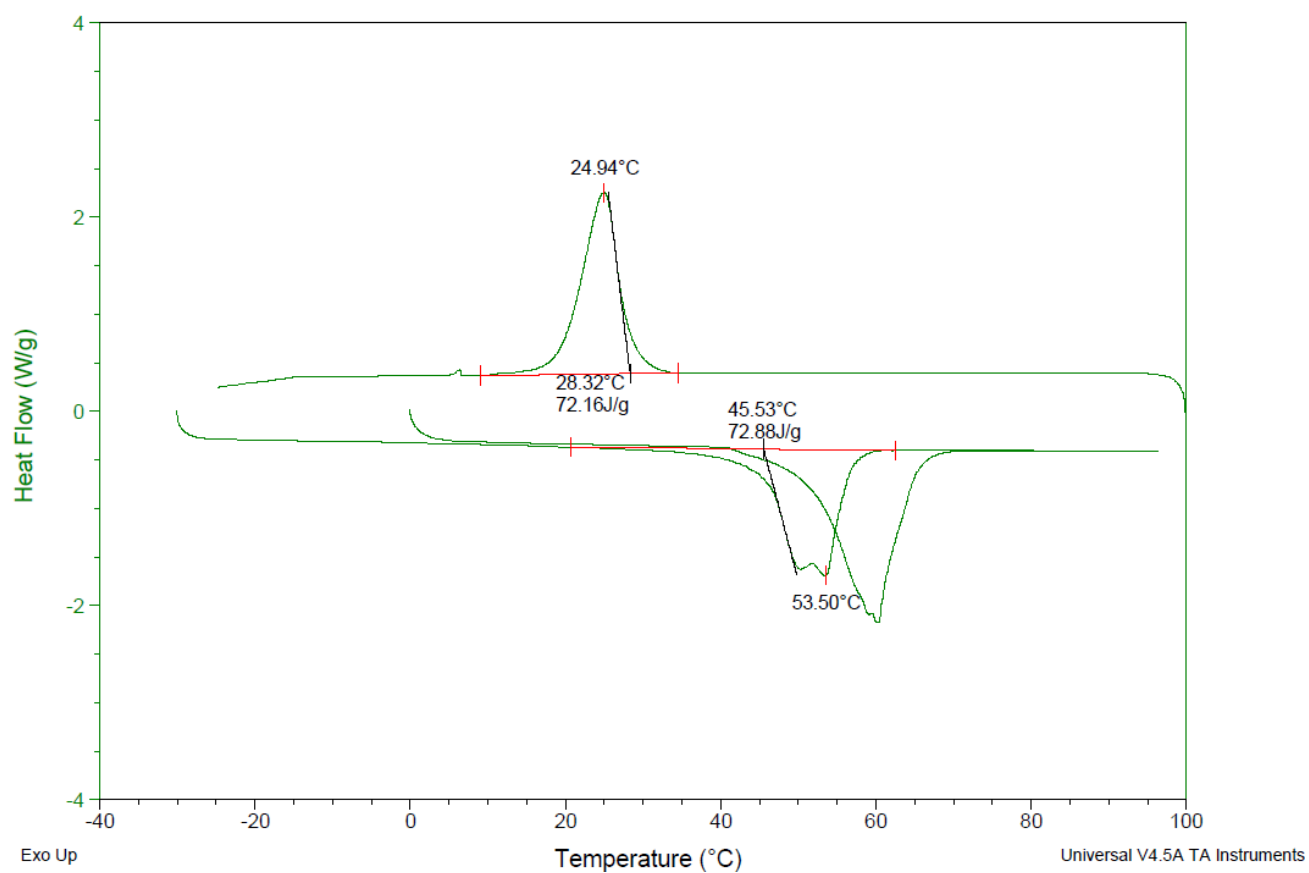


Figura A24. Termograma del poliéster derivado de la ϵ -CL, iniciado a partir de la vainillina, sintetizado con GP = 20

⚗ Anexo viii. Polarización potenciodinámica de la placa de acero 1018

El análisis para determinar la velocidad de corrosión de los poliésteres en un ambiente marino (NaCl al 3.5%) se realizó con la técnica de polarización potenciodinámica lineal y el método de extrapolación por curvas de Tafel, todo con base a la norma ASTM G102-23 cuyas condiciones y parámetros se describieron en la metodología (apartado 5.3.2, pp. 21-22). La figura A25 muestra la gráfica extraída directamente del potenciostato-galvanostato Autolab (Mod. PGSTAT 30) y que fue obtenida al polarizar el acero 1018 bajo las condiciones corrosivas ya mencionadas:

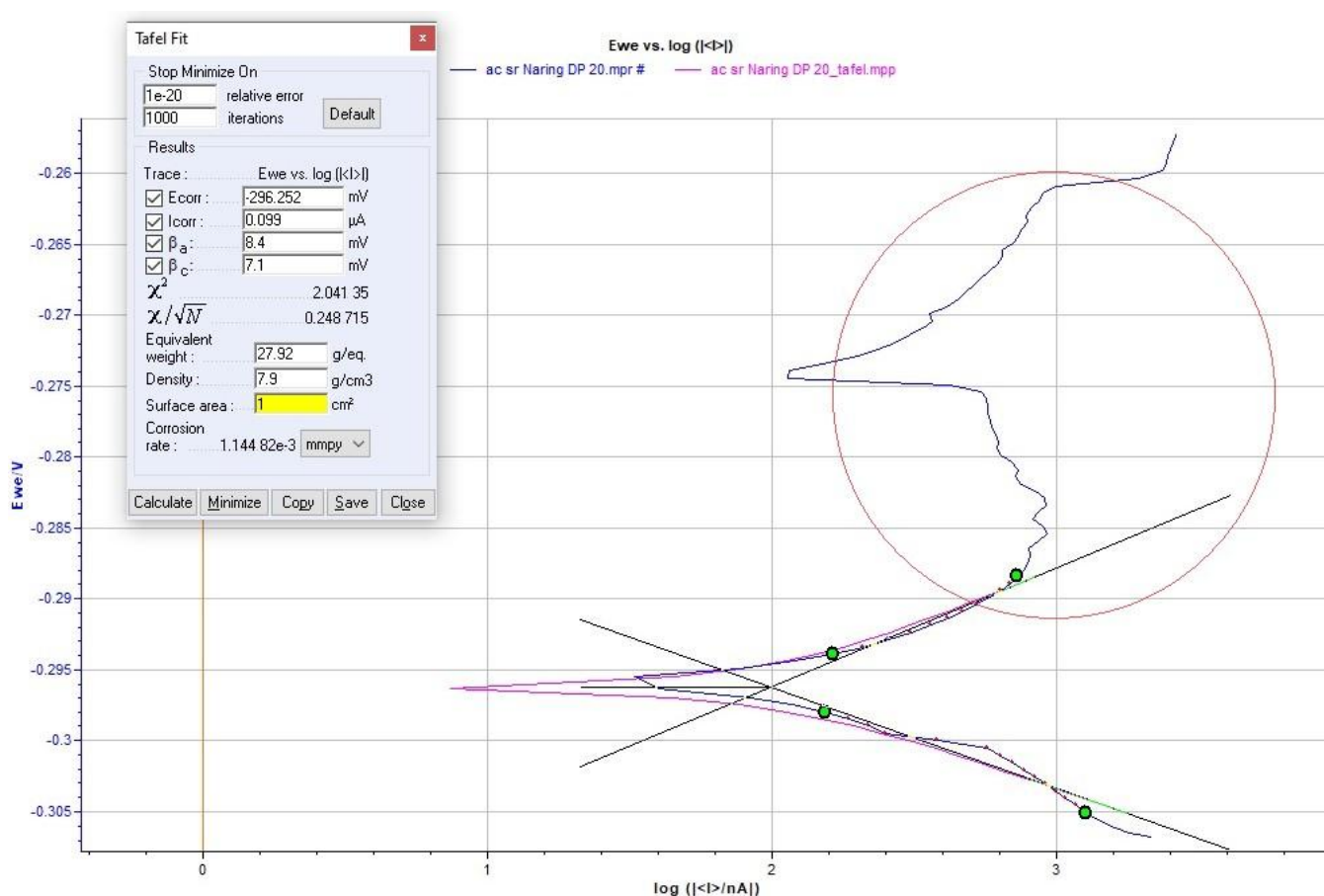


Figura A25. Polarización potenciodinámica de una placa de acero 1018
Condiciones: $E_{corr} \pm 300$ mV, sumergido 10 min en disolución de NaCl 3.5%.

En la figura A25 se expone una zona (dentro de un círculo rojo) la cual yace fuera de la región Tafeliana – en sentido anódico – y por tal, no es de utilidad para el análisis de polarización lineal; sin embargo, se puede extraer información interesante de otros procesos oxidativos que ocurrieron en la superficie del acero 1018.

De este modo, siguiendo con lo expuesto en el anexo v así como lo que se desarrolló en este trabajo de investigación, se sabe que existen múltiples circunstancias en donde la corrosión deja de ser uniforme y suceden diferentes fenómenos de óxido-reducción. En la figura A26 se muestra una gráfica de la cual puede servir de recurso para extraer diversas conclusiones sobre el comportamiento de una rama anódica:

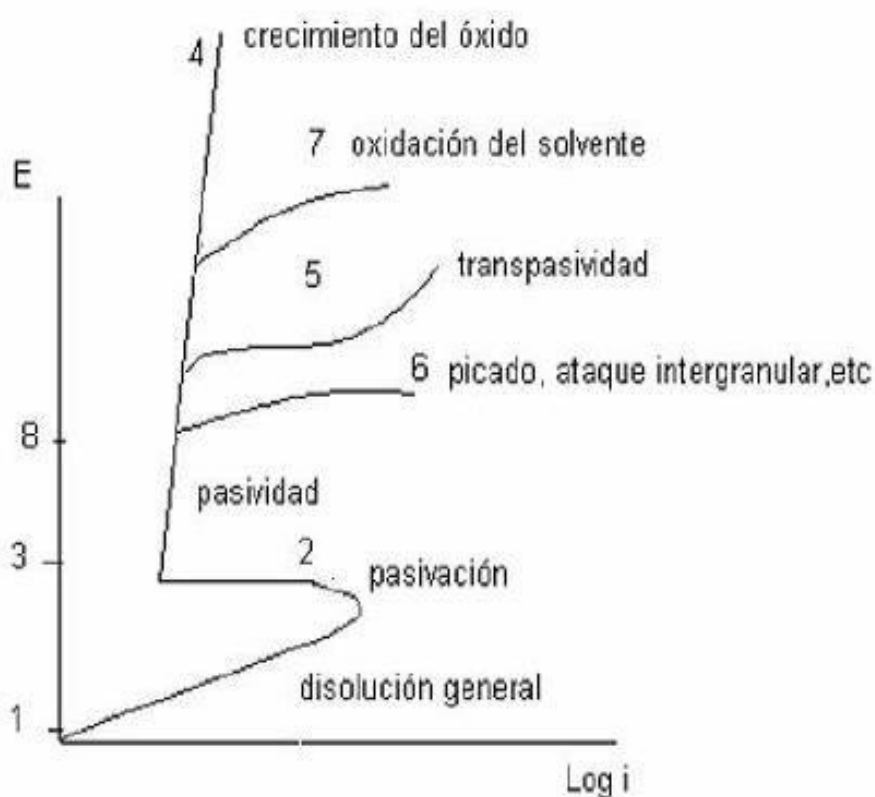
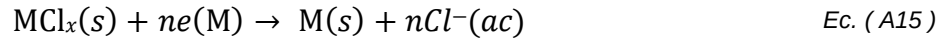
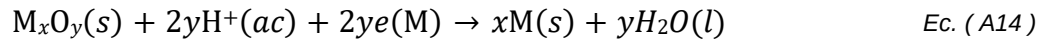


Figura A26. Curva de polarización anódica y comportamiento de la rama anódica de acuerdo al mecanismo de corrosión (Tomado de: Alvarado-Cortés, 2006).

De la figura anterior se puede inferir lo siguiente:

- En la **zona 1-2** sucede la disolución del metal en forma activa.
- En la **zona 2-3** aparece una zona en donde se forma un producto de corrosión y el metal se pasiva, aquí es importante comparar con el diagrama de Pourbaix del metal para conocer la estabilidad del producto de corrosión.
- De lo anterior, al incrementar el potencial el espesor del óxido formado también aumentará (sin que se note un incremento considerable en la densidad de corriente), lo que refiere a la **zona 3-4**.
- Cuando la capa pasiva se compone de otros productos que pueden oxidarse aún más (aumentar su carga aparente y dar productos aún más solubles) la disolución del metal va acompañada de un incremento en la corriente (Ec. 4, p. 23). Este fenómeno es conocido como transpasividad y la curva E vs i tiene un comportamiento muy parecido al de la **rama 5**.
- En ciertas condiciones del ambiente corrosivo, cuando la película pasiva está en contacto con iones como Cl^- , NO_3^- , Br^- , etc. los cuales por su naturaleza pueden moverse libremente y penetrar en las hendiduras de la capa pasiva, la estabilidad de la misma puede perderse y se producen picaduras (pitting) en la superficie que aceleran drásticamente el desgaste del metal base, el pitting es un fenómeno muy complejo de estudiar debido a que se forma un microsistema con equilibrios químicos diferentes a los que suceden fuera de la picadura puesto que la difusión de los iones se ve limitada e imposibilita que se alcancen las concentraciones de equilibrio. La curva se comporta similar a la **rama 6**, en donde el potencial decae ligeramente.

En el interior de una picadura se piensa que la corrosión sucede inicialmente por aireación diferencial, donde los iones metálicos se van acumulando hasta que ocurre una precipitación de un óxido o sal aniónica. Ahora bien, si se supone que el metal M se encuentra en equilibrio con todo lo que se encuentra dentro de la cavidad; con $\text{M}_x\text{O}_y(s)$ y $\text{MCl}(s)$ hidratados, así también con $\text{M}^{n+}_{(ac)}$, $\text{H}^{+}_{(ac)}$, $\text{OH}^{-}_{(ac)}$ y $\text{Cl}^{-}_{(ac)}$, pueden suceder los siguientes equilibrios dentro de la hendidura y coexistir simultáneamente:



- La **rama 7** refiere al desprendimiento de O_2 en la solución y ésta empieza a descomponerse, sucede cuando la capa pasiva es buena conductora de electrones y por lo mismo ocurre un incremento en la E_{corr} .
- Cuando el potencial se mantiene en la **zona 3-8**, el metal se pasiva por protección anódica y por tal, la corrosión es despreciable. De igual manera, debajo de la **zona 1** la corrosión se vuelve imposible ya que el metal se protege catódicamente.

Cabe mencionar que estas conclusiones son inferidas por la experiencia de varios experimentos y su contraste con un análisis superficial mediante SEM, no obstante, la técnica potenciostática de polarización potenciodinámica lineal no es la adecuada para estudiar fenómenos como el pitting ya que cuando la corrosión deja de ser uniforme, no existe una correlación lineal de la curva E vs i .

Tal y como alude John M. West: "La naturaleza rara vez es tan complaciente como para ofrecer ambientes que ataquen uniformemente a las estructuras metálicas. En lugar de eso, el medioambiente o el metal son heterogéneos y, de este modo, la corrosión es localizada".