

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL TANATO DE ZINC
EN IMPRIMANTES EPÓXICOS**

Tesis para optar el grado de Magíster en Química

AUTOR:

Manuel Andrés Apolinar Gonzales Winchonlong

ASESOR:

Dr. Santiago Eleodoro Flores Merino

Lima – Perú

2019

Resumen

El presente trabajo ha tenido por finalidad estudiar la capacidad inhibidora y el comportamiento anticorrosivo que ofrece el pigmento de tanato de zinc en las pinturas epóxicas, para su aplicación en la protección del acero estructural. El tanato de zinc es un pigmento reciente y novedoso que, basado en estudios anteriores, tiene capacidades anticorrosivas equivalentes a los pigmentos convencionales, tales como el cromato de zinc o fosfato de zinc. Es por ello que se ve como un potencial producto para reemplazar a los pigmentos convencionales y ser usado en las formulaciones de imprimantes epóxicos.

Se tiene como hipótesis planteada, que la interacción del pigmento tanato de zinc con la superficie de acero genera un mecanismo inhibidor de la corrosión, formando productos insolubles; y que este mecanismo inhibidor podría ser equivalente o mejor que el que produce con los pigmentos convencionales de cromato de zinc y fosfato de zinc.

Para tal fin, se trabajó con un pigmento tanato de zinc, sintetizado a partir del polvo de tara en estudios anteriores (de características definidas), y que ha tenido buen resultado al ser usado en formulaciones alquídicas. Se han elaborado formulaciones de imprimantes epóxicos usando como pigmentos el tanato de zinc, cromato de zinc y fosfato de zinc; y se han realizado ensayos a los mismos, para comparar su resistencia anticorrosiva.

Para los ensayos físico-mecánicos, se realizaron ensayos de viscosidad, densidad, finura, flexión, entre otros. Mientras que para los ensayos de corrosión, se usaron los ensayos de envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina y de dióxido de azufre húmedo.

ABSTRACT

The purpose of this work has been to study the inhibitory capacity and anticorrosive behavior offered by zinc tanate pigment (novel pigment) in epoxy paints, for its application in the protection of structural steel. It is hypothesized that the interaction of the pigment zinc tanate with the steel surface generates a mechanism that inhibits corrosion, forming insoluble products; and that this inhibitory mechanism could be equivalent or better than what it produces with conventional zinc chromate and zinc phosphate pigments (conventional pigments). We worked with a zinc tanate pigment, synthesized from the tare powder in previous studies (of defined characteristics). Formulations of epoxy primers have been developed using as pigments zinc tanate, zinc chromate and zinc phosphate; and tests have been performed on them, to compare their corrosion resistance. For the physico-mechanical tests, tests of viscosity, density, fineness, flexion, among others, were carried out. While for corrosion tests, accelerated aging tests in salt spray chamber and wet sulfur dioxide were used.





Dedicatoria

Dedico la presente tesis a todas las personas que me apoyaron en cada paso del presente proyecto, ayudando con cada idea para poder culminar satisfactoriamente.

Agradecimientos

Primero agradezco a mis padres (Judith y Oscar), y al de arriba; que son aquellos que me dieron la vida, la cual me permitió culminar este proyecto. Gracias por todo su apoyo, palabras de aliento y superación. En general un agradecimiento a toda mi familia, la cual aún quiere que siga dando todo de mí y lograr grandes cosas.

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), convenio de gestión N° 231-2015, por el financiamiento de la beca otorgada, y apoyar a que más peruanos se inclinen hacia la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías. A la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por todos los recursos y apoyo brindados.

Un agradecimiento especial a mi asesor el Dr. Santiago flores por su paciencia, sus ideas, consejos y constantes seguimientos en el desarrollo de la presente tesis.

Al personal del Instituto de Protección y Corrosión (ICP-PUCP), lugar donde realicé las investigaciones y experiencias respectivas. Muchos agradecimientos a la secretaria O. Gutiérrez por sus gestiones administrativas (incluso en los feriados). A la magister A. Hadzich, por su apoyo con gran parte del proyecto, sus ideas, comentarios y constante soporte durante la investigación. A F. Taipe, O. Chumpitaz y D. Obregón por su enseñanza y brindarme su tiempo y dedicación. A J. Chumpitaz, por permitirme estar más tiempo del normal en el ICP y terminar mis ensayos sin problemas. En conjunto, gracias a todo el equipo.

A la directora de la maestría la Dra. Patricia Morales, por estar presente durante toda la investigación y brindar su confianza y apoyo para poder culminar satisfactoriamente la tesis. A los profesores de la maestría que me enseñaron nuevos conocimientos que me servirán en el futuro para desenvolverme como buen profesional.

ÍNDICE

Resumen	i
Abstract	ii
Índice de tablas	viii
Índice de figuras	x
Abreviaturas	xii
INTRODUCCIÓN	1
1. Problemática de la investigación	2
2. Objetivos de la investigación	3
2.1. Objetivo General	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. Marco de referencia	4
3.1. Corrosión como problema del acero	4
3.1.1. Definición de corrosión	4
3.1.2. Acero y costo de corrosión	4
3.1.3. Mecanismo de corrosión del acero	6
3.2. Mecanismos de protección contra la corrosión	8
3.2.1. Protección catódica	8
3.2.2. Inhibidores de corrosión	9
3.2.3. Recubrimientos	9
3.3. Recubrimientos orgánicos	9
3.3.1. Composición de básica de una pintura	10
3.4. Resinas	11
3.4.1. Características importantes	11
3.4.2. Tipos de resinas	12
3.4.3. Secado y/o curado de la resina	13
3.4.4. Ventajas y desventajas	14
3.5. Solventes	15
3.6. Pigmentos	15

3.6.1.	Tipos de pigmentos	15
3.7.	Pigmentos anticorrosivos	17
3.7.1.	Pigmentos a base de plomo	17
3.7.2.	Pigmentos a base de cromo (cromatos)	17
3.7.3.	Pigmentos a base de fosfatos	18
3.7.4.	Molibdatos	18
3.8.	Aditivos	18
3.9.	Formulación de recubrimientos y pinturas	19
3.9.1.	Relación entre componentes	20
3.9.2.	Dispersión de pigmentos	22
3.9.3.	Equipos de Dispersión	24
3.10.	Selección de pintura y características del sustrato	25
3.10.1.	Selección del sistema de pintura	25
3.10.2.	Preparación de superficie antes del pintado	26
3.11.	Caracterización de los recubrimientos: ensayos y pruebas de calidad	28
3.11.1.	Ensayos físico-químicos	28
3.11.2.	Ensayos mecánicos	29
3.11.3.	Ensayos de corrosión acelerada	29
3.12.	Normas y regulación en el uso de recubrimientos orgánicos	30
3.12.1.	Antecedentes e historia	30
3.12.2.	Normativa a nivel internacional	31
3.12.3.	Normativa nacional	32
3.13.	Sistemas epóxicos	33
3.14.	Los taninos y el tanato de zinc	35
4.	Hipótesis	39
5.	Desarrollo experimental	40
5.1.	Materiales empleados en la investigación	40
5.1.1.	Compuestos y reactivos	40
5.1.2.	Herramientas y equipos	41
5.2.	Etapa experimental	42
5.2.1.	Síntesis y caracterización de tanato de zinc	42

5.2.2.	Formulación de imprimantes epóxicos	43
5.2.3.	Caracterización de Imprimantes epóxicos	47
5.2.4.	Prueba de finura de la pintura	47
5.2.5.	Pruebas de viscosidad	47
5.2.6.	Pruebas de densidad	48
5.2.7.	Caracterización superficial de recubrimientos	48
5.2.8.	Preparación del sustrato y aplicación del recubrimiento	49
5.2.9.	Determinación de espesor de película formada	49
5.2.10.	Ensayos de flexión	50
5.2.11.	Ensayos de corrosión acelerada	51
5.2.12.	Ensayos en cámara de niebla salina	52
5.2.13.	Ensayos en cámara de SO ₂ húmedo	53
5.2.14.	Inspección superficial de recubrimientos	54
6.	Resultados y discusión	55
6.1.	Síntesis y caracterización de los pigmentos de tanato de zinc	55
6.2.	Caracterización de imprimantes epóxicos	56
6.2.1.	Resultados de finura de los imprimantes formulados	56
6.2.2.	Resultados de viscosidad y densidad de los imprimantes formulados	58
6.2.3.	Resultados de espesores de pintura seca	59
6.2.4.	Resultados de los ensayos de flexión	59
6.3.	Ensayos de corrosión acelerada	61
6.3.1.	Evaluación del grado de oxidación de las probetas pintadas	62
6.3.2.	Grado de oxidación de las probetas ensayadas en cámara de niebla salina	63
6.3.3.	Grado de oxidación de las probetas ensayadas en cámara de SO ₂ húmedo	67
6.3.4.	Evaluación del grado de ampollamiento de las probetas pintadas	71
6.3.5.	Grado de ampollado de probetas ensayadas en cámara de niebla salina	71
6.3.6.	Grado de ampollado de probetas ensayadas en cámara de SO ₂ húmedo	72
6.3.7.	Evaluación de la resistencia a la corrosión en la zona de incisión	78
7.	Conclusiones	79
8.	Referencias bibliográficas	81
9.	Anexos de la investigación	89

Índice de tablas

Tabla 1: Reacciones involucradas en el proceso de corrosión del acero	7
Tabla 2: Ventas de resinas por tipo en Estados Unidos, 2004	13
Tabla 3: Ventajas y desventajas de las resinas más comunes. (Adaptado de Z. Ahmad, 2006)	14
Tabla 4: Tipos de pigmentos según sus roles. Adaptado de C. Hare, 1994	16
Tabla 5: Factores y consideraciones importantes para la selección del sistema de pintura óptimo. Resumen tomando como referencia a P. A. Schweitzer, 2006	26
Tabla 6: Métodos de tratamiento superficial por abrasión	27
Tabla 7: Límites permisibles de solventes químicos usados en ambientes de trabajo relacionados a pinturas. Adaptado del MINSA, 2005	33
Tabla 8: Pigmentos anticorrosivos de mayor uso con resinas epóxicas	35
Tabla 9: Ficha técnica – tanatos de zinc	38
Tabla 10: Peso equivalente de los pigmentos usados en las formulaciones	44
Tabla 11: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con cromato de zinc	44
Tabla 12: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con Nubirox 106® (fosfato de zinc modificado)	44
Tabla 13: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con tanato de zinc (T3)	45
Tabla 14: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con tanato de zinc (T4)	45
Tabla 15: Tiempos empleados en la formulación de imprimantes epóxicos	47
Tabla 16: Condiciones de trabajo para ensayo de viscosidad de imprimantes (según norma ASTM D562-10)	48
Tabla 17: Número de placas seleccionadas para los ensayos de la investigación	50
Tabla 18: Condiciones de ensayo para corrosión acelerada en cámara de niebla salina, según norma ASTM B117	52

Tabla 19: Condiciones de ensayo para corrosión acelerada en cámara de SO ₂ húmedo, según norma ASTM G87	53
Tabla 20: Resultados comparativos de los tanatos de zinc sintetizados	55
Tabla 21: Valores de finura obtenidos después de la formulación del imprimante	56
Tabla 22: Tiempos y velocidades de molienda durante la formulación del imprimante epóxico	57
Tabla 23: Valores de viscosidad obtenidos de los imprimantes formulados	58
Tabla 24: Valores de densidad obtenidos de los imprimantes formulados	58
Tabla 25: Espesores promedio de los imprimantes aplicados	59
Tabla 26: Resultados del ensayo de flexión realizado	60
Tabla 27: Probetas seleccionadas para los ensayos de envejecimiento acelerado	61
Tabla 28: Valores del grado de oxidación según norma ASTM D610	62
Tabla 29: Grado de oxidación de probetas ensayadas en cámara de niebla salina	66
Tabla 30: Grado de oxidación de probetas ensayadas en cámara de SO ₂ húmedo	67
Tabla 31: Grado de ampollamiento de los imprimantes epóxicos ensayados en cámara de niebla salina	73
Tabla 32: Grado de ampollamiento de los sistemas epóxicos ensayados en cámara de niebla salina	74
Tabla 33: Grado de ampollamiento de los imprimantes epóxicos ensayados en cámara de SO ₂	76
Tabla 34: Grado de ampollamiento de los sistemas epóxicos ensayados en cámara de SO ₂	77
Tabla 35: Resultados del comportamiento en zona de incisión de las probetas pintadas y sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina y SO ₂ húmedo, según norma ASTM D1654	78
Tabla 36: Espesores película seca de probetas pintadas. Imprimantes convencionales ...	89
Tabla 37: Espesores película seca de probetas pintadas. Imprimantes Tanato de zinc	90

Índice de figuras

Figura 1. Producción anual de acero a nivel mundial. Adaptado de la World Steel Association, 2017	5
Figura 2. Formación de herrumbre en una pieza de acero. Adaptado Z. Ahmad (2006)	6
Figura 3. Composición de una pintura (Adaptado de C. Hare, 1994)	11
Figura 4. Diagrama esquemático de materiales plásticos poliméricos. (Adaptado de B. Müller, 2006)	12
Figura 5. Proceso de formación de película de las pinturas. Adaptado de B. Müller, 2006.....	14
Figura 6. Ciclo de desarrollo de pintura. Adaptado de B. Müller, 2006	19
Figura 7. Efecto del PVC en las propiedades de la película de recubrimiento. Adaptado de C. Hare, 1994	21
Figura 8. Clasificación de partículas. Adaptado de B. Müller, 2006	23
Figura 9. DAV mostrando la correcta posición del disco dispersor y las relaciones de dimensión óptimas. Adaptado de D. A. Wicks, 2007	25
Figura 10. Resina epóxica producto de la reacción del BPA y la epiclorhidrina. Adaptado de D. A. Wicks, 2007	34
Figura 11. Estructura molecular del: (1) ácido gálico (izquierda), (2) ácido tánico (derecha). Adaptado de Viswanathan S. Saji (2019)	36
Figura 12. Discos agitadores tipo cowles. (Izquierda) \varnothing de 30mm. (Derecha) \varnothing de 70mm.....	46
Figura 13. Efecto doughnut en los imprimantes formulados (Etapa 1). (A) EP-Cr, (B) EP-F, (C) EP-T3, (D) EP-T4	46
Figura 14. Equipo de mandril cónico usado para los ensayos de flexión de los recubrimientos	51
Figura 15. Probetas preparadas para los ensayos de corrosión acelerada (EP-T4)	52
Figura 16. Ingreso de probetas a cámara de SO ₂ húmedo e inicio de ensayo acelerado ..	53
Figura 17. Aspecto de los tanatos sintetizados en el presente estudio	55
Figura 18. Mecanismo de monómero activo (AM). Adaptado de P. Kubisa (1999)	57

Figura 19. Mecanismo de Extremo de cadena activa (ACE). Adaptado de P. Kubisa (1999).....	57
Figura 20. Grado de agrietamiento (según norma ASTM D522) de los recubrimientos convencionales. (1) EP-F: grado N° 6. (2) EP-Cr: grado N° 2	60
Figura 21. Grado de agrietamiento (según norma ASTM D522) de los recubrimientos de tanato de zinc. (1) EP-T3: grado N° 6. (2) EP-T4: grado N° 6	61
Figura 22. Variación del grado de oxidación en el tiempo, de las probetas. Cámara de niebla salina	63
Figura 23. Corrosión precisa (pinpoint) en probeta PF-10	64
Figura 24. Formación de tanato de hierro en probeta PT3-15	65
Figura 25. Comparación de color y brillo de la probeta PCr-05. (a) Antes de iniciar el ensayo. (b) Finalizado el ensayo	65
Figura 26. Variación de grado de oxidación en el tiempo, de las probetas. Cámara de SO ₂ húmedo	67
Figura 27. Agrietamiento presentado en probeta PCr-07. Vista inferior de la probeta ...	69
Figura 28. Agrietamiento presentado en probeta PCr-29. Vista central de la probeta ...	69
Figura 29. Presencia de manchas azules (tanato de hierro) en las probetas. (A) PT4-12. (B) PT4-17. (C) PT3-34. (D) PT3-07	70
Figura 30. Crecimiento de tamaño y densidad de ampollas en probeta PCr-35. (Izq.) Grado 8F, 1008 horas o 42 ciclos. (dcha.) Grado 4MD, 3024 horas o 126 ciclos	72
Figura 31. Formación de ampollas posterior a la corrosión de la probeta PCr-29	75
Figura 32: Evolución de la formación de ampollas de la probeta PCr-21	75

Abreviaturas

ASM	American Society for Metals
BPA	Bisfenol A
CCVP	Concentración crítica de volumen de pigmento
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CP	Protección catódica
Cr	Pigmento: cromato de zinc
CVP	Concentración de volumen de pigmento
DAV	Dispensor de alta velocidad
EP	Imprimante epóxico
F	Pigmento: nubirox 106 ®
NACE	National Association of Corrosion Engineers
OA	Oil Absorption (absorción de aceite)
T3	Pigmento: tanato de zinc 3.0 (TZn 3)
T4	Pigmento: tanato de zinc 4.5 (TZn 4.5)

INTRODUCCIÓN

El acero es un material de amplio uso en la industria. Sin embargo puede ser atacado por ambientes agresivos en los que opera en servicio, generándose corrosión, y pérdida de material. Para prevenir este proceso, se utilizan métodos anticorrosivos; como el galvanizado, aleaciones, recubrimientos, etc. De todos estos métodos, los recubrimientos orgánicos son los más utilizados.

Los recubrimientos orgánicos pueden ser muy diversos y variados. Dentro de esta gama de posibilidades los recubrimientos epóxicos son de amplio uso debido a sus buenas propiedades físico-químicas y de resistencia anticorrosiva.

Las pinturas epóxicas anticorrosivas pueden ser usadas pigmentadas con cromato de zinc. Sin embargo, hace unos años se descubrió que estos compuestos son tóxicos y cancerígenos, pudiendo afectar la salud humana. A raíz de esto, se han buscado reemplazos para este pigmento, siendo los fosfatos de zinc una alternativa de amplio uso comercial actualmente. A pesar de ello aún se siguen buscando nuevas alternativas que, a la vez, tengan un valor ambiental mayor.

Actualmente, se está teniendo en cuenta el uso de pigmentos obtenidos a partir de plantas y que presenten buenas propiedades anticorrosivas. Uno de ellos es el tanato de zinc; que es sintetizado a partir de los taninos presentes en diversas plantas. Los tanatos, en general, han sido estudiados como pigmentos antiincrustantes, y se han empezado a realizar estudios de sus propiedades como pigmento inhibidor, con resultados prometedores.

En este proyecto se harán estudios del comportamiento anticorrosivo de los tanatos de zinc, sintetizado a partir del polvo de tara (*Caesalpinia spinosa*), en imprimantes epóxicos, y se comparará la eficiencia que tienen frente a los pigmentos de cromato de zinc y fosfatos de zinc (como pigmentos convencionales).

1. Problemática de la investigación

El uso de recubrimientos orgánicos (pinturas), es la técnica de protección contra la corrosión del acero de mayor uso, debido a su gran eficiencia y bajo costo.

La tecnología de recubrimientos orgánicos está en constante evolución y mejora. Son dos los motivos de estos cambios; el primero, es mejorar la eficiencia frente a la corrosión (ya sea generando nuevos mecanismos u optimizando los ya conocidos), y el segundo, es eliminar el uso de componentes dañinos que perjudiquen la salud humana y el medio ambiente.

Uno de estos componentes dañinos que se desea eliminar o restringir es el cromato de zinc (que aún sigue usándose en muchos lugares del mundo). Este pigmento anticorrosivo es uno de los más usados por sus buenas propiedades de comportamiento contra la corrosión; pero presenta el problema de ser dañino a la salud y al medio ambiente.

Adicionalmente, se han estudiado otras alternativas para el reemplazo del cromato de zinc, entre ellas tenemos los fosfatos de zinc y, recientemente, el tanato de zinc. Pero estas alternativas aún no tienen el impacto deseado para reemplazar en su totalidad al cromato de zinc.

Ante la necesidad de nuevas tecnologías para el control de la corrosión, se busca la necesidad de investigar y usar el tanato de zinc (pigmento potencial para esta aplicación) para tener una alternativa nueva en el uso de los recubrimientos orgánicos.

2. Objetivos de la Investigación

La presente investigación busca cumplir con los siguientes objetivos.

2.1. Objetivo General

Realizar un estudio para evaluar el comportamiento anticorrosivo del tanato de zinc en un imprimante epóxico, para su aplicación en la protección del acero y comparar estos resultados con el comportamiento de las pinturas epóxicas formuladas con pigmentos convencionales (cromato de zinc y fosfato de zinc).

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar el pigmento tanato de zinc, aplicando un método de síntesis optimizado en estudio anterior.
- Formular y caracterizar imprimantes epóxicos; utilizando en su formulación pigmentos de cromato de zinc, fosfato de zinc y tanato de zinc.
- Realizar ensayos de envejecimiento acelerado (en cámaras de corrosión) a las pinturas formuladas para estudiar su comportamiento.
- Hacer una comparación de los resultados obtenidos, tratando de evaluar sus ventajas y desventajas.

3. Marco de Referencia

En este capítulo, se presenta toda la información relevante que será usada para el desarrollo de la investigación.

3.1. Corrosión como problema del acero

3.1.1. Definición de la corrosión

La *corrosión*, como tal, “es un proceso natural y costoso de destrucción como terremotos, tornados, inundaciones y erupciones volcánicas, con una diferencia importante. Si bien podemos ser solo un espectador silencioso de los procesos anteriores de destrucción, la corrosión se puede prevenir o al menos controlar”. (Z. Ahmad, 2006). Asimismo, la *corrosión* puede ser definida como el deterioro de los materiales como resultado de una reacción con su entorno (Fontana, 1986).

Como proceso, la corrosión ataca a cualquier material; es por ello que este término puede abarcar todos los tipos de materiales naturales y artificiales, tales como los biomateriales y los nanomateriales, no limitándose solo a los metales y aleaciones (Z. Ahmad, 2006). Sin embargo, los materiales metálicos y sus aplicaciones están en permanente avance y expansión, lo que implica que la prevención o control de la corrosión en los metales es una aplicación tecnológica importante en el mundo.

3.1.2. Acero y costo de la corrosión

La Asociación Mundial del Acero (“World Steel Association”) en 2018, define el “acero” como: “una aleación de hierro y carbono que contiene menos del 2% de carbono y 1% de manganeso y pequeñas cantidades de silicio, fósforo, azufre y oxígeno. El acero es el más importante material de ingeniería y construcción del mundo. Se usa en todos los aspectos de nuestras vidas; en automóviles y productos de construcción, refrigeradores y lavadoras, buques de carga y escalpelos quirúrgicos”. Además se reportó que la producción de acero

en el año 2016 fue de 1,626.6 millones de toneladas (Mt), valor que proviene de un crecimiento gradual desde el año 2000; esta tendencia se encuentra esquematizada en la figura 1.

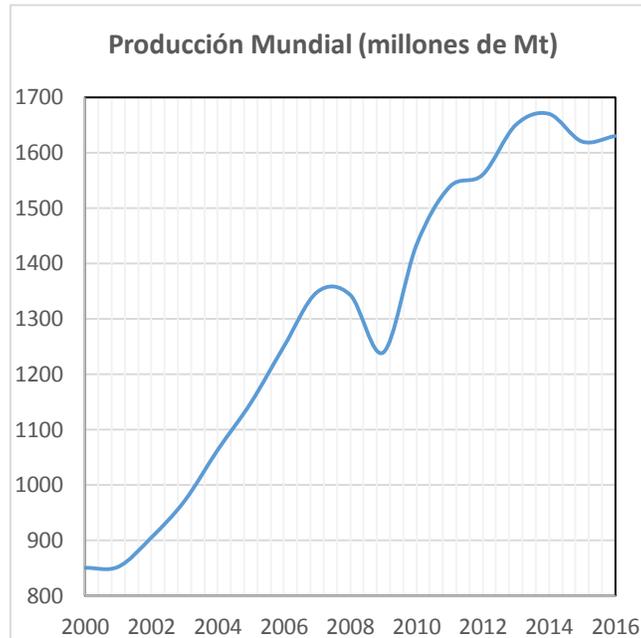


Figura 1. Producción anual de acero a nivel mundial. Adaptado de la World Steel Association, 2017.

Pero un componente del acero, **el hierro**, presenta susceptibilidad al oxígeno. *“El hierro tiene una gran afinidad por el oxígeno. Se oxida en aire húmedo, la superficie se convierte gradualmente en óxido de hierro hidrato”* (F. Habashi, 1997).

Un informe de NACE International (National Association of Corrosion Engineers), publicado en el año 2016, menciona lo siguiente: “El costo global de la corrosión se estima en US \$ 2,5 billones, lo que equivale al 3,4% del Producto Interno Bruto (PIB) mundial (2013). Mediante el uso de prácticas de control de la corrosión, disponibles, se estima que se podrían realizar ahorros de entre 15 y 35% del costo de la corrosión, es decir, entre US \$ 375 y US \$ 875 mil millones anualmente a nivel mundial, un ahorro astronómico”. La ASM también menciona: “la corrosión de los materiales metálicos es generalmente perjudicial y debe evitarse, pero si se entiende y se controla bien, también se puede usar de una manera

potente y constructiva para la producción electroquímica de patrones finos en metal así como en superficies semiconductoras”.

3.1.3. Mecanismo de corrosión del acero

La corrosión no se puede definir sin una referencia al entorno. Todos los ambientes son corrosivos hasta cierto punto. Los ambientes más comunes en los que ocurre el proceso de corrosión son la humedad, el aire, agua dulce, agua destilada, agua de mar, ambientes urbanos, marinos e industriales; ácidos; álcalis y suelos (Z. Ahmad, 2006).

El acero, debido a su uso como material de construcción y de aplicación industrial, es susceptible de ser atacado en ambientes exteriores. Para explicar el mecanismo del proceso corrosivo del acero en este tipo de ambiente, Z. Ahmad (2006) tomó como base una pieza de acero, la cual está expuesta al aire y la humedad. En esta pieza se forma una celda de aireación diferencial (pila de corrosión), en la cual el aire húmedo actúa como electrolito. En la zona del ánodo, se liberan por oxidación los iones de Fe^{2+} ; mientras que los iones OH^- existentes en el cátodo se reducen en la superficie del metal. Estos iones se combinan para formar $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (precursor de la herrumbre).

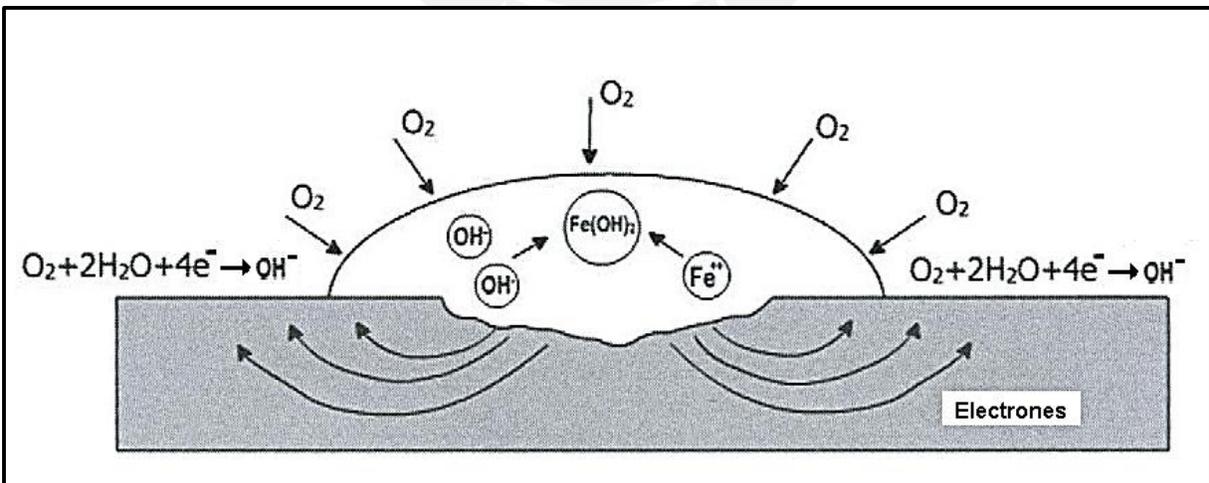


Figura 2. Formación de herrumbre en una pieza de acero. Adaptado de Z. Ahmad (2006).

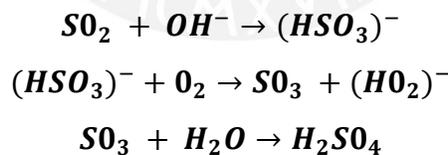
Las reacciones involucradas que detallan este proceso se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1: Reacciones involucradas en el proceso de corrosión del acero

Proceso	Reacciones del proceso
Disolución Anódica	$Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(ac)}^{2+} + 2e^{-}$
Reducción catódica	$[O_2] + H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH_{(ac)}^{-}$
Formación de depósitos	$Fe_{(ac)}^{2+} + 2OH_{(ac)}^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$ $4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 \cdot H_2O + 2H_2O$ $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$

Los efectos de los contaminantes alteran considerablemente el proceso de corrosión (Z. Ahmad, 2006). Los contaminantes incluyen SO₂, óxidos de nitrógeno, cloruros y fosfatos (T.E. Graedel, 1987). La presencia de CO₂ en el electrolito (cerca a 300 ppm) disminuye el pH y aumenta la velocidad de corrosión de los metales (B. N. Popov, 2015).

El dióxido de azufre es el estimulante gaseoso más importante en la corrosión atmosférica (B. N. Popov, 2015). Calvert and Stockwell, en 1984, sugirieron que el SO₂ actúa como oxidante en la fase gaseosa, se absorbe sobre la superficie y se transforma en H₂SO₄. El mecanismo propuesto es el siguiente:



El H₂SO₄ formado ataca el hierro de la superficie, formándose herrumbre y FeSO₄. Una vez que se ha iniciado la oxidación, la corrosión no se puede detener incluso después de eliminar el SO₂ del aire (Z. Ahmad, 2006). Estos procesos ocurren en ambientes industriales como petroleras y/o plantas químicas de gran magnitud.

3.2. Mecanismos de control y protección del acero

Un amplio rango de problemas de corrosión se encuentran en la industria como resultado de la combinación de materiales, ambientes y condiciones de servicio. La corrosión puede no tener un efecto perjudicial sobre un material de manera inmediata, pero afecta la resistencia, las operaciones mecánicas, la apariencia física y puede dar lugar a graves problemas operativos (Z. Ahmad, 2006). En la actualidad, hay diversas formas de protección de los metales ante la corrosión. Según la ASM International, todas estas formas se engloban en tres grupos: (1) pares galvánicos (*protección catódica*), (2) recubrimientos y (3) inhibidores.

Además, los tratamientos mecánicos pueden tener efectos sobre las propiedades de corrosión, tanto positivos como negativos. Por lo tanto, la aleación, los tratamientos metalúrgicos y los tratamientos mecánicos pueden afectar en gran medida la resistencia a la corrosión de la aleación resultante (ASM International, 2003).

3.2.1. Protección catódica (CP)

“La protección catódica (CP) se define como la reducción o eliminación de la corrosión al hacer que el metal sea un cátodo mediante corriente impresa o ánodo de sacrificio (generalmente magnesio, aluminio o zinc)” (A.W. Peabody, 1984). Este método utiliza la polarización catódica para controlar la cinética del electrodo que se produce en la interfaz metal-electrolito (B. N. Popov, 2015).

La CP se aplica ampliamente en la protección de plataformas de perforación petrolera, astilleros, embarcaderos, barcos, submarinos, tubos de condensadores en intercambiadores de calor, puentes y cubiertas, aeronaves civiles y militares y sistemas de transporte terrestre (Z. Ahmad, 2006). La aplicación exitosa de la protección catódica depende de una adecuada selección, diseño, instalación y mantenimiento del sistema (B. Popov, 2015).

3.2.2. Inhibidores de corrosión

Los inhibidores son sustancias que disminuyen la velocidad o previenen la corrosión cuando se agregan a un entorno en el que un metal generalmente se corroe (ASM, 2003). La práctica de la prevención por inhibición de la corrosión se da mediante la adición de sustancias que pueden retardar significativamente la corrosión cuando se agrega en pequeñas cantidades (Z. Ahmad, 2006).

3.2.3. Recubrimientos

Los recubrimientos generalmente protegen el metal al imponer una barrera entre el sustrato y el medio ambiente. La protección contra la corrosión de estructuras sobre el suelo y subterráneas mediante recubrimientos protectores es uno de los métodos más probados. Al aplicar recubrimientos de alta resistividad, como epóxicos, vinílicos, caucho clorados, etc., se impide el flujo de corriente eléctrica a la superficie del metal (Z. Ahmad, 2006).

Todos los revestimientos resistentes a la corrosión, sin embargo, deben resistir fundamentalmente la atmósfera corrosiva y evitar que llegue a la estructura básica (C.G. Munger, 1999). Para que un recubrimiento sea efectivo, debe aislar el material base del ambiente. La vida útil del recubrimiento depende del espesor y de las propiedades químicas de la capa de recubrimiento (P. A. Schweitzer, 2006).

El mercado mundial de recubrimientos en 2003 se estimó en aproximadamente \$ 70 mil millones (A. Tullo, 2004).

3.3. Recubrimientos orgánicos

En la mayoría de casos, también son conocidos como pinturas (como serán denominadas en los siguientes puntos). La mayoría se puede describir como soluciones o dispersiones solventes de algún tipo de medio de ligante, generalmente llamado resina, en la cual se dispersa la fase discreta sólida inorgánica (algunas veces orgánica) conocida como

pigmento (C. Hare, 1994). Mantienen la durabilidad de las estructuras y brindan resistencia al clima, humedad, abrasión, resistencia química, tenacidad y apariencia estética (B. Popov, 2015).

Los recubrimientos orgánicos incluyen pinturas, resinas, lacas y barnices (ASM International, 2003). “Se estima que alrededor de un 85% de estructuras expuestas a diferentes medios corrosivos están pintadas mediante el uso de recubrimientos orgánicos” (M. Bethencourt, 2003). En un informe de un estudio realizado por NACE International (2002), menciona que solo en Estado Unidos, el 88.3% de los costos directos destinados a los servicios de control de corrosión, investigación y desarrollo, y educación y capacitación; fueron atribuidos a los recubrimientos orgánicos. Esto es un indicativo del constante uso de recubrimientos orgánicos en la protección de metales, especialmente el acero. La cantidad total de pintura vendida anualmente asciende a miles de millones de galones. En el año 2000, solo EE. UU. fabricaba unos 3.5 billones de galones de pintura.

“La aplicación de las pinturas sobre las superficies se da generalmente mediante uso de brocha, rodillo o mediante técnica de rociado. Para su aplicación, se genera una mezcla base-agua o base-solvente; la cuál es de baja viscosidad o de consistencia pastosa” (V. Mannari, 2015).

3.3.1. Composición básica de una pintura

Las pinturas son una mezcla compleja de sustancias químicas que pueden ser agrupadas en cuatro categorías: (1) ligantes (comúnmente llamados resinas), (2) componentes volátiles, (3) pigmentos y (4) aditivos (D. A. Wicks, 2007). La figura 3, muestra un diagrama sobre los componentes básicos de una pintura (Adaptado de C. Hare, 1994).

La mayoría de los recubrimientos son mezclas complejas. Muchos contienen varias sustancias de cada una de las cuatro categorías. El número de combinaciones posibles es ilimitado. El número de aplicaciones diferentes también es ilimitado (D. A. Wicks, 2007).

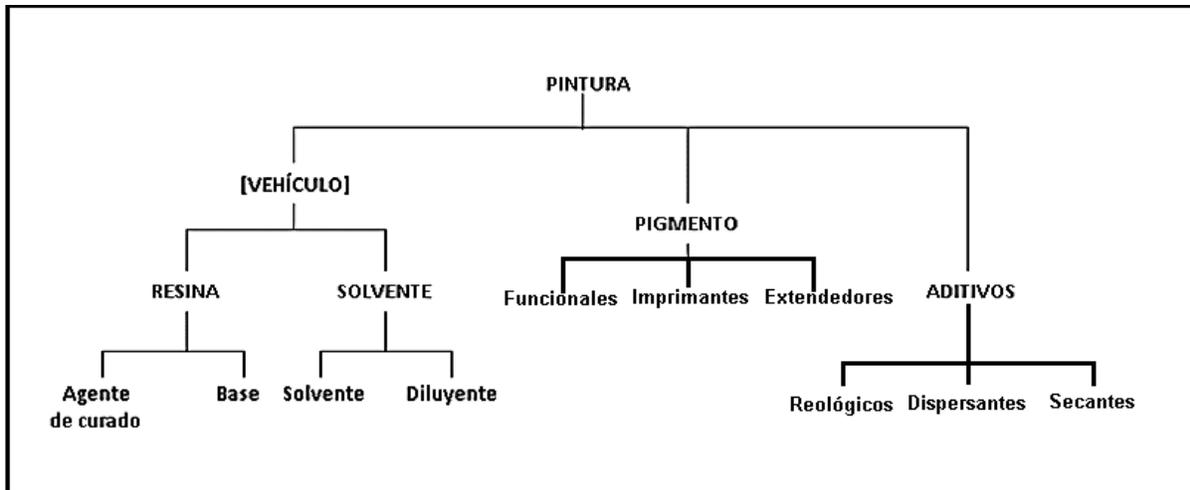


Figura 3. Composición de una pintura (Adaptado de C. Hare, 1994)

A continuación se describirán cada uno de estos componentes.

3.4. Resinas

Las resinas son los materiales que forman la película continua que se adhiere al sustrato, que se unen a las otras sustancias en el recubrimiento para formar una película, y que presentan una superficie exterior adecuadamente dura (D. A. Wicks, 2007). La resina o ligante es la esencia del recubrimiento y establece la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la pintura (C. Hare, 1994).

3.4.1. Características importantes

Las resinas son polímeros, y se fabrican combinando unidades individuales (monómeros) de compuestos químicos. Cada tipo y grado de resina tiene propiedades características. Esta diferencia en las propiedades determina qué resina o combinación de resinas es la más adecuada para un propósito específico (Federation of Societies for Coatings Technology, 1986).

Las resinas comunes utilizadas para fabricar recubrimientos orgánicos de un solo componente son vinílicas, acrílicas, caucho clorado, alquídicas (base de aceite), alquídico amino modificado, alquídico fenólico y éster epoxi (B. Popov, 2015).

La **formación de la película** del recubrimiento es muy importante. Para producir una película que funcione de forma práctica y satisfactoria en un entorno determinado, el revestimiento, después de su aplicación, debe convertirse en una membrana sólida, muy densa (C.G. Munger, 1999). Una película continua se forma por *evaporación de solvente (proceso físico)*, *reacción con el oxígeno del aire (proceso oxidativo)*, *reacción por el calor y por reacción química* (P. A. Schweitzer, 2006).

3.4.2. Tipos de resinas

Las resinas, en la pintura, no son más que materiales poliméricos y pueden clasificarse de acuerdo con las normas de la tecnología de plásticos (B. Müller, 2006).

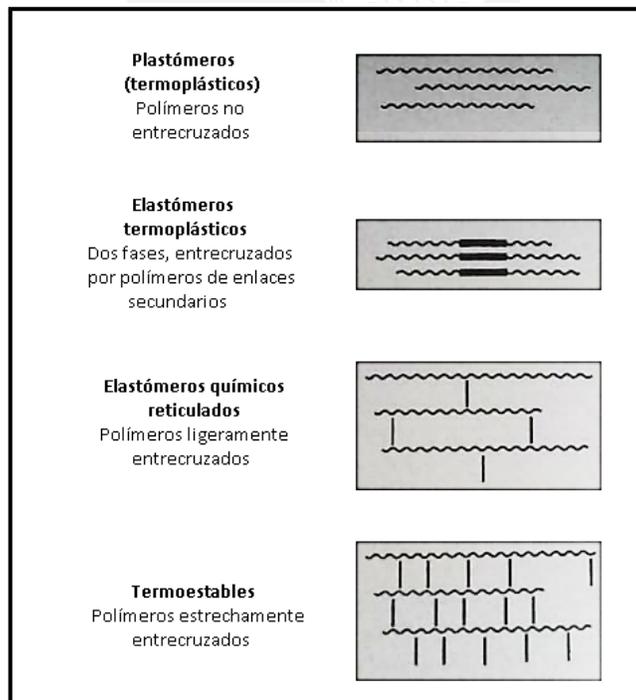


Figura 4. Diagrama esquemático de materiales plásticos poliméricos. (Adaptado de B. Müller, 2006).

Los recubrimientos (películas) formados por secado físico son termoplásticos. Los recubrimientos formados por reacciones de curado químico son termoestables. Los elastómeros no se utilizan comúnmente en la tecnología de recubrimientos y pueden omitirse. Los termoplásticos son solubles en disolventes adecuados. Los termoestables son polímeros altamente reticulados e insolubles en solventes orgánicos; (B. Muller, 2006). Los tipos de resinas más usadas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Ventas de resinas por tipo en Estados Unidos, 2004.

Tipo de resina	Libras x10⁶	Dólares x10⁶
Acrílicas	925	1350
Alquídicas	445	356
Aminoresinas	335	94
Celulósicas	31	59
Epóxicas	380	475
Poliésteres	275	261
Uretanos	249	600
Polivinilos	640	992
Polivili clorados	240	156
Otras	200	400
Total	3495	4743

Fuente: Challener, C., JCT Coat. Tech, 2005, 2(13), 54.

3.4.3. Secado y/o curado de la resina

Uno de los mecanismos más importantes que proporcionan las resinas en la pintura es el proceso de secado y/o curado (conocido como solidificación de la pintura). La “solidificación” (también llamada formación de película) es la transición de la pintura aplicada, del estado líquido al estado sólido. Esta transición se puede realizar por un proceso físico (evaporación de solventes), oxidativo (reacción con el O₂ del aire), promovido por el calor o por reacción química entre dos componentes (resina y endurecedor) (B. Müller, 2006).

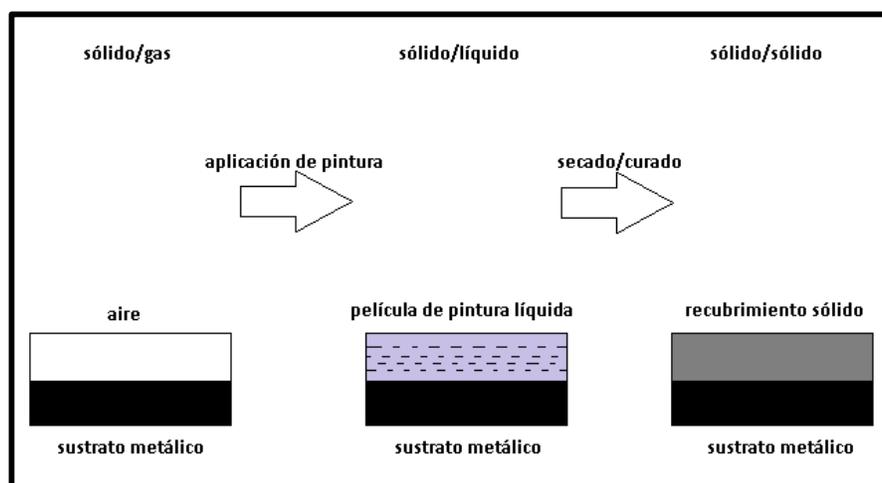


Figura 5. Proceso de formación de película de pinturas. Adaptado de B. Müller, 2006.

3.4.4. Ventajas y desventajas

Cada resina presenta características diferentes, lo cual hace que las aplicaciones de los recubrimientos orgánicos sean ilimitadas. En la siguiente tabla son mostradas las ventajas y desventajas de algunos tipos de resina más usados.

Tabla 3: Ventajas y desventajas de resinas más comunes. (Adaptado Z. Ahmad, 2006).

Tipo de resina	Ventajas	Desventajas
Aceites naturales	Buena humectación, buena flexibilidad, bajo costo.	Secado lento, pobre resistencia química y solvente.
Alquídicas	Buena durabilidad, buen brillo, bajo costo.	Pobre resistencia química.
Ésteres epóxicos	Buena resistencia a la humedad, coste moderado.	Mala retención del brillo, tendencia a la tiza.
Caucho clorado	Excelente resistencia al agua, excelente durabilidad.	Pobre resistencia al calor.
Betunes	Buen rendimiento, buena resistencia al agua.	Baja resistencia a los hidrocarburos.
Poliuretanos	Excelente resistencia química y adherencia, buena retención de brillo.	Alto costo relativo.
Siliconas	Excelente resistencia al calor.	Baja resistencia a productos químicos, alto costo.

3.5. Solventes

Son componentes orgánicos volátiles (COV) que se usan en las pinturas para reducir la viscosidad de las resinas. A pesar de su potencial peligrosidad son componentes necesarios en la formulación de pinturas (C. Hare, 1994). Juegan un papel importante en el proceso de aplicación de recubrimientos; son líquidos que hacen que el recubrimiento sea lo suficientemente fluido para la aplicación, y se evaporan durante y después de la aplicación (D. A. Wicks, 2007).

Los solventes consisten principalmente en varios componentes y disuelven las resinas sin reacción química (B. Müller, 2006). Todos los solventes son compuestos químicos orgánicos de bajo peso molecular; como ejemplo tenemos a los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados; alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles, etc. Los solventes tienen algunos inconvenientes: son costosos, inflamables, contaminan el aire y en ocasiones son un peligro toxicológico (C. Hare, 1994).

3.6. Pigmentos

Los pigmentos son sustancias que se dispersan en la resina o ligante para dar propiedades físicas y/o químicas a la pintura (Z. Ahmad, 2006). Los pigmentos proporcionan color y opacidad, disminuyen la permeabilidad al agua y protegen la resina curada contra la radiación UV; también actúan como rellenos de volumen para disminuir el costo de recubrimiento (B. Popov, 2015). Son sólidos inorgánicos y a veces orgánicos que están finamente divididos (C. Hare, 1994). Los pigmentos también pueden proporcionar otras funciones en el recubrimiento, como la resistencia a la corrosión, la capacidad antiincrustante o la resistencia al fuego (C. Hare, 1994).

3.6.1. Tipos de pigmentos

Los pigmentos son muy variados debido a los diferentes roles que pueden cumplir en la pintura. Tenemos a los **pigmentos primarios**, los cuales proporcionan color, opacidad y

resistencia a la luz ultravioleta (C. Hare, 1994). Los **pigmentos funcionales**, que proporcionan diversas propiedades, como la resistencia a la corrosión y la resistencia al fuego (C. Hare, 1994). Asimismo, pueden ser usados para modificar las características de aplicación, apariencia o propiedades de película del recubrimiento (D. A. Wicks, 2007). Por último, tenemos los **pigmentos extendedores** (también llamados **cargas**), que establecen y controlan el volumen del pigmento. (C. Hare, 1994). Además, pueden influir en muchas de las propiedades físicas de la película, como la resistencia, adhesión y durabilidad de la película. Se muestra a continuación la siguiente tabla sobre los tipos de pigmentos y algunos roles que cumplen en el recubrimiento.

Tabla 4: Tipos de pigmentos según sus roles. Adaptado de C. Hare, 1994.

Pigmento	Roles
<i>Pigmentos primarios</i>	Opacidad Color Protección del vehículo contra la radiación UV Reflectividad (calor o Luz) Absorción (calor o Luz)
<i>Pigmentos extendedores (Cargas)</i>	Ajuste de CVP Resistencia Durabilidad Propiedades reológicas Impermeabilidad Reducción de brillo
<i>Pigmentos funcionales</i>	Resistencia a la corrosión Impermeabilidad Resistencia al fuego o calor Propiedades anti-incrustantes Resistencia bacteriana y al moho. Aislamiento Conductividad

Para el estudio realizado, se le dará más importancia a los **pigmentos anticorrosivos**, un tipo de pigmento funcional. Así que se explicará más a profundidad sobre los mismos.

3.7. Pigmentos anticorrosivos

Son un tipo de pigmentos funcionales que dan protección ante la corrosión. “Actúan de dos maneras principales: (1) por interacción electroquímica con la superficie metálica (protección activa) y (2) por efecto barrera (protección pasiva)” (U. Poth, 2008). Estos pigmentos aumentan la probabilidad de una reacción química que puede producir un recubrimiento protector en la superficie de un metal o frustran la reacción química entre un metal y una solución corrosiva (J. Koleske, 1995).

“Durante mucho tiempo, los pigmentos activos más importantes contra la corrosión fueron los compuestos de plomo y cromo (conocidos como pigmentos convencionales). Estos pigmentos evitan la penetración y/o difusión del agua o productos químicos acuosos en el medio ambiente a través de la capa de película, y protegen la superficie metálica contra la corrosión” (U. Poth, 2008).

3.7.1. Pigmentos a base de plomo

Los pigmentos de plomo han demostrado a lo largo de los años que son excelentes inhibidores de la corrosión, que tienen la capacidad de operar satisfactoriamente sobre superficies insuficientemente preparadas. Además, de tener efecto pasivante por su contenido de Pb (IV), posee otros mecanismos de inhibición (J. Koleske, 1995). Sin embargo, dado que se acumula en el tejido corporal, estos pigmentos se han convertido en objeto de estrictas regulaciones ambientales, especialmente en lo que respecta a la eliminación de desechos y la protección de los trabajadores, hasta el punto de ya no ser usados (J. Koleske, 1995).

3.7.2. Pigmentos a base de cromo (cromatos)

Los cromatos se han utilizado durante mucho tiempo como inhibidores de la corrosión, ya que el ion cromato (CrO_4^{2-}) es uno de los pasivadores más eficientes conocidos (J. Koleske, 1995). Sin embargo, el efecto perjudicial que produce el CrO_4^{2-} al medio ambiente y a la salud, debido a su toxicidad, ha sido motivo de incontables estudios para encontrar nuevos

pigmentos ecológicos que reemplacen a los pigmentos convencionales (J. Sinko, 2001). El uso de cromatos para protección anticorrosiva ha sido prohibido en muchos países europeos y en algunos estados de los EE. UU (D. A. Wicks, 2007).

3.7.3. Pigmentos a base de fosfatos

Pigmentos a base de fosfato de zinc están siendo usados como reemplazo de los pigmentos a base de cromato, ya que son 50 veces menos tóxicos que los cromatos y, además, no son demasiado costosos (M. Bethencourt, 2003). El fosfato de zinc se puede usar fácilmente en una amplia variedad de sistemas de resinas (J. Koleske, 1995).

Se cree que el fosfato de zinc inhibe la corrosión de tres maneras:

- A través de la formación sobre la superficie de películas cristalinas de fosfatos complejos.
- Favoreciendo la formación de una película anódica protectora.
- Formando extractos anticorrosivos en presencia de ciertos vehículos oleorresinosos.

Sin embargo, algunos investigadores consideran que el efecto inhibidor está por debajo del que proporciona el cromato de zinc (C. Deyá, 2010; R. Naderi, 2013).

3.7.4. Molibdatos

Los pigmentos a base de molibdatos son pasivadores anódicos, que previenen la corrosión formando una capa protectora de molibdato férrico en la superficie, la cual es insoluble en soluciones neutras y básicas. Estos inhibidores de molibdato están libres de plomo y cromato, sin embargo, debido a su costo, su mercado es limitado (J. Koleske, 1995).

3.8. Aditivos

Los aditivos son materiales que se incluyen en pequeñas cantidades para modificar algunas propiedades del recubrimiento (D. A. Wicks, 2007). Las cantidades y el tipo de

aditivos deben ser seleccionados cuidadosamente, ya que de no ser usados adecuadamente podrían traer resultados no favorables (V. Mannari, 2015).

Entre los más comunes tenemos, los potenciadores de pigmentos anticorrosivos, antiespumantes, agentes estabilizadores, agentes antideslizantes, secantes y conservantes (Z. Ahmad, 2006). El uso de un aditivo en general puede ser crítico para el rendimiento de la pintura; y pueden ser más difíciles de detectar en el análisis de la pintura (A. Schweitzer, 2006).

3.9. Formulación de recubrimientos y pinturas

El proceso de formulación de pinturas consiste en una mezcla de los componentes (resinas, solventes, pigmentos y aditivos), hasta lograr una dispersión homogénea entre los mismos.

Este proceso, por lo general, no es perfecto; en la práctica, la formulación de la pintura tiene que ser optimizada (B. Müller, 2006). La figura 6, muestra un esquema sobre el ciclo del desarrollo de una pintura (recogido de B. Müller, 2006).

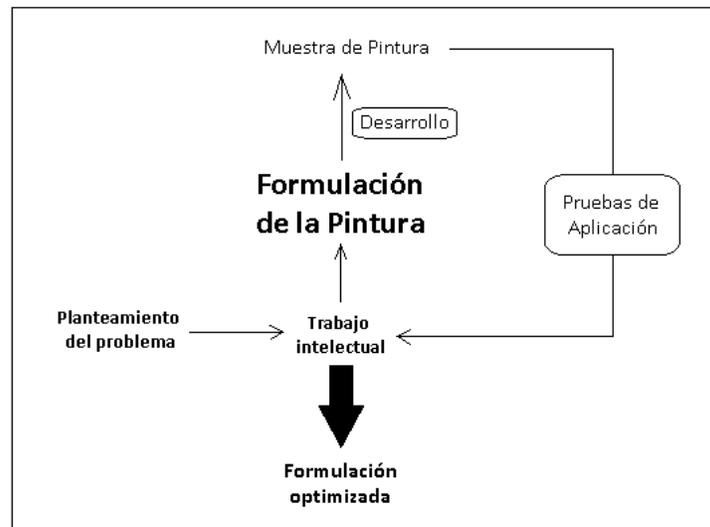


Figura 6. Ciclo de desarrollo de pintura. Adaptado de B. Müller, 2006.

3.9.1. Relación entre componentes

Una de las relaciones más importantes a considerar al momento de la formulación, es la concentración de volumen de pigmento, CVP (Pigment Volume Concentration, PVC), la cual es la relación entre el volumen de pigmento y el volumen total del recubrimiento sólido (%Vol.) (B. Müller, 2006), mostrada en la ecuación 1. V_P , V_F y V_R , son los volúmenes del pigmento, de las cargas y de la resina, respectivamente.

$$PVC = \frac{V_P + V_F}{V_P + V_F + V_R} \times 100\% \quad \dots \text{(Ec. 1)}$$

Anteriormente, las formulaciones se realizaban en base a relaciones en peso; pero las relaciones en volumen son de mayor importancia fundamental y práctica (D. A. Wicks, 2007). Sin embargo, el crédito de la importancia de las consideraciones de volumen en el desempeño de los recubrimientos pertenece a Asbeck y Van Loo (1949).

Asbeck y Van Loo (1949) también introducen el término “concentración crítica de volumen de pigmento”, CCVP (critical pigment volume concentration, CPVC); el cual lo definen como la cantidad de resina o aglutinante suficiente para absorber completamente la superficie de todo el pigmento. Otros autores lo definen como aquella concentración en la cual el vehículo de la pintura llena los espacios libres entre las partículas de pigmentos (J. Eijnsbergen, 1994).

La relación del CVP con el CCVP es la representación matemática de la verdadera composición espacial de la película seca. Esta relación es, por lo tanto, clave para la estética, las propiedades físicas y las propiedades de rendimiento (C. Hare, 1994). El comportamiento de algunas de estas propiedades se visualiza en la figura 7.

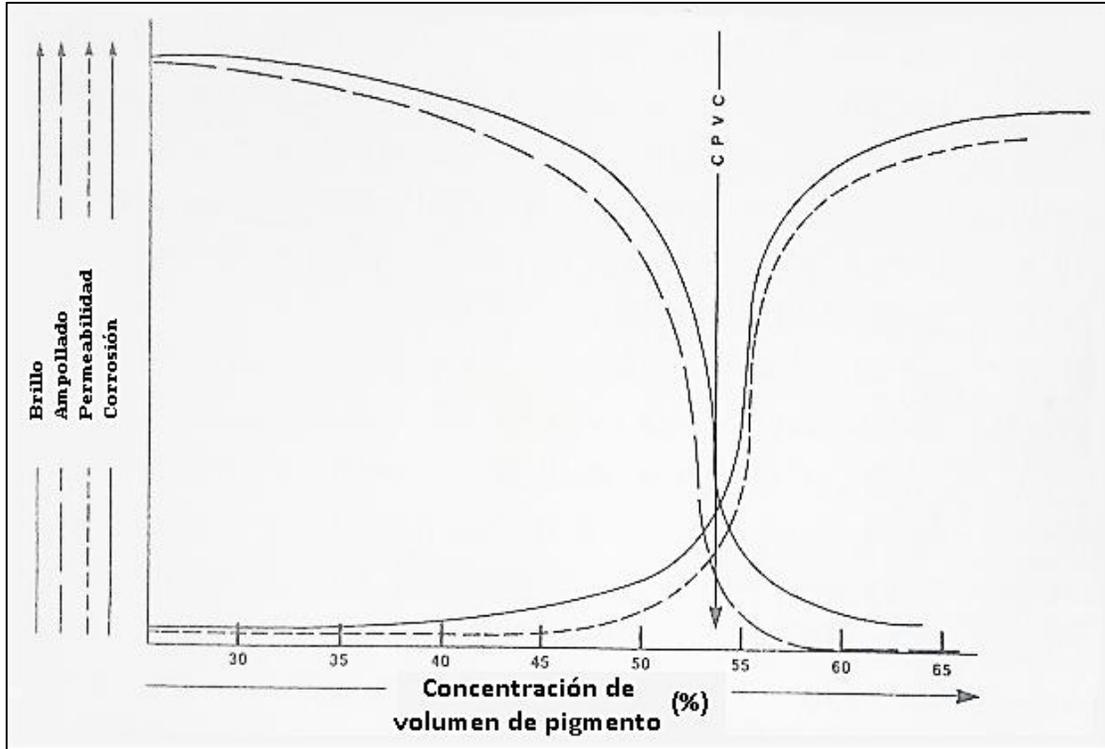


Figura 7. Efecto del CVP en las propiedades de la película de recubrimiento.

Adaptado de C. Hare, 1994.

Otro parámetro a considerar es el “valor de absorción en aceite”, OA (Oil Adsorption value) de los pigmentos a usar. La absorción de aceite es una medida de la cantidad de aceite de linaza necesaria para humedecer y llenar los vacíos entre las partículas de pigmento que se compactan bajo una espátula (C. Hare, 1994). El valor de absorción de aceite no es transferible a otros aglutinantes, ya que se debe tener en cuenta la acción de humectación específica de esos aglutinantes. La adsorción en aceite está relacionada con el CCVP mediante la siguiente ecuación (B. Müller, 2006).

$$CCVP = \frac{100}{1 + \frac{\rho_P \times OA}{\rho_L \times 100}} \dots \text{(Ec. 2)}$$

Donde ρ_P es la gravedad específica del pigmento, ρ_L es la gravedad específica del aceite de linaza (0.935g/cm^3) y OA es el valor de adsorción en aceite.

3.9.2. Dispersión de pigmentos

La dispersión del pigmento es tal vez, la etapa más importante y crítica en el proceso de formulación de las pinturas. Para ello se debe entender los sistemas dispersos. Un sistema disperso consiste en partículas finas insolubles o solo ligeramente solubles distribuidas en un medio continuo (E. Kissa, 1999). Entre la fase dispersa y el medio de dispersión existe un límite de fase que determina en gran medida las propiedades del sistema disperso (B. Müller, 2006).

Muy pocos pigmentos tienen partículas intrínsecas que son discretas y están disponibles para ser humedecidas por la resina inmediatamente (C. Hare, 1994). Las propiedades de las dispersiones dependen de las propiedades físicas de las partículas dispersas: el tamaño, la forma, la densidad y la superficie (E. Kissa, 1999).

Al examinar microscópicamente dichas partículas discretas, se puede observar que consisten en partículas intrínsecas muy finas de material mantenidas juntas en aglomerados mucho más grandes por distintas fuerzas intermoleculares (C. Hare, 1994). Es por ello que la morfología de las partículas de los pigmentos, se ha clasificado en tres tipos: partículas primarias, agregados y aglomerados (J. Bieleman, 2000); esta clasificación es actualmente aceptada por la norma DIN EN ISO 18451-1. Esta clasificación se aprecia en la figura 8.

El solo proceso de mezcla simple no proporciona suficiente energía para romper los aglomerados, es por ello que se debe realizar un proceso de dispersión (C. Hare, 1994). El objetivo de la dispersión es dividir los aglomerados en partículas primarias y agregados. En la práctica, los aglomerados grandes generalmente se dividen en aglomerados más pequeños. Este proceso consiste en tres etapas: la humectación de pigmentos aglomerados, reducción mecánica de tamaño de los aglomerados de pigmentos, y la estabilización de la dispersión (B. Müller, 2006).

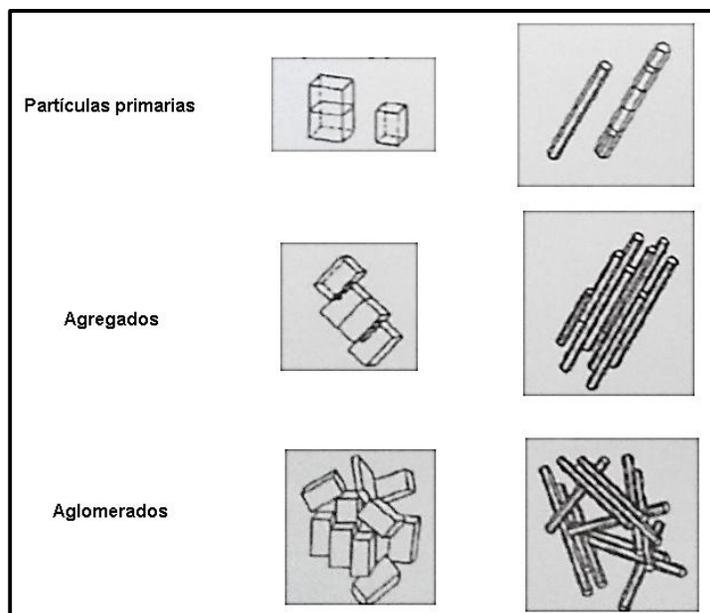


Figura 8. Clasificación de partículas. Adaptado de B. Müller, 2006.

La etapa de humectación es un proceso de interacción entre el pigmento y el vehículo (resina o aglutinate). “Se deben eliminar todas las moléculas presentes en la superficie de los pigmentos (gases, líquidos y otros materiales adheridos). Esta etapa está influenciada por la relación resina/solvente. Una solución de resina con tensión superficial más baja se esparcirá mejor sobre la superficie de los pigmentos” (A. Tracton, 2007). Para mejorar la dispersión, se pueden agregar surfactantes para aumentar la capacidad de humectación del vehículo (C. Hare, 1994).

La reducción mecánica tiene como objetivo el rompimiento y separación de los aglomerados a partículas simples (agregados y partículas primarias). “Sólo parte de los pigmentos pueden ser separados por interacciones fisicoquímicas, por lo que usualmente es necesaria la transmisión de fuerzas mecánicas hacia las partículas” (A. Goldschmidt, 2007).

Las dispersiones son definidas como estables o inestables. Las dispersiones son estables si el número de partículas dentro de una unidad de volumen del medio líquido permanece constante durante el almacenamiento por un tiempo prolongado; por ejemplo meses o años (E. Kissa, 1999). Un óptimo proceso de dispersión (en la formulación de pinturas) “se genera al existir una uniforme distribución de partículas durante la formulación,

y que esta distribución uniforme se mantenga en las posteriores etapas (almacenamiento, aplicación de pintura y formación de película). Si la dispersión no es estable, puede producirse nuevamente aglomeración” (A. Goldschmidt, 2007).

3.9.3. Equipos de dispersión

El proceso de dispersión, no sólo depende de las características de los componentes de la formulación, también depende de las propiedades mecánicas que genera el equipo de dispersión usado. El proceso se lleva a cabo en varios tipos de equipos de molienda donde las fuerzas de cizallamiento se aplican a los agregados de pigmento, para separarlos a partículas de pigmento primario. Esta etapa a menudo se llama "molienda" (R. Lambourne, 1999).

Los equipos usados son, los molinos de bolas, atritor, molinos de arena, dispersores de alta velocidad, entre otros. En todos los casos, la velocidad de rotación es crítica (C. Hare, 1994).

El equipo de procesamiento más común en la industria de pinturas hoy en día es el “Dispersor de Alta Velocidad, DAV (High Speed Disperser, HSD)”. Las claves para el funcionamiento satisfactorio del instrumento son el diámetro del impulsor en relación con el diámetro del recipiente, la velocidad periférica del impulsor y la altura de la carga de pintura. (C. Hare, 1994). La figura 9, muestra la distribución y dimensiones ideales en un DAV, las cuales generan una óptima dispersión.

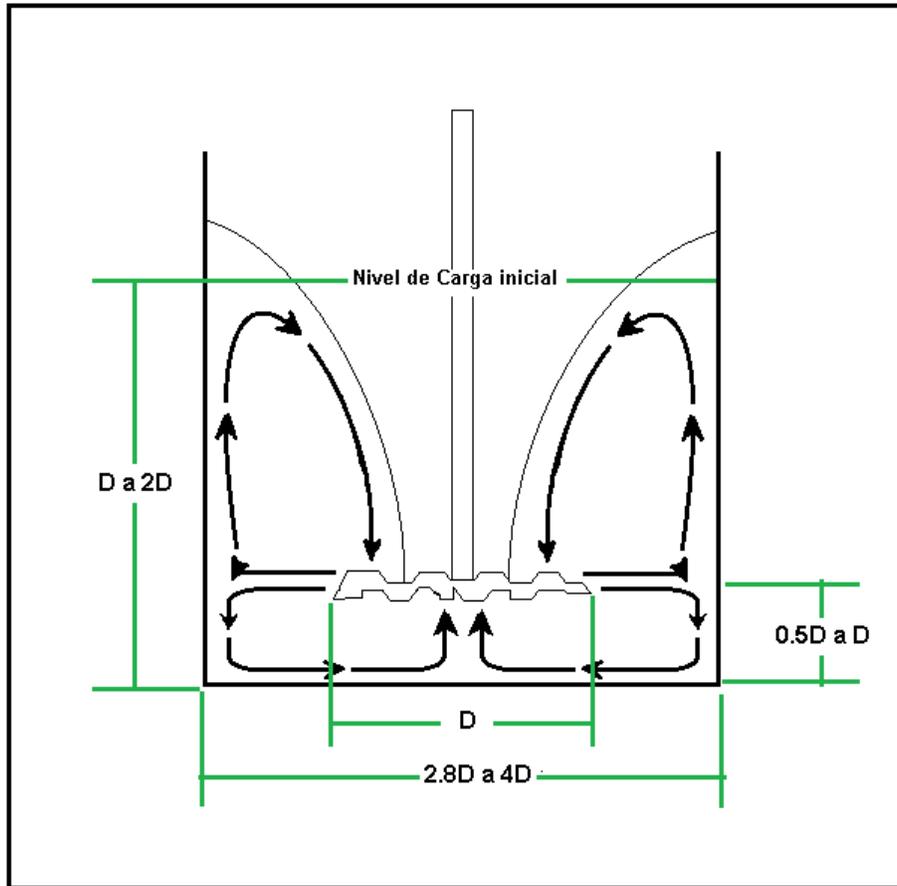


Figura 9. DAV mostrando la correcta posición del disco dispersor y las relaciones de dimensión óptimas. Adaptado de D. A. Wicks, 2007.

3.10. Selección de pintura y características del sustrato.

3.10.1. Selección del sistema de pintura

La selección de materiales es crítica para el diseño de ingeniería. La selección de materiales apropiados en un entorno dado es un factor clave para la estrategia de control de corrosión (Z. Ahmad, 2006). Hay muchos factores que deben considerarse al seleccionar un sistema de pintura (ver tabla 5) para la protección contra la corrosión (P. A. Schweitzer, 2006).

Tabla 5: Factores y consideraciones importantes para la selección del sistema de pintura óptimo. Resumen tomando como referencia a P. A. Schweitzer, 2006.

Factor	Consideraciones importantes
Entorno de servicio	¿El ambiente es predominantemente un entorno de intemperie sometido a calor, frío, cambios de temperatura diarios o estacionales, precipitación, viento (flexión), exposición a la luz solar o rayos solares perjudiciales?, ¿hay plantas químicas ubicadas cerca?
Longevidad de la pintura	Es deseable que el recubrimiento dure tanto como sea razonablemente posible.
Costo	Debe considerarse la preparación de la superficie, la aplicación de la pintura, y el costo de la formulación.
Cumplimiento ambiental	De acuerdo a la legislación nacional existente (emisión de solventes, uso de pigmentos no tóxicos, etc.)
Seguridad	Consideraciones de seguridad como los requisitos normales de ventilación, eliminación de solventes de un área de aplicación de recubrimiento, acceso adecuado y seguro al área de trabajo, etc.
Facilidad de mantenimiento y reparación	Consideraciones para retocar o reparar en caso de daño físico o falla localizada. Compatibilidad entre las capas (de mayor edad y nuevas). Consideraciones de pigmentos. Tolerancia en preparación de superficies.
Decoración/ estética	Apariencia, color y/o brillo.

3.10.2. Preparación de superficie antes del pintado.

El sustrato a recubrir, tiene que cumplir algunas condiciones importantes de superficie. Por tal motivo, el tratamiento superficial debe ser obligatorio. Para que los recubrimientos se adhieran, las superficies deben estar libres de suciedad aceitosa, productos de corrosión y partículas sueltas (P. A. Schweitzer, 2006).

La limpieza es uno de los factores que afectan el rendimiento del revestimiento. Muchos materiales, incluyendo aceites, grasas, tierra, salpicaduras de soldadura y escoria,

deben ser retirados, caso contrario afectarán la vida útil del recubrimiento (ASTM D3276–15). Los metales se pueden limpiar utilizando disolventes o productos químicos acuosos, o mediante, lijado, cepillado o limpieza con chorro de material abrasivo (P. A. Schweitzer, 2006).

El tratamiento más común realizado para los sustratos de acero es chorreado con arena. NACE International menciona que es posible alcanzar diferentes grados de limpieza por chorreado, lo cual depende del tipo de superficie que se desea obtener antes del pintado (basado en las normas SSPC). Dichos grado son presentados en la siguiente tabla.

Tabla 6: Métodos de tratamiento superficial por abrasión.

Norma SSPC	Norma NACE	Grado de preparación
SSPC – SP5	NACE No. 1	Metal blanco
SSPC – SP10	NACE No. 2	Metal casi blanco
SSPC – SP6	NACE No. 3	Comercial
SSPC – SP7	NACE No. 4	Superficial
Fuente: NACE International		

Previo al tratamiento de chorreado con arena, se debe eliminar cualquier contaminante de la superficie de acero (especialmente restos aceitosos). La norma SSPC SP1, es el procedimiento que se utiliza para tal fin, y se realiza mediante el uso de solventes, emulsiones, compuestos limpiadores, entre otros. Los disolventes orgánicos son efectivos en la eliminación de aceites y grasas. Los solventes más utilizados son la acetona, la metil-etil cetona, el tolueno, el 1,1,1-tricloroetano, la nafta y, en ocasiones, el freón (ya sea solo o mezclado con otro disolvente) (P. A. Schweitzer, 2006).

3.11. Caracterización de los recubrimientos: ensayos y pruebas de calidad.

Todo recubrimiento y/o pintura, debe cumplir con ciertas características y propiedades; las cuales suelen estar establecidas en las especificaciones técnicas. Verificar ciertas propiedades importantes en los recubrimientos, permite entender el comportamiento que tendrán antes, durante y después de la aplicación sobre el sustrato. Para el objetivo de esta investigación, se ejecutaron ensayos relacionados a la pintura, la aplicación y la protección anticorrosiva sobre el sustrato. Estos ensayos se agruparon en ensayos físico-químicos, ensayos mecánicos y ensayos de corrosión acelerada.

3.11.1. Ensayos físico-químicos.

Son importantes para comprender los principios básicos que describen y predicen el flujo de las pinturas y las interacciones interfaciales, importante durante la formulación, envasado, y la aplicación de las mismas (P. A. Schweitzer, 2006). Las propiedades de flujo, también llamadas propiedades reológicas, de las pinturas son fundamentales para la correcta aplicación y apariencia de las películas (D. A. Wicks, 2007).

La reología, es necesaria para comprender el uso, la aplicación y el control de calidad de la pintura. Una de las propiedades reológicas más importantes de las pinturas es su viscosidad (P. A. Schweitzer, 2006). La medición de la viscosidad se ejecuta bajo la norma ASTM D562-10, la cual hace referencia al uso de equipos llamados viscosímetros rotatorios.

Otras propiedades que comúnmente se evalúan son la densidad (según norma ASTM D1475-85), la finura de la pintura (ASTM D1316 – 06/ISO 1524), tiempo de secado y curado de la pintura (ISO 9117-3/ASTM D5895-13); y los ensayos y/o pruebas de apariencia (brillo, opacidad y color).

3.11.2. Ensayos mecánicos.

Los ensayos mecánicos, nos permiten evaluar las pinturas, luego de la aplicación, en condiciones donde el sustrato de acero es sometido a fuerzas externas (que son por lo general condiciones comunes a las que son sometidos los sustratos de acero industrial). Los ensayos que nos permiten evaluar estas propiedades son, las pruebas de rasgado (ISO 1518, ISO 2409), pruebas de flexión (ISO 1519/ASTM D522), pruebas de adherencia (ISO 4624, ASTM 2197–16), entre otros.

3.11.3. Ensayos de corrosión acelerada

Una característica importante a evaluar en un recubrimiento es su durabilidad. La durabilidad se puede definir como la capacidad de una pintura para resistir por un largo período de tiempo la agresividad del medio ambiente. (R. Lambourne, 1999).

Para obtener datos de durabilidad en ambientes exteriores se realizan los ensayos de exposición atmosférica. Sin embargo, estos son de prolongada duración; pueden pasar meses o años antes de presentar un fallo significativo en el recubrimiento. Una alternativa son los ensayos de corrosión o envejecimiento acelerado; los cuales buscan intensificar los factores que favorecen la corrosión. “Estos ensayos simulan las condiciones ambientales (temperatura, radiación UV, humedad, etc.) y aumentan su incidencia acelerando la corrosión y degradación del material” (M. Fedel, 2013).

La finalidad de los ensayos de envejecimiento o corrosión acelerada es comparar diferentes materiales, diferentes proveedores, diferentes condiciones de preparación de superficie, etc., bajo condiciones controladas. Es por ello, que los diferentes sistemas normativos han desarrollado los respectivos estándares que detallan las condiciones de ensayo, como humedad, temperatura, cantidad de niebla salina, cantidad de volumen de dióxido de azufre, espectro de radiación, ciclos de humectación y secado, dependiendo del ensayo.

Los ensayos acelerados de mayor uso son: la determinación de la resistencia en ambientes salinos neutros (ASTM B117), la determinación a la resistencia de atmósferas húmedas conteniendo dióxido de azufre (ASTM G 87), el ensayo de condensación de humedad (ISO 6270/DIN 50017), ensayo UV para materiales no metálicos (ASTM G 53), entre otros.

3.12. Normas y regulación en el uso de recubrimientos orgánicos

3.12.1. Antecedentes e historia

Desde su uso (siglo XIX), los recubrimientos orgánicos han tenido cambios relativamente lentos en función a nuevos requisitos de rendimiento, nuevas materias primas y presiones competitivas. A partir de la década de 1930, el cambio técnico aumentó a medida que se introdujeron nuevos polímeros sintéticos (D. A. Wicks, 2007). El avance tecnológico también ocurrió con otros constituyentes básicos de las pinturas, como por ejemplo los pigmentos (F. Fragata, 2002). La industria de las pinturas se ha transformado abrumadoramente de lo que en sus días fue ciertamente un arte, a una ciencia que ahora es un gran segmento de la industria química general (C. Hare, 1994).

Otra mejora en esta ciencia fue la formulación de pinturas que pasó, luego, a desarrollarse como tecnología. Históricamente, los problemas de formulación se aliviaron de alguna manera al seguir un procedimiento para realizar pequeñas modificaciones de los recubrimientos que se sabían como satisfactorios. Sin embargo, se ha hecho necesario realizar cambios importantes en las formulaciones. Esta necesidad se debe a una variedad de factores, en particular, a partir de la introducción de controles de emisión de COV y el número creciente de materias primas identificadas como peligros tóxicos potencialmente graves (D. A. Wicks, 2007).

La parte tecnológica también cambió, los DAV han reemplazado a casi todos los equipos de dispersión antiguos (C. Hare, 1994). Haciendo que la etapa de dispersión tome un rol más importante en la formulación.

También es importante destacar que las leyes de protección del medio ambiente y de salud del trabajador han contribuido, a nivel mundial, a que las industrias de pinturas procuren desarrollar productos con bajo índice de toxicidad (F. Fragata, 2002).

Todos estos factores ha hecho que los recubrimientos orgánicos evolucionen hasta lo que son en la actualidad.

3.12.2. Normativa a nivel internacional

A medida que se iban conociendo mejor las pinturas, sus componentes y sus formas de producción; se fueron encontrando peligros de impacto ambiental y social. Ante estos problemas y peligros, muchos países comenzaron a generar regulaciones para evitarlos.

El principal objetivo que se le ha dado a la legislación en el área de los recubrimientos, es la reducción de la emisión de los compuestos orgánicos volátiles (COV) en la aplicación de la pintura. La “American Coating Association” (ACA) comenta que los COV, combinados con los óxidos de nitrógeno y la luz solar, producen ozono a nivel del suelo, un componente principal del smog.

En E.E.U.U., a través de la “*United States Enviromental Protection Agency*” (US-EPA) ha generado normativas y estándares ambientales para reducir la emisión de COV a la atmósfera.

Alemania, por su parte, a través del reglamento denominado “*TA Luft*” ha regulado los niveles límites de disolventes orgánicos que pueden emitirse durante la aplicación de una pintura (B. Müller, 2006).

Otro importante punto que comenzó a ser tomado en cuenta en los recubrimientos fueron los componentes tóxicos existentes de algunos compuestos de las pinturas.

En Canadá, en 1988 se establecieron procedimientos de registro para nuevos productos químicos para uso comercial, a través de la “*Canada Environmental Protection Act*” (CEPA). Mientras que en Asia, la situación legal es muy específica en cada país (A. Goldschmidt, 2007).

Actualmente se conoce, que es peligroso inhalar polvos de partículas finas de los pigmentos, incluso si son químicamente inertes. El plomo blanco [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], por ejemplo, ya no está permitido en recubrimientos arquitectónicos en los Estados Unidos. Los pigmentos que contienen plomo también están prohibidos en los recubrimientos para juguetes y muebles para niños. Los pigmentos de cromato de zinc generalmente se consideran carcinógenos humanos. En algunos países, su uso en recubrimientos está prohibido (D. A. Wicks, 2007).

3.12.3. Normativa nacional

En nuestro país, también se han generado normativas importantes en el área de recubrimientos y pinturas, que permiten una reducción en la contaminación y toxicidad de los productos.

Con respecto a los COVs, estos son regulados a un nivel de salud ocupacional; pero es una regulación general dada para todo tipo de agentes químicos. El Ministerio de Salud (MINSa), a través del decreto supremo D.S. N°015 – 2005 – SA (2005), establece los límites permisibles de los agentes químicos en el ambiente de trabajo. La tabla 7, recopila los COVs utilizados específicamente para la elaboración de pinturas y recubrimientos.

Si hablamos referente a las emisiones COVs al ambiente; se han establecido los “*Estándares de Calidad Ambiental para el Aire (D.S. N°003-2017-MINAM)*”; sin embargo, el único COV regulado es el benceno.

Tabla 7: Límites permisibles de solventes químicos usados en ambientes de trabajo relacionados a pinturas. Adaptado del MINSA, 2005.

N° CAS	Agente químico	Límites adoptados			
		TWA		STEL	
		Ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
67-64-1	Acetona	500	1187	750	1781
8006-64-2	Aguarrás	20	111		
71-36-3	Alcohol n-butílico	20	61	50	152
75-65-0	Alcohol ter-butílico	100	303	150	455
64-17-05	Alcohol etílico	1000	1884		
71-43-2	Benceno	0.5	1.6		
108-20-3	Éter isopropílico	250	1047	310	1298
100-41-4	Etilbenceno	100	434	125	543
106-35-4	Etilbutilcetona	50	234	75	350
10-54-3	Hexano				
	*n-hexano	50	176		
	*otros isómeros	500	1762	1000	3525
111-65-9	Octano	300	1401		
108-88-3	Tolueno	50	188		
1330-20-7	Xileno, mezcla de isómeros	100	434	150	651

Fuente: MINSA, 2005.

Con respecto a los demás componentes de los recubrimientos, la normativa solo ha establecido límites para regular los compuestos de plomo (que en otros países está totalmente prohibido).

3.13. Sistemas epóxicos

De los diferentes recubrimientos, los sistemas epóxicos son uno de los sistemas más usados a nivel mundial. En 2017 el segmento de las pinturas epóxicas atendió el 32.4% de la demanda total en el mercado mundial de recubrimientos industriales (Transparency Market Research, 2018). Pocas resinas cumplen el papel del aglutinante ideal para sistemas de revestimiento de alto rendimiento, así como las epóxicas (C. Hare, 1994).

Los grupos epóxicos son éteres cíclicos de tres elementos (según IUPAC se denominan oxiranos). Este tipo de resinas generalmente contienen éteres o ésteres de

oxiranilmetilo (D. A. Wicks, 2007). Además, aporta las características de adherencia, resistencia a la corrosión, resistencia química y al calor, y excelentes propiedades físicas y mecánicas al sistema (C. Hare, 1994).

Las resinas epóxicas (no curadas) presentan un alto grado de reactividad; permitiendo el entrecruzamiento de sus cadenas, al reaccionar con compuestos de distintos grupos funcionales (J. Sander, 2010). El grupo oxirano es capaz de reaccionar con hidrógenos de amina, tioles, grupos metilol, ácidos carboxílicos y ésteres de cianato e isocianato.

La mayoría de sistemas epóxicos se basan en los productos de condensación del Bisfenol A (BPA) (C. Hare, 1994) y la epíclorhidrina (D. A. Wicks, 2007).

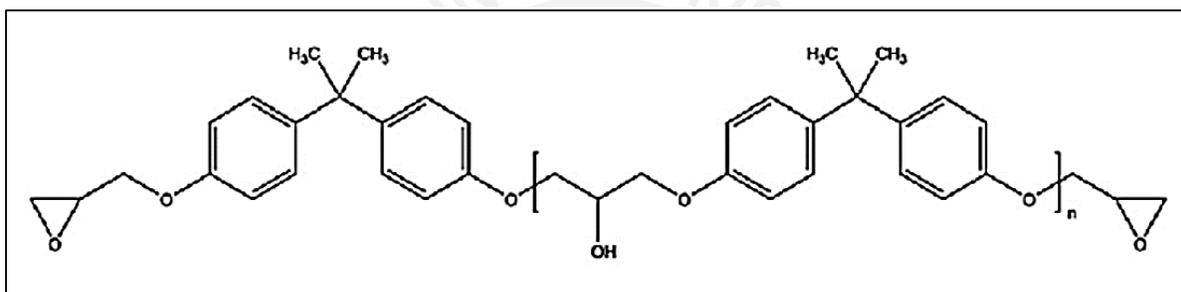


Figura 10. Resina epóxica producto de la reacción del BPA y la epíclorhidrina.

Adaptado de D. A. Wicks, 2007.

Entre las modificaciones que se han realizado a los sistemas epóxicos están la generación de los agentes de curado o endurecedores. Estos agentes curan por condensación intramolecular o intermolecular (comúnmente), o por polimerización por condensación mediante grupos complementarios en moléculas similares o diferentes (C. Hare, 1994). Entre los más usados están las aminas, poli-amidas, entre otros. Estas, reaccionan a temperatura ambiente con las resinas epóxicas (D. A. Wicks, 2007). Iniciado el proceso de curado se genera el endurecimiento del recubrimiento por el aumento de la viscosidad (solidificación), por tanto el tiempo en la aplicación debe ser controlado (B. Ellis, 1993).

Los sistemas epóxicos son compatibles con pigmentos de polvo de zinc. Los recubrimientos ricos en zinc proporcionan una excelente protección galvánica en ambientes

agresivos. Presentan una larga vida útil y son más económicos que algunos otros sistemas de tres capas de alta calidad. Se utilizan para proteger estructuras y/o instalaciones expuestas a alta humedad y sales (P. A. Schweitzer, 2006).

La tabla 8, muestra algunos ejemplos de pigmentos a base de zinc (pigmentos anticorrosivos) que se utilizan en pinturas epóxicas.

Tabla 8: Pigmentos anticorrosivos de mayor uso con resinas epóxicas.

PIGMENTOS	
Cromato de zinc y potasio	4ZnO.6K ₂ O.4CrO ₃ .3H ₂ O, K ₂ CrO ₄ .3ZnCrO ₄ .Zn(OH) ₂ , K ₂ CrO ₄ .3ZnCrO ₄ .Zn(OH) ₂ .2H ₂ O
Óxido de zinc	ZnO
Titanato de zinc	ZnTiO ₃ , Zn ₂ TiO ₄ , Zn ₂ Ti ₃ O ₈
Fosfato de zinc	Zn ₂ P ₃ O ₇ , Zn ₃ (PO ₄) ₂ .2H ₂ O
Molibdato básico de zinc	ZnMoO ₄ .ZnO
Fosfato de zinc modificado con molibdato de zinc	—
Molibdato de calcio y zinc	CaMoO ₄ .ZnO.CaCO ₃
Zinc fosfo-óxido	2ZnO(OH) ₂ .ZnHP ₃ O ₃ .XH ₂ O

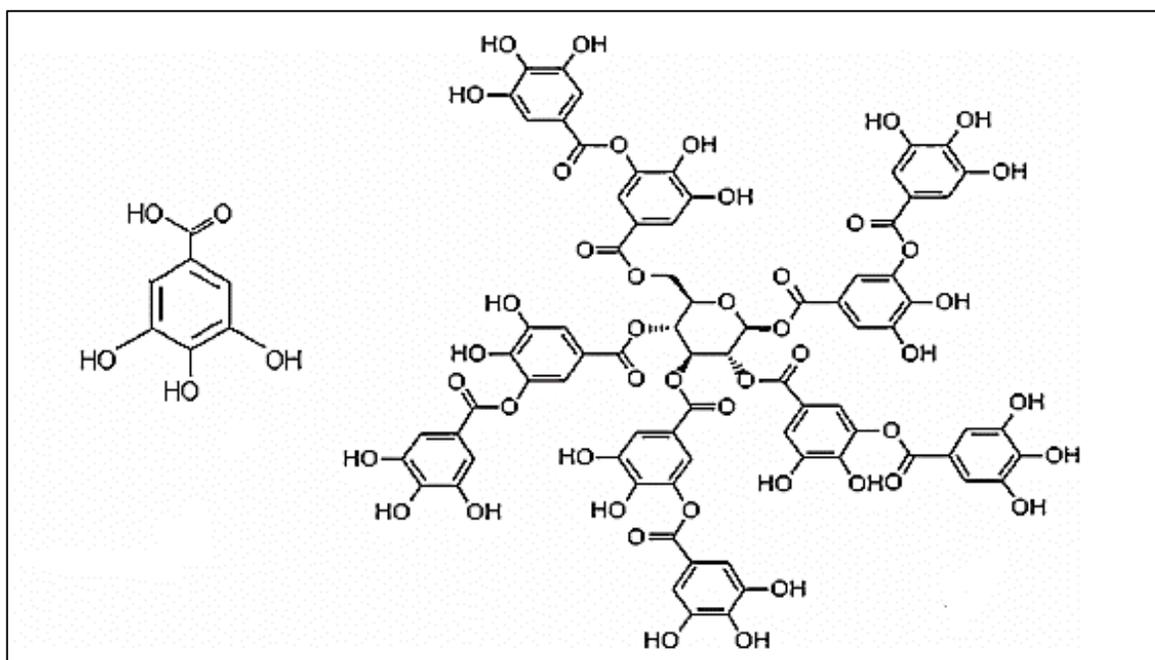
Fuente recopilada de C. Munger (1999), J. Sinko (2001), N. Eastaugh (2013)

En el 2006, G. Blustein y colaboradores, estudiaron el benzoato básico de zinc, como pigmento inhibidor; el cual, actuó de forma satisfactoriamente cuando fue formulado en pinturas epóxicas.

3.14. Los taninos y el tanato de zinc.

El tanato de zinc es un pigmento que se obtiene por la interacción de los taninos y los cationes de zinc metálico. Según D. A. Brunet (1867), los taninos son compuestos salinos que proceden del ácido tánico. Todos son amorfos y por lo general son insolubles o poco solubles. El ácido tánico puede combinarse en un gran número de proporciones con las bases. La fórmula general de los taninos neutros es (RO)₃C₅₄H₂₂O₃₄.

Los taninos son clasificados como compuestos polifenólicos y están presentes en una variedad de plantas como el quebracho (*Schinopsis*); son extraídos por métodos simples usando soluciones de alcoholes y agua (N. Bellotti, 2012).



**Figura 11. Estructura molecular del: ácido gálico (izquierda), ácido tánico (derecha).
Adaptado de Viswanathan S. Saji (2019).**

El comportamiento de estos compuestos, frente a la corrosión y su inhibición, es muy eficiente. En la reacción con los óxidos de hierro, los compuestos a base de taninos pueden formar tanatos de hierro que aparecen como una capa protectora azul / negra en la superficie (L.M. Ocampo, 2004).

F. J. Novegil (2005) y colaboradores, realizaron un estudio para evaluar la acción del ácido tánico como un convertidor de herrumbre (“rust converter”), frente a tres productos de corrosión del hierro: magnetita, maghemita y hematita. Los resultados mostraron una rápida reacción de los taninos frente a estos productos de corrosión. También, S. Flores (2017) y colaboradores, evaluaron el comportamiento de los taninos, extraídos del polvo de tara (*caesalpinia spinosa*), usados en la formulación de convertidores de herrumbre a base de agua. Los resultados, mostraron que los

taninos hidrolizables del polvo de tara convierten la herrumbre en tanato de hierro e incrementan el contenido de magnetita sobre la superficie herrumbrada del acero.

L.M. Ocampo y colaboradores (2004) evaluaron el comportamiento de convertidores de herrumbre, a base de ácido fosfórico y ácido tánico, en superficies de acero a diferentes grados de corrosión y sales contaminantes. Los resultados, mostraron que el rendimiento de la formación de herrumbre depende de varios parámetros, como el tipo de tanino utilizado, la concentración, el pH, el tiempo de exposición, el tiempo de reacción, la naturaleza de los co-aditivos, el método de aplicación, el grado de corrosión, la agresividad de los electrolitos y los grados de contaminación del acero oxidado.

Posteriormente, los taninos empezaron a estudiarse como pigmentos. Fueron sintetizados diferentes tipos de tanatos metálicos, los cuales se cree que actuarían de una manera aún más rápida frente a los productos de corrosión.

A. Hadzich y col. (2018), sintetizó tanatos de zinc a partir de polvo de tara (*Caesalpinia spinosa*), una fuente de taninos hidrolizables, y estudió su comportamiento inhibitor en sistemas de pintura alquídicos aplicados en sustratos de acero; los tanatos de zinc fueron comparados con pigmentos inhibidores convencionales (fosfato de zinc modificado con molibdato y cromato de zinc). El comportamiento anticorrosivo de los tanatos de zinc fue similar y, en algunos casos, superior frente a los pigmentos inhibidores convencionales. Las características de los pigmentos sintetizados se muestran en la tabla 9.

Asimismo, A. V. Zmozinski y col. (2018), realizaron la síntesis de tanato de zinc y tanato de magnesio a partir de taninos de zarzo negro (*Acacia mearnsii*) y estudiaron su comportamiento en sistemas epóxicos, encontrando un buen comportamiento inhibitor frente a la corrosión.

En el presente estudio, se utilizarán los tanatos de zinc sintetizados por A. Hadzich y col. (2018); estos pigmentos han sido totalmente caracterizados y su uso en imprimantes alquídicos ha sido validado mediante ensayos de campo y corrosión acelerada. Un estudio de su comportamiento

cuando son formulados en imprimaciones epóxicas nos permitirá profundizar y entender mejor su mecanismo de protección en recubrimientos de alto comportamiento.

Tabla 9: Ficha técnica – tanatos de zinc.

Característica	Tanato de zinc		Método de análisis
	TZn3	TZn4.5	
Absorción de aceite (Spatula Rub –Out)	74.4	55.8	ASTM D281
Residuo de malla, 45 μ (%)	24.9	0	ASTM D185
pH extracto acuoso, 25°C	6.99	7.07	ISO 787/9
Gravedad específica	2.93	2.89	ASTM D153
Cloruros (Cl ⁻), 25°C (%m/m)	<0.01	<0.01	ISO 787/8 – EPA 300.0
Cloruros (Cl ⁻), $\geq 100^\circ\text{C}$ (%m/m)	0.013	0.01	ISO 787/3 – EPA 300.0
Sulfatos (SO ₄ ²⁻), 25°C (%m/m)	<0.01	<0.01	ISO 787/8 – EPA 300.0
Sulfatos (SO ₄ ²⁻), $\geq 100^\circ\text{C}$ (%m/m)	0.03	0.028	ISO 787/3 – EPA 300.0
Solubilidad en agua, 25°C (%g/g)	2.83	2.72	ISO 787/8
Solubilidad en agua, $\geq 100^\circ\text{C}$ (%g/g)	4.88	4.53	ISO 787/3
Pérdida por ignición (%m/m)	49.7	38.6	ISO 6745/7
Contenido de zinc (%m/m)	38.6	47.13	ISO 6745/8 – EPA 200.7

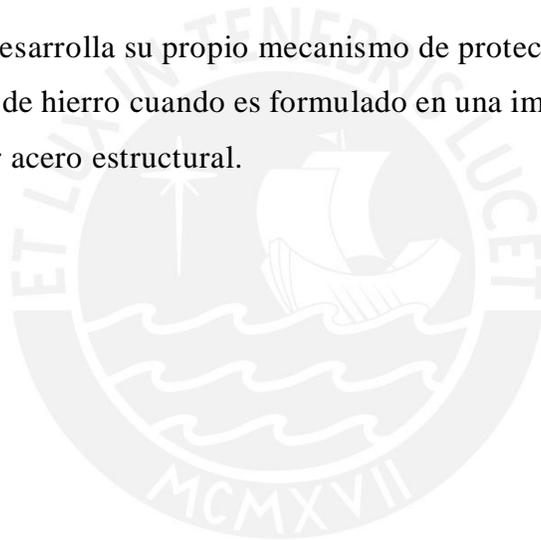
Fuente: A. Hadzich, 2016.

4. Hipótesis

En base al marco teórico, en particular las investigaciones previas sobre el tanato de zinc cuando ha sido estudiado en imprimaciones alquídicas, se puede generar una hipótesis sobre el pigmento de tanato de zinc.

La hipótesis propone, que el tanato de zinc presenta un comportamiento anticorrosivo equivalente a los pigmentos convencionales, cromato de zinc y fosfato de zinc cuando es formulado en imprimaciones de tipo epóxico.

El tanato de zinc desarrolla su propio mecanismo de protección anticorrosiva a través de la formación de tanato de hierro cuando es formulado en una imprimación epóxica, la cual es aplicada para proteger acero estructural.



5. Desarrollo experimental

En este capítulo, se detalla la parte experimental de la investigación. Primero, se listan los compuestos, sustancias, herramientas y equipos usados; y segundo, se detallan los procedimientos, técnicas y ensayos realizados para poder cumplir con los objetivos planteados.

5.1. Materiales empleados en la investigación

5.1.1. Compuestos y reactivos.

Instituto de Corrosión y Protección, ICP-PUCP (Lima, Perú)

- Agua destilada, grado: tipo I - ASTM D1193

J&S FERRETERÍA INDUSTRIAL S.A.C. (Callao, Perú)

- Cromato de zinc, amarillo [$K_2CrO_4 \cdot 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$], grado industrial
- Nubirox 106® (Fosfato de zinc, modificado)
- UNISOL - solvente para pinturas epóxicas
- Catalizador epóxico (Universal Color)
- Aguarrás

LAR Representaciones S.A.C.

- Diluyente epóxico
- Bentone SD-2 / espesante (modificador reológico)
- Dióxido de titanio (TiO_2), grado industrial
- Talco
- Tego 700 / aditivo humectante y dispersante
- Resina epóxica KER 3001-X-75 (solución al 75% m/m en xileno)/ con agente endurecedor de poliamida

SILVATEAM Perú S.A.C. (Callao, Perú)

- Polvo de Tara (Caesalpinia Spinosa)

Merck (Darmstadt, Alemania)

- 2-propanol ($\geq 99,9\%$, HPLC)
- Acetona (ACS)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-97%, ACS)
- Cloruro de sodio (NaCl, ACS e ISO)
- Sulfito de sodio (Na_2SO_3 , ACS e ISO)

CANNON Instrument Company (USA)

- Estándar de viscosidad CANNON: N1000KU
- Estándar de viscosidad CANNON: S600

IEQSA (Callao, Perú)

- Óxido de zinc (ZnO , 99,9%)

5.1.2. Herramientas y equipos.

Elcometer Inc. (Michigan, Estados Unidos)

- Higrómetro digital 309 Delta T
- Medidor de perfil de superficie, modelo 123

ERICHSEN GmbH & Co. (Hemer, Alemania)

- Herramienta manual de trazado con punta de corte de carburo de 1mm de ancho.
- Picnómetro de 100ml de capacidad
- Grindómetro Hegman, modelo 232
- Equipo de flexión de mandril cónico modelo 312

Q-Lab Corporation (Ohio, EE.UU.)

- Cámara de corrosión cíclica, modelo: Q-FOG CCT 600

Sartorius (Goettingen, Alemania)

- Balanza Satorius BP211D
- Balanza ACCULAB, VA-4000

ThermoScientific – CIMAREC (Massachusetts, EE.UU.)

- Agitador digital con calefacción, modelo: SP 131320-33

VMA-GETZMANN GMBH (Reichshof, Alemania)

- Turbo dispersor DISPERMAT® TU

VLM GMBH (Bielefeld, Alemania)

- Cámara de ensayo de corrosión Kesternich, atmósfera de SO₂. modelo: CON 300-FL AIR CWC KES

BYK Additives & Instruments

- Viscosímetro marca BYK-Gardner, modelo KU-2

Otros

- Tamiz malla 400
- Brochas de 1 pulg, marca Tumi
- Lija abrasiva N°100
- Espátulas de acero inoxidable

5.2. Etapa experimental.

5.2.1. Síntesis y caracterización de tanatos de zinc

Se elaboraron 02 tipos de pigmento de tanato de zinc; para ello se siguió el procedimiento de síntesis reportado por A. Hadzich y col. (2018). Se sintetizaron los Tanatos

denominados “TZn3” y “TZn4.5”, cuyas características han sido presentadas en la tabla 9. Estos pigmentos serán denominados como T3 y T4.

Luego de la síntesis fueron realizados los ensayos de **pérdida por ignición** (según norma ISO 6745/7) y **contenido de zinc** (bajo norma ISO 6745/8 – EPA 200.7), para verificar que la síntesis se haya realizado correctamente y que el pigmento obtenido presente las mismas propiedades que los sintetizados por A. Hadzich. Para ello, se tomó 2.5g de muestra del pigmento T3, se colocó en un crisol y se llevó a calcinación. Luego se pesó el producto calcinado y se tomó una muestra de 0.5g del mismo. Se disolvió la muestra en 25mL de una solución 1:4 en volumen de HCl, y se llevó a hervor por un tiempo de 20min. Se filtró y se realizó la lectura de la muestra por vía instrumental. El mismo procedimiento se hizo con el pigmento T4.

Los pigmentos de tanato de zinc obtenidos, fueron tamizados por malla 400 (38 μm), debido a que tamaños de pigmentos mayores a 45 μm dificultan el proceso de dispersión en la formulación de la pintura (ASTM D185). El residuo fue molido con la ayuda de un mortero para luego ser nuevamente tamizado, logrando que la mayor cantidad de pigmento obtenga el tamaño de partícula deseado.

5.2.2. Formulación de imprimantes epóxicos pigmentados

Para la formulación de los imprimantes epóxicos (EP) se utilizaron dos pigmentos convencionales: el cromato de zinc (Cr), y el Nubirox 106® (fosfato de zinc modificado) (F), los cuales fueron proporcionados por la empresa J&S FERRETERÍA INDUSTRIAL S.A.C.; además, los pigmentos de tanato de zinc sintetizados (T3 y T4).

Se formularon 04 (cuatro) imprimantes epóxicos (EP) usando los cuatro pigmentos mencionados. La formulación fue realizada manteniendo en todas las formulaciones el mismo volumen de pigmento. De esta forma se mantiene la misma relación de pigmento en volumen. La tabla 10, detalla los pesos (para un mismo volumen de pigmento, tomando como base al cromato de zinc) usados en las formulaciones.

Tabla 10: Peso equivalente de los pigmentos usados en las formulaciones.

Código del imprimante formulado	Pigmento usado	Densidad (g/cm ³)	Peso equivalente (g)
EP-Cr	Cromato de zinc	3.50*	50.00
EP-F	Nubirox 106®	3.15*	45.00
EP-T3	Tanato de zinc (T3)	2.93*	41.86
EP-T4	Tanato de zinc (T4)	2.89*	41.29
*volumen de pigmento utilizado en la formulación: 14.29cm³.			

Para la elaboración de los imprimantes se tomó como referencia la formulación realizada por M. Chumán (2017), que obtuvo buenos resultados de dispersabilidad usando los pigmentos T3 y T4. Las tablas 11, 12, 13, y 14 detallan las cantidades (en gramos) de los componentes utilizados en la formulación de cada imprimante.

Tabla 11: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con cromato de zinc.

Componente	Cantidad usada (g)
Resina epóxica en solución (75%)	150
Cromato de zinc	50
Solvente epóxico	115
Dispersante, tego 700	0.5
Espesante, bentone SD	10
Dióxido de titanio	25
Talco	149.5
Total	500

Tabla 12: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con Nubirox 106® (fosfato de zinc modificado).

Componente	Cantidad usada (g)
Resina epóxica en solución (75%)	150
Nubirox 106®	45
Solvente epóxico	115
Dispersante, tego 700	0.5
Espesante, bentone SD	10
Dióxido de titanio	25
Talco	154.5
Total	500

Tabla 13: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con tanato de zinc (T3).

Componente	Cantidad usada (g)
Resina epóxica en solución (75%)	150
Tanato de zinc (T3)	41.8
Solvente epóxico	115
Dispersante, tego 700	0.5
Espesante, bentone SD	10
Dióxido de titanio	25
Talco	157.7
Total	500

Tabla 14: Listado de insumos y cantidades usados en la formulación del imprimante epóxico pigmentado con tanato de zinc (T4).

Componente	Cantidad usada (g)
Resina epóxica en solución (75%)	150
Tanato de zinc (T4)	41.3
Solvente epóxico	115
Dispersante, tego 700	0.5
Espesante, bentone SD	10
Dióxido de titanio	25
Talco	158.3
Total	500

La formulación fue realizada en dos etapas: la primera etapa fue la dispersión de la resina y el pigmento en una porción de solvente (1/3 del volumen total usado); y la segunda es la mezcla del resto de aditivos e insumos en el producto intermedio obtenido.

Toda la formulación (etapa 1 y etapa 2), fue realizada en un equipo de dispersión DAV, DISPERMAT® TU, usando un disco agitador tipo *cowles* de \varnothing 70mm (mostrado en la figura 12). Asimismo, fue utilizado un recipiente de \varnothing 7'' y 9'' de altura (la altura del recipiente es para atenuar la salpicadura por el polvo de algunos aditivos que se agregaron). 150g de perlas de zirconio (cerámico) fueron añadidas al recipiente de dispersión para facilitar la molienda del pigmento y reducir el tiempo de dispersión en la primera y segunda etapa.



Figura 12. Discos agitadores tipo cowles. (Izquierda) de ϕ 30mm. (Derecha) de ϕ 70mm.

Se instaló el equipo de dispersión y se colocó el recipiente; fueron agregadas las perlas de zirconio (150g), la resina en solución, el pigmento, el agente dispersante (Tego® Disper 700) y 50g de solvente epóxico. Se inició la dispersión, primero a una velocidad de 700rpm por 5 minutos, y luego se aumentó a una velocidad entre 1500rpm y 2500rpm. El tiempo de dispersión varió de acuerdo a cada pigmento usado (tabla 15). En todo momento se mantuvo el efecto denominado *doughnut* (figura 13), forma que adopta la mezcla y que asegura una buena dispersión y molienda de los sólidos en la mezcla. Al final de la molienda fue determinada la finura de estos productos intermedios usando un grindómetro, marca ERICHSEN, según norma ASTM D 1210.



Figura 13. Efecto *doughnut* en los imprimantes formulados (Etapa 1). (A) EP-Cr, (B) EP-F, (C) EP-T3, (D) EP-T4.

Finalizada la primera etapa, fue reducida la velocidad de dispersión del equipo DAV a 800rpm (constante durante toda la segunda etapa); a continuación fueron agregados los

componentes restantes uno por uno dando un tiempo de agitación de 15 minutos (por cada componente). Los pigmentos se agregan en función de su capacidad de absorción (de menor a mayor grado); así, primero se agregó el Bentone® SD-2 (un modificador reológico), después se agregó el dióxido de titanio (TiO₂), y finalmente el talco (junto con este componente, también fue agregado el resto de solvente).

Tabla 15: Tiempos empleados en la formulación de imprimantes epóxicos.

Imprimante formulado (código)	Tiempo de dispersión (etapa 1)		Tiempo de dispersión (etapa 2)
	Dispersión inicial	Molienda	
EP-Cr	5 min	40 min	45 min
EP-F	5 min	10 min	45 min
EP-T3	5 min	100 min	45 min
EP-T4	5 min	60 min	45 min

5.2.3. Caracterización de imprimantes epóxicos.

Se caracterizaron los imprimantes epóxicos formulados mediante diversas pruebas físicas y mecánicas.

5.2.4. Pruebas de finura de la pintura.

Esta prueba se realizó usando un grindómetro marca ERICHSEN, según norma ASTM D 1210. Para ello, primero se preparó la pintura para aplicación: se mezcló el imprimante formulado con catalizador epóxico (agente de curado de poliamida) en relación 3:1 en volumen. Luego, se dejó la mezcla en reposo (tiempo de inducción) por 15 minutos. Terminada la inducción, se tomó una muestra, se colocó en el grindómetro y se realizó la medición de la finura. Este procedimiento se hizo para los cuatro imprimantes formulados.

5.2.5. Pruebas de viscosidad.

Este ensayo se realizó usando un viscosímetro digital tipo “stormer”, marca BKY-Gardner (según norma ASTM D562-10). **Las condiciones de trabajo se muestran en la siguiente tabla.**

Tabla 16: Condiciones de trabajo para ensayo de viscosidad de imprimantes (según norma ASTM D562-10).

Condición	Valor
Temperatura	25 ± 0.2 °C
Patrón 1	N1000KU (Poli-alfaoleofina)
Viscosidad de patrón 1	106 KU
Patrón 2	S600 (Poli-alfa oleofina)
Viscosidad de patrón 2	94.0KU

Para la medición, primero se colocó la muestra en el recipiente del viscosímetro (con dimensiones establecidas según norma). Luego, la muestra fue acondicionada en baño maría hasta alcanzar una temperatura de 25 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, el recipiente con la muestra fue colocado en el equipo. La medición de viscosidad fue realizada hasta obtener un valor estable.

5.2.6. Pruebas de densidad.

Se realizó según norma ASTM D1475–85, usando un picnómetro de 100mL de capacidad. Se trabajó a una temperatura de 25 °C, y se calibró el equipo usando una muestra de agua destilada a la misma temperatura.

5.2.7. Caracterización superficial de recubrimientos.

Para los ensayos de corrosión acelerada fueron usadas placas de acero laminado en frío JIS G3141 de 10x15 cm² de área superficial y 0.2mm de espesor. Estas placas de acero fueron preparadas antes de la aplicación del recubrimiento.

5.2.8. Preparación del sustrato y aplicación de los recubrimientos.

La preparación del sustrato de acero se realizó bajo norma SSPC–SP1 y SSPC–SP7; para ello fue realizada primero una limpieza sobre la superficie usando acetona y solvente epóxico (relación de 1:1 en volumen); se procedió a frotar y se retiró todo resto de óxido de hierro y grasa existente en la superficie. Posterior a la limpieza con solvente, fue realizado el tratamiento superficial usando chorro de arena, llamado también “*Arenado*” (según norma SSPC–SP7). Este tratamiento fue realizado por la empresa “*Lual Perú S.R.L.*”, sobre un total de 144 placas. Terminado el “*arenado*”, fue realizada nuevamente una limpieza con solvente y acetona a la superficie para retirar los restos de arena y partículas de hierro.

La aplicación del recubrimiento fue realizada por método manual usando una brocha de una pulgada de ancho. La pintura fue preparada mezclando tres partes de volumen de imprimante con una parte del agente catalizador epóxico (relación de 3:1 en volumen). Se dejó reaccionar por un tiempo de 15 minutos, y posteriormente la pintura fue aplicada sobre el sustrato. Una vez aplicado el imprimante, se dejó secar y curar el sistema por un tiempo de 7 días a condiciones ambientales del laboratorio. Se pintaron un total de 144 placas (36 placas se aplicaron con un mismo imprimante).

A la mitad de placas pintadas con el imprimante epóxico, se les aplicó una capa de pintura epóxica comercial de acabado. Para ello se preparó la pintura de acabado mezclándola con catalizador epóxico, en la misma relación que la usada con el imprimante (relación 3:1 en volumen), se dejó 15 minutos de inducción y luego se procedió con su aplicación. Al igual que con los imprimantes, las probetas pintadas fueron dejadas secar y curar por un periodo de 7 días a condiciones ambientales del laboratorio.

5.2.9. Determinación de espesor de película seca.

Finalizado el secado y curado del recubrimiento, se procedió a la determinación de los espesores de película seca. Se usó el equipo Deltascope MP30, marca Fischer;

previamente calibrado, usando una calibración a dos puntos. Se usaron dos estándares de calibración, de 130 μ m y 260 μ m.

Se reportó el espesor promedio en 9 puntos de la probeta, así como la desviación estándar. Este procedimiento fue realizado con la finalidad de seleccionar y ensayar las probetas con similares espesores para comparar eficientemente el comportamiento de los pigmentos en estudio frente a los pigmentos convencionales. En la tabla 17 es presentado un esquema de la cantidad de placas seleccionadas y usadas en la investigación y el sistema que se aplicó.

Tabla 17: Número de placas seleccionadas para los ensayos de la investigación.

Código	Sistema de pintura		Cantidad de placas
	Imprimante	Pintura de acabado	
EP-Cr	X	–	12
EP-Cr	X	X	06
EP-F	X	–	12
EP-F	X	X	06
EP-T3	X	–	12
EP-T3	X	X	06
EP-T4	X	–	12
EP-T4	X	X	06
Total			72

5.2.10. Ensayo de flexión.

Para esta prueba se usaron placas pintadas y seleccionadas de acuerdo a su espesor. Se usó un equipo de flexión de mandril cónico marca ERICHSEN. Consiste en un cono de metal, un brazo de flexión de panel giratorio y abrazaderas de panel, todo montado en una base de metal como se ilustra en la imagen.



Figura 14. Equipo de mandril cónico usado para los ensayos de flexión de los recubrimientos.

Con la barra de tiro en posición horizontal, se coloca la probeta de prueba entre el mandril y la barra de tiro con el lado de acabado hacia la barra de tiro. Se sujeta rígidamente al mandril colocando el borde largo detrás de la barra de sujeción de manera que el panel esté siempre colocado en el extremo estrecho del mandril. Se mueve la palanca aproximadamente 180° a una velocidad uniforme para doblar la muestra 135° aproximadamente. Finalmente, se retira la placa del equipo y se examina la superficie del recubrimiento.

5.2.11. Ensayos de corrosión acelerada

La evaluación del poder inhibidor de los pigmentos usados en las pinturas formuladas fue realizada mediante ensayos de corrosión acelerada.

Fueron realizados dos tipos de ensayos de corrosión acelerada, en cámara de niebla salina y en cámara de dióxido de azufre. Las probetas ensayadas fueron evaluadas en cuanto a su grado de oxidación y ampollamiento antes y durante el ensayo utilizando estándares visuales.

Las placas seleccionadas para este ensayo, fueron protegidas por los bordes con una cinta plateada adhesiva de alta resistencia para ductos, marca 3M, (se cubrió aproximadamente 1cm de los bordes con la cinta). El ensayo fue realizado por triplicado para cada tipo de imprimante y sistema. De las tres muestras, a una se le realizó una incisión, con

una herramienta de corte marca Erichsen, en la parte inferior, de un 6cm de largo aproximadamente (ver figura 15).

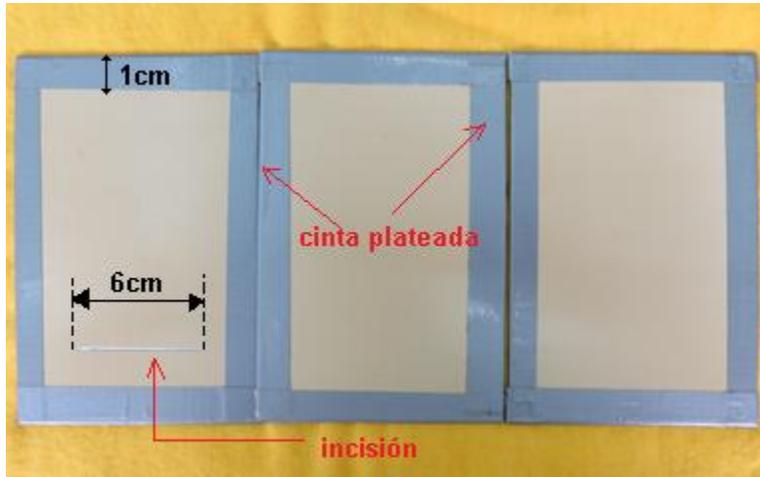


Figura 15. Probetas preparadas para los ensayos de corrosión acelerada (EP-T4).

5.2.12. Ensayos en cámara de niebla salina

Las placas seleccionadas fueron colocadas en bastidores inclinados dentro de la cámara de ensayo; fueron establecidas las condiciones de ensayo según norma ASTM B117 (ver tabla 18), y se inició el ensayo. La duración de este ensayo fue de 3500 horas de exposición. Semanalmente, durante el ensayo, fueron rotadas las placas dentro de la cámara.

Tabla 18: Condiciones de ensayo para corrosión acelerada en cámara de niebla salina, según norma ASTM B117.

Condición	Valor
Temperatura	35 ± 1.7 °C
Reactivo	Cloruro de sodio
Concentración	5 ± 1% en peso
Período de exposición diaria	24h (exposición continua)
Presión	10 psi
Volumen de niebla	1 a 2 mL por hora en 80 cm ²
Fuente: ASTM B117	

5.2.13. Ensayo en cámara húmeda de SO₂.

Las placas seleccionadas fueron colocadas en bastidores inclinados dentro de la cámara, fueron establecidas las condiciones de ensayo según norma ASTM G87, método B (ver tabla 19), y se inició el ensayo. La duración de este ensayo fue de 2000 horas de exposición. Semanalmente, durante el ensayo, fueron rotadas las placas dentro de la cámara.

Tabla 19: Condiciones de ensayo para corrosión acelerada en cámara de SO₂ húmedo, según norma ASTM G87.

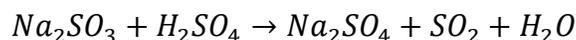
Condición	Valor
Temperatura de exposición	40 ± 3 °C
Temperatura de secado	20 a 30 °C
Reactivo dentro de cámara	Dióxido de azufre
Concentración dentro de la cámara	2L de SO ₂ / 2 ± 0.2 L de agua
Ciclo diario	8h de humectación / 16h de secado

Fuente: ASTM G87



Figura 16. Ingreso de probetas a cámara de SO₂ húmedo e inicio de ensayo acelerado.

El SO₂ fue generado en cada ciclo de 24 h mediante la reacción de una solución de sulfito de sodio anhidro (10.0g en 60 mL de agua destilada) con una solución de ácido sulfúrico concentrado (4.5 mL del ácido en 30 mL de agua destilada), tal como se detalla en la siguiente reacción:



5.2.14. Inspección superficial de los recubrimientos.

Durante los ensayos de envejecimiento acelerado, se fue inspeccionando el grado de oxidación, según norma ASTM D610, y el grado de ampollamiento según norma ASTM D714.

Las inspecciones de la superficie de las placas pintadas fue realizado después de 24, 48, 96 horas y, posteriormente, en períodos semanales.

Finalizado el ensayo de corrosión acelerada de las placas, se evaluó el comportamiento en la zona de incisión según norma ASTM D1654, procedimiento A, método 2. Este método nos permitió evaluar la pérdida de adhesión y corrosión subyacente en la zona de discontinuidad de la película. Para ello fue realizado un raspado vigoroso y uniforme entre la línea de incisión y la zona remanente de recubrimiento. Luego del raspado, se midió la distancia del desprendimiento de la película de pintura, desde la línea de incisión.

6. Resultados y Discusión

6.1. Síntesis y caracterización de los pigmentos de tanato de zinc

Se sintetizaron los tanatos T3 y T4, los cuales fueron inspeccionados visualmente. Se evidenció que el tanato T4 presentó una coloración más clara con respecto al tanato T3, esto es justificado debido a que el tanato T4 usó mayor cantidad de óxido de zinc en su síntesis con respecto al T3.

De los análisis de caracterización que se realizaron, se puede verificar que el contenido de carga orgánica del pigmento y el contenido de zinc son similares con respecto a los sintetizados por A. Hadzich y col. en (2018). Se puede apreciar un error en los resultados $\leq 3.1\%$ que nos permite poder trabajar con los pigmentos sintetizados.

Tabla 20: Resultados comparativos de los tanatos de zinc sintetizados.

Ensayo realizado	Pigmento	Valor ficha técnica	Valor obtenido	Error
Pérdida por ignición (%m/m)	T3	49.7	50.25	$\pm 1.11\%$
Pérdida por ignición (%m/m)	T4	38.6	39.81	$\pm 3.13\%$
Cont. zinc (%m/m)	T3	38.6	37.91	$\pm 1.79\%$
Cont. zinc (%m/m)	T4	47.13	45.89	$\pm 2.63\%$



Figura 17. Aspecto de los tanatos sintetizados en el presente estudio.

Se logró obtener un tamaño de partícula menor de $38\mu\text{m}$ para cada pigmento, lo que facilitó la dispersión durante la formulación.

6.2. Caracterización de imprimantes epóxicos

6.2.1. Resultados de finura de los imprimantes formulados.

La dispersión de los pigmentos fue aceptable, lográndose obtener valores de finura superiores a 5 (cinco), en los cuatro imprimantes formulados. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 21: Valores de finura obtenidos después de la formulación del imprimante.

Código de imprimante	Valor de finura (escala de Hegman)
EP-Cr	5.1
EP-F	6.0
EP-T3	5.3
EP-T4	5.5

El imprimante con mayor finura fue el fosfato (F), mientras que el de menor finura fue el cromato (Cr). Cabe señalar que, durante la etapa de molienda de la formulación, la velocidad y tiempo de molienda fueron distintos para cada imprimante (ver tabla 22). Para los imprimantes con pigmento de tanato de zinc (T3 y T4), se ejecutó la formulación con una velocidad mayor; esto se debió a que se formó una mezcla pastosa difícil de lograr fluir a velocidades menores a 1800RPM; el imprimante EP-T3, tuvo que ser llevado a velocidades de 2300RPM a 2500RPM. Todas estas variables, se ejecutaron con el fin de alcanzar una finura aceptable.

Tabla 22: Tiempos y velocidades de molienda durante la formulación del imprimante epóxico.

Código de imprimante	Tiempo de molienda (minutos)	Velocidad de molienda (RPM)
EP-Cr	40	1500 a 1800
EP-F	10	1500 a 1650
EP-T3	100	1800 a 2200
EP-T4	60	2300 a 2500

La formación de esta mezcla pastosa evidenciada en los tanatos podría deberse, probablemente, a que se generan interacciones entre la resina y el grupo hidroxilo de los taninos presentes en el pigmento. Al respecto se conoce que la resina epoxi se puede reticular mediante reacciones con grupos hidroxilo (D. A. Wicks, 2007). P. Kubisa y S. Penczek (1999) describieron este tipo de reacción como una polimerización catiónica por apertura de anillo, la cual se puede dar por dos mecanismos: monómero activo (AM) y extremo de cadena activa (ACE).

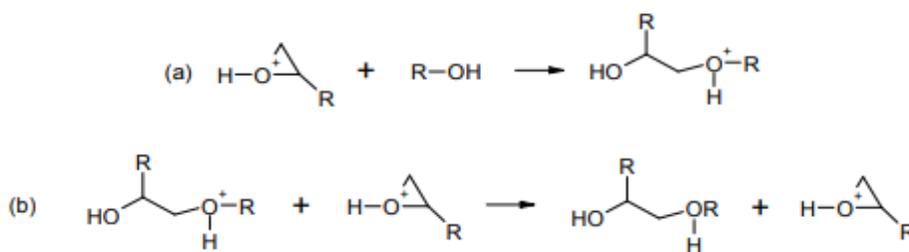


Figura 18. Mecanismo de monómero activo (AM). Adaptado de P. Kubisa (1999).

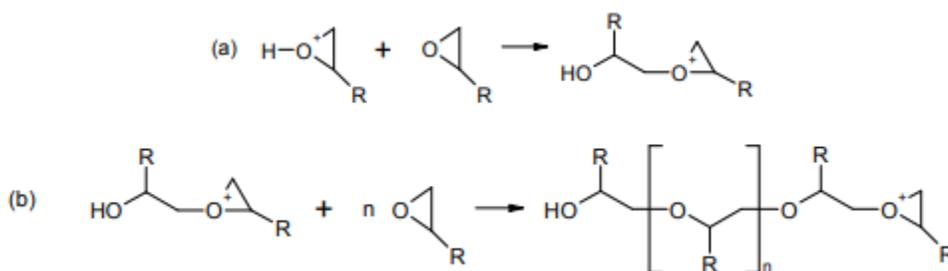


Figura 19. Mecanismo de extremo de cadena activa (ACE). Adaptado de P. Kubisa (1999).

6.2.2. Resultados de viscosidad y densidad de los imprimantes formulados.

La viscosidad de los imprimantes fue evaluada y se presenta en la tabla 23. Se calibró el equipo y se verificó su correcto funcionamiento, mediante el uso de 2 (dos) patrones.

Tabla 23: Valores de viscosidad obtenidos de los imprimantes formulados.

Temperatura de trabajo: 25°C, humedad relativa: 55%		
Código de imprimante	Valor de viscosidad (KU)	Valor de viscosidad (cP)
Patrón 1	106.0	-
Patrón 2	94.2	-
EP-Cr	141.0	5240
EP-F	140.6	5200
EP-T3	150.8	6620
EP-T4	129.8	3675

El imprimante con menor valor de viscosidad fue el EP-T4, el de mayor viscosidad fue el EP-T3, mientras que los imprimantes convencionales (EP-Cr y EP-F) presentaron valores similares intermedios.

Los valores de densidad obtenidos de los imprimantes se muestran en la tabla 24. El imprimante con valor ligeramente mayor de densidad fue el EP-T3; el que presentó menor densidad fue el imprimante EP-T4, mientras que los imprimantes convencionales presentaron valores similares.

Tabla 24: Valores de densidad obtenidos de los imprimantes formulados.

Temperatura de trabajo: 25°C, humedad relativa: 65%	
Código de imprimante	Valor de densidad (g/mL)
EP-Cr	2.0382 ± 0.0014
EP-F	2.0375 ± 0.0018
EP-T3	2.0827 ± 0.0011
EP-T4	1.9874 ± 0.0014

De los resultados mostrados, con respecto a los tanatos T3 y T4, se podría afirmar que la cantidad de materia orgánica (tanino) en el pigmento T3 influye en la viscosidad del imprimante formulado debido a una probable interacción entre resina epóxica y pigmento.

6.2.3. Resultados de espesores de pintura seca.

Se midieron los espesores de las pinturas aplicadas (imprimantes y sistemas), luego del secado y curado. Los valores se encuentran registrados en la tabla 36 en el acápite **9. Anexos de la investigación**. El promedio de los espesores de las probetas pintadas se muestra en la tabla 25. Se puede observar diferencias entre estos promedios, probablemente por el método de aplicación empleado. Sin embargo, fue posible seleccionar placas con espesores comparables de película seca para realizar la evaluación de las propiedades mecánicas, inhibidoras y anticorrosivas de cada imprimante.

Tabla 25: Espesores promedio de los imprimantes aplicados.

Recubrimiento	Espesor promedio (μm)
EP-Cr	246.33 ± 4.63
EP-F	200.12 ± 4.95
EP-T3	231.95 ± 4.61
EP-T4	229.31 ± 4.99

Se realizó una inspección visual a las probetas pintadas para evaluar si presentaban imperfecciones. Para ningún recubrimiento aplicado, sea como imprimante o como sistema, se evidenciaron fallas que, consideramos, puedan repercutir desfavorablemente en los ensayos posteriores.

6.2.4. Resultados de los ensayos de flexión.

Los ensayos de flexión realizados nos permitieron ver dos aspectos (según norma ASTM D522): el porcentaje de alargamiento del material; y también, clasificar a las pinturas por su resistencia al agrietamiento. Las placas que se seleccionaron para los ensayos de

flexión y sus resultados se muestran en la tabla 26. Los grados de agrietamiento producidos de los recubrimientos se muestran en las figuras 20 y 21.

De los resultados mostrados, se aprecia que los valores de **porcentaje de elongación** son cercanos entre todos los imprimantes. Los tanatos T3 y T4, presentan valores más cercanos a los cromatos que los fosfatos. Se puede afirmar que la capacidad de deformación y adherencia de película de imprimantes es similar en todos los casos. Los resultados presentados en la tabla 26 muestran que el imprimante epóxico pigmentado con cromato de zinc presentó menor resistencia al agrietamiento en el ensayo de flexión. Dicho comportamiento ha sido confirmado en el ensayo de corrosión acelerada en cámara de dióxido de azufre, en el cual el imprimante epóxico con cromato de zinc fue el único recubrimiento que presentó la formación de pequeñas grietas.

Tabla 26: Resultados del ensayo de flexión realizado.

Código de probeta	Espesor (µm)	Porcentaje de elongación (%)	Grado de agrietamiento (según ASTM D661)
PCr-15	222.0	8.02	No. 2
PCr-17	238.8	8.71	No. 2
PF-08	239.1	6.26	No. 6
PF-29	216.4	6.04	No. 6
PT3-01	238.4	7.35	No. 6
PT3-31	219.5	7.96	No. 6
PT4-06	222.0	8.67	No. 6
PT4-26	238.6	7.75	No. 6

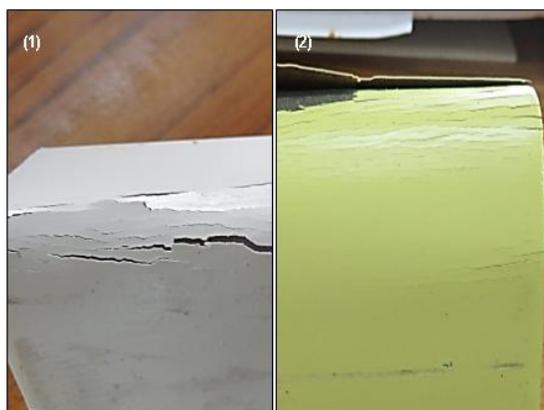


Figura 20. Grado de agrietamiento (según norma ASTM D522) de los recubrimientos convencionales. (1) EP-F: grado N° 6. (2) EP-Cr: grado N° 2.

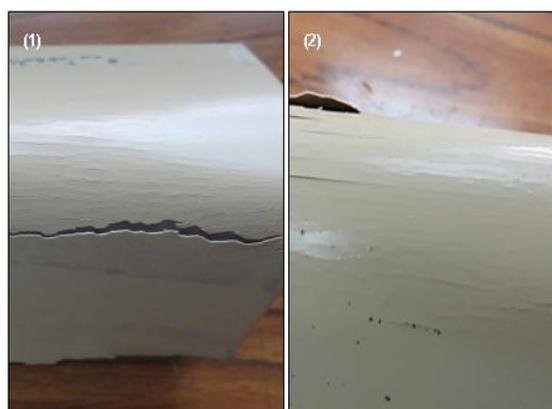


Figura 21. Grado de agrietamiento (según norma ASTM D522) de los recubrimientos de tanato de zinc. (1) EP-T3: grado N° 6. (2) EP-T4: grado N° 6.

6.3. Ensayos de Corrosión Acelerada.

Para los ensayos de envejecimiento acelerado se usaron las siguientes probetas.

Tabla 27: Probetas seleccionadas para los ensayos de envejecimiento acelerado.

Código de probeta	Espesor (μm)	Código de probeta	Espesor capa de imprimante (μm)	Espesor capa de acabado (μm)	Tipo de ensayo
PCr-05	206.8	PCr-03	240.4	60.9	Envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina
PCr-19	209.5	PCr-06	240.4	54.3	
PCr-35	213.1	PCr-04	243.5	38.2	
PF-10	212.6	PF-16	200.8	88.7	
PF-12	208.4	PF-22	210.6	76.9	
PF-26	207.5	PF-28	211.7	92.7	
PT3-13	208.8	PT3-24	201.3	46.2	
PT3-15	213.5	PT3-27	207.7	71.4	
PT3-32	206.2	PT3-11	218.4	83.8	
PT4-27	212.0	PT4-03	212.8	57.2	
PT4-08	207.3	PT4-05	201.7	63.1	
PT4-19	209.5	PT4-15	211.3	70.2	

Continuación **Tabla 27**

Código de probeta	Espesor (µm)	Código de probeta	Espesor capa de imprimante (µm)	Espesor capa de acabado (µm)	Tipo de ensayo
PCr-07	237.7	PCr-12	250.0	61.1	Envejecimiento acelerado en cámara de SO ₂ húmedo
PCr-29	231.7	PCr-01	251.1	48.2	
PCr-20	223.3	PCr-21	251.1	53.5	
PF-24	226.6	PF-27	204.4	67.8	
PF-25	230.8	PF-32	198.8	77.4	
PF-06	236.4	PF-31	207.1	92.6	
PT3-07	224.8	PT3-26	254.8	20.3	
PT3-28	236.8	PT3-23	250.2	49.8	
PT3-34	230.6	PT3-33	250.2	47.3	
PT4-11	227.7	PT4-30	263.1	51.5	
PT4-12	231.1	PT4-24	248.8	45.6	
PT4-17	236.4	PT4-34	250.2	51.8	

Estas probetas fueron ensayadas en cámara de niebla salina (ASTM B117) y cámara de dióxido de azufre (ASTM G87). Fue examinado el grado de oxidación (ASTM D610) y grado de ampollamiento (ASTM D714) durante los ensayos de corrosión acelerada.

6.3.1. Evaluación del grado de oxidación de las probetas pintadas.

Los grados de oxidación según la norma ASTM D 610 se presentan en la tabla 28.

Tabla 28: Valores del grado de oxidación según norma ASTM D610.

Grado de oxidación (ASTM D610)											
Grado de herrumbre	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Área oxidada (%)	≤ 0.01	0.01 a 0.03	0.03 a 0.1	0.1 a 0.3	0.3 a 1.0	1.0 a 3.0	3.0 a 10.0	10.0 a 16.0	16.0 a 33.0	33.0 a 50.0	>50.0
El tipo de distribución del óxido puede clasificarse como S: oxidación puntual, G: oxidación general, o P: oxidación precisa											

6.3.2. Grado de oxidación de las probetas ensayadas en cámara de niebla salina.

El tiempo de duración de este ensayo fue de 3500 horas. Las probetas con sistema epóxico (capa de imprimante + capa de acabado) no presentaron oxidación de la superficie (grado 10) al cabo de las 3500 horas de ensayo. Sin embargo, las probetas con imprimante presentaron diferentes grados de oxidación a lo largo de todo el ensayo. Al finalizar las 3500 horas de prueba, hubieron diferencias entre cada imprimante.

La figura 22 muestra la evolución del grado de oxidación en función del tiempo de ensayo, en la cámara de niebla salina.

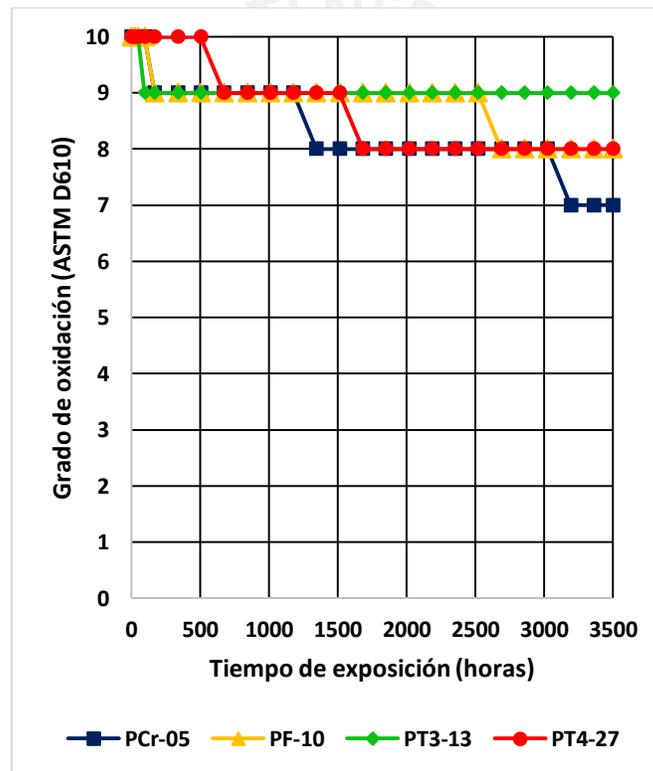


Figura 22. Variación del grado de oxidación en el tiempo, de las probetas. Cámara de niebla salina.

En la tabla 29 se muestran los datos de grado de oxidación de las probetas durante el ensayo en la cámara de niebla salina. En esta tabla se puede apreciar que la forma de oxidación en cada tipo de recubrimiento fue distinta. Para el caso de las probetas pintadas

con imprimantes pigmentados con fosfato de zinc modificado (nubirox 106®) y tanato de zinc T3, la corrosión se manifestó en forma de puntos de oxidación (*pinpoint rusting*). Mientras que para las probetas pintadas con cromato de zinc y tanato de zinc T4, la corrosión se manifestó en forma de discretas manchas de herrumbre (*spot rusting*).

Al menos una probeta protegida con imprimantes con tanato de zinc T3 y T4 presentaron oxidación inicial a las 96 h de ensayo (4 días). Por otro lado, al menos una probeta protegida con los imprimantes de cromato de zinc y fosfato de zinc presentaron el primer fallo después de 168 h de ensayo (7 días). Sin embargo, hasta el final del ensayo al menos 2 probetas protegidas con imprimante cromato de zinc alcanzaron el grado de oxidación “7” (0,1 – 0,3 % de área herrumbada). Por ello, se puede decir que los tanatos de zinc T3 y T4 presentaron un comportamiento frente a la oxidación equivalente al imprimante fosfato de zinc e igual o mejor que el imprimante cromato de zinc.

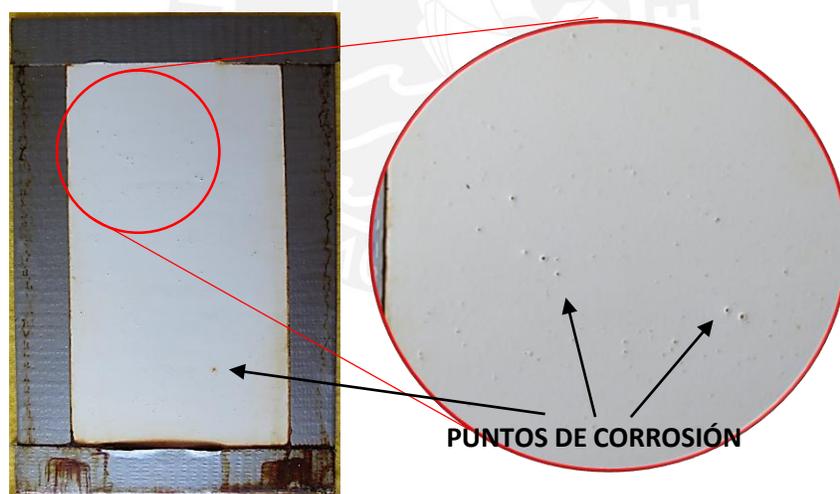


Figura 23. Corrosión en forma de puntos de oxidación (*pinpoint rusting*) en probeta PF10.

Para el caso de las probetas con pigmento de tanato T3, los puntos de óxido formados inicialmente, cambiaron de color pardo rojizo a negro con el transcurso del ensayo (ver figura 24); el cambio se presentó a las 336 horas de ensayo (segunda semana). Este comportamiento, reportado por diversos investigadores (L.M. Ocampo y col, 2004, S. Flores y col, 2017; A.

Hadzich y col, 2018), se debe a la formación de tanato de hierro, compuesto insoluble que inhibe la formación de mayor cantidad de herrumbre sobre la superficie.



Figura 24. Formación de tanato de hierro en probeta PT3-15.

Otro hallazgo interesante en el ensayo de niebla salina fue la decoloración gradual de los imprimantes. Para los imprimantes pigmentados con cromato de zinc, el color fue cambiando y hubo pérdida de brillo a medida que transcurría el ensayo. Con los imprimantes pigmentados con tanato de zinc sucedió un comportamiento similar pero en menor grado comparado con el imprimante cromato de zinc.



Figura 25. Comparación de color y brillo de la probeta PCr-05. (a) Antes de iniciar el ensayo. (b) Finalizado el ensayo.

Tabla 29: Grado de oxidación de probetas ensayadas en cámara de Niebla Salina.

Tiempo (horas)	GRADO DE OXIDACIÓN (según norma ASTM D610)											
	IMPRIMANTES CON CROMATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON FOSFATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON TANATO T3			IMPRIMANTES CON TANATO T4		
	PCr-19	PCr-05	PCr-35	PF-12	PF-26	PF-10	PT3-13	PT3-32	PT3-15	PT4-19	PT4-08	PT4-27
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
96	10	10	10	10	10	10	9P	10	9P	10	9S	10
168	10	9S	10	9P	10	9P	9P	10	9P	10	9S	10
336	10	9S	10	9P	10	9P	9P	10	9P	10	9S	10
504	10	9S	10	9P	9P	9P	9P	10	9P	10	9S	10
672	10	9S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	9S
840	10	9S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	9S
1008	10	9S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	9S
1176	10	9S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	9S
1344	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	9S
1512	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	9S
1680	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
1848	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
2016	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
2184	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
2352	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
2520	10	8S	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
2688	10	8S	9S	9P	9P	8P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
2856	10	8S	9S	9P	9P	8P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
3024	10	8S	8S	9P	9P	8P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
3192	10	7S	7S	9P	9P	8P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
3360	10	7S	7S	9P	9P	8P	9P	9P	9P	9S	9S	8S
3500	10	7S	7S	9P	9P	8P	9P	9P	9P	9S	9S	8S

6.3.3. Grado de oxidación de las probetas ensayadas en cámara de SO₂ húmedo.

Los resultados de las probetas que fueron sometidas a los ensayos en la cámara de SO₂, son mostrados en la tabla 30 y la figura 26. Los imprimante tanato de zinc T4 y fosfato de zinc, presentaron oxidación inicial transcurridas las primeras 24 horas de ensayo; el imprimante tanato de zinc T3 falló después de 48 horas. En cambio el imprimante cromato de zinc demoró en mostrar signos de corrosión hasta la séptima semana de ensayo en cámara de dióxido de azufre. A pesar de este inicial buen comportamiento el imprimante cromato de zinc presentó el peor desempeño hacia el final del ensayo alcanzando grado de oxidación “6” (0,3 – 1,0 % de área oxidada).

Con respecto al tipo de ataque por corrosión los recubrimientos de fosfato de zinc, tanatos de zinc T3 y T4 presentaron una morfología de oxidación en forma de puntos (*pinpoint rusting*). Para los recubrimientos de cromato de zinc, la oxidación se presentó con morfología generalizada (*general rusting*). Además, previo a la deslaminación de la película de recubrimiento se formaron grietas irregulares (ver figura 27 y 28).

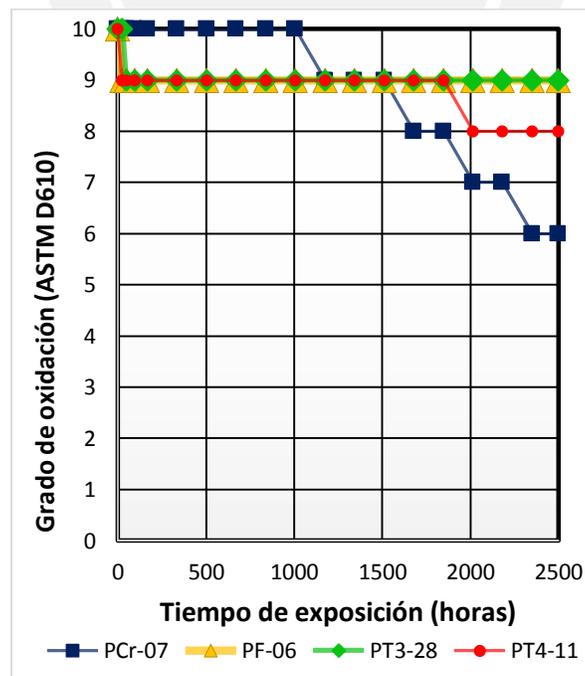


Figura 26. Variación de grado de oxidación en el tiempo, de las probetas. Cámara de SO₂ húmedo.

Tabla 30: Grado de oxidación de probetas ensayadas en cámara de SO₂ húmedo.

Tiempo (horas)	GRADO DE OXIDACIÓN (según norma ASTM D610)											
	IMPRIMANTES CON CROMATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON FOSFATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON TANATO T3			IMPRIMANTES CON TANATO T4		
	PCr-07	PCr-29	PCr-20	PF-06	PF-25	PF-24	PT3-28	PT3-34	PT3-07	PT4-11	PT4-12	PT4-17
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	9P	9P	9P	10	10	10	9P	9P	9P
48	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
96	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
168	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
336	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
504	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
672	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
840	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
1008	10	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
1176	9G	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
1344	9G	10	10	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
1512	9G	9G	9G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
1680	8G	9G	9G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
1848	8G	8G	9G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P	9P
2016	7G	7G	8G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	8P	9P	8P
2184	7G	7G	8G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	8P	9P	8P
2352	6G	6G	8G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	8P	9P	8P
2500	6G	6G	8G	9P	9P	9P	9P	9P	9P	8P	9P	8P

En las probetas protegidas con sistemas completos ensayadas en la cámara de SO₂, no fue observada presencia de herrumbre ni deslaminación o agrietamiento después de 2500 h de ensayo.



Figura 27. Agrietamiento presentado en probeta PCr-07. Vista inferior de la probeta.

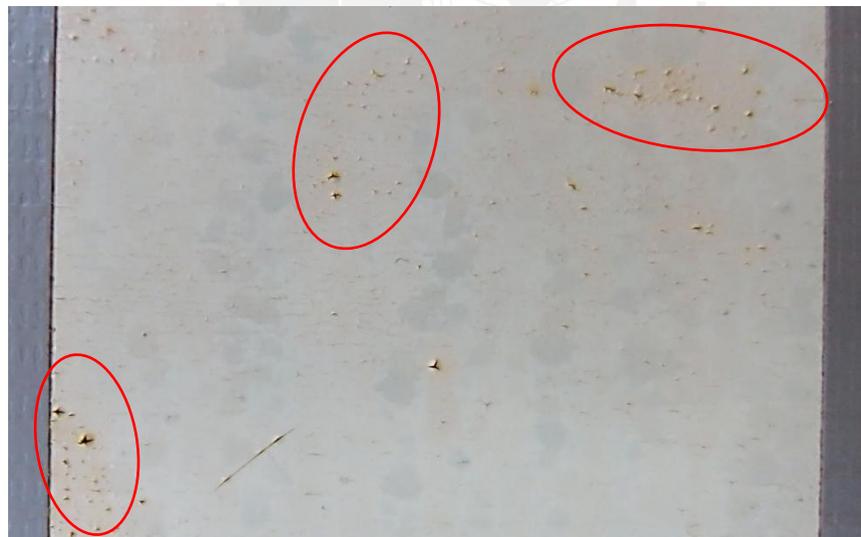


Figura 28. Agrietamiento presentado en probeta PCr-29. Vista central de la probeta.

El rápido ataque corrosivo que ocurrió en las probetas con recubrimientos de tanato de zinc T3 y T4, y fosfato de zinc, indica que el medio ácido de la cámara de SO₂ es bastante agresivo para este tipo de imprimantes. Sin embargo, se pudo evidenciar una respuesta aceptable e inhibidora de los pigmentos hacia el final del ensayo.

Para el caso de los recubrimientos de cromato de zinc, el carácter básico y poder oxidante de este pigmento inhibidor explica su buen comportamiento inicial. Los demás pigmentos evaluados requieren de mayor tiempo para poder desarrollar su capacidad inhibidora en medio ácido.

Se observó también que los imprimantes perdieron completamente su brillo al completarse las 24 horas (primer ciclo) de ensayo. Los imprimantes con pigmento de cromato de zinc pierden, además, su coloración a las 24 horas, mientras que para los recubrimientos de tanato de zinc (T3 y T4), su coloración se pierde paulatinamente en el transcurso del ensayo.

Por último, un cambio importante se evidenció por la presencia de manchas azules en las probetas de tanato de zinc. Las manchas se presentaron en los bordes de las probetas y también estuvieron cercanas a los puntos de oxidación formados. Como ya fue comentado, este comportamiento se debió a la formación del tanato de hierro, producto de la interacción entre el tanato de zinc y los óxidos de hierro formados (productos de corrosión). Estos cambios también fueron reportados por A. Hadzich y col. (2018), M. Chumán (2017) al realizar ensayos de recubrimientos alquídicos y epóxicos, respectivamente, con pigmentos de tanato de zinc.

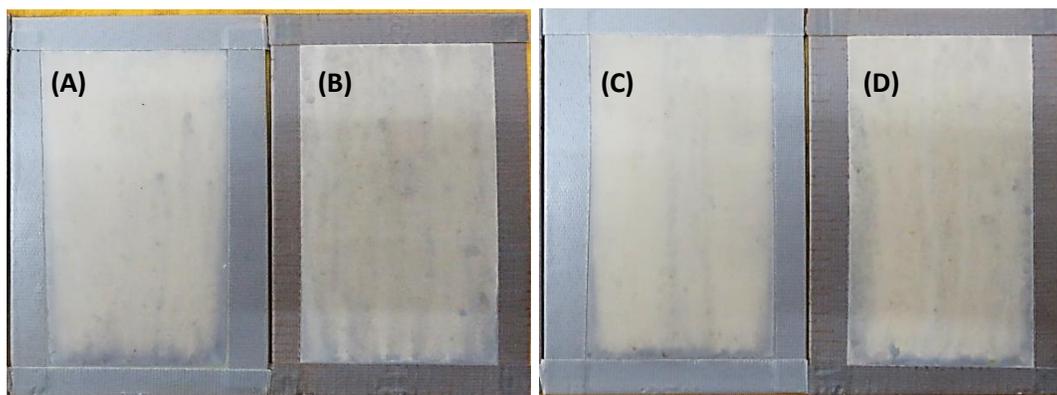


Figura 29. Presencia de manchas azules (tanato de hierro) en las probetas. (A) PT4-12. (B) PT4-17. (C) PT3-34. (D) PT3-07.

En conclusión se puede afirmar que los recubrimientos de tanato de zinc (T3 y T4) presentaron un comportamiento inhibitor de la corrosión mejor que el cromato de zinc hacia el final del ensayo de dióxido de azufre y equivalente al fosfato de zinc.

6.3.4. Evaluación del grado de ampollamiento de las probetas pintadas.

Se evaluó el grado de ampollamiento de las probetas usando los estándares visuales de la norma ASTM D714; dicha norma clasifica el grado de ampollamiento en función del tamaño de ampolla formada y densidad del ampollamiento en la superficie. Para el tamaño de ampolla se tienen los valores de 10, 8, 6, 4 y 2; donde 10 representa la ausencia de ampollas, el valor 8 representa a las ampollas pequeñas de fácil visibilidad, y así sucesivamente. Para la densidad del ampollamiento, la norma lo clasifica en: poco (F), medio (M), medio denso (MD) y denso (D).

6.3.5. Grado de ampollamiento de probetas ensayadas en cámara de niebla salina.

Las tablas 31 y 32, muestran la evolución del grado de ampollamiento de los imprimantes a lo largo del ensayo. Con respecto a los imprimantes tanato de zinc T4 y cromato de zinc la presencia de ampollas fue visible a las 840 horas de iniciado el ensayo. Para el recubrimiento de tanato de zinc T3, las ampollas aparecieron a las 1680 horas de ensayo. Los imprimantes epóxicos de fosfato de zinc, terminaron el ensayo con la ausencia de ampollas, mostrando la mejor resistencia al ampollamiento.

Para los sistemas epóxicos, el orden de comportamiento frente al ampollamiento fue similar al de los imprimantes; el sistema epóxico cromato de zinc se ampolló primero después de 1008 horas de ensayo. Luego continuaron los sistemas epóxicos de tanato de zinc T4, presentando ampollas a las 1680 horas; y luego, el recubrimiento de tanato de zinc T3 que presentó ampollas a las 2688 horas. Los recubrimientos de fosfato terminaron la prueba con ausencia de ampollas.



Figura 30. Crecimiento de tamaño y densidad de ampollas en probeta PCr-35. (izq.) Grado 8F, 1008 horas o 42 ciclos. (der.) Grado 4MD, 3024 horas o 126 ciclos.

6.3.6. Grado de ampollamiento de probetas ensayadas en cámara de SO₂ húmedo.

Para el caso de las probetas ensayadas en la cámara de niebla de SO₂, el comportamiento con respecto al ampollado fue diferente. En los imprimantes, sólo el recubrimiento con cromato de zinc presentó ampollas a las 2184 horas (91 ciclos) de ensayo. En el resto de imprimantes, se terminó el ensayo con ausencia de ampollas.

Las ampollas presentadas en los imprimantes de cromato, se presentaron a las 2184 horas (91 ciclos), cerca de las grietas formadas por la corrosión. La presencia de recubrimientos agrietados puede haber favorecido el ingreso de humedad que provocó el ampollamiento en zonas aledañas.

Para los sistemas epóxicos el ampollamiento ocurrió antes que para el caso de los imprimantes, lo cual hace suponer que las ampollas se formaron en la interfase imprimante / capa de acabado.

Los sistemas epóxicos de cromato de zinc comenzaron a presentar ampollamiento a las 672 horas (28 ciclos) de ensayo. La forma del ampollamiento cambió (ver figura 31) durante el ensayo. El crecimiento en tamaño y densidad de ampollamiento ocasionó la deslaminación parcial del recubrimiento a 1344 horas (56 ciclos) de ensayo.

Tabla 31: Grado de ampollamiento de los imprimantes epóxicos ensayados en cámara de niebla salina.

Tiempo (horas)	GRADO DE AMPOLLADO (según norma ASTM D714)											
	IMPRIMANTES CON CROMATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON FOSFATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON TANATO T3			IMPRIMANTES CON TANATO T4		
	PCr-19	PCr-05	PCr-35	PF-12	PF-26	PF-10	PT3-13	PT3-32	PT3-15	PT4-19	PT4-08	PT4-27
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
96	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
168	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
336	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
504	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
672	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
840	8F	8F	8F	10	10	10	10	10	10	4F	10	4F
1008	8F	8F	8F	10	10	10	10	10	10	4F	10	4F
1176	6F	8F	8F	10	10	10	10	10	10	4F	10	4F
1344	6F	8F	8F	10	10	10	10	10	10	4F	10	4F
1512	6F	8F	8F	10	10	10	10	10	10	4F	10	4F
1680	6M	8F	6M	10	10	10	10	4F	4F	4F	10	4F
1848	6M	8F	6M	10	10	10	2F	4F	4F	4F	10	4F
2016	4M	6F	6M	10	10	10	2F	4F	4F	2F	10	2F
2184	4M	6F	4M	10	10	10	2F	4F	4F	2F	10	2F
2352	4M	6F	4M	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
2520	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
2688	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
2856	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
3024	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
3192	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
3360	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F
3500	4MD	6M	4MD	10	10	10	2F	4F	4F	2F	2F	2F

Tabla 32: Grado de ampollamiento de los sistemas epóxicos ensayados en cámara de niebla salina.

Tiempo (horas)	GRADO DE AMPOLLADO (según norma ASTM D714)											
	SISTEMAS CON CROMATO DE ZINC			SISTEMAS CON FOSFATO DE ZINC			SISTEMAS CON TANATO T3			SISTEMAS CON TANATO T4		
	PCr-04	PCr-06	PCr-03	PF-16	PF-22	PF-28	PT3-11	PT3-27	PT3-24	PT4-05	PT4-15	PT4-03
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
96	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
168	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
336	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
504	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
672	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
840	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1008	4F	4F	4F	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1176	4F	4F	4F	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1344	4F	4F	4F	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1512	4F	4F	4F	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1680	4F	4F	4F	10	10	10	10	10	10	2F	10	10
1848	4M	4M	4M	10	10	10	10	10	10	2F	10	10
2016	4M	4M	4M	10	10	10	10	10	10	2F	10	10
2184	4M	4M	4M	10	10	10	10	10	10	2F	10	10
2352	4M	4M	4M	10	10	10	10	10	10	2F	2F	10
2520	4M	4M	4M	10	10	10	10	10	10	2F	2F	10
2688	4M	4M	4M	10	10	10	2F	10	2F	2F	2F	2F
2856	4M	4M	4M	10	10	10	2F	10	2F	2F	2F	2F
3024	4M	4M	4M	10	10	10	2F	10	2F	2F	2F	2F
3192	4M	4M	4M	10	10	10	2F	10	2F	2F	2F	2F
3360	4M	4M	4M	10	10	10	2F	10	2F	2F	2F	2F
3500	4M	4M	4M	10	10	10	2F	10	2F	2F	2F	2F

La resistencia al ampollamiento del sistema epóxico tanato de zinc T4 fue similar al caso de los cromatos, pero no condujo a una deslaminación parcial del recubrimiento. Los sistemas epóxicos de fosfato de zinc y tanato de zinc T3 fueron los que presentaron la mayor resistencia al ampollamiento en el ensayo en cámara de dióxido de azufre.

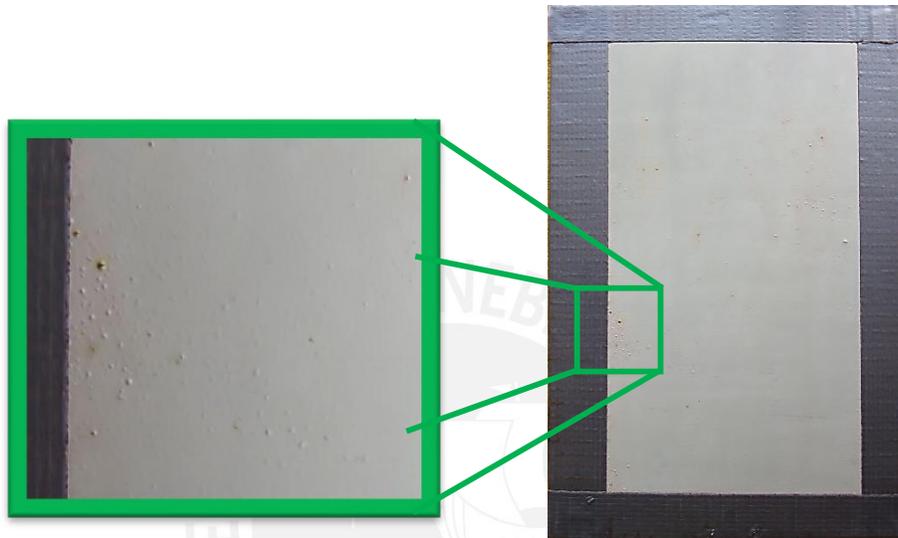


Figura 31. Formación de ampollas posterior a la corrosión de la probeta PCr-29.

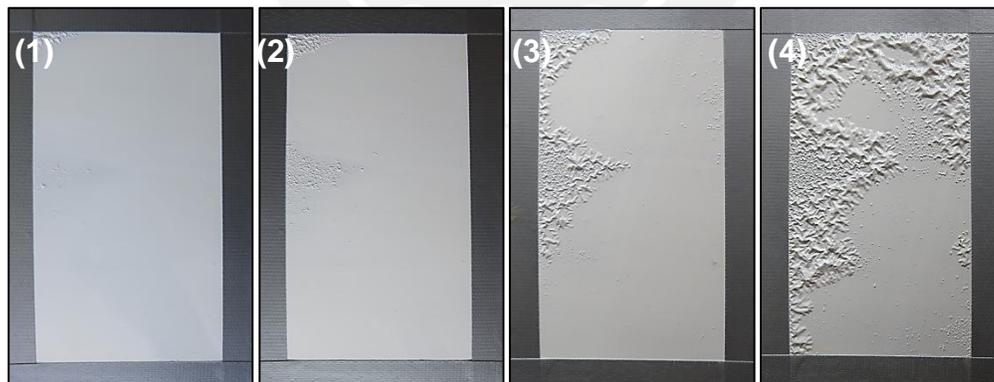


Figura 32: Evolución de la formación de ampollas de la probeta PCr-21. (1) Tiempo transcurrido: 28 ciclos. (2) Tiempo transcurrido: 42 ciclos. (3) Tiempo transcurrido: 63 ciclos. (4) Tiempo transcurrido: 105 ciclos

Tabla 33: Grado de ampollado de los imprimantes epóxicos ensayados en cámara de SO₂.

Tiempo (horas)	GRADO DE AMPOLLADO (según norma ASTM D714)											
	IMPRIMANTES CON CROMATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON FOSFATO DE ZINC			IMPRIMANTES CON TANATO T3			IMPRIMANTES CON TANATO T4		
	PCr-07	PCr-29	PCr-20	PF-06	PF-25	PF-24	PT3-28	PT3-34	PT3-07	PT4-11	PT4-12	PT4-17
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
96	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
168	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
336	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
504	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
672	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
840	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1008	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1176	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1344	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1512	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1680	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1848	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2016	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2184	6M	6M	6M	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2352	6M	6M	6M	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2500	6M	6M	6M	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabla 34: Grado de ampollado de los sistemas epóxicos ensayados en cámara de SO₂.

Tiempo (horas)	GRADO DE AMPOLLADO (según norma ASTM D714)											
	SISTEMAS CON CROMATO DE ZINC			SISTEMAS CON FOSFATO DE ZINC			SISTEMAS CON TANATO T3			SISTEMAS CON TANATO T4		
	PCr-12	PCr-01	PCr-21	PF-27	PF-32	PF-31	PT3-26	PT3-23	PT3-33	PT4-30	PT4-24	PT4-34
0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
24	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
96	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
168	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
336	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
504	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8M	8M	8M
672	8F	8M	8M	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
840	8M	8M	8M	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
1008	6MD	6MD	6MD	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
1176	6MD	6MD	6MD	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
1344	–	–	–	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
1512	–	–	–	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
1680	–	–	–	10	10	10	10	10	10	8MD	8MD	8MD
1848	–	–	–	10	10	10	10	10	10	8D	8D	8D
2016	–	–	–	10	10	10	10	10	10	8D	8D	8D
2184	–	–	–	10	10	10	10	10	10	8D	8D	8D
2352	–	–	–	10	8F	8F	10	10	10	8D	8D	8D
2500	–	–	–	8F	8F	8F	10	10	10	8D	8D	8D

6.3.7. Evaluación de la degradación en la zona de incisión.

La finalidad de este ensayo, fue evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente a la degradación en una zona de discontinuidad de la película de pintura. El ensayo fue realizado tomando como referencia la norma ASTM D1654, procedimiento A, método B. La distancia de deslaminación del recubrimiento ocurrida después de un raspado vigoroso, es clasificada por la norma con valores de 0 a 10, siendo este último el de más baja calificación.

Los resultados de este ensayo se muestran en la tabla 35.

Tabla 35: Resultados del comportamiento en zona de incisión de las probetas pintadas y sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina y SO₂ húmedo, según norma ASTM D1654.

Ensayo de corrosión acelerada en cámara de niebla salina (ASTM B117)		Ensayo de corrosión acelerada en cámara de SO ₂ húmedo (ASTM G87)	
Periodo de exposición: 3500 horas		Periodo de exposición: 105 ciclos	
IMPRIMANTES			
PCr-19	9	PCr-07	9
PF-12	9	PF-06	8
PT3-13	9	PT3-28	9
Pt4-19	9	PT4-11	9
SISTEMAS			
PCr-04	9	PCr-12	9
PF-16	10	PF-27	8
PT3-11	9	PT3-26	9
PT4-05	9	PT4-30	9

En términos generales, consideramos que tanto los imprimantes como sistemas epóxicos de todos los pigmentos estudiados tuvieron un comportamiento similar y aceptable frente a la degradación, en la zona de incisión después de los ensayos de corrosión acelerada.

7. Conclusiones

- 7.1 Se sintetizaron los pigmentos de tanato de zinc, T3 y T4, con características similares a los obtenidos y estudiados por A. Hadzich y col. (2018).
- 7.2 Fueron elaborados en laboratorio cuatro imprimantes epóxicos pigmentados con tanato de zinc T3 y T4, con cromato de zinc y con fosfato de zinc modificado. En los imprimantes elaborados, se lograron alcanzar la finura y dispersión aceptables para ser aplicados como recubrimientos de protección de probetas de acero. Asimismo, la viscosidad y densidad de los imprimantes epóxicos fue determinada.
- 7.3 Los recubrimientos epóxicos obtenidos fueron aplicados sobre probetas arenadas de acero, alcanzando espesores de película seca comparables para los fines del estudio.
- 7.4 Los imprimantes epóxicos formulados con tanatos de zinc T3 y T4 presentaron un comportamiento frente a la oxidación equivalente al imprimante fosfato de zinc, igual o mejor que el imprimante cromato de zinc después de 3500 h de ensayo en cámara de niebla salina.
- 7.5 Los imprimantes epóxicos pigmentados con tanato de zinc T3 y T4 presentaron un comportamiento inhibitor de la corrosión mejor que el cromato de zinc hacia el final del ensayo, y equivalente al fosfato de zinc después de 2500 h de ensayo en cámara de dióxido de azufre.
- 7.6 La resistencia al ampollamiento de los imprimantes y sistemas epóxicos formulados con tanatos de zinc T3 y T4 fue similar a los recubrimientos con cromato de zinc en los ensayos de corrosión acelerada. Los imprimantes y sistemas epóxicos formulados con fosfatos de zinc presentaron la mejor resistencia al ampollamiento en los ensayos de corrosión acelerada.

7.7 En conclusión, los pigmentos tanato de zinc T3 y T4 demostraron tener un comportamiento anticorrosivo equivalente y, en algunos casos, mejor que los recubrimientos con cromato de zinc y comparable con los recubrimientos con fosfato de zinc, cuando forman parte de un imprimante epóxico aplicado sobre acero industrial. Los tanatos de zinc estudiados constituyen una alternativa potencial al cromato de zinc como pigmento inhibidor de imprimantes epóxicos para la protección del acero estructural.



8.Referencias Bibliográficas

Ahmad, Z. (2006). Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Edit.: Elsevier. San Francisco, California, USA.

American Coating Association (s.f.). What does ‘VOCs’ in paint mean? Obtenida el 24 de mayo de 2019, de <https://www.paint.org/what-does-vocs-in-paint-mean/>

Asbeck, W. K., y Van Loo, M. (1949). Critical Pigment Volume Relationships. Industrial and Engineering Chemistry, 41, 1470–1475.

ASM International (2013). ASM Handbook Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.

ASTM B117-03. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

ASTM D1186-01. Standard Test Methods for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to a Ferrous Base.

ASTM D1193-06. Standard Specification for Reagent Water.

ASTM D1210-05. Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage.

ASTM D1316 – 06: 2011. Standard Test Method for Fineness of Grind of Printing Inks by the NPIRI Grindometer.

ASTM D1475 – 85. Standard Test Method for Density of Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products.

ASTM D1654-05. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.

ASTM D185-84. Standard Test Methods for Coarse Particles in Pigments, Pastes, and Paints.

ASTM D3276 – Standard Guide for Painting Inspectors (Metal Substrates).

ASTM D3359-09. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

ASTM D4417-03. Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel.

ASTM D5895 – 13. Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders.

ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.

ASTM D714-02. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.

ASTM G87-02. Standard Practice for Conducting Moist SO₂ Tests.

Bellotti, N., Del Amo, B., y Romagnoli, R. (2012). Tara tannin a natural product with antifouling coating application. *Progress in Organic Coatings*, 74, 411– 417.

Berk, A., y Schroeder, W. (1942). Determination of tannin substances in boiler waters. *Ind. Eng. Chem. Annual*, 14, 456–459.

Bethencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M., Osuna, R.M., y Sánchez-Amaya, J.M. (2003) Inhibitor properties of “green” pigments for paints. *Progress in Organic Coatings*, 46, 280–287.

Bieleman, J. (2000). Additives for Coatings. Edit.: Wiley-VCH Company.

Blustein, G., Romagnoli, R., Jaén, J.A., Di Sarli, A.R., y Del Amo, B. (2006) . Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 290, 7–18.

Brunet, D. A. (1867). Curso de Farmacia Químico-Orgánica. Santiago, Chile.

Calvert, J.G., y Stockwell, W.R. (1984) Mechanisms and rates of the gas-phase oxidations of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere. En: Calvert, J.G. (Ed.), SO₂, NO, and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations (pp. 1–62). Butterworth, Woburn, MA.

Challener, C. (2005). JCT Coatings Tech, 2(13), 25.

Dargahi, M., Olsson, A.L.J., Tufenkji, N., y Gaudreault, R.(2015). Green technology tannin based corrosion inhibitor for protection of mild steel. Corrosion, 71, 1321–1329.

De la Fuente, D., Bohm, M., Houyoux, C., Rohwerder, M., y Morcillo, M. (2007) . The settling of critical levels of soluble salts for painting. Progress in Organic Coatings, 58, 23–32.

De la Fuente, D., Flores, S., y Morcillo, M. (2001) . Deterioration of paint systems applied on zinc substrates contaminated with soluble salts. Progress in Organic Coatings, 41, 183– 190.

De la Fuente, D., Morcillo, M., y Simancas, J. (2002). Atmospheric corrosion behavior of paint systems applied on weathered hot-dip galvanized steel. Journal of Coatings Technology and Research, 74, 59-68.

DECRETO SUPREMO N° 003 – 2017 – MINAM. Diario Oficial El Peruano, Lima, Perú, 07 de junio de 2017.

Deyá, C., Blustein, G., Del Amo, B., y Romagnoli, R. (2010). Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions. *Progress in Organic Coatings*, 69, 1–6.

Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., y Siddall, R. (2013). *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Edit.: Routledge. New York, USA.

Ellis, B. (1993). *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Edit.: Springer science. Londres, UK.

Fedel, M., Rossi, S., y Deflorian, F. (2013). Comparison between natural and artificial weathering of e-coated galvanized steel panels. *Progress in Organic Coatings*, 76, 194–203.

Flores, S., Caprari, J.J., Vasquez, L., Figueroa, L., y Hadzich, A. (2017). Inhibitive action of tara tannin in rust converter formulation. *Anti-corrosion Methods Mater*, 64, 136–147.

Fontana, M.G. (1986). *Corrosion Engineering*, 3rd ed. Edit.: McGraw-Hill Book Company. New York, USA.

Goldschmidt, A., y Streitberger, H. J. (2007). *Basics of Coating Technology*. Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

Graedel, T.E., Hawkins, D.T., y Claxton, L.D. (1986) *Atmospheric Chemical Compounds, Sources, Occurrence, and Bioassay*. Academic Press. Orlando, Florida, USA.

Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 1. Edit.: Wiley-VCH Company. Weinheim, Alemania.

Hadzich, A., Flores, S., Caprari, J., y Romagnoli, R. (2018). Study of zinc tannates prepared with Tara powder (*Caesalpinia spinosa*) as anticorrosive pigments in alkyd paints and wash primer formulations, *Progress in Organic Coatings*, 117, 35–46.

Hare, C. H. (1994). Protective Coatings, Fundamentals of chemistry and Compositions, Edit.: Technology Publishing Company. Pittsburgh, Pensilvania, USA.

ISO 1519: 2011. Paints and varnishes – Bend test (cylindrical mandrel).

ISO 2884-1:1999. Paints and varnishes – Determination of viscosity using rotary viscometers – Part 1: Cone and plate viscometer operated at a high rate of shear.

ISO 4624: 2016. Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion.

Kissa, E. (1999). Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement. Edit.: Martin J. Schick. Santa Barbara, California, USA.

Koleske, J. V. (1995). Paint and Coating Testing Manual. Edit.: the Gardner-Sward Handbook. Ann Arbor, Filadelfia, USA.

Kubisa, P., y Penczek, S. (1999). Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. Prog. Polym. Sci., 24, 1409–1437.

Lambourne, R., y Strivens, T. A. (1999). Paint and Surface Coating, Theory and practice. Edit.: Woodhead Publishing Limited. Cambridge, UK.

Mannari, V., y Patel, C. J. (2015). Understanding Coatings Raw Materials. Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

Ministerio de Salud (2005). VALORES LÍMITE PERMISIBLES DE AGENTES QUÍMICOS EN EL AMBIENTE DE TRABAJO – D.S. N° 015-2005-SA. Lima, Perú.

Müller, B. y Poth, U. (2006). Coatings formulation. Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

Munger, C.G., y L. D. Vincent (1999). Corrosion prevention by protective coatings. Edit.: NACE. Texas, USA.

Naderi, R., Mahdavian, M., y Darvishc, A. (2013). Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment. *Progress in Organic Coatings*, 76, 302–306.

Nakayama, Y. (1998). Polymer blend systems for water-borne paints. *Progress in Organic Coatings*, 33, 108-116.

National Association of Corrosion Engineers (NACE International) (2016) International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. Houston, Texas, USA.

Novegil-Anleo, F. J., Beltrán, J. J., Minotas, J., García, K. E., Morales, A. L., Pérez, G., ... Tobón, J., y Barrero, C. A. (2005). Acción de los convertidores de herrumbre en óxidos de hierro. *Revista colombiana de física*, Vol. 37, N° 1. Medellín, Colombia.

Ocampo, L.M., Margarit, I.C.P., Mattos, O.R., Córdoba-de-Torresi, S.I., y Fragata, F.L. (2004). Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids. *Corrosion Science*, 46, 1515–1525.

Okuda, T. (2005). Systematics and health effects of chemically distinct tannins in medicinal plants. *Phytochemistry*, 66, 2012–2031.

Peabody, A.W., y Parker, M.E. (1984). Cathodic protection. En: A. de S. Brasunas (Ed.). *Corrosion Basics—An Introduction* (pp. 179–200). NACE, Houston, TX,.

Pelin, E., Dokuz eylul university, Phd Thesis on Synthesis, Characterization and Applications of Polyphenol Fe(III) Complexes and Tannic Acid Resin, (2013).

Popov, B. N. (2015). Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Edit.: Elsevier. California, USA.

Poth, U. (2008). Automotive Coating Formulation. Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

Sander, J., Kirmaier, L., Manea, M., Shchukin, D., y Skorb, E. (2010). Anticorrosive Coatings, Fundamentals and New Concepts. Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

Schweitzer, P. A. (2006). Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance. Edit.: Taylor & Francis Group. Boca Raton, Florida, USA.

Sinko, J. (2001). Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. Progress in Organic Coatings, 42, 267-282.

SSPC-SP 1 Solvent cleaning.

SSPC-SP 10 Near-White Metal Blast Cleaning (NACE No. 2).

SSPC-SP 5 White Metal Blast Cleaning (NACE No. 1).

SSPC-SP 6 Commercial Blast Cleaning (NACE No. 3).

SSPC-SP 7 Brush-off Blast Cleaning (NACE No. 4).

Tracton, A. A. (2007). Coatings Materials and Surface Coatings. Edit.: CRC Press. Florida, USA.

Transparency Market Research (2018). Coating Resins Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018–2026.

Tullo, A. H. (2004). Paints and Coatings. Chemical & Engineering News, 82(42), 25-29.

Van Eijnsbergen, J.F.H. (1994). Duplex Systems. Hot Dip Galvanising Plus Painting. Edit.: Elsevier. Amsterdam, Países Bajos.

Viswanathan, S. (2019). Progress in rust converters. Progress in Organic Coatings, 127, 88–99.

Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, P., y Wicks, D. A. (2007). Organic Coatings, Science and Technology. Edit.: Wiley. New Jersey, USA.

World Steel Association (2012). The White book of steel. Obtenida el 11 de octubre de 2018, de: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:7b406f65-3d94-4e8a-819f-c0b6e0c1624e/The+White+Book+of+Steel_web.pdf

World Steel Association (24 January 2018). World crude steel output increases by 5.3% in 2017. Brussels, Belgium. Obtenida el 10 de octubre de 2018, de: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2018/World-crude-steel-output-increases-by-5.3--in-2017.html>

Zmozinski, A. V., Peres, R. S., Freiburger, K., Ferreira, C. A., Mesquita, S. M., y Azambuja, D. S. (2018). Zinc tannate and magnesium tannate as anticorrosion pigments in epoxy paint formulations. Progress in Organic Coatings, 121, 23 – 29.

9. Anexos

9.1. Espesores de película de las probetas pintadas.

Tabla 36: Espesores película seca de probetas pintadas. Imprimantes convencionales.

Código	Espesor prom. (µm)	Desviación estándar	Código	Espesor prom. (µm)	Desviación estándar
PCr-01	251.1	42.46	PF-01	210.8	34.73
PCr-02	247.3	28.21	PF-02	197.5	34.03
PCr-03	240.4	19.62	PF-03	209.3	20.07
PCr-04	243.5	27.2	PF-04	183.3	24.19
PCr-05	206.8	21	PF-05	192.6	22.72
PCr-06	240.4	22.44	PF-06	236.4	31.21
PCr-07	237.7	27.97	PF-07	200	30.4
PCr-08	266.2	37.66	PF-08	239.1	29.33
PCr-09	232	38.9	PF-09	193.5	33.36
PCr-10	262.6	39.27	PF-10	212.6	33.87
PCr-11	263.5	41.78	PF-11	202	36.39
PCr-12	250	15.46	PF-12	208.4	34.22
PCr-13	246.8	18.87	PF-13	153.1	16.22
PCr-14	274	31.24	PF-14	167.1	29
PCr-15	222	28.71	PF-15	155.1	23.2
PCr-16	273.5	30.59	PF-16	200.8	24.78
PCr-17	238.8	15.59	PF-17	163.7	30.63
PCr-18	252.6	25.87	PF-18	183.1	29.83
PCr-19	209.5	38.38	PF-19	190.2	17.33
PCr-20	223.3	34.86	PF-20	171.1	25.02
PCr-21	251.1	18.95	PF-21	198.8	52.91
PCr-22	257.1	39.62	PF-22	210.6	25.57
PCr-23	254.2	23.78	PF-23	198.6	44.02
PCr-24	245.7	24.01	PF-24	226.6	37.39
PCr-25	266.2	13.43	PF-25	230.8	32.06
PCr-26	254.2	31.65	PF-26	207.5	28.86
PCr-27	257.1	30.37	PF-27	204.4	41.59
PCr-28	257.5	32.94	PF-28	211.7	36.5
PCr-29	231.7	18.75	PF-29	216.4	26.4
PCr-30	246.6	22.78	PF-30	198.2	16.51
PCr-31	242.8	22.25	PF-31	207.1	29.58
PCr-32	264.2	30.19	PF-32	198.8	21.45
PCr-33	243.1	28.37	PF-33	280.4	25.08
PCr-34	242.6	29.14	PF-34	171.5	37.61
PCr-35	213.1	22.36	PF-35	176.8	20.84
PCr-36	258.6	25.59	PF-36	196.4	33.15

Tabla 37: Espesores película seca de probetas pintadas. Imprimantes de tanato de zinc

Código	Espesor prom. (µm)	Desviación estándar	Código	Espesor prom. (µm)	Desviación estándar
PT3-01	238.4	33.63	PT4-01	192.00	32.74
PT3-02	242.4	17.02	PT4-02	210.00	22.91
PT3-03	238.2	17.68	PT4-03	212.80	40.42
PT3-04	228	20.45	PT4-04	213.30	31.72
PT3-05	230.4	29.71	PT4-05	201.70	22.77
PT3-06	227.3	30.25	PT4-06	222.00	21.33
PT3-07	224.8	28.16	PT4-07	221.70	35.45
PT3-08	232.2	20.99	PT4-08	207.30	39.69
PT3-09	232.8	34.09	PT4-09	234.40	28.01
PT3-10	238	16.16	PT4-10	216.00	32.12
PT3-11	218.4	11.08	PT4-11	227.70	38.50
PT3-12	246.6	22.93	PT4-12	231.10	24.68
PT3-13	208.8	15.24	PT4-13	235.70	34.72
PT3-14	187.1	15.56	PT4-14	229.50	20.09
PT3-15	213.5	30.51	PT4-15	211.30	43.09
PT3-16	243.5	25.35	PT4-16	239.30	19.00
PT3-17	232.4	34.95	PT4-17	236.40	17.46
PT3-18	250.2	24.3	PT4-18	213.30	24.58
PT3-19	254.6	24.94	PT4-19	209.50	35.56
PT3-20	244	26.31	PT4-20	203.50	37.84
PT3-21	227.3	26.85	PT4-21	235.50	10.48
PT3-22	235.3	17	PT4-22	248.80	25.46
PT3-23	250.2	23.1	PT4-23	250.20	29.27
PT3-24	201.3	24.78	PT4-24	248.80	27.30
PT3-25	251.7	39.84	PT4-25	247.50	18.94
PT3-26	254.8	22.5	PT4-26	238.60	30.03
PT3-27	207.7	44.9	PT4-27	212.00	18.60
PT3-28	236.8	33.53	PT4-28	245.70	29.67
PT3-29	241.5	30.98	PT4-29	246.60	28.84
PT3-30	225.7	30.7	PT4-30	263.10	34.45
PT3-31	219.5	29.93	PT4-31	228.80	40.68
PT3-32	206.2	30.68	PT4-32	253.70	30.94
PT3-33	250.2	19.17	PT4-33	238.60	49.23
PT3-34	230.6	25.42	PT4-34	250.20	30.12
PT3-35	228.6	43.77	PT4-35	266.80	36.21
PT3-36	251.1	73.52	PT4-36	211.70	34.33