

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ  
ESCUELA DE POSGRADO



**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN PROBETAS DE  
ACERO ESTRUCTURAL A36 RECUBIERTAS DE PINTURA CON  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

Tesis para optar el grado de Magíster en Química que presenta

CARLOS HERNÁN CÓRDOVA PAZ

Dirigido por

DR. MAYNARD JORGE KONG MORENO

San Miguel, 2017

*A Dios*

*A mi madre Rosa*

*A mi padre Hernán*

*A mi hermana Evelyn*

*A mis abuelitos*



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradezco a Dios por darme la fuerza para poder concluir satisfactoriamente esta etapa de mi vida, la Maestría en Química.

Agradezco a mi madre Rosa, a mi padre Hernán y a mi hermana Evelyn por ser mi principal motivación, por siempre darme fuerzas para seguir, y por confiar siempre en mí.

Agradezco a CIENCIA ACTIVA de CONCYTEC por los Programas de Maestría en Universidades Peruanas, mediante el Convenio 035-2015 FONDECYT, por el apoyo brindado mediante la financiación de estudios de Maestría en Química de la PUCP, el cual es una gran oportunidad para los jóvenes que desean adquirir más conocimientos de especialidad en las ciencias.

Agradezco al Instituto de Corrosión y Protección de la PUCP, por la posibilidad de poder realizar los ensayos de corrosión acelerada, en las muestras del presente trabajo.

A los laboratorios de la Facultad de Química e Ingeniería Química, así como también de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM, en especial a la Mg. Ana María Osorio Anaya, quienes contribuyeron a que este trabajo pueda concretarse.

Mi más profundo agradecimiento a mi asesor Dr. Maynard Kong Moreno por su apoyo y sus sugerencias en la realización del presente trabajo.

A la Dra. Patricia Morales Bueno por el apoyo a lo largo de estos dos años en el ámbito académico, en la gestión de reactivos, materiales, ensayos y por sus consejos.

A los miembros del jurado Dr. Santiago Flores Merino y Dr. Víctor Andrade Carozzo por la revisión del presente trabajo, y por sus sugerencias.

A la Lic. Milka Cajahuanca Collao por el apoyo en la realización de los análisis de espectroscopia ultravioleta-visible e infrarrojo.

Al Sr. Francisco Huamán y al Sr. Gilmer Barrantes por el apoyo en la gestión de los materiales y reactivos requeridos para la realización del presente trabajo.

A la Srta. Ana Farfán y compañía de la secretaría del programa de Química, por la gestión de recursos y documentación.

A los amigos de la Maestría por sus consejos, sugerencias y momentos compartidos.

A todas aquellas personas que de una u otra manera colaboraron en la realización del presente trabajo en el transcurso del tiempo de estudios.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	5
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABLAS.....	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>14</b>
<b>II. OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1. Objetivo general.....	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
<b>III. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>17</b>
3.1. Antecedentes.....	17
3.2. Descripción del tipo de acero industrial.....	19
3.2.1 Características del Acero A36.....	19
3.2.2 Aplicaciones del Acero A36.....	20
3.3. Descripción del proceso de corrosión.....	21
3.3.1. Mecanismo de la corrosión.....	21
3.3.2. Tipos de corrosión.....	22
3.3.2.1. Corrosión uniforme.....	22
3.3.2.2. Corrosión localizada.....	22
3.3.2.3. Corrosión por picadura.....	22
3.3.2.3.1. Mecanismo de reacción por picadura.....	23
3.4. Nanopartículas de óxido de zinc.....	24
3.4.1. Aspectos estructurales de las nanopartículas de Óxido de Zinc.....	24
3.4.2. Propiedades de adhesión de las nanopartículas de Óxido de Zinc.....	26
3.5. Recubrimientos orgánicos.....	26
3.5.1. Resina.....	27
3.5.2. Pigmentos.....	27
3.5.2.1. Nanopartículas de óxido de zinc como pigmentos.....	28
3.5.3. Aditivos.....	29
3.5.4. Solventes o diluyentes.....	29
3.6. Resinas alquídicas.....	30
3.6.1. Degradación de resinas alquídicas.....	30

3.7. Métodos de caracterización de las nanopartículas de ZnO.....	31
3.7.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	31
3.7.2. Espectrofotometría UV-visible (UV-vis) .....	33
3.7.3. Difracción de rayos X (DRX) .....	35
3.7.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	37
3.8. Ensayo para evaluar el grado de corrosión en superficies pintadas .....	38
3.9. Ensayo para evaluar el grado de ampollamiento en pinturas.....	41
3.10. Ensayo para la evaluación de muestras pintadas o revestidas sometidas a ambientes corrosivos.....	43
<b>IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
4.1. Reactivos, materiales y equipos.....	45
4.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc .....	47
4.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	47
4.2.2. Espectrofotometría UV-visible .....	47
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido.....	47
4.2.4. Difracción de rayos X.....	48
4.3. Pasos para la incorporación de nanopartículas .....	48
4.3.1 Preparación de los recubrimientos de pinturas.....	49
4.3.2 Preparación de la superficie de las probetas de acero .....	50
4.3.3 Aplicación de los recubrimientos de pinturas.....	52
4.4 Preparación de las probetas del ensayo de niebla salina.....	54
<b>V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>57</b>
5.1 Caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc.....	57
5.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	57
5.1.2. Espectrofotometría UV-visible .....	58
5.1.3. Difracción de rayos X.....	59
5.2 Evaluación de la incorporación de las nanopartículas de óxido de zinc.....	60
5.2.1. Medición de espesor de recubrimiento.....	61
5.2.2. Evaluación por espectroscopia infrarroja con transformada de fourier.....	62
5.2.3. Evaluación por microscopia electrónica de barrido.....	65
5.2.4. Evaluación por difracción de rayos x.....	67
5.3. Ensayo de corrosión acelerada.....	70
<b>VI. CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>VII. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>78</b>
<b>IX. ANEXOS.....</b>	<b>83</b>

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>ATR</b>	Reflexión total atenuada
<b>DMTA</b>	Análisis térmico mecánico dinámico
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>EDS</b>	Dispersión de energía de Rayos X
<b>EIS</b>	Espectroscopía de impedancia electroquímica
<b>FTIR</b>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<b>Nano</b>	Nanopartículas
<b>Nano-ZnO</b>	Nanopartículas de óxido de zinc
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>UV-vis</b>	Espectroscopía UV-visible

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Presentaciones de acero estructural A36 .....	19
Figura 2: Esquema de una reducción en el espesor de un metal.....	22
Figura 3: Esquema de una reacción por picadura .....	23
Figura 4: Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. ....	25
Figura 5: (a) Estructura cristalina del ZnO tipo Wurtzita que muestra la coordinación tetraédrica de los átomos de Zn y O, (b) celda unidad de la estructura wurtzita .....	25
Figura 6: Perdida de adhesión de recubrimientos incorporados con nano-ZnO después de 120 días de inmersión en 3.5%w de una solución de NaCl.....	26
Figura 7: . Esquema de incorporación de nanopartículas en una fase polimérica. ....	28
Figura 8: Esquema de partículas en fase polimérica con a) macropartículas b) micropartículas y c) nanopartículas.....	29
Figura 9: Esquema del mecanismo de protección de los pigmentos.....	29
Figura 10: Comparación del efecto de barrera de una sola capa y otra multicapa sobre la geometría de los poros.....	30
Figura 11: Diagrama de esterificación de un ácido dicarboxílico y un poliol.....	31
Figura 12: Diagrama de un espectrómetro FTIR.....	32
Figura 13: Espectro infrarrojo de las Nano ZnO .....	33
Figura 14: Esquema de un espectrofotómetro UV-vis de un haz (A) y doble haz (B) .....	34
Figura 15: Espectro de absorción UV-visible de nano ZnO .....	35
Figura 16: Difracción del rayo incidente en los planos de la red cristalina.....	36
Figura 17: Difractograma de nano ZnO.....	37
Figura 18: Imagen SEM de nanopartículas de ZnO producidas a) por calcinación a 500 °C. b) por método Sol-Gel .....	38
Figura 19: Grado de corrosión en tipo de distribución P.....	40
Figura 20: Grado de corrosión en tipo de distribución G.....	40
Figura 21. Grado de corrosión en tipo de distribución S .....	41
Figura 22. Tamaño de ampollamiento N° 2 .....	42
Figura 23: Tamaño de ampollamiento N° 4.....	42

Figura 24: Tamaño de ampollamiento N° 6.....	42
Figura 25: Tamaño de ampollamiento N° 8.....	43
Figura 26: Realización de la incisión sobre la superficie del sustrato-recubrimiento.....	43
Figura 27: Imágenes de algunos equipos y materiales utilizados.....	46
Figura 28: Imagen de la medición de la pintura .....	48
Figura 29: Imagen del pesado de las nano ZnO.....	49
Figura 30: Imagen de as probetas antes y después del proceso de lijado .....	51
Figura 31: Colocación de las probetas de acero previas al pintado.....	52
Figura 32: Probetas de acero, después del sistema de pintado. ....	53
Figura 33: Muestras blanco que contienen solo pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada .....	55
Figura 34: Muestras que contienen 0.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada. ....	55
Figura 35: Muestras que contienen 1.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada .....	56
Figura 36: Muestras que contienen 3.0%w de nano ZnO con pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada. ....	56
Figura 37: Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de las nanopartículas de ZnO.....	57
Figura 38: Espectro UV-visible de las nanopartículas de ZnO dispersas en agua desionizada.....	58
Figura 39: Difractograma de rayos X de las nano ZnO.....	59
Figura 40: Probeta con 3.0%w de nano ZnO.....	60
Figura 41: Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO.....	62
Figura 42: Espectro FTIR de la pintura alquídica.....	63
Figura 43: Espectro FTIR comparativo de las diferentes concentraciones de Nano ZnO en pintura.....	63
Figura 44: Espectro FTIR comparativo de las diferentes concentraciones de nano ZnO en pintura, cristales de Nano ZnO y pintura alquídica. ....	64
Figura 45: Imágenes SEM a concentraciones de a) 0.5 y b) 3.0%w.....	65
Figura 46: Imagen SEM de la concentración de 3.0%w .....	65
Figura 47: Espectro SEM-EDS de la concentración de 3.0%w.....	66
Figura 48: Difractograma de rayos X de la pintura con 0.5%w de nano ZnO.....	68
Figura 49: Difractograma de rayos X de la pintura con 1.5%w de nano ZnO.....	69

Figura 50: Difractograma de rayos X de la pintura con 3.0%w de nano ZnO.....	69
Figura 51: Muestras blanco que contienen solo pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada.....	70
Figura 52: Muestras que contienen 0.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada. ....	71
Figura 53: Muestras que contienen 1.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada. ....	71
Figura 54: Muestras que contienen 3.0%w de nano ZnO con pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada.. ....	72
Figura 55: Muestras del blanco y de las diferentes concentraciones en peso de Nano-ZnO a las que se le realizó la prueba de incisión. ....	73



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> . Composición química del acero A36	20
<b>Tabla 2:</b> Propiedades mecánicas del acero A36	20
<b>Tabla 3</b> Escala del grado de corrosión	38
<b>Tabla 4:</b> Escala del grado de corrosión y tipo de distribución	39
<b>Tabla 5:</b> Clasificación del grado de incisión	44
<b>Tabla 6:</b> Datos de espesores obtenidos de los recubrimientos.	61
<b>Tabla 7:</b> Datos obtenidos del espectro de la pintura alquídica y Pintura con las diferentes concentraciones de nano ZnO.	64
<b>Tabla 8:</b> Elementos presentes en el barrido SEM-EDS de la concentración de 3.0%w	66
<b>Tabla 9:</b> Matriz de resultados de las probetas con los diversos ensayos relacionados a corrosión.	74

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo de estudio realizar una evaluación de la resistencia a la corrosión mediante el ensayo de niebla salina en acero estructural A36 recubiertas de pintura alquídica incorporando nanopartículas de óxido de zinc.

Se utilizaron nano ZnO industriales, las cuales fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía UV-visible, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Se realizó la incorporación de nanopartículas de óxido de zinc en la pintura alquídica en porcentajes en peso de 0,5; 1,5 y 3,0.

La evaluación de la incorporación de estas nanopartículas sobre el sustrato metálico se realizó por FTIR, SEM-EDS y DRX. Finalmente, se realizó el ensayo de corrosión acelerada de niebla salina, con una exposición de solución salina de NaCl al 5.0%w.

Los resultados de la caracterización de las nano ZnO indicaron que las nanopartículas muestran la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, sensibilidad a la luz UV-vis con banda característica en el espectro ultravioleta, y en el caso del FTIR mostraron una banda característica en el rango de  $400-500\text{cm}^{-1}$ . La incorporación de nano-ZnO de concentración en la pintura alquídica de 0,5% w mostró un mejor aspecto superficial a comparación de 1,5 y 3,0 %w que mostraron un aspecto más rugoso. La mayor resistencia a la corrosión la mostró la concentración de 1.5% w de nano-ZnO en el ensayo de corrosión acelerada de niebla salina.

## ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate corrosion resistance by the salt spray test in A36 structural steel coated with alkyd paint incorporating zinc oxide nanoparticles.

Industrial ZnO nano were used, which were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), UV-visible spectroscopy scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

The incorporation of zinc oxide nanoparticles in the alkyd paint was performed in percentages by weight of 0.5; 1.5 and 3.0. The evaluation of the incorporation of these nanoparticles on the metallic substrate was performed by FTIR, SEM-EDS and XRD. Finally, the salt spray accelerated corrosion test was performed, with a 5.0%w NaCl saline solution.

The results of the nano-ZnO characterization indicated that the nanoparticles show the wurtzite-type hexagonal crystal with structure, with, sensitivity to UV-vis light with characteristic band in the ultraviolet spectrum, and in the case of FTIR showed a characteristic band in the range of  $400-500\text{cm}^{-1}$ . The incorporation of nano-ZnO concentration in alkyd paint 0.5%w showed a better surface appearance compared to 1.5 and 3.0%w which showed a more rough appearance. The highest corrosion resistance was shown by the concentration of 1.5% w of nano-ZnO in the accelerated salt spray corrosion test.

## I. INTRODUCCIÓN

La gran demanda de materiales metálicos, se va incrementando a pasos proporcionales a la explosión demográfica, la construcción empleando metales como el acero, se va haciendo más frecuente en estructuras urbanas e industriales de todo el mundo, la mutilación de espacios verdes por estructuras de concreto y acero. Este material metálico sufre un deterioro espontaneo llamado corrosión, lo cual se traduce en grandes pérdidas económicas, ante esto lo que se hace es tratar de minimizar el efecto del entorno, donde se encuentran los compuestos que propician la corrosión. [40]

Los recubrimientos orgánicos vienen siendo ampliamente utilizados por su bajo costo, y su gran difusión, convirtiéndolo en un método de protección práctico y rentable, entre ellos tenemos a las pinturas, que otorgan resistencia contra la corrosión, además de otorgar mayor durabilidad, protección y brillo al sustrato metálico [41][42][44].

En los últimos años, los compuestos a nano-escala vienen siendo estudiados ampliamente por sus especiales propiedades fisicoquímicas, tal es el caso de las nanopartículas de óxido de zinc que muestra notables propiedades ópticas y eléctricas, producto de una gran área superficial y alta energía de banda, lo cual le permite ser empleado en diferentes áreas como en celdas solares, sensores de gases, catalizadores, transistores de efecto de campo y como pigmentos de pinturas para la protección contra la corrosión [1][2][41][46].

En el presente trabajo se realiza la incorporación de la nano ZnO en diferentes concentraciones, 0.5, 1.5 y 3.0% en peso, como pigmento para modificar una pintura de base alquídica con la finalidad evaluar su protección contra la corrosión sobre un sustrato de acero estructural tipo A36.

**Palabras clave:** Nanopartículas de ZnO, pintura alquídica, acero al carbono, compuesto, ensayo de corrosión acelerada.



## II. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la resistencia a la corrosión en muestras de acero protegidas con pintura alquídica reforzada con nanopartículas de óxido de zinc.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Caracterizar las nanopartículas comerciales de óxido de zinc.
- Caracterizar las pinturas alquídicas reforzadas con nanopartículas de ZnO.
- Evaluar el efecto de las nanopartículas de ZnO sobre el comportamiento anticorrosivo de una pintura alquídica comercial en un ensayo de corrosión acelerada.

### III. FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 3.1 ANTECEDENTES

Una de las primeras referencias del estudio y potenciales aplicaciones de los nanomateriales data en el 2003, cuando Baer DR y colaboradores [3] observaron que mediante la aplicación de materiales a la escala nano podrían obtenerse propiedades mejoradas que las de un material de escala micro o macroscópico. Observó que además de la manera en cómo se modelen, diseñen o produzcan nanosistemas, hará posible el desarrollo de nuevos materiales con propiedades diferentes. Este autor realizó estudios con el fin de obtener un recubrimiento que posea resistencia a la acción corrosiva del entorno ambiental. En sus estudios observó que ciertas nanopartículas, como las de ZnO y TiO<sub>2</sub>, ayudaban a incrementar la durabilidad de recubrimientos orgánicos absorbiendo los rayos UV, aumentando así la resistencia y la adhesión del recubrimiento.

En el 2009 Dhoke S. [4] y colaboradores realizaron un estudio en donde evaluaron las propiedades mecánicas mejoradas mediante la incorporación de nano-ZnO a un recubrimiento de pintura de base alquídica modificada con silicona, y observaron que se mejoró la resistencia al rayado y abrasión sin alterar otras propiedades, usando nano-ZnO de tamaño cercano a 40nm en diferentes concentraciones tales como: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 %w, y empleando técnicas como FTIR, DSC y TGA para evaluar el compuesto. Estas se aplicaron sobre placas de acero de 7.62cm x 15.24cm x 0.8mm.

En el mismo año este autor Dhoke S [5] conjuntamente con otro grupo de colaboradores realizaron un estudio complementario al estudio mencionado en el párrafo anterior. En esta ocasión se buscó probar la resistencia a la corrosión utilizando el ensayo de corrosión acelerada de niebla salina, así como también pruebas mecánicas de resistencia al rayado y abrasión. Se utilizó FTIR para evaluar cómo se da la interacción entre las nano-ZnO y el polímero. Sus resultados mostraron que con el aumento de concentración de nano-ZnO se obtuvo una mejor resistencia a la corrosión, resistencia a los rayos UV y mejora de las propiedades mecánicas del recubrimiento.

Ramezanzadeh B. y Attar M.M. [6] en el 2011 realizaron un estudio de comparación de los efectos de las partículas de ZnO de tamaño nano y micrométrico para evaluar el comportamiento frente a la corrosión. Para ello se utilizó una solución salina de 3.5%w de NaCl para la exposición como medio corrosivo. Mediante técnicas SEM, DMTA y nano-indentación; se observó que la resistencia del recubrimiento incorporado con nano-partículas a la degradación hidrolítica aumentó en comparación con la micro ZnO. Así mismo, el uso de las nano-ZnO aumentó la adhesión del recubrimiento compuesto.

Ramezanzadeh B. [7] y colaboradores, en el mismo año 2011, realizaron un estudio de protección contra la corrosión de nanocompuestos que contenían epoxipoliamida y nano ZnO; se utilizaron concentraciones de pigmento de 2, 3.5, 5 y 6.5 %w, el cual fue aplicado sobre sustratos de acero. Estas muestras fueron inmersas en una solución de NaCl de 3.5%w por 1344 h. Se utilizó EIS para estudiar el efecto de la resistencia contra la corrosión; además, se utilizó DMTA, así como FTIR en la evaluación de la resistencia a la degradación hidrolítica del recubrimiento.

Los estudios indicaron que, probablemente, las nano ZnO pueden acortar el tiempo de curado del recubrimiento epóxico, así como incrementar la resistencia frente a la degradación hidrolítica.

Tamilselvi M. [9] y colaboradores, en el año 2014, realizaron un estudio para evaluar la resistencia a la corrosión de un acero al bajo carbono, con un recubrimiento de nano fosfato de zinc, usando nano ZnO como uno de los precursores, este recubrimiento fue analizado por DRX, SEM y EDX, mientras que el tamaño nano fue caracterizado por TEM. Las nano-ZnO fueron adquiridas de la compañía Aldrich. En este estudio se realizaron pruebas por inmersión en solución de NaCl de 3.5%w a una temperatura ambiente de 27°C, así como también se realizaron ensayos de corrosión acelerada de niebla salina en una cámara de NaCl al 5%w, siguiendo lo establecido en la Norma ASTM B117, durante un periodo de 96h.

En este estudio se observó que, utilizando nano ZnO en los baños de fosfatación, en lugar que las de tamaño mayor, aumenta la resistencia a la corrosión. Además, se afirma que los materiales nanoestructurados están obteniendo un rol importante en investigación por sus potenciales aplicaciones en recubrimientos.

### 3.2 DESCRIPCIÓN DEL TIPO DE ACERO INDUSTRIAL

#### 3.2.1. CARACTERÍSTICAS DEL ACERO ASTM A36

El acero estructural ASTM A36 es un tipo de acero que en su composición tiene baja cantidad del elemento carbono y mayor cantidad del componente hierro. Esto hace que se le denomine “acero suave”, lo que lo convierte en un acero de bajo costo, haciéndolo a su vez uno de los aceros más comercializados y utilizados en el mundo en estructuras como edificios, puentes y plantas industriales, entre otros [10][11].

En la figura 1 se puede observar algunas de las principales presentaciones en las que se producen materiales de acero al bajo carbono, como el acero estructural A36.

En la tabla 1 se presenta la composición química del acero estructural A36.

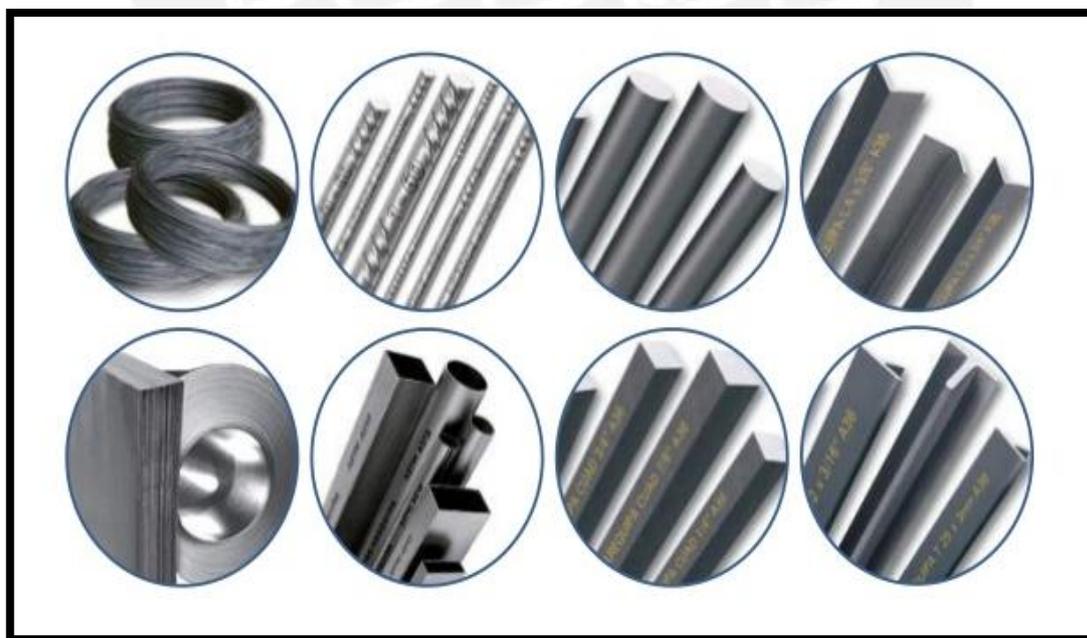


Figura 1. Presentaciones de acero estructural A36 [12].

**Tabla. 1.** Composición química del acero A36. [13].

Elemento	Contenido (%w)
Carbono (C)	0.26
Cobre (Cu)	0.20
Manganeso (Mn)	-
Fósforo (P)	0.04
Silicio (Si)	0.40
Azufre (S)	0.05

### 3.2.2 APLICACIONES DEL ACERO A36:

Gracias a que el acero A36 posee en su estructura una composición química relativamente simple, que se basa principalmente en Fe, como se puede observar de la tabla anterior, lo hace de fácil soldabilidad, lo cual representa una gran ventaja en la construcción, por ello es catalogado como acero estructural A36. Por su fácil moldeabilidad, este acero puede ser producido en sus diferentes formas como pueden ser planchas, láminas, tubos, uniones, entre otros. Por ello también es usado como estructura en complejos industriales, torres, cables para puentes colgantes, vigas, como varillas o mallas electrosoldadas en concretos reforzados, como láminas plegadas usadas como techos o pisos, entre otros [11][13].

En la tabla 2 se presentan las propiedades mecánicas del acero A36.

**Tabla. 2.** Propiedades mecánicas del acero A36. [13].

Propiedades mecánicas	Valor
Resistencia a la tracción	400-550 MPa
Punto de rendimiento	250 MPa
Alargamiento a la rotura (en 200 mm)	20.0%
Alargamiento a la rotura (en 50 mm)	23.0%
Módulo de elasticidad	200 GPa
Módulo volumétrico (típico para el acero)	140 GPa
Coefficiente de Poisson	0.260
Módulo de corte	79.3 GPa

### 3.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN

La corrosión es la reacción de interacción de un metal con su medio ambiente, cuyo producto de esta es no deseable, ya que afecta las propiedades del metal provocando su deterioro [14].

Es el deterioro de un material metálico por reacción electroquímica con el ambiente circundante, en la cual el metal tiende a adoptar estados más estables en la naturaleza. En los casos de materiales no metálicos como polímeros o cerámicos se utiliza el término degradación [15][16].

La corrosión del hierro de un acero es un proceso electroquímico ya que este metal cederá electrones de su capa de valencia a la atmósfera presentándose zonas anódicas y catódicas, y así el hierro irá oxidándose con el oxígeno del aire, obteniéndose un material producto que carece de las propiedades del hierro metálico inicial. [16][17].

#### 3.3.1. MECANISMO DE LA CORROSIÓN

Este mecanismo es de naturaleza electroquímica, que se caracteriza por poseer un sitio anódico y uno catódico. En el proceso anódico, partes disgregadas del metal se disuelven en el electrolito, incrementándose esta concentración hasta formar una solución poco soluble. En el proceso catódico, el oxígeno del aire se irá reduciendo, producto del proceso de oxidación mencionado [17].

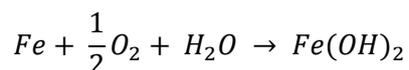
En el ánodo, el metal perderá sus electrones de valencia, llevándolo a su forma oxidada de hierro catiónico divalente



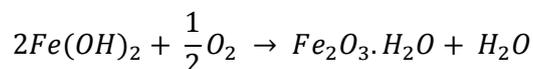
Los electrones libres de la etapa anterior se consumen en la reacción de reducción del oxígeno, donde forman los iones hidroxilo.



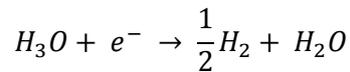
El hierro también puede reaccionar con oxígeno y humedad del ambiente, formándose hidróxido ferroso



El hidróxido ferroso es soluble en agua, pero en presencia de moléculas de oxígeno puede convertirse en óxido férrico hidratado (herrumbre).



Esta especie es menos soluble que el hidróxido ferroso y precipita en la superficie en ausencia de oxígeno.

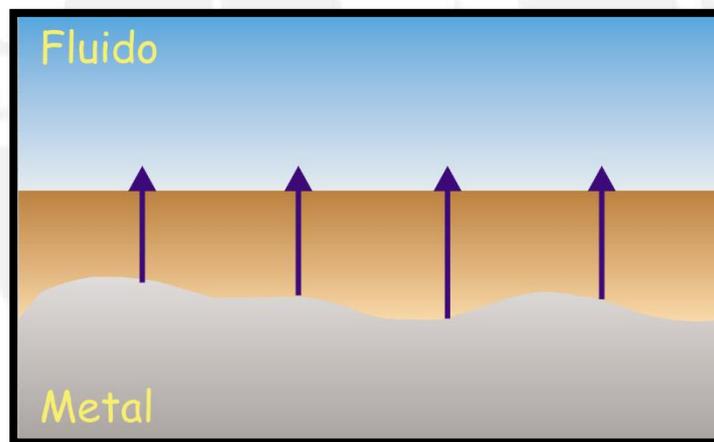


### 3.3.2. TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión es la reacción de interacción de un metal con su medio ambiente, cuyo producto de esta, es no deseable, ya que afecta las propiedades del metal provocando su deterioro [52]. Según sus características, se puede identificar las siguientes formas de corrosión:

**3.3.2.1. Corrosión uniforme:** Es aquel tipo de corrosión en la que el metal se corroe en toda una determinada área del metal homogéneamente, o a una velocidad constante.

Generalmente este tipo de corrosión avanza de forma observable, ya que se produce una reducción generalizada en una mayor superficie.



**Figura 2.** Esquema de una reducción en el espesor de un metal por corrosión homogénea.

**3.3.2.2. Corrosión localizada:** Es la que se produce en determinadas zonas del metal, debido a las irregularidades en el metal o por la geometría que está presente [14].

**3.3.2.3. Corrosión por picadura:** Este tipo de corrosión es un ataque altamente localizado en zonas determinadas, lo cual lo hace un poco complicado de detectarlas; además, este tipo de corrosión puede provocar pequeñas cavidades que se adentran en el metal provocando perforaciones [14].

Este tipo de corrosión generalmente se tarda más tiempo en iniciarse que en picar la profundidad del metal, ya que suele ir aumentando su velocidad, y lo va haciendo con mayor incidencia en dirección hacia el suelo por efecto de la fuerza de gravedad, en superficies que se encuentran más cercas a este y por irregularidades en la estructura o composición en la superficie del material metálico.

La más probable forma en que se disgrega el metal en el orificio es porque se mantiene unas condiciones ácidas en el interior. En la figura 3 se muestra el esquema de este tipo de proceso corrosivo [18].

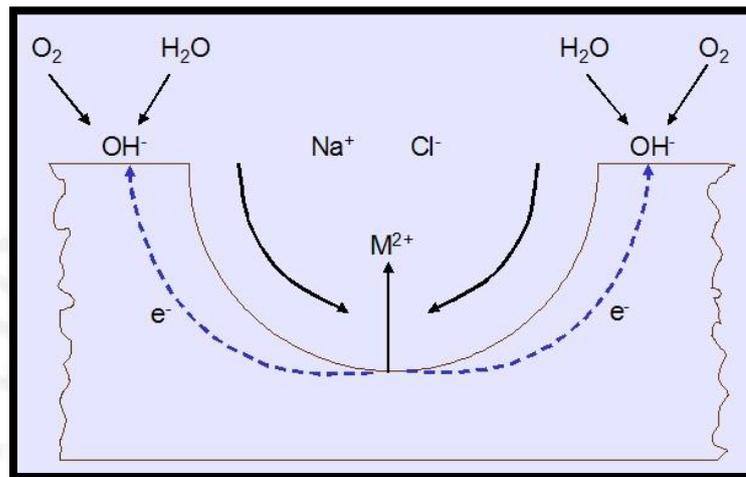
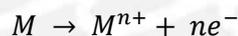


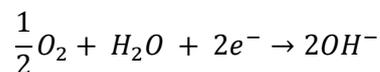
Figura 3. Esquema de una reacción por picadura en un metal ferroso [18].

### 3.3.2.3.1. Mecanismo de reacción por picadura

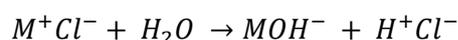
Se forma un sitio anódico en el interior de la picadura, de la siguiente forma:



Se forma un sitio catódico en la superficie externa del metal circundante al orificio, en el que reacciona el aire y humedad de la atmósfera con los electrones perdidos del metal.



La alta concentración de iones procedentes del metal atrae iones cloruro para mantener en equilibrio la carga neta, reaccionando el cloruro con el agua para formar hidróxido metálico y un ácido, haciendo de esta forma que se acumule una disolución ácida en el interior de la picadura, incrementándose la velocidad de corrosión en esta zona [18].



### 3.4. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Una partícula a escala nano presenta propiedades mejoradas que las de un material de escala macro, las cuales son únicas y específicas, lo que les otorga propiedades diferentes, como las nanopartículas de óxido de zinc [3][45].

El óxido de zinc, es un material semiconductor tipo n, con una alta conductividad térmica y con un band gap (brecha de banda) de 3.37eV, perteneciente al grupo II- VI de la tabla periódica, que favorece la reacción catódica. El ZnO generalmente se puede encontrar en la naturaleza en su forma más estable, en un mineral llamado Zincita [19][20][2].

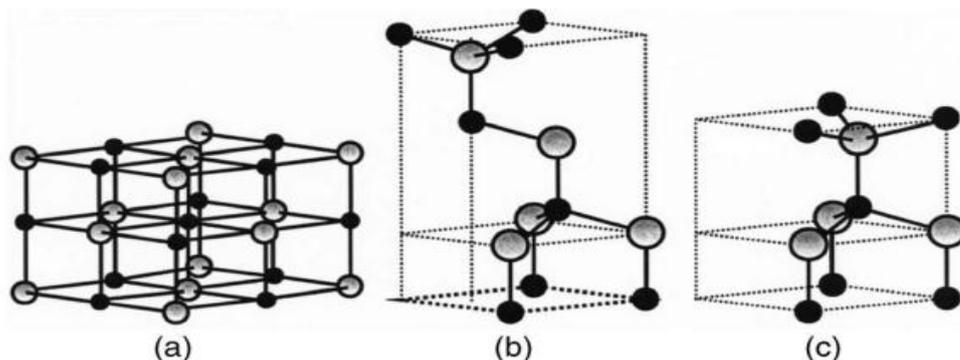
El óxido de zinc a escala nano se viene estudiando durante la última década. A la fecha se puede mencionar materiales de ZnO nanoestructurados con tamaños controlados y morfologías diferentes, se puede mencionar algunas como: nanobarras, nanofuegos, nanoflores, nanotubos, nanohojas y nanoesferas [1][49].

Esto le proporciona una variada gama de aplicaciones como en el uso de celdas solares, sensores de gases, catalizadores, transistores de efecto de campo y pigmentación de pinturas para la protección contra la corrosión [1][2].

#### 3.4.1. ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

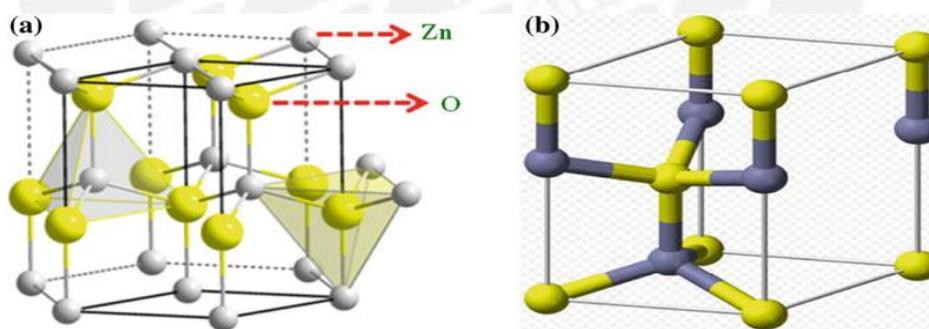
La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un grado de ionicidad elevado en su enlace, lo que lo hace uno de los compuestos de más ionicidad de esta familia, lo cual provoca una considerable repulsión entre las nubes de carga, haciendo que la estructura cristalina hexagonal sea la más estable de todas.

El ZnO presenta 3 tipos de estructuras cristalinas, como la wurtzita, blenda de zinc y la sal de roca, que se puede observar en la figura 4.



**Figura 4.** Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y en negro representan átomos de Zn y O, respectivamente [57].

En la figura 5 podemos observar al ZnO en su estructura cristalina más estable, tipo wurtzita, y su celda unidad. Así mismo, podemos observar la distancia en que están posicionados los átomos, con el fin de contrarrestar las repulsiones de estos. De esta manera cada átomo de zinc está rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno, formando una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y planos de átomos de zinc.

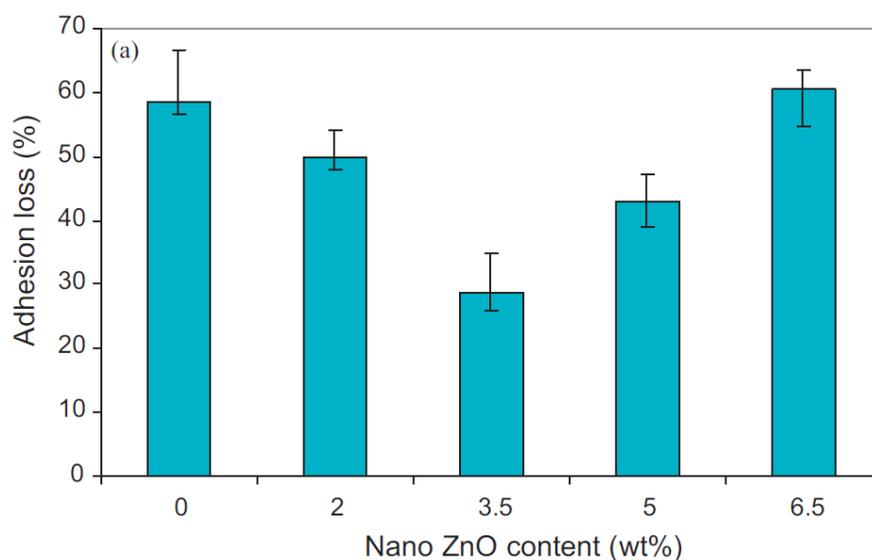


**Figura 5.** (a) Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita que muestra la coordinación tetraédrica de los átomos de Zn y O. (b) celda unidad de la estructura wurtzita [58].

El zinc, cuando se pone en contacto con el ambiente, forma con el oxígeno del aire una capa inmediata de ZnO, y es en esta capa donde se produce una adsorción de radicales OH. Cuando esta capa llega a un espesor considerable, es cuando se suscitan las reacciones electroquímicas consecuentes [53].

### 3.4.2 PROPIEDADES DE ADHESIÓN DE LAS NANO ZNO

Cuando un sustrato metálico está expuesto a una atmósfera, es aquí donde se encuentran los electrolitos que causan la corrosión, cuando los poros de un recubrimiento son lo suficientemente grandes es por aquí por donde ingresan los electrolitos incrementando el diámetro de las aberturas, ingresando mayor cantidad y con mayor facilidad. Ramezanzadeh y Attar [6] evaluaron los efectos contra la corrosión de partículas de ZnO de tamaño nano y micro como recubrimiento en sustratos de acero galvanizado. Se expuso a 3.5%w de una solución de NaCl en 120 días de inmersión. En la figura 6 se observa las gráficas de los estudios en donde la pérdida de adhesión, incorporando nanopartículas de ZnO, es menor a la concentración de 3.5%w.



**Figura 6.** Pérdida de adhesión de recubrimientos incorporados con nano-ZnO después de 120 días de inmersión en 3.5%w de una solución de NaCl. [6]

### 3.5. RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

La aplicación de recubrimientos orgánicos, como pinturas, a metales es una efectiva forma de protección, ya que ellos forman una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo.

Se ha prestado especial atención al efecto corrosivo que poseen los iones cloruro, puesto que estos pueden reducir significativamente la eficacia de un recubrimiento orgánico por su fácil permeabilidad, debido a su reducido radio iónico, pudiendo llegar hasta el material a proteger más fácilmente [21].

Por lo general, un recubrimiento orgánico se compone de cuatro elementos básicos: resina (matriz, aglutinante o vehículo), pigmentos, aditivos y solvente.

**3.5.1. RESINA:** Constituye la matriz del recubrimiento, es la fase continua a la cual se incorporarán otros componentes. La compone generalmente un polímero, la cual posee una determinada permeabilidad, y permite el paso de potenciales especies corrosivas como el oxígeno, agua o iones. Por consiguiente, la vida útil y la eficacia de un recubrimiento orgánico dependerá de la capacidad que este posea para reducir o minimizar la difusión de las especies corrosivas, según las cuales sean las fuerzas adhesivas entre la película y el sustrato. Las más utilizadas son las alquídicas, acrílicas, epóxicas, vinílicas, entre otros [42].

**3.5.2. PIGMENTOS:** Son materiales que le proporcionan determinadas características al recubrimiento como brillo y color. También contribuyen en cierto grado a propiedades mecánicas como dureza y resistencia a la abrasión. Este componente, por tanto, también potencia el efecto barrera mediante el alineamiento de pigmentos en el recubrimiento, obstaculizando la difusividad de los agentes de la corrosión. Los pigmentos se añaden a las pinturas según su función y pueden ser orgánicos o inorgánicos.

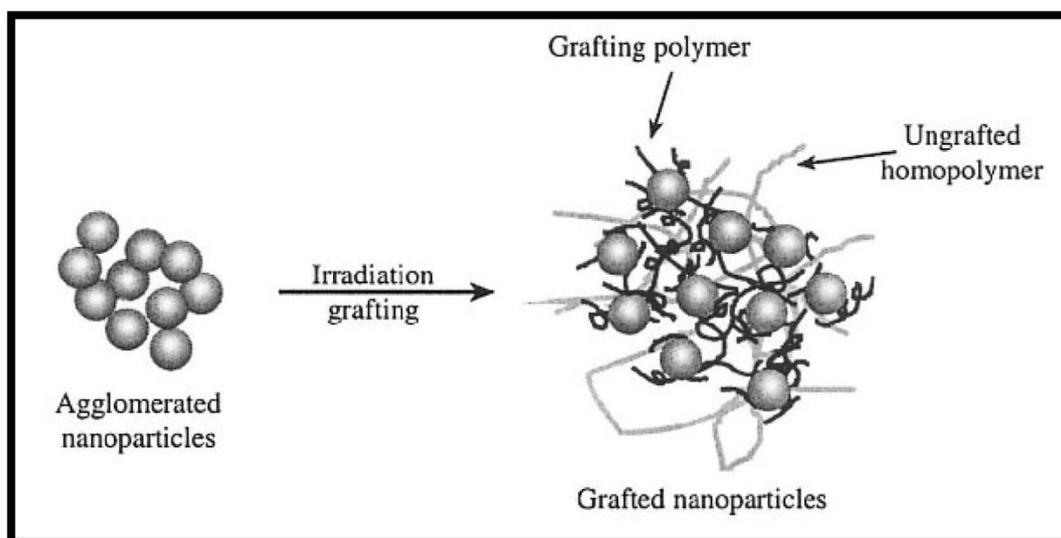
Los pigmentos orgánicos generalmente cumplen una función colorante, mientras que los pigmentos inorgánicos poseen propiedades anticorrosivas. Entre estos pigmentos inorgánicos podemos mencionar diferentes tipos [22]:

- a. PIGMENTOS DE TIERRA:** Son aquellos que se obtienen de la naturaleza, que se encuentran en rocas, como el ocre.
- b. PIGMENTOS MINERALES:** Son aquellos obtenidos de minerales, como dolomita.
- c. PIGMENTOS INORGÁNICOS SINTÉTICOS:** En este grupo tenemos al dióxido de titanio, óxido de zinc, cromo amarillo, entre otros.
- d. PIGMENTOS METÁLICOS:** Aquí se encuentra el polvo de aluminio y polvo de zinc.

### 3.5.2.1. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC COMO PIGMENTOS

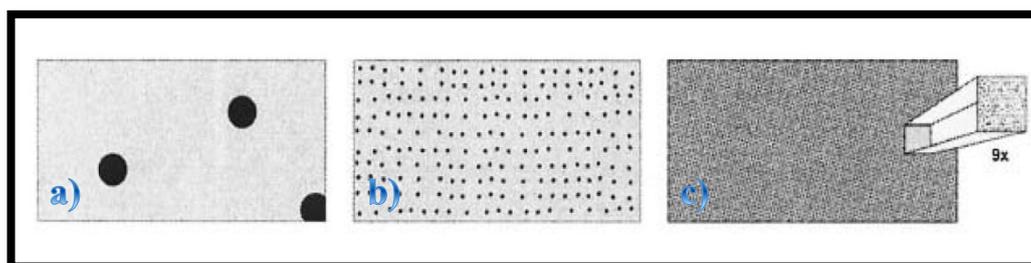
El efecto de barrera del pigmento y de la resina consiste en obstaculizar el paso de los agentes que favorecen la corrosión, especialmente el  $O_2$  y el  $H_2O$ ; en el caso de los iones las películas de pintura tienen alta resistencia iónica.

En la figura 7 se observa el esquema de como partículas del tamaño nano se mezclan en una fase polimérica (como lo es el vehículo de la pintura alquídica comercial)



**Figura 7.** Esquema de incorporación de nanopartículas en una fase polimérica. [22]

En la figura 8 se observan las representaciones de tres volúmenes de un mismo vehículo polimérico, en donde en el caso a) se tienen partículas en tamaño macro o micro, el cual por ser de mayor diámetro ocupan mayor espacio dejando intersticios de mayor tamaño, en el caso b) se tienen partículas de menor tamaño como las micropartículas las cuales poseen menor diámetro que la anterior, ingresando en mayor cantidad y dejando intersticios más pequeños, y por último en el caso c) se tienen partículas del tamaño nano, las cuales ingresan de la forma más compacta posible dejando un mínimo de intersticios, produciendo un mejor efecto de barrera.



**Figura 8.** Esquema de partículas en fase polimérica con a) macropartículas b) micropartículas y c) nanopartículas [22].

Las nano-ZnO cumplen la función de protección de barrera, además protegen a la resina de la degradación foto catalítica que es provocada por la radiación UV, que rompe los enlaces de la fase polimérica. Esta acción es debida a que estas nanopartículas tienen la capacidad de absorber radiación UV, todo ello conjuntamente con el efecto barrera obstaculiza el ingreso de los electrolitos de la corrosión [50].

En la actualidad los aceros están mayormente siendo protegidos con zinc o derivados de este. [23].

En la figura 9 se presenta un esquema de la acción protectora de los pigmentos.

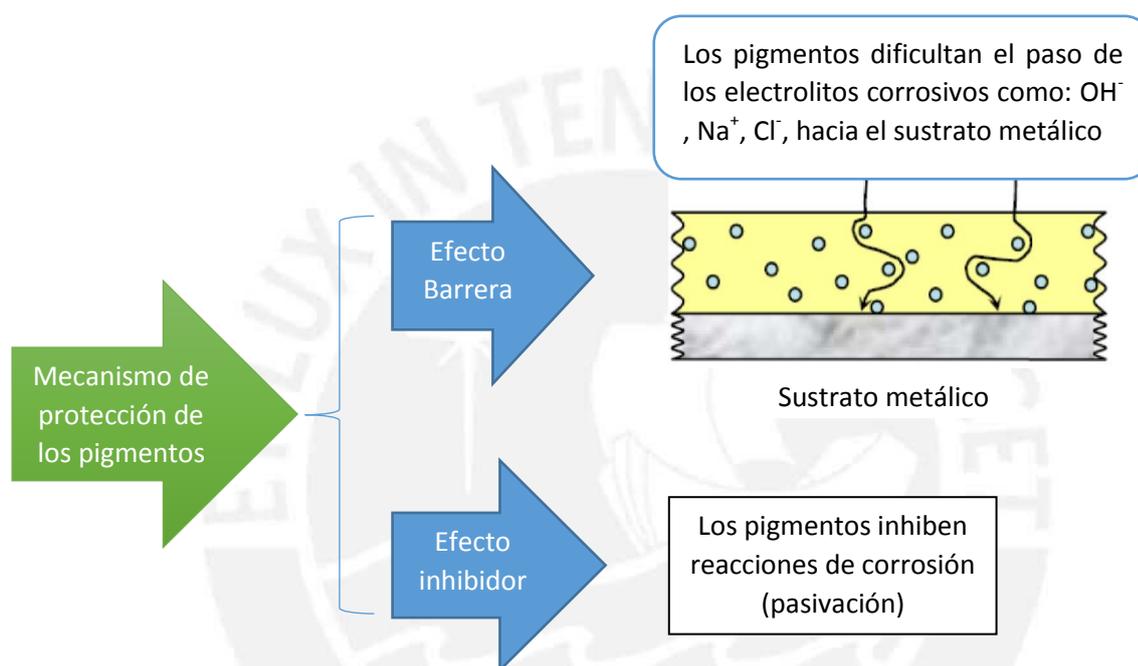
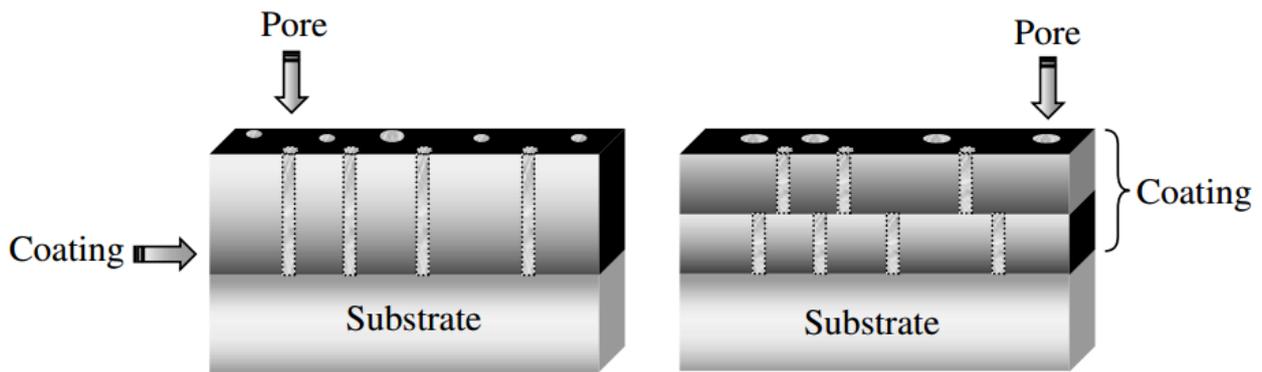


Figura 9. Esquema del mecanismo de protección de los pigmentos.

**3.5.3. ADITIVOS:** Se adicionan a las pinturas en cantidades pequeñas a fin de brindar propiedades muy específicas. Como ejemplo, tenemos los espesantes, anti-hongos, agentes dispersantes, antiespumantes, anticoagulantes, estabilizadores UV, agentes retardantes de ignición, plastificantes, etc.

**3.5.4. SOLVENTES O DILUYENTES:** Son líquidos volátiles. El solvente es necesario para la homogenización de los otros componentes, mientras que el diluyente no es capaz de disolver el ligante por sí solo, pero que en conjunto con la resina logran una viscosidad adecuada para la aplicación del recubrimiento. Estos componentes, por tanto, influirán en la adhesión y tensiones internas en la película. [17][24].



**Figura 10.** Comparación del efecto de barrera de una sola capa y otra multicapa sobre la geometría de los poros [22].

### 3.6. RESINAS ALQUÍDICAS

Una resina es el vehículo en el cual van incorporados otros componentes de una pintura. Estas resinas pueden ser de diversos tipos según la composición de la cadena polimérica, pudiendo ser epóxica, vinílica o alquídica, siendo esta última la más comúnmente utilizada [17].

Esta cadena polimérica se produce debido a una reacción de esterificación donde interviene un ácido policarboxílico y un polioliol en presencia de un aceite o de un ácido graso.

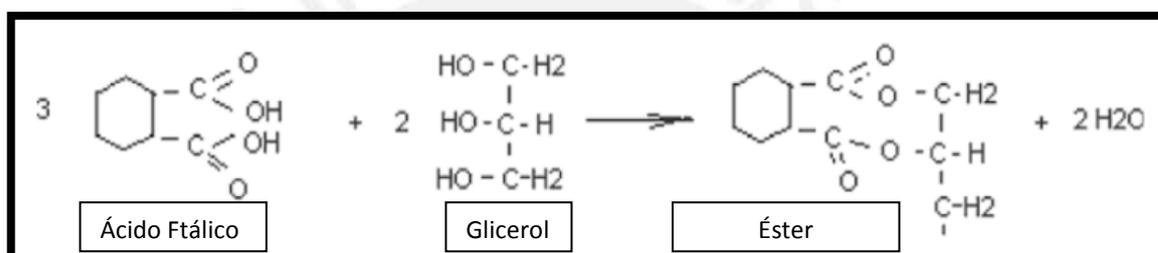
#### 3.6.1. DEGRADACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Estas resinas están propensas a la degradación provocadas por la radiación solar, debido a que los fotones con alta energía UV desprende electrones de la resina, rompiendo los enlaces de la cadena polimérica.

Los contaminantes atmosféricos, como óxidos de carbono u óxidos de azufre, también contribuyen a la degradación de las resinas. La temperatura es otro factor que puede degradar a estas resinas, al someterlas a un esfuerzo elástico, fatigándolas y provocando consecuentemente su ruptura. Por otro lado, la humedad puede provocar esfuerzos de expansión y contracción, en forma similar a la temperatura, debido a la absorción y posterior retiro de moléculas de agua, al secarse la resina [42][43].

En conclusión, se puede decir que un material metálico recubierto con una pintura de resina alquídica será objeto de degradación por el contacto de los electrolitos y factores de la degradación, como iones hidroxilo, cloruros, agua, radiación UV, etc, lo cual provocará fallas y rupturas en la resina alquídica y corrosión del sustrato metálico [42].

La reacción representada en la figura 11 es un ejemplo de una esterificación del ácido ftálico con glicerina, donde se produce un éster, el cual es la base para la conformación de una resina alquídica, donde se observa la disponibilidad de un grupo OH, el cual puede dar lugar a la polimerización de los ésteres, así como a la reacción con aceites o ácidos grasos [25].



**Figura 11.** Diagrama de esterificación de un ácido dicarboxílico y un poliol [25].

### 3.7. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS DE ZnO

#### 3.7.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Esta técnica analítica de especies moleculares es de gran utilidad y ampliamente utilizada en la identificación de grupos funcionales presentes en una muestra, ya sea de carácter orgánico o inorgánico. Los espectros de absorción, emisión y reflexión resultan de cambios energéticos, a nivel molecular, debido a transiciones entre estados energéticos vibracionales y rotacionales. En la figura 12 se observa el diagrama de un espectrómetro FTIR [26][47][48].

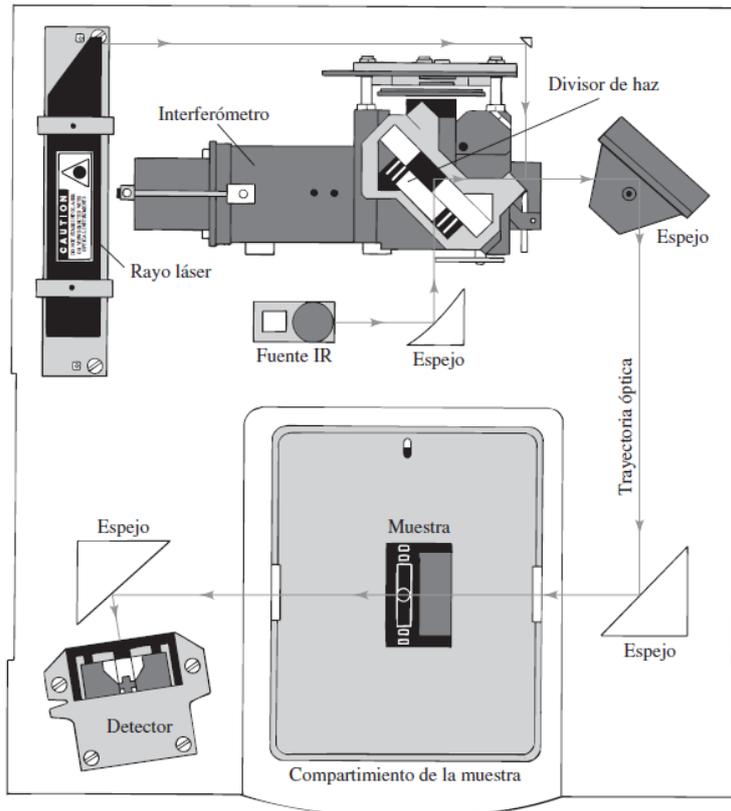


Figura 12. Diagrama de un espectrómetro FTIR [26].

Vijayakumar y colaboradores [27], en 2017, sintetizaron nano-ZnO a partir de extractos acuosos de *Plectranthus barbatus*, las cuales fueron caracterizadas por espectroscopia UV-visible, XRD, FTIR, SEM y EDS. Estas nano-ZnO exhibieron actividad antibacteriana y antibiótica contra el bacilo grampositivo *subtilis*. Además mostraron propiedades antibacterianas y actividad antibiótica contra el *Vibrio parahaemolyticus* gramnegativo y *Proteus vulgaris*. En la figura 13 se muestra la caracterización por espectroscopia FTIR.

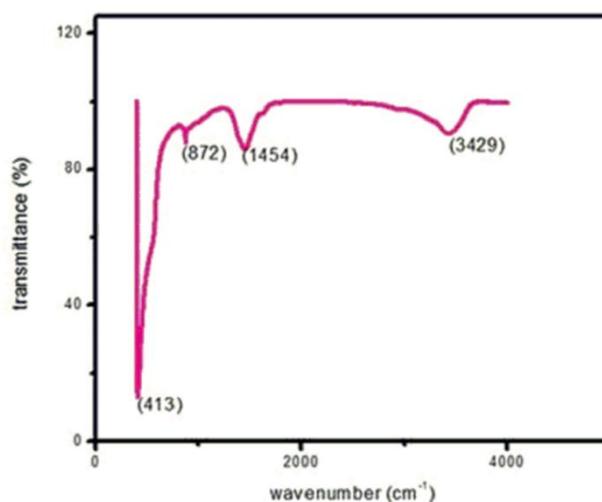


Figura 13. Espectro infrarrojo de las Nano ZnO [27].

### 3.7.2. ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE

Esta técnica de absorción molecular actúa en las regiones del ultravioleta y visible del espectro, y es usado ampliamente en la determinación de especies orgánicas e inorgánicas. Esta técnica se basa en la medición de la transmitancia o absorbancia de muestras problema que se encuentran diluidas en soluciones y colocadas en celdas transparentes de una determinada longitud. La ley de Beer es la ecuación que relaciona de forma lineal la concentración del analito con la absorbancia, según la siguiente ecuación: [26][49]

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

**Donde:**

**A:** Absorbancia

**T:** Transmitancia

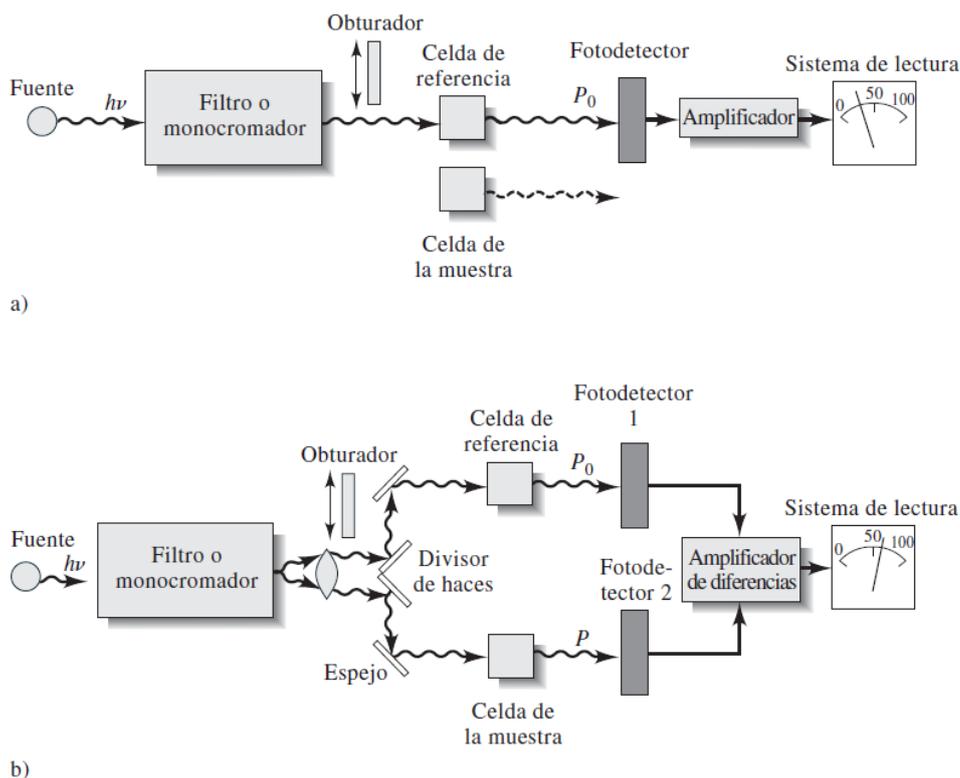
**P<sub>0</sub>:** Potencia radiante incidente

**P:** Potencia radiante transmitida

**E:** Absortividad molar

**b:** Longitud de la trayectoria de la muestra

**c:** Concentración del absorbente



**Figura 14.** Esquema de un espectrofotómetro UV-vis de un haz (A) y doble haz (B) [26].

Chia-Chang Lin y Chun-Jie Lin [28] en 2017, realizaron estudios sobre la viabilidad de utilizar un lecho empaquetado giratorio para producir nanopartículas de ZnO. Se hizo reaccionar cloruro de cinc ( $ZnCl_2$ ) con hidróxido sódico (NaOH). Seguidamente se realizó una calcinación a  $400^\circ C$  por una hora para producir nanopartículas de ZnO con un tamaño promedio de 43 nm. Las nano ZnO se caracterizaron por DRX para evaluar su fase cristalina, la morfología fue evaluada utilizando SEM, así como TEM. El espectro de absorción se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-vis. La composición elemental de las nano-ZnO se evaluó utilizando un espectrómetro EDS y para evaluar los grupos funcionales de superficie en las nano ZnO se utilizó un espectrofotómetro FTIR. En la figura 15 se observa el espectro UV-vis de estas Nano ZnO, la cual presenta una banda de absorción a 370 nm, para una temperatura de calcinación de  $400^\circ C$ .

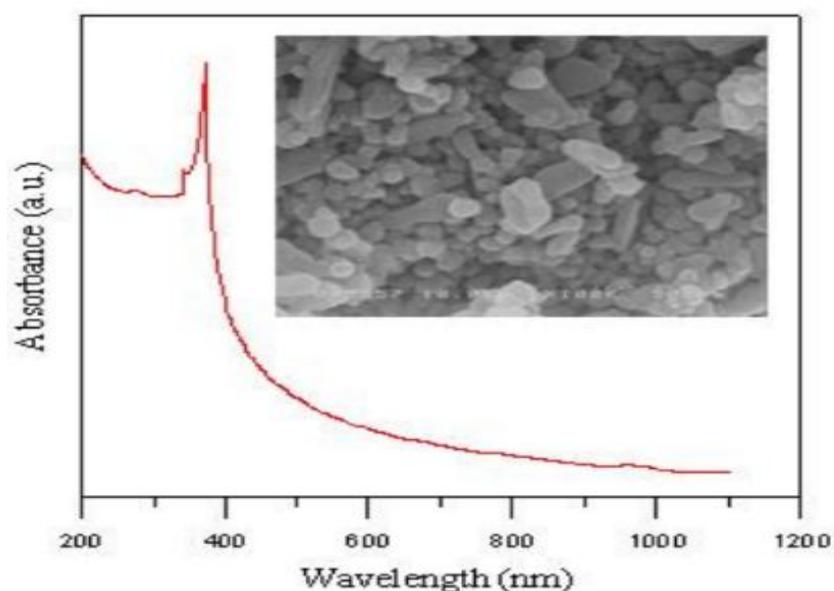
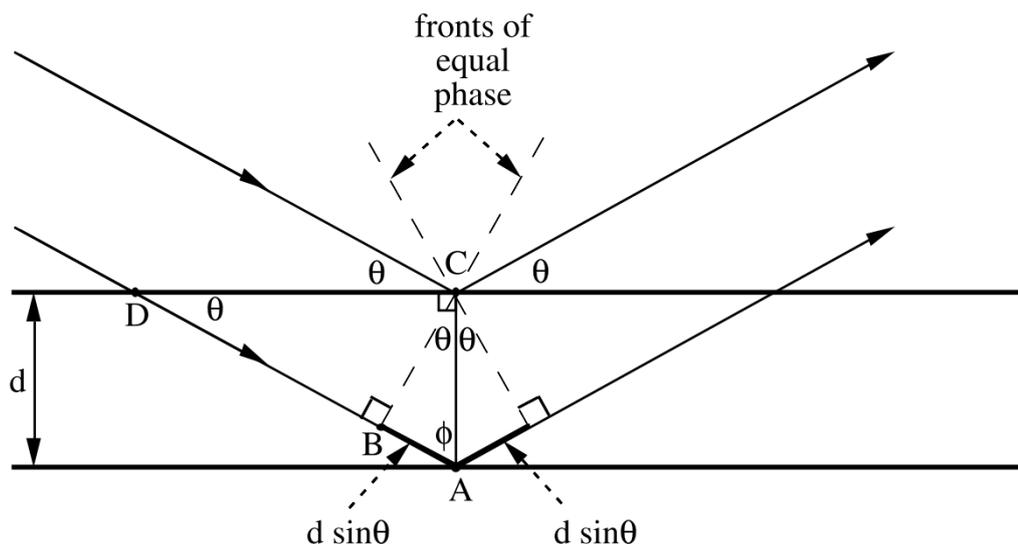


Figura 15. Espectro de absorción UV-visible de nano ZnO [28].

### 3.7.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de gran ayuda en la caracterización de materiales sólidos y para la identificación de fases cristalinas. Básicamente, cuando los cristales de un sólido se ubican en un conjunto de planos atómicos ordenados que poseen una determinada orientación, tienen la propiedad de difractar los rayos X formando un ángulo específico. En la figura 16 se puede apreciar dos haces de rayos X incidentes provenientes del difractómetro que llegan a colisionar en un plano, el cual posee un distanciamiento “d”. Estos rayos forman un ángulo  $\theta$  con los planos de dispersión, para luego ser difractados [29].



**Figura 16.** Difracción del rayo incidente en los planos de la red cristalina [29].

Molaei y colaboradores [1], en el 2015, realizaron un trabajo de síntesis y caracterización de diferentes nanoestructuras de óxido de zinc, a partir de dos polímeros de coordinación basados en quinoxalina ( $[\text{Zn}(\text{Quinoxalina})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{Quinoxalina} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Zn}(\text{Quinoxalina})_2(\text{Br})_2]_n$ ). Las nanoestructuras en el primer caso se produjeron por termólisis en ácido oleico, bajo calcinación a  $500^\circ\text{C}$  mediante el proceso Sol-gel. En el segundo caso se obtuvieron nanoestructuras de ZnO tipo nanopolvo, bajo calcinación a  $450^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ . Las nanoestructuras obtenidas de ZnO se caracterizaron por DRX y SEM. Las nano ZnO evidencian la ya conocida fase hexagonal de la estructura tipo wurtzita. En la figura 17 se observan los picos a  $2\theta$  de 31.7, 34.4, 36.2, 47.5, 56.6, 62.8, 66.4, 67.9 y 69.1. Los cuales se encuentran asociados a sus planos cristalinos hkl, correspondientes a (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201).

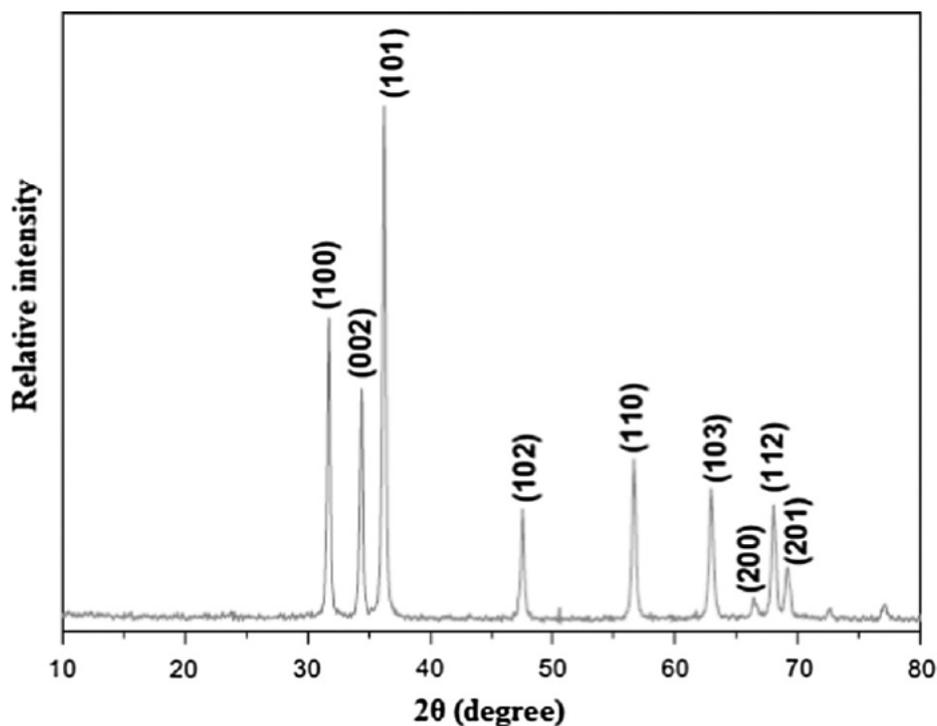
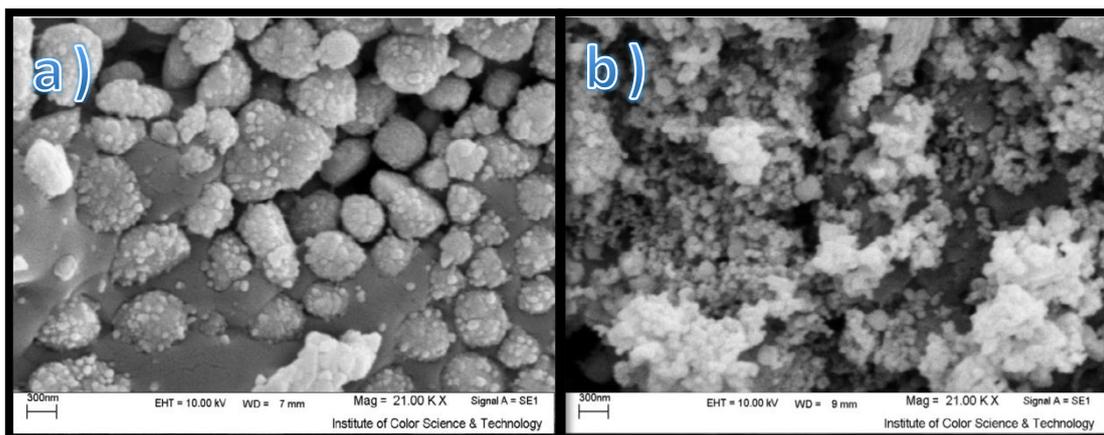


Figura 17. Difractograma de Nano ZnO [1].

### 3.7.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía de barrido electrónico es una técnica de caracterización física la cual permite estudiar y observar superficies de compuestos orgánicos o inorgánicos. El equipo realiza un barrido en la superficie de la muestra, incidiendo un haz de electrones con una alta energía, que van desde algunos cientos de eV hasta alrededor de unos 50 KeV, generando una señal de alta resolución de alrededor de los 100 Å, y proporcionando de esta manera información sobre la morfología de la muestra, y una profundidad de campo que se forma en los tres ejes coordenados. El equipo SEM puede estar acoplado a diversos detectores, como lo es el detector de electrones secundarios de alta resolución (SEI), detector de electrones retrodispersados (BEI) y detector de energía dispersiva de rayos X (EDS), el cual este último identifica los rayos X que generan los elementos en una muestra. En la figura 18 se puede observar una micrografía SEM de nanopartículas de ZnO [1].



**Figura 18.** Imagen SEM de nanopartículas de ZnO producidas a) por calcinación a 500 °C. b) por método Sol-Gel [1].

### 3.8. ENSAYO PARA EVALUAR EL GRADO DE CORROSIÓN EN SUPERFICIES PINTADAS

Este método de ensayo está basado en la norma ASTM D610 *Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*, y es la encargada de evaluar el grado de oxidación sobre superficies metálicas pintadas como el acero, esta norma establece una representación porcentual del área deteriorada de herrumbre de los revestimientos, para ello se hace una comparación visual entre la probeta después del ensayo de niebla salina con las fotografías patrones descritas en la norma, a cada patrón se le asigna un grado de corrosión de 0 al 10, el cual equivale a un rango porcentual de superficie que ha sido corroída [30]. Esta escala se detalla en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Escala del grado de corrosión [47].

Grado de Corrosión	Porcentaje de superficie corroída
10	Menos del 0.01%
9	Entre 0.01% y 0.03%
8	Entre 0.03% y 0.1%
7	Entre 0.1% y 0.3%
6	Entre 0.3% y 1%
5	Entre 1% y 3%
4	Entre 3% y 10%
3	Entre 10% y 16%
2	Entre 16% y 33%
1	Entre 33% y 50%
0	Más del 50%

Luego de esta primera identificación, se procede a identificar el tipo de distribución del óxido, donde:

**Spot Rusting (S):** Este tipo de distribución se da cuando el mayor porcentaje de oxidación se centra solo en determinadas áreas de la superficie pintada

**Rusting general (G):** Este tipo de distribución se da cuando varios tamaños de corrosión se distribuyen de manera aleatoria sobre la superficie pintada

**Pinpoint Rusting (P):** Este tipo de distribución se da cuando la corrosión se distribuye como pequeñas manchas individuales sobre la superficie pintada

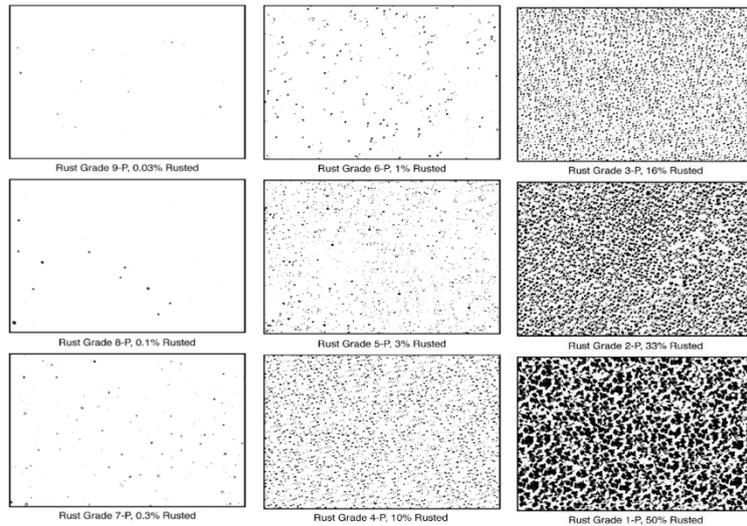
**Hybrid Rusting (H):** Este tipo de clasificación se da cuando la superficie corroída es un híbrido de las distribuciones de óxido mencionados anteriormente.

En la tabla 4 se establece el grado de corrosión según el porcentaje de superficie corroída, y de acuerdo a la forma de corrosión la asignación de un tipo de distribución.

**Tabla 4:** Escala del grado de corrosión y tipo de distribución [30].

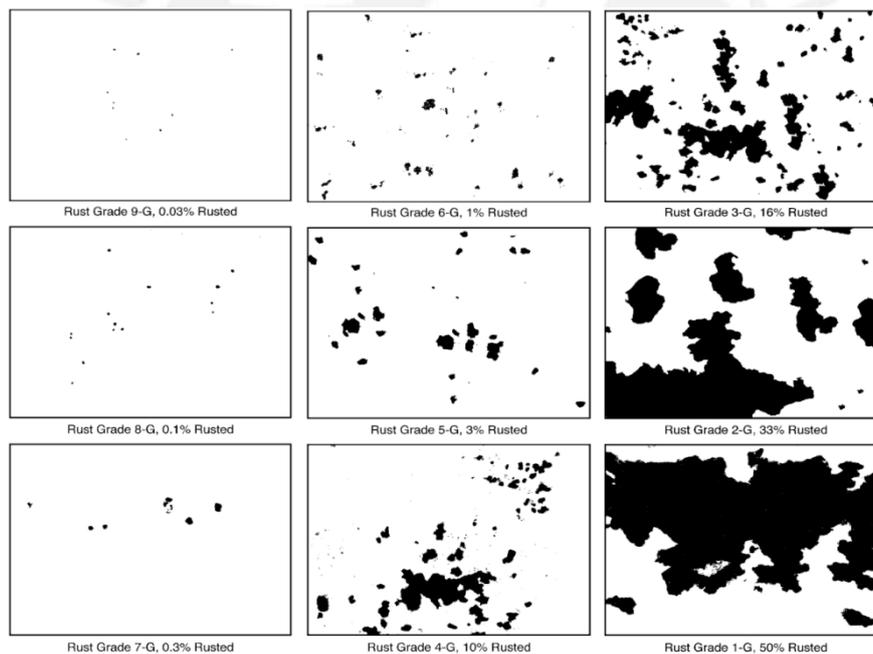
Grado de Corrosión	Porcentaje de superficie corroída	Tipo de distribución			
		S	G	P	H
10	Menos del 0.01%	-	-	-	-
9	Entre 0.01% y 0.03%	9-S	9-G	9-P	9-H
8	Entre 0.03% y 0.1%	8-S	8-G	8-P	8-H
7	Entre 0.1% y 0.3%	7-S	7-G	7-P	7-H
6	Entre 0.3% y 1%	6-S	6-G	6-P	6-H
5	Entre 1% y 3%	5-S	5-G	5-P	5-H
4	Entre 3% y 10%	4-S	4-G	4-P	4-H
3	Entre 10% y 16%	3-S	3-G	3-P	3-H
2	Entre 16% y 33%	2-S	2-G	2-P	2-H
1	Entre 33% y 50%	1-S	1-G	1-P	1-H
0	Más del 50%	-	-	-	-

En la figura 19 se observa de izquierda a derecha la imagen de cómo se ven físicamente los tipos de distribución P, desde el grado 9 hasta el 1.



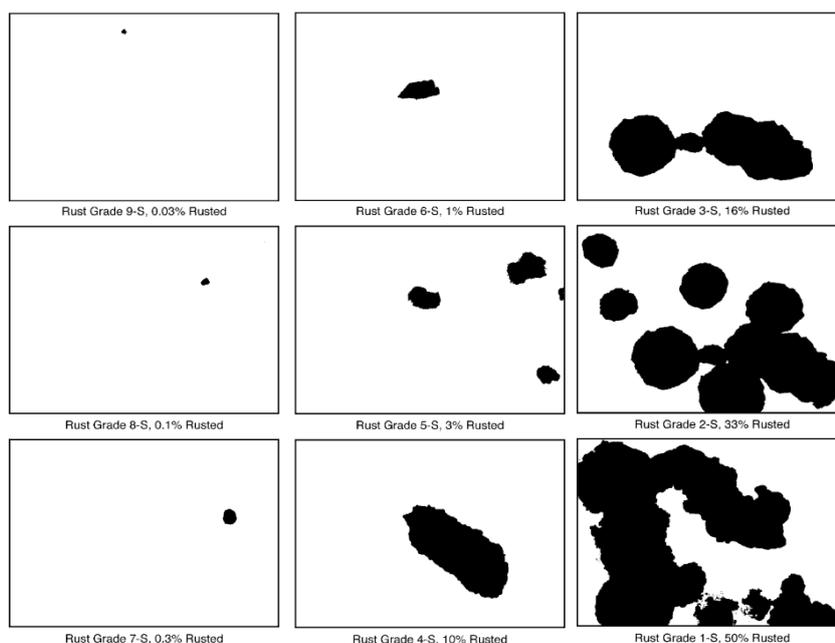
**Figura 19.** Grado de corrosión en tipo de distribución P [30].

En la figura 20 se observa de izquierda a derecha la imagen de cómo se ven físicamente los tipos de distribución G, desde el grado 9 hasta el 1.



**Figura 20.** Grado de corrosión en tipo de distribución G [30].

En la figura 21 se observa de izquierda a derecha la imagen de cómo se ven físicamente los tipos de distribución S, desde el grado 9 hasta el 1.



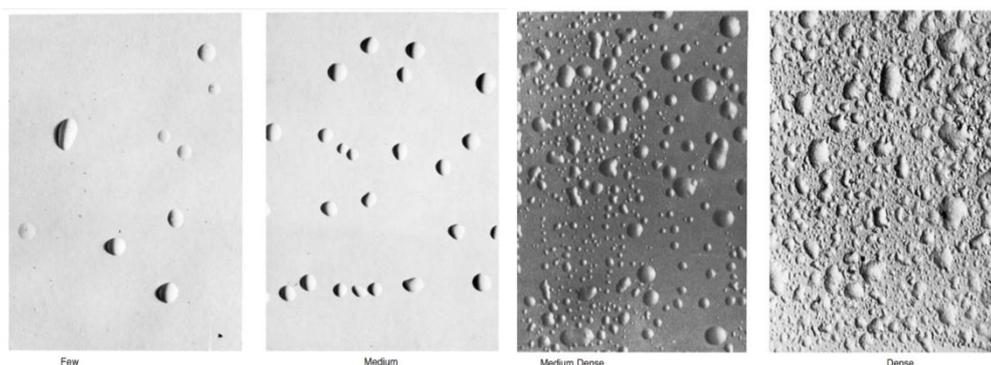
**Figura 21.** Grado de corrosión en tipo de distribución S [30].

### 3.9. ENSAYO PARA EVALUAR EL GRADO DE AMPOLLAMIENTO EN PINTURAS

Este método de ensayo está basado en la norma ASTM D714 *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints* y es la que evalúa el grado de formación de ampollas sobre sistemas de pinturas, este método permite describir el tamaño y la densidad de las ampollas, para ello se emplea estándares de referencia de tipo fotográfico, sometiendo al sistema de pintura a condiciones que causan ampollamientos. Los estándares de referencia de tamaño han sido divididos en cuatro rangos que van de una escala numérica de 10 a 0, donde el valor 10 representa ninguna formación de ampollas, el valor de 8 representa un tamaño de ampolla que se puede ver a simple vista, y los valores de 6, 4 y 2 representan tamaños que se van haciendo más grandes progresivamente [31].

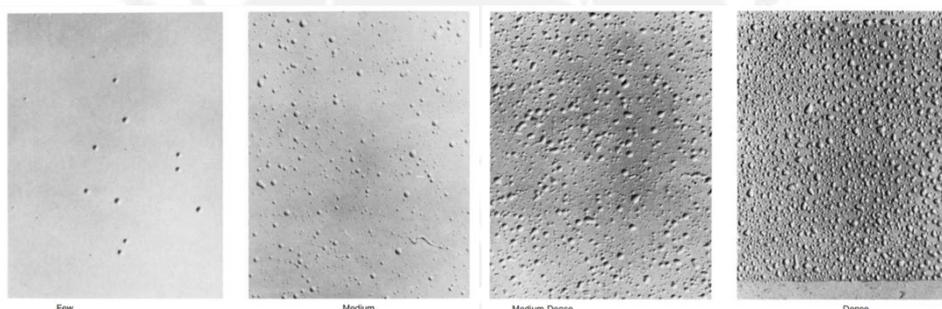
Los estándares de referencia de frecuencia han sido divididos en cuatro grupos para cada estándar de referencia de tamaño, designados como: Dense (D), Medium dense (MD), Medium (M) y Few (F).

En la figura 22 se observan de izquierda a derecha las imágenes del tamaño de ampollamiento correspondiente al grado N°2 desde pequeño hasta denso.



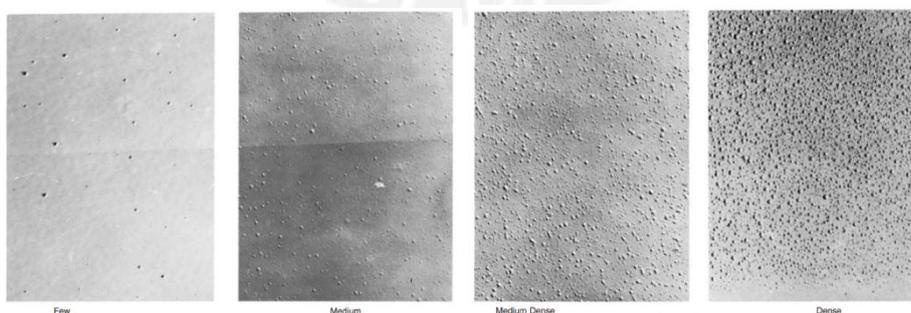
**Figura 22.** Tamaño de ampollamiento N° 2 [31].

En la figura 23 se observan de izquierda a derecha las imágenes del tamaño de ampollamiento correspondiente al grado N°4 desde pequeño hasta denso.



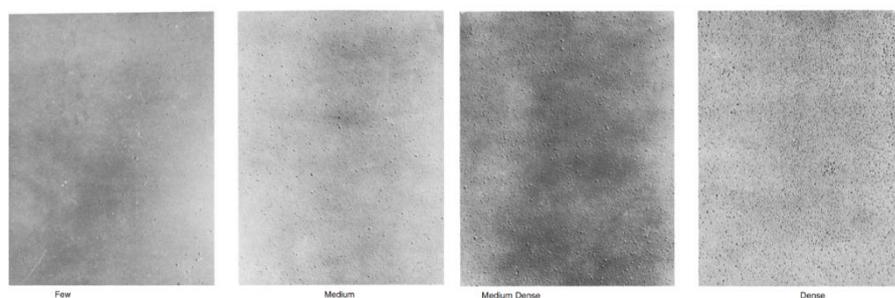
**Figura 23.** Tamaño de ampollamiento N° 4 [31].

En la figura 24 se observan de izquierda a derecha las imágenes del tamaño de ampollamiento correspondiente al grado N°6 desde pequeño hasta denso.



**Figura 24.** Tamaño de ampollamiento N° 6 [31].

En la figura 25 se observan de izquierda a derecha las imágenes del tamaño de ampollamiento correspondiente al grado N°8 desde pequeño hasta denso.



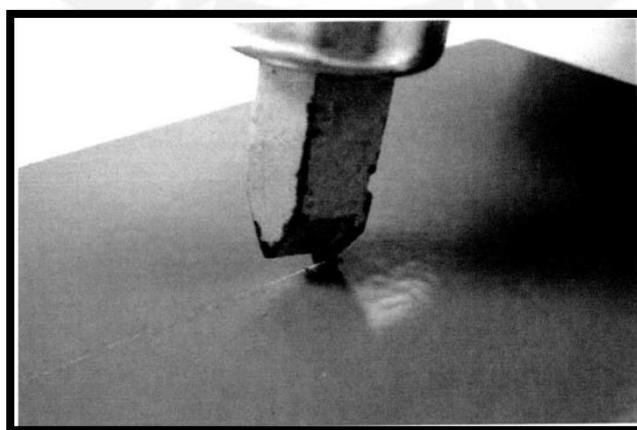
**Figura 25.** Tamaño de ampollamiento N° 8 [31].

### **3.10 ENSAYO PARA LA EVALUACIÓN DE MUESTRAS PINTADAS O REVESTIDAS SOMETIDAS A AMBIENTES CORROSIVOS**

Este método de ensayo está basado en la norma ASTM D1654 *Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments* y es la que evalúa la resistencia de muestras pintadas o revestidas luego de haber sido sometido a un ambiente corrosivo, mediante formación de ampollas, pérdida de adhesión en una línea de corte o algún fallo del recubrimiento.

Se realiza una incisión con un material de corte al recubrimiento, hasta llegar al sustrato metálico, generalmente se hace un trazo horizontal, esto permite evaluar y comparar el sistema de recubrimiento [32].

En la figura 26 se representa la realización de una incisión sobre la superficie metálica.



**Figura 26.** Realización de la incisión sobre la superficie del sustrato-recubrimiento [32].

En la tabla 5 se muestra la clasificación del grado de incisión de acuerdo a la distancia deslaminada desde el trazo inicial, luego del ensayo de niebla salina.

**Tabla 5:** Clasificación del grado de incisión [32].

<b>Clasificación</b>		
<b>Milímetros</b>	<b>Pulgadas (aprox.)</b>	<b>Número de clasificación</b>
<b>0</b>	0	10
<b>Más de 0 a 0.5</b>	0 a 1/64	9
<b>Más de 0.5 a 1.0</b>	1/64 a 1/32	8
<b>Más de 1.0 a 2.0</b>	1/32 a 1/16	7
<b>Más de 2.0 a 3.0</b>	1/16 a 1/8	6
<b>Más de 3.0 a 5.0</b>	1/8 a 3/16	5
<b>Más de 5.0 a 7.0</b>	3/16 a 1/4	4
<b>Más de 7.0 a 10.0</b>	1/4 a 3/8	3
<b>Más de 10.0 a 13.0</b>	3/8 a 1/2	2
<b>Más de 13.0 a 16.0</b>	1/2 a 5/8	1
<b>Más de 16.0 a más</b>	5/8 a más	0

## **IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS**

#### **REACTIVOS**

Nanopartículas de ZnO, 99.5% pureza, 15-25nm tamaño de partícula, Industrias

Avanzare. (Ver anexo 02)

Acetona P.A

Metanol P.A

Thinner P.A, marca *Aurora*, corporación Mara

Pintura alquídica sintética de acabado mate, marca *Aurora*, corporación Mara (Ver anexo 01)

Agua desionizada (Millipore)

#### **MATERIALES**

Acero estructural A36, al 0.26%w de carbono, procedencia China Vasos de precipitados de 100 mL

Vasos de precipitados de 50 mL

Frascos de 500 mL

Viales de 10 mL

Viales de 5 mL

Recipientes de vidrio de 100mL

Guantes de nitrilo

Guantes de seguridad

Gafas de seguridad

Discos de lijado #60 y #120

#### **EQUIPOS**

Balanza analítica marca *Sartorius*, modelo *CP 224S* con tolerancia de  $\pm 0,0010$ .

Espectrofotómetro FT-IR modelo *Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer*.

Equipo UV/Vis *Agilent 8453*, con celdas de cuarzo de 1cm de paso.

Esmeriladora marca *Black & Decker*, modelo *G720N* de 820 watts.

Microscopio electrónico de barrido marca *QUANTA*, modelo *650*.

Analizador elemental marca *HORIBA*, modelo *HR320*.

Difractómetro marca *BRUKER*, modelo *D8-FOCUS*.

Compresora de aire marca *Okayama*.

Medidor de espesor de recubrimiento Deltascope MP30, marca Fischer.

Cámara de corrosión acelerada marca Ascott, modelo S1000is de 1000L de capacidad.



**Figura 27.** Imágenes de algunos equipos y materiales utilizados en el presente estudio.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

### 4.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier fue realizado utilizando el espectrofotómetro modelo Frontier FT/NIR Perkin – Elmer, con un rango de barrido entre 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para la preparación de la pastilla se pesaron 2 mg de la muestra, y se mezclaron en un mortero con 6mg de KBr hasta obtener una mezcla homogénea. Luego de esto se colocó en el contenedor de la pastilla y se prensó 10 MPa por 4 min aproximadamente.

Estas mediciones se realizaron en el Laboratorio de Instrumentación de la Sección Química – PUCP.

### 4.2.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

El espectro UV-visible de las nanopartículas de ZnO dispersas en agua desionizada, fue identificado con el espectrofotómetro UV/Vis Agilent 8453, en un rango de 300-400 nm. La muestra fue sonicada previamente a la medición, por un periodo de 60 min, para obtener una dispersión uniforme.

Estas mediciones se realizaron en el Laboratorio de Instrumentación de la Sección Química – PUCP.

### 4.2.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El compósito de pintura alquídica con nanopartículas de óxido de zinc fue caracterizado con un microscopio electrónico de barrido, marca QUANTA, modelo 650; el analizador elemental utilizado para determinar la composición en % en peso y en % atómico, fue marca HORIBA, modelo iHR 320. El equipo SEM se trabajó a 15kV y 10Ma.

Estas mediciones se realizaron en el Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP.

#### 4.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación de las fases cristalinas de las nano-ZnO, realizada por Difracción de Rayos X, para lo cual se empleó un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS que usó una fuente de  $\text{CuK}_\alpha$  de  $\lambda=1.5406\text{\AA}$ . El rango angular del análisis fue realizado de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), con un paso de  $0.02^\circ$  y con un tiempo por paso de 0.4 segundos.

El voltaje de salida del tubo generador de rayos X fue de 40 kV, y la corriente de salida fue de 40 mA. Se usó el tipo de detector PSD Lynxeye.

Estos ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

#### 4.3. PASOS PARA LA INCORPORACIÓN DE NANO ZNO

Se midieron 20mL de pintura por triplicado por cada concentración para la incorporación posterior de nanopartículas de ZnO.



**Figura 28.** Imagen de la medición de la pintura.

Se vertió la pintura en cada uno de los recipientes de vidrio, que son de fácil limpieza.

Se añadió 4mL de disolvente thinner *AUROTHINNER ALQ-TRAFFIC NF*, con una varilla de vidrio; se mezcló con la cantidad de pintura medida.

Se añadieron los pigmentos de nano-ZnO de forma esparcida en el recipiente, y convirtiendo el volumen de pintura en peso mediante la densidad establecida en la ficha técnica de la pintura, se determinaron los pesos de nanopartículas necesarios en las concentraciones de 0.5, 1.5 y 3.0% w.



**Figura 29.** Imagen del pesado de las nano ZnO

Se procedió a realizar la agitación mecánica, para la incorporación de las nano ZnO en la pintura, durante unos 20 minutos.

Se fue añadiendo en forma lenta y esparcida las nano ZnO, para lograr un buen resultado.

El lapso entre el procedimiento de agitación mecánica y el llenado al vaso de la pistola de pintar, se trató de realizar lo más rápido posible para evitar que las nanopartículas se junten provocando aglomeración.

#### **4.3.1. PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PINTURAS**

A continuación son presentadas las muestras de recubrimiento preparadas con diferentes adiciones de nano-ZnO.

Recubrimiento 1: Pintura alquídica comercial que no incorpora pigmento nanoparticulado de óxido de zinc en su composición.

Recubrimiento 2: Pintura alquídica comercial que incorpora pigmento nanoparticulado de óxido de zinc de 0.5% en peso en su composición.

Recubrimiento 3: Pintura alquídica comercial que incorpora pigmento nanoparticulado de óxido de zinc de 1.5% en peso en su composición.

Recubrimiento 4: Pintura alquídica comercial que incorpora pigmento nanoparticulado de óxido de zinc de 3.0% en peso en su composición.

Se prepararon los volúmenes requeridos de recubrimiento de acuerdo a los procedimientos especificados por la ficha técnica de la empresa de pintura. Con el fin de obtener una mezcla homogénea de los componentes del recubrimiento, se realizó una agitación mecánica previa para redispersar los componentes del recubrimiento.

Los recubrimientos del 2 al 4 contienen nanopartículas de ZnO con diferentes porcentajes en peso.

#### 4.3.2. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS PROBETAS DE ACERO

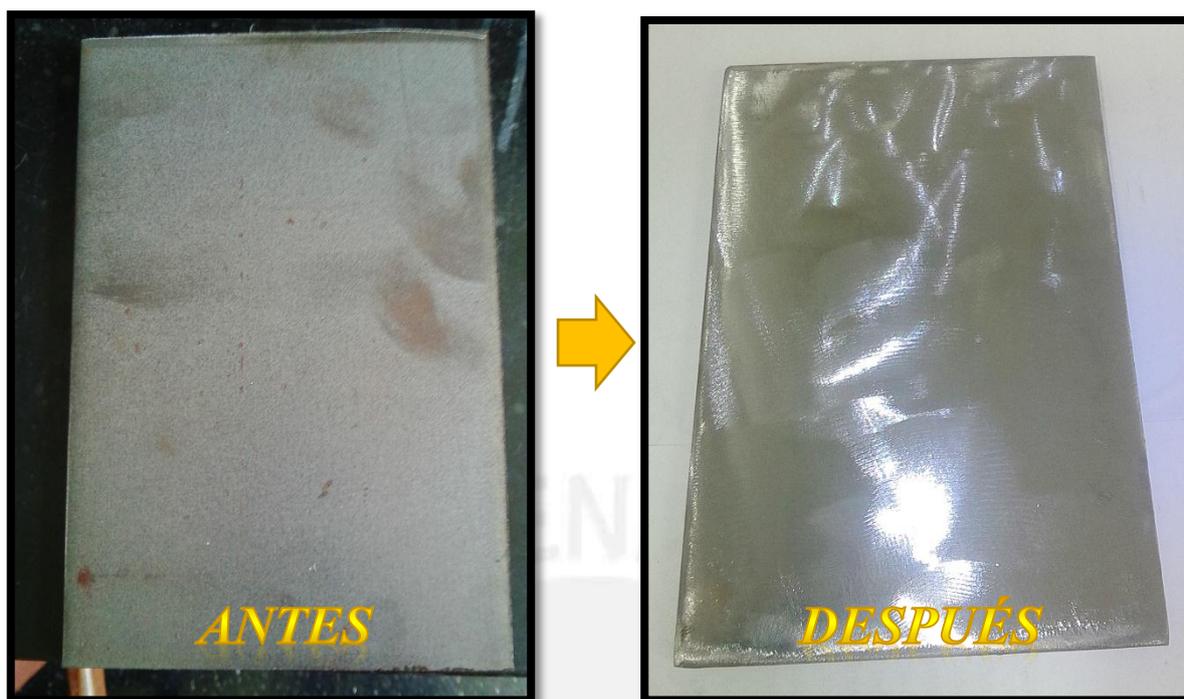
Probetas de acero al bajo carbono (0.26%w de carbono), de dimensiones de 10cm de ancho x 15cm de largo x 1/4pulg de espesor fueron desengrasadas con acetona por ambas caras.

Ambos lados de las placas de acero fueron lijados manualmente con una lija #100 en sentidos perpendiculares para procurar obtener un lijado homogéneo.

Se alisó ambos lados de las placas con lija #240 en sentidos perpendiculares para obtener un lijado más fino.

Se pulieron ambas caras de la probeta utilizando un lijado mecánico, con lijas # 60 (grano más ancho) y #120 (grano más fino), con una esmeriladora marca **BLACK & DECKER**, modelo **G720N** de 820 watts.

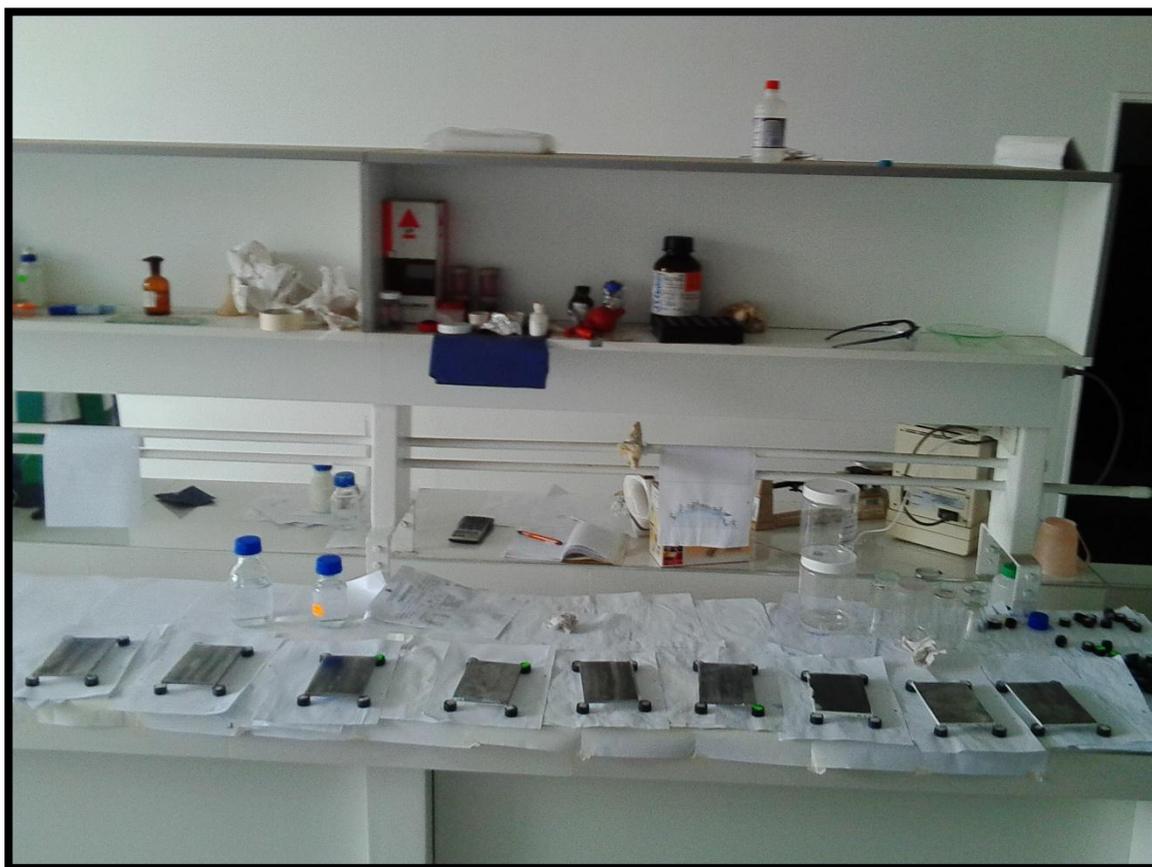
Terminado el proceso de abrasión, los restos de polvos o partículas producto del rozamiento mecánico que hayan podido quedar adheridos a la superficie de las probetas fueron eliminados con una pistola de aire a presión que contó con sus respectivos filtros de humedad y aceite.



**Figura 30.** Imagen de las probetas antes y después del proceso de lijado.

Por último, se realizó una limpieza repetitiva de las caras de las placas con metanol para retirar los remanentes del lijado no visibles, y se utilizó acetona para retirar restos de grasas producto de la manipulación.

El proceso de tratamiento de limpieza se realizó en una campana extractora de gases, utilizándose los equipos de protección adecuados como gafas de seguridad, mascarilla para gases y guantes (de nitrilo y gruesos de seguridad) para evitar tanto la contaminación de las placas de acero por agentes externos, como para evitar riesgos en la salud.



**Figura 31.** Colocación de las probetas de acero previas al pintado.

#### **4.3.3. APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PINTURAS**

Se aplicaron los recubrimientos sobre ambas caras de las placas de acero utilizando un sistema de pintado por aspersion, con una compresora de aire marca Okayama, a una presión de trabajo aproximada de  $40 \text{ lb/plg}^2$ .

Se aplicó una sola capa, ya que esta es la responsable de la adhesión del sustrato con el recubrimiento.



**Figura 32.** Probetas de acero, después del sistema de pintado.

Luego, se realizó el pintado de la capa posterior, con las mismas condiciones que la anterior [38].

Una vez que se alcanzó el espesor deseado en ambas caras de las probetas, se aplicó resina epóxica en los bordes de cada probeta, con el fin de evitar la corrosión desde esta zona hacia el interior de la probeta.

Terminado el procedimiento de pintado, luego de un día y medio se procedió a guardar las probetas de acero en bolsas herméticas, para evitar que la corrosión afecte las muestras antes de realizar los respectivos ensayos.

#### 4.4 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DEL ENSAYO DE NIEBLA SALINA

Los recubrimientos preparados fueron ensayados en cámara de niebla salina, siguiendo los parámetros de la norma ASTM B117 *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus* [33].

Antes del ensayo, el espesor de película seca del recubrimiento fue determinado con un medidor Deltascope MP30, en 06 distintos puntos de la superficie de la probeta, para obtener un valor medio de espesor en micrómetros.

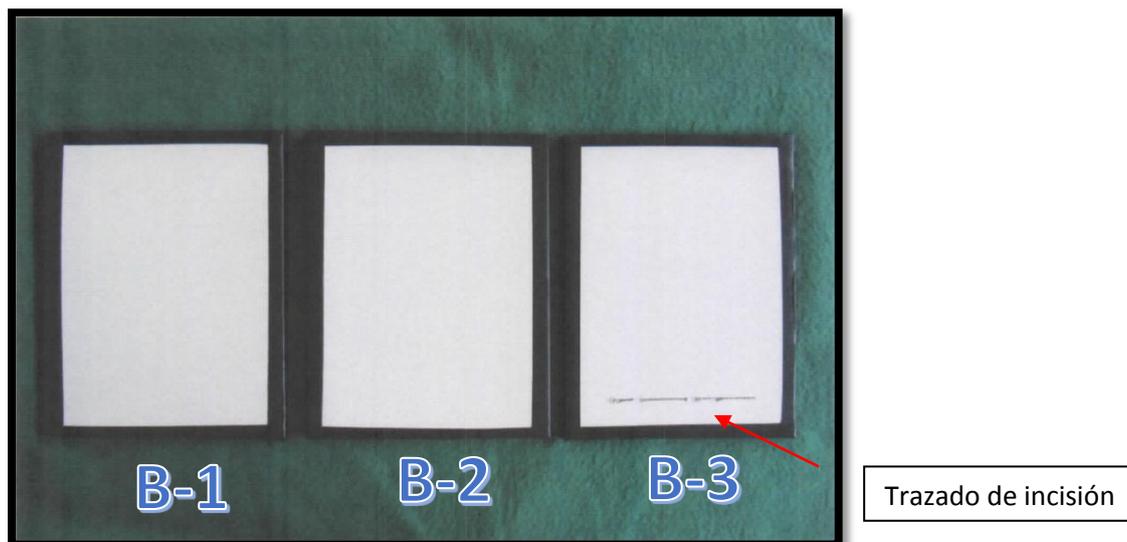
Luego, se procedió a cubrir los bordes de las probetas con una cinta de protección de color gris característico, para asegurar que no se inicie una corrosión por esta zona no representativa.

Se colocaron las 12 probetas con recubrimiento, 3 series de 3 con diferentes concentraciones de nanopartículas de óxido de zinc y 1 serie de 3 probetas más con la pintura alquídica comercial que se usó de blanco. El ensayo tuvo una duración de 264h u 11 días.

Al finalizar el ensayo las probetas fueron evaluadas siguiendo los procedimientos establecidos en la norma ASTM D610 que corresponde al método de ensayo para evaluar el grado de corrosión en superficies pintadas [8][47].

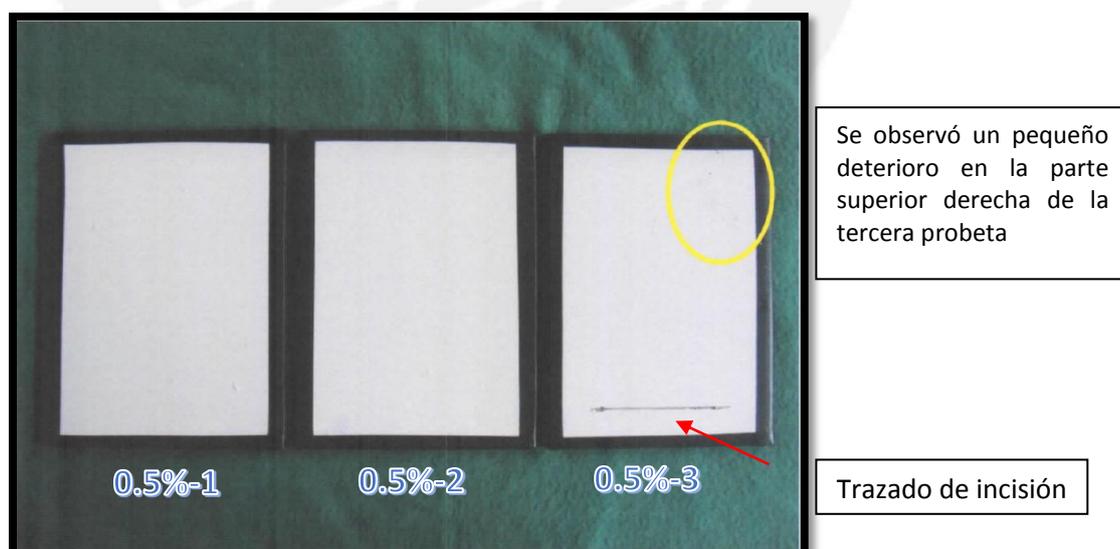
Asimismo, el grado de ampollamiento [48] y desgaste en la incisión [49] fueron evaluados, siguiendo los lineamientos de las normas ASTM D714 y D1654, respectivamente.

En la figura 33 se muestran las 3 probetas que solo contienen pintura alquídica que sirvieron de blanco, las cuales en las dos primeras (B-1 y B-2), se evaluaron grado de oxidación y ampollamiento, y en la tercera (B-3) solo incisión.



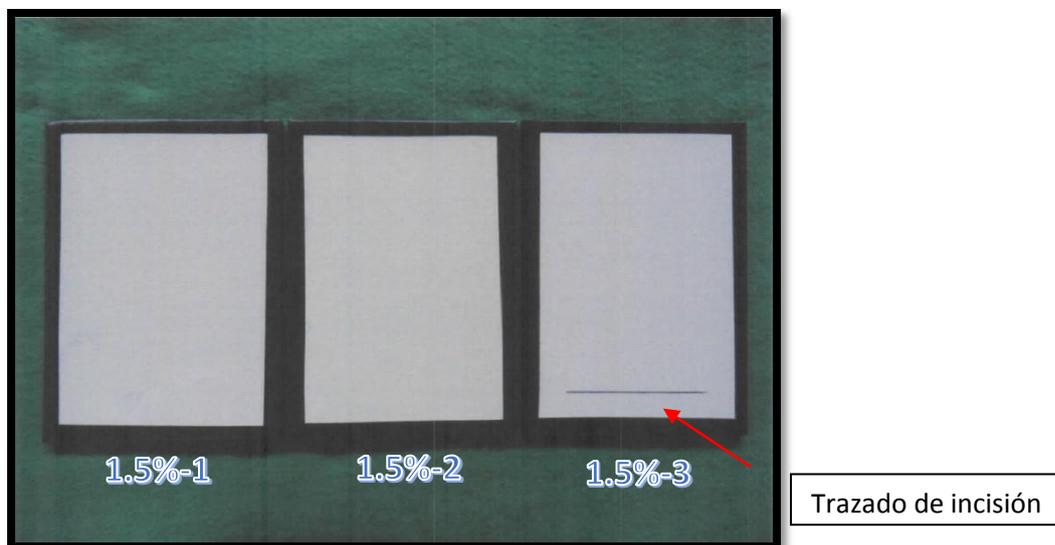
**Figura 33:** Muestras en blanco que contienen solo pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada.

En la figura 34 se muestran las 3 probetas que contienen 0.5%w de nano-ZnO en pintura alquídica, las cuales en las dos primeras (0.5%-1 y 0.5%-2), se evaluaron grado de oxidación y ampollamiento, y en la tercera (0.5%-3) solo incisión.



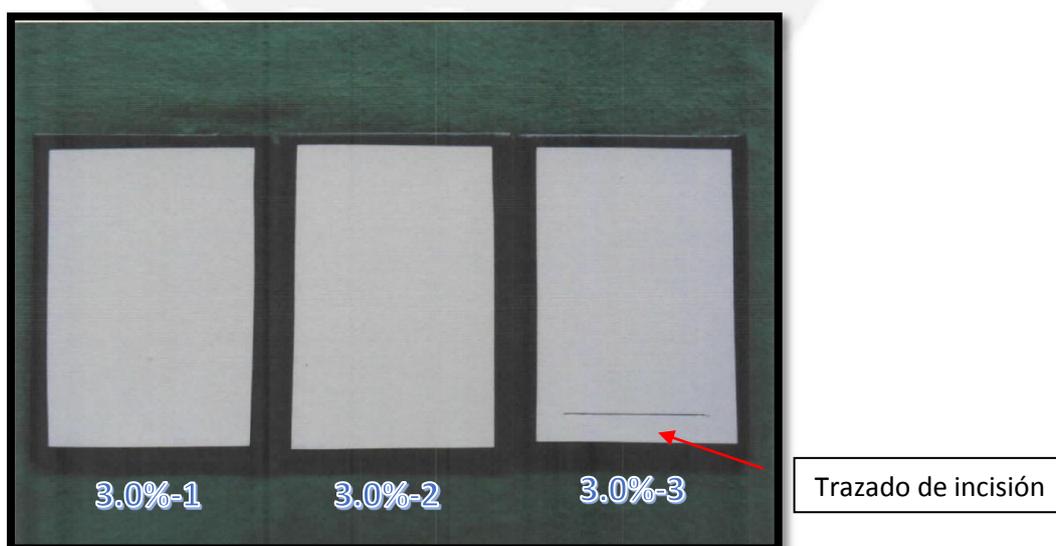
**Figura 34:** Muestras que contienen 0.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada.

En la figura 35 se muestran las 3 probetas que contienen 1.5%w de nano-ZnO en pintura alquídica, las cuales en las dos primeras (1.5%-1 y 1.5%-2), se evaluaron grado de oxidación y ampollamiento, y en la tercera (1.5%-3) solo incisión.



**Figura 35:** Muestras que contienen 1.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada.

En la figura 36 se muestran las 3 probetas que contienen 3.0%w de nano-ZnO en pintura alquídica, las cuales en las dos primeras (3.0%-1 y 3.0%-2), se evaluaron grado de oxidación y ampollamiento, y en la tercera (3.0%-3) solo incisión.



**Figura 36:** Muestras que contienen 3.0%w de nano ZnO con pintura alquídica, antes del ensayo de corrosión acelerada.

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

#### 5.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se realizó el análisis de caracterización de la nanopartículas de ZnO, mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), [27].

En la figura 36 se pueden apreciar las bandas características mostradas por FTIR de las nanopartículas de ZnO.

Se puede apreciar la banda más notoria en el rango de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , la cual es debida a las vibraciones de tensión que produce el enlace Zn-O de las nanopartículas presentes [27][34].

Otra de las bandas características y notorias es la que se puede observar en el rango de  $3300\text{ cm}^{-1}$  a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , la cual es debida a la vibración de tensión del grupo hidroxilo, que produce el enlace O-H del  $\text{H}_2\text{O}$  contenido como humedad presente, lo cual es un indicador de que habrá cierta relación entre la segunda banda y la humedad que presenten las nanopartículas [27][35][34].

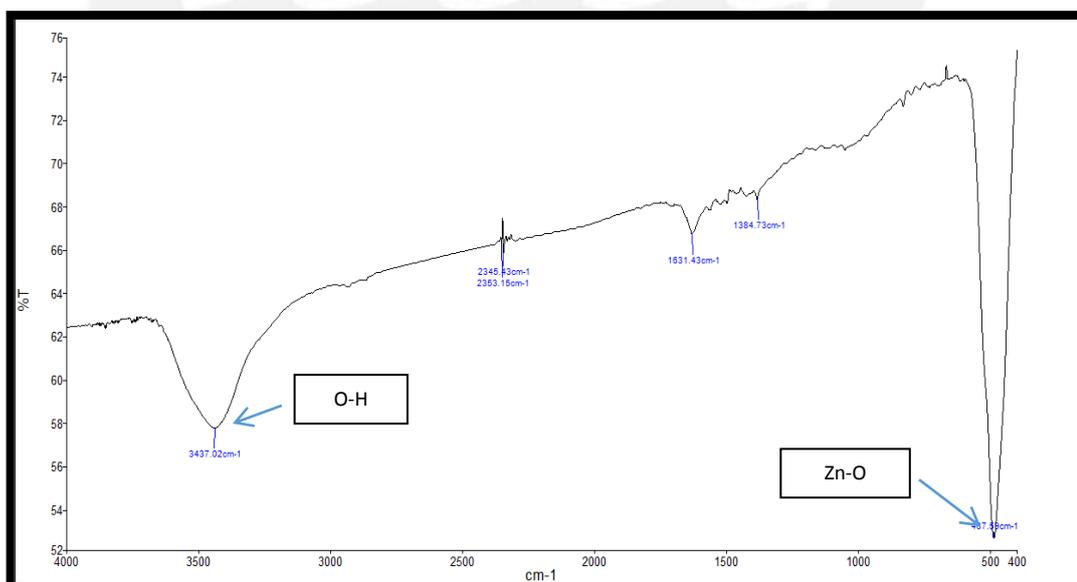
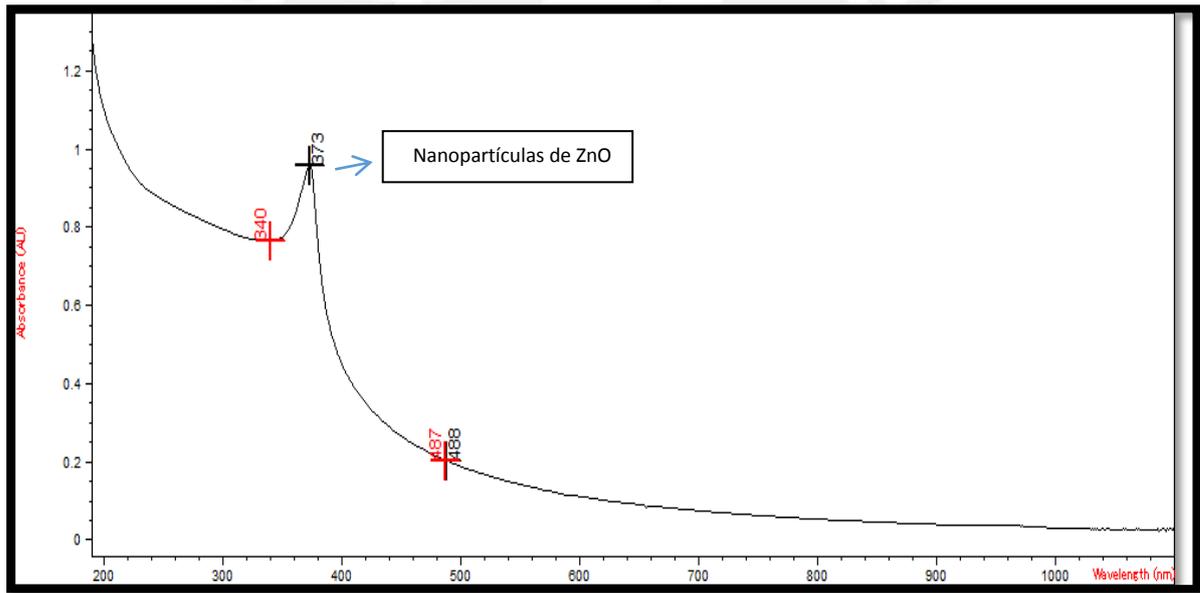


Figura 37. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de las nanopartículas de ZnO

### 5.1.2. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

Se realizó el análisis de caracterización mediante un análisis de espectrofotometría UV-visible. Las nano ZnO fueron dispersadas en agua desionizada como parte del procedimiento de análisis de la técnica. En la figura 37 se puede observar el espectro UV-vis de las nanopartículas de ZnO, el cual presenta una banda de absorción característica de la estructura hexagonal tipo wurtzita, a una longitud de onda de 373nm [28][34].

La energía del intervalo de energía o *band gap* de las nano-ZnO se estimó de acuerdo a la ecuación de Planck ( $E_g=hc/\lambda$ , donde  $E_g$  representa el valor de esta energía,  $h$  es la constante de Planck cuyo valor constante es  $4.14 \times 10^{-15}$  eVs,  $c$  es la velocidad de la luz cuyo valor constante es  $2,99 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup> y  $\lambda$  es la longitud de onda de 373nm), obteniendo un valor estimado de 3.32eV, el cual es coherente con el ZnO [34].



**Figura 38:** Espectro UV-visible de las nanopartículas de ZnO dispersas en agua desionizada.

### 5.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El polvo de nanopartículas de ZnO fue preparado en el portamuestra estándar y analizado por DRX. Se compararon los difractogramas de la muestra con los de la base de datos ICDD-2007 [54], identificándose con un 97.22% en peso al ZnO en la fase de la Zincita, utilizando el método de Rietveld. La figura 38 muestra el espectro del análisis de DRX de las nano ZnO, en picos a  $2\theta = 31.9^\circ, 34.5^\circ, 36.2^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ, 62.8^\circ$  y  $67.9^\circ$ , que se producen por las difracciones de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), respectivamente, y que son característicos del ZnO de estructura cristalina tipo wurtzita [34].

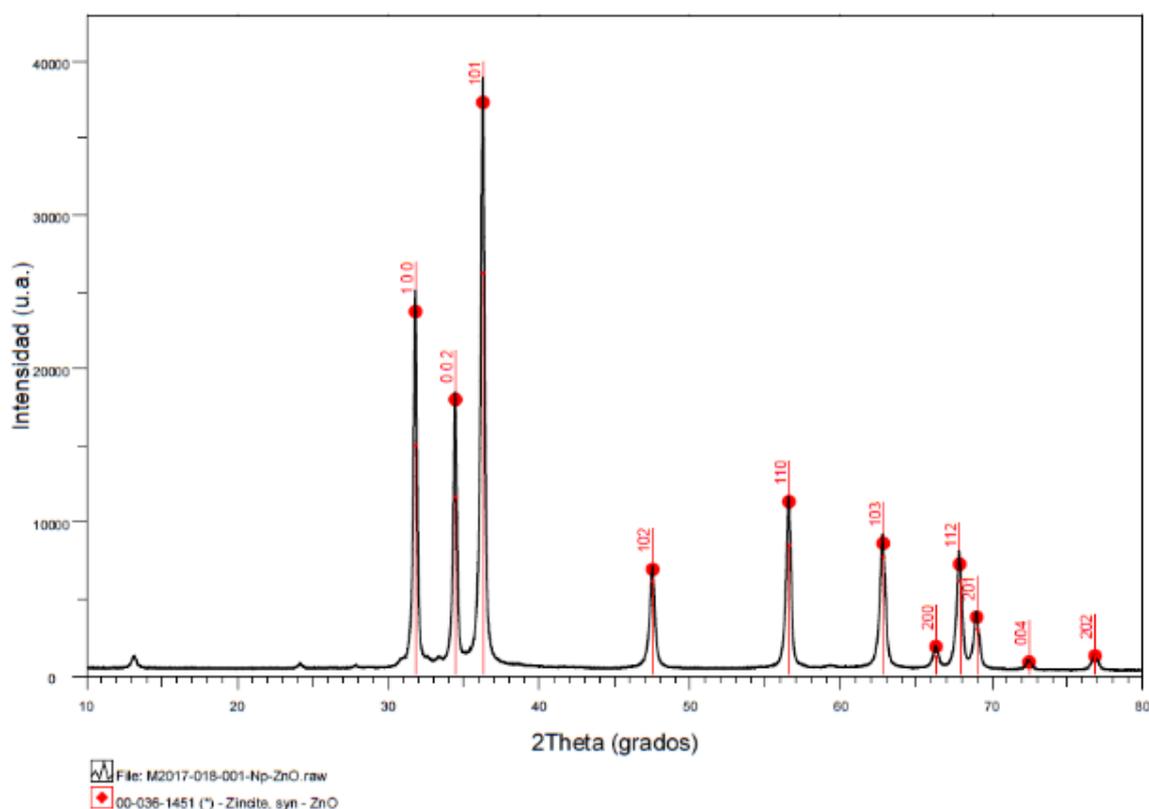
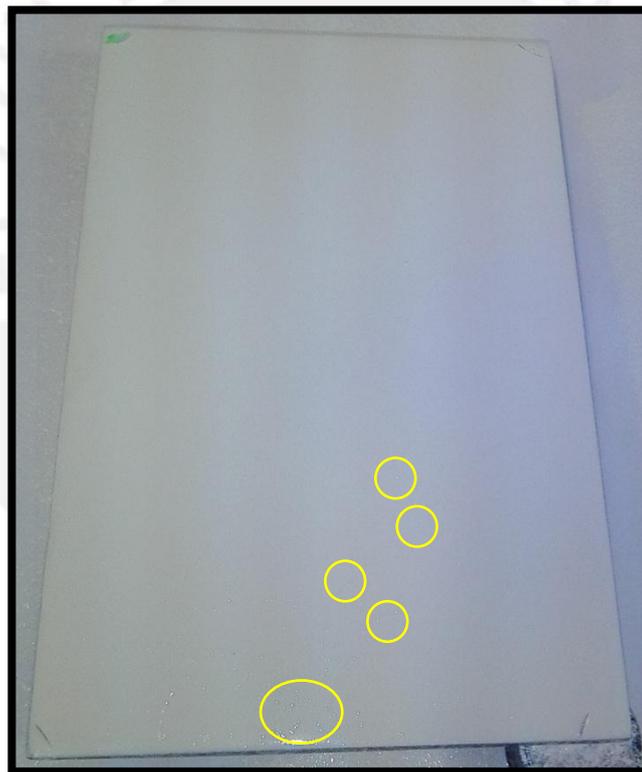


Figura 39: Difractograma de rayos X de las nano ZnO

## 5.2. EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Las nano ZnO se incorporaron dispersándolas en la pintura alquídica en las concentraciones de porcentaje en peso señaladas de 0.5, 1.5 y 3.0%w. Se observó que las nanopartículas de 0,5%w no sufrieron cambios notorios en la superficie de la película de pintura, mientras que en la concentración de 3,0%w las nano ZnO se aglomeran levemente en algunas partes de la superficie de la probeta. En la figura 40 se puede observar la probeta con 3,0%w de nano-ZnO con pequeños signos de aglomeración. También se observó que el color de la pintura no sufrió alteración alguna, ya que las nanopartículas (tamaño menores a 100nm).



**Figura 40:** Probeta con 3.0%w de nano ZnO

### 5.2.1. MEDICIÓN DE ESPESOR DE RECUBRIMIENTO

Se realizaron 06 medidas en micrómetros, de cada probeta recubierta en diversos puntos de las superficies, haciendo la anotación de un valor mínimo y máximo con la respectiva media y desviación estándar, tal como se muestra en la tabla 6 [54].

**Tabla 6:** Datos de espesores obtenidos de los recubrimientos.

MUESTRA	Espesor de recubrimiento, $\mu\text{m}$				Número de medidas
	Mínimo	Máximo	Promedio	Desviación estándar	
Blanco 1	52.3	103	68.9	17.9	6
Blanco 2	71.8	112	86.2	14.2	6
Blanco 3	57.8	85.4	69.9	11.9	6
0.5%-1	70.9	84.7	79.1	5.2	6
0.5%-2	59.8	72.3	62.3	4.0	6
0.5%-3	57.4	68.5	67.1	5.6	6
1.5%-1	74.5	88.1	78.5	5.9	6
1.5%-2	70.1	77.1	73.6	2.6	6
1.5%-3	68.7	83.2	76.2	5.7	6
3.0%-1	76.2	81.9	79.0	2.0	6
3.0%-2	70.6	88.2	81.2	7.7	6
3.0%-3	76.5	90.3	84.6	4.9	6

## 5.2.2. EVALUACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Se utilizó Espectroscopía FTIR para evaluar la presencia de las nano-ZnO incorporadas en la pintura alquídica modificada con las distintas concentraciones de nanopartículas de óxido de zinc. En la figura 41 podemos observar el espectro de las nanopartículas de ZnO. En la figura 42 podemos observar el espectro de la pintura alquídica. En la figura 43 se puede visualizar el espectro de los tres tipos de concentraciones usados, y en la figura 44 se muestran los espectros comparativos de lo antes mencionado.

En el espectro de la figura 41, el pico característico se observa en el rango  $400\text{cm}^{-1}$  a  $500\text{cm}^{-1}$ , el cual es debido a las vibraciones de las nano ZnO [27][35][34].

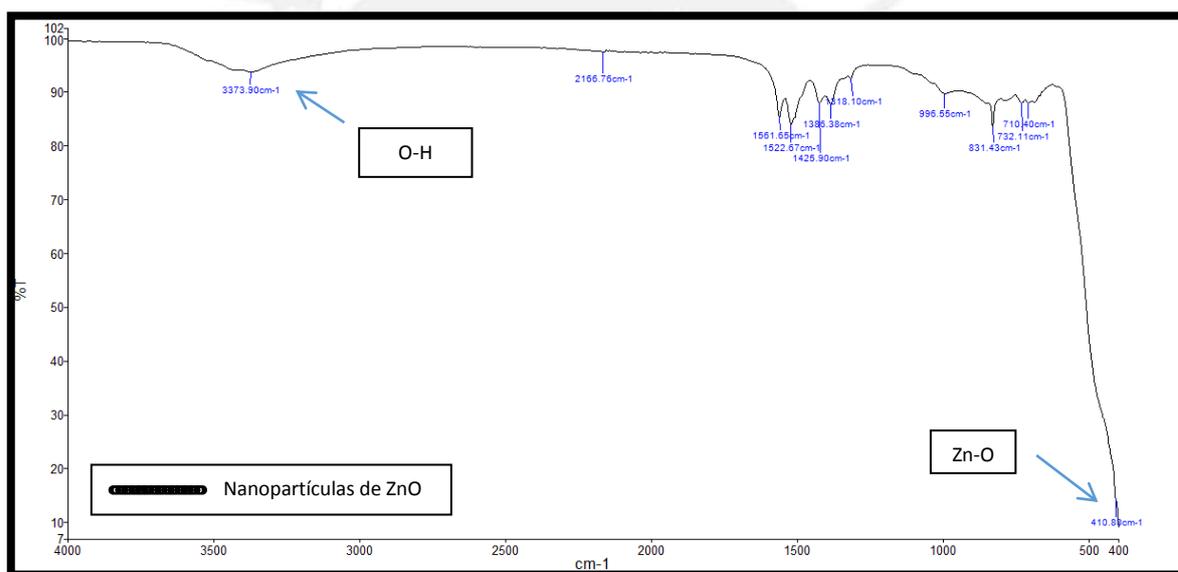


Figura 41: Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO

En el espectro de la figura 42, la pintura alquídica muestra una banda de absorción en el rango de  $3390\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde al grupo OH [37]. En el rango de  $2923$  y  $2854\text{cm}^{-1}$  se presentan bandas las cuales representan a los alcanos, y en  $1731\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda, la cual representa a la tensión C=O y a  $1269\text{ cm}^{-1}$  la tensión C-O-C, de los ésteres [55][56].

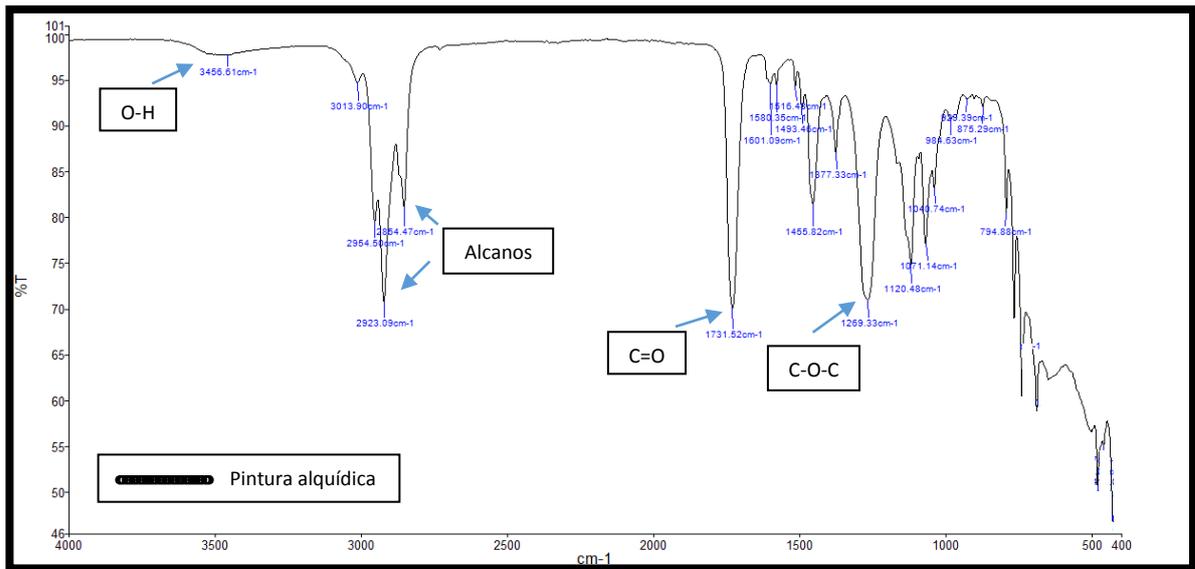


Figura 42. Espectro FTIR de la pintura alquídica

En el espectro de la figura 43, podemos ver los espectros de las tres concentraciones de nano ZnO utilizadas, las cuales fueron de 0.5, 1.5 y 3.0%w, las cuales están casi superpuestas por poseer los mismos grupos funcionales ya mencionado, adicionando el espectro de las nano ZnO en el rango de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $500\text{cm}^{-1}$ . No se observó una diferencia significativa entre las bandas del ZnO que pueda ser relacionado con porcentaje de nanopartícula ZnO en la pintura alquídica.

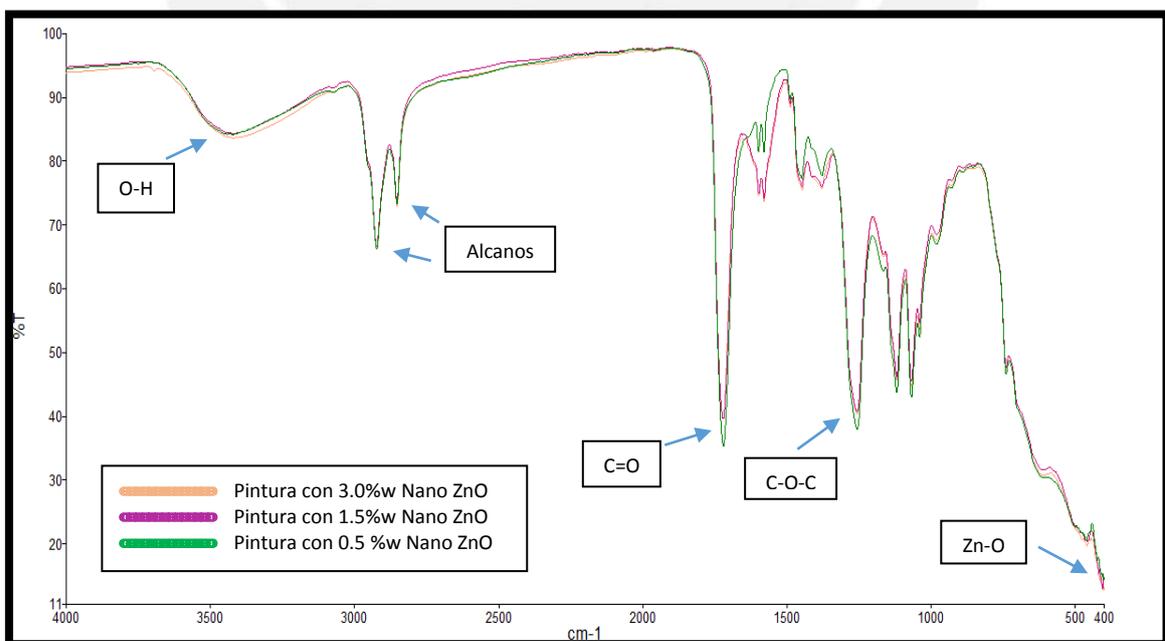
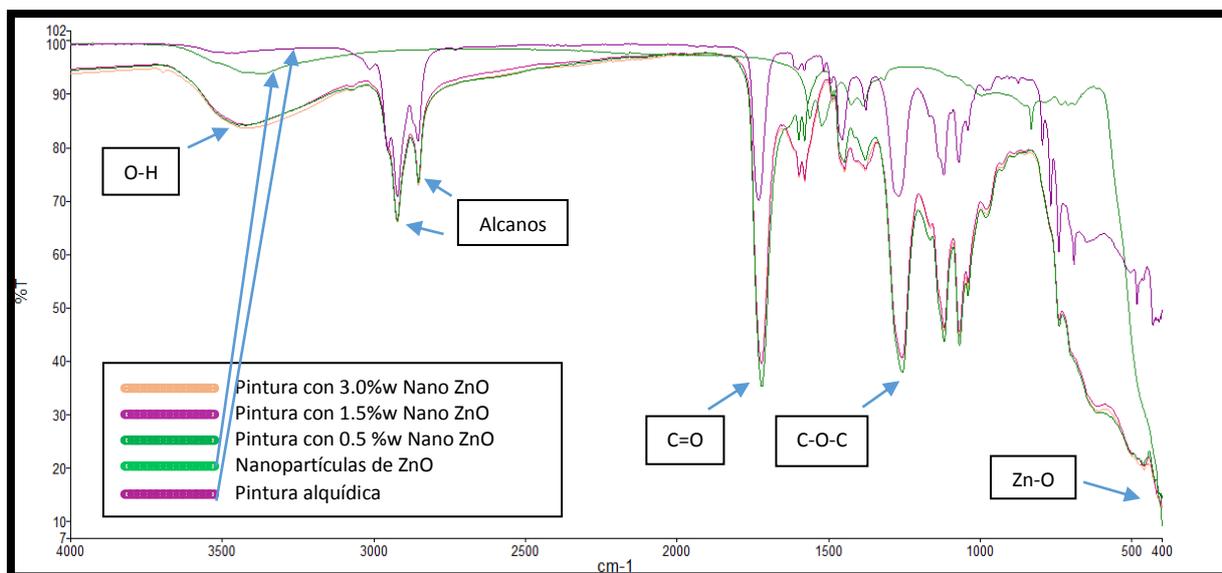


Figura 43: Espectro FTIR comparativo de las diferentes concentraciones de Nano ZnO en pintura

En la figura 44 se puede visualizar todos los espectros ya mencionados, con sus respectivos grupos funcionales. La pintura alquídica comercial no presenta banda cerca de los  $400\text{ cm}^{-1}$ , en cambio las pinturas alquídicas con nanopartículas de ZnO incorporadas presentan la banda característica Zn-O lo cual confirma la presencia de estas nanopartículas en las muestras de pintura.



**Figura 44:** Espectro FTIR comparativo de las diferentes concentraciones de Nano ZnO en pintura, cristales de Nano ZnO y pintura alquídica.

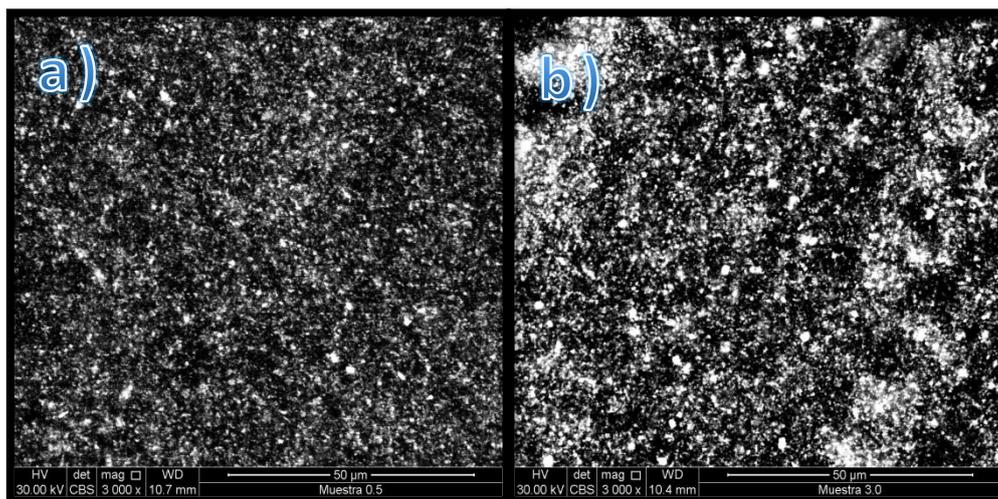
En la tabla 7 se presentan los grupos funcionales obtenidos del espectro FTIR anterior, y se hace la comparación de los valores de longitud de onda de la pintura sola y del compuesto pintura con nano-ZnO.

**Tabla 7:** Datos obtenidos del espectro de la pintura alquídica y pintura con las diferentes concentraciones de nano-ZnO.

Grupo Funcional	Pintura	Pintura con nano-ZnO
	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Estiramiento O-H</b>	3456	3467
<b>Estiramiento C-H saturado</b>	2923	2925
	2854	2854
<b>Tensión C=O</b>	1731	1731
<b>Tensión C-O-C</b>	1269	1269
<b>Tensión Zn-O</b>	-	410

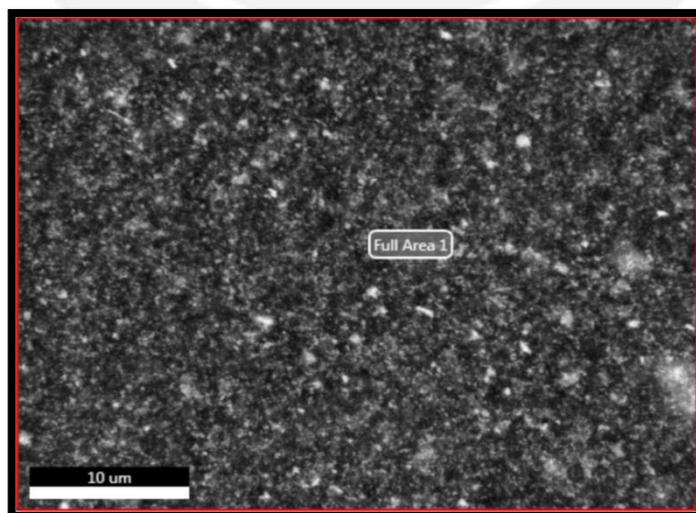
### 5.2.3. EVALUACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Se puede apreciar en las micrografías SEM donde las nano-ZnO se han incorporado en las diferentes concentraciones a la pintura alquídica, que presentan una morfología aparentemente esférica. En la figura 45 podemos observar las comparaciones de las concentraciones de 0.5 y 3.0 %w. En la de mayor concentración se aprecia que la aglomeración de las nanopartículas es un tanto mayor. Esta agregación de nanopartículas se debe a la alta energía de superficie que poseen [38].



**Figura 45:** Imágenes SEM a concentraciones de a) 0.5 y b) 3.0% w

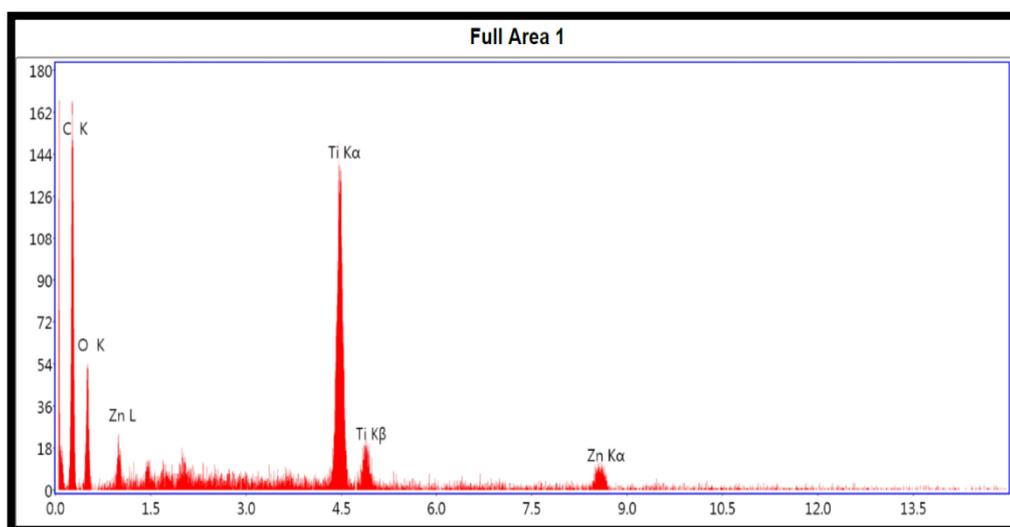
En la figura 46 se tiene la imagen SEM de la concentración de 3.0%w. de toda un área del total del campo de visualización del equipo SEM, y mediante un barrido de esta área se obtiene un espectro EDS como el de la figura 47.



**Figura 46:** Imagen SEM de la concentración de 3.0%w

En la figura 47 se observan los picos que verifican la presencia elemental de carbono, oxígeno, titanio y zinc mientras que en la tabla 8 se observa que el Zn presenta un 3.19%w y un espectro con una pequeña intensidad a 8.6 keV y que conjuntamente con el oxígeno evidencian la presencia de ZnO incorporadas a la pintura alquídica [35].

Existe la probabilidad de que las formas aparentemente esféricas sean las partículas de ZnO puesto que se realizaron 5 análisis puntuales por cada concentración donde los puntos blancos eran coherentes con la concentración nominal de las nano ZnO.



**Figura 47:** Espectro SEM-EDS de la concentración de 3.0%w

**Tabla 8:** Elementos presentes en el barrido SEM-EDS de la concentración de 3.0%w

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	53.6	66.5	30.69	8.32
O K	31.16	29.02	10.66	14.87
TiK	12.06	3.75	61.19	4.15
ZnK	3.19	0.73	6.39	19.14

#### 5.2.4. EVALUACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el recubrimiento seco, con incorporación de nanopartículas de ZnO de 0,5% en peso, se compararon los difractogramas de la muestra con la base de datos ICDD-2007 [39], encontrándose las fases del Rutilo (TiO<sub>2</sub>) con un 51.31% en peso, Anatasa (TiO<sub>2</sub>) con un 3.27% en peso y dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) con 0.43% en peso. Así mismo, se encontró un 2.11% en peso de una fase no identificada, y un 42.79% en peso de una fase amorfa la cual corresponde a la resina alquídica de la pintura.

No se pudo determinar la presencia del ZnO debido, posiblemente, a que la concentración de está es muy pequeña (0,5%w), encontrándose en el rango de error.

En el recubrimiento seco, con incorporación de nanopartículas de ZnO de 1,5% en peso, se compararon los difractogramas de la muestra con la base de datos ICDD-2007 [39], encontrándose las fases del Rutilo (TiO<sub>2</sub>) con un 41.60 % en peso, Anatasa (TiO<sub>2</sub>) con un 0.89% en peso y Zincita (ZnO) con 8.6% en peso. Así mismo, se encontró un 0.94% en peso de una fase no identificada, y un 47.97% en peso de una fase amorfa la cual corresponde a la resina alquídica de la pintura.

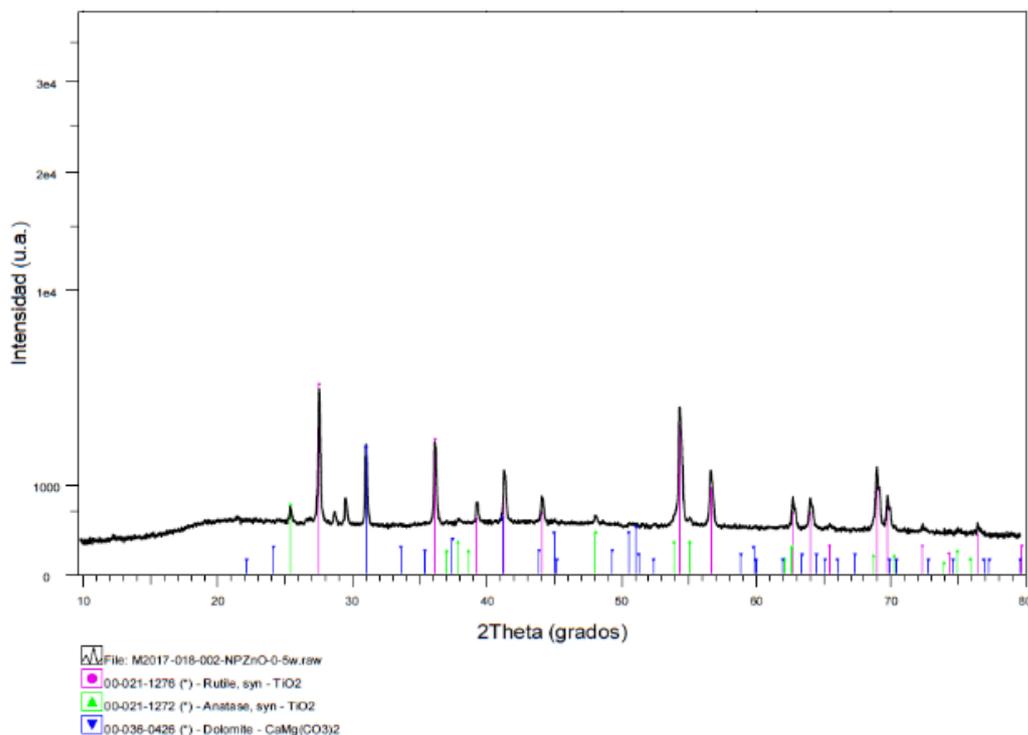
Se pudo determinar la presencia del ZnO, con un 8.6%w en su fase de Zincita que es mayor a la nominal (1,5%w). Esta diferencia es debida a la cantidad de los solventes utilizados en la dilución, así como los de la propia pintura, ya que esta posee un 35% de sólidos en volumen. Por otro lado, se debe a que posiblemente en estas muestras de resina se produjo una pequeña aglomeración de las nanopartículas al momento de secado formándose zonas de mayor concentración de nano-ZnO, además de que la cantidad de oxígeno se vio incrementada por el TiO<sub>2</sub>.

En el recubrimiento seco, con incorporación de nanopartículas de ZnO de 3,0% en peso, se compararon los difractogramas de la muestra con la base de datos ICDD-2007 [39], encontrándose las fases del Rutilo (TiO<sub>2</sub>) con un 37.01 % en peso, Anatasa (TiO<sub>2</sub>) con un 1.6 % en peso y Zincita (ZnO) con 12.78% en peso. Así

mismo, se encontró un 5.62% en peso de una fase no identificada, y un 42.99% en peso de una fase amorfa la cual corresponde a la resina alquídica de la pintura.

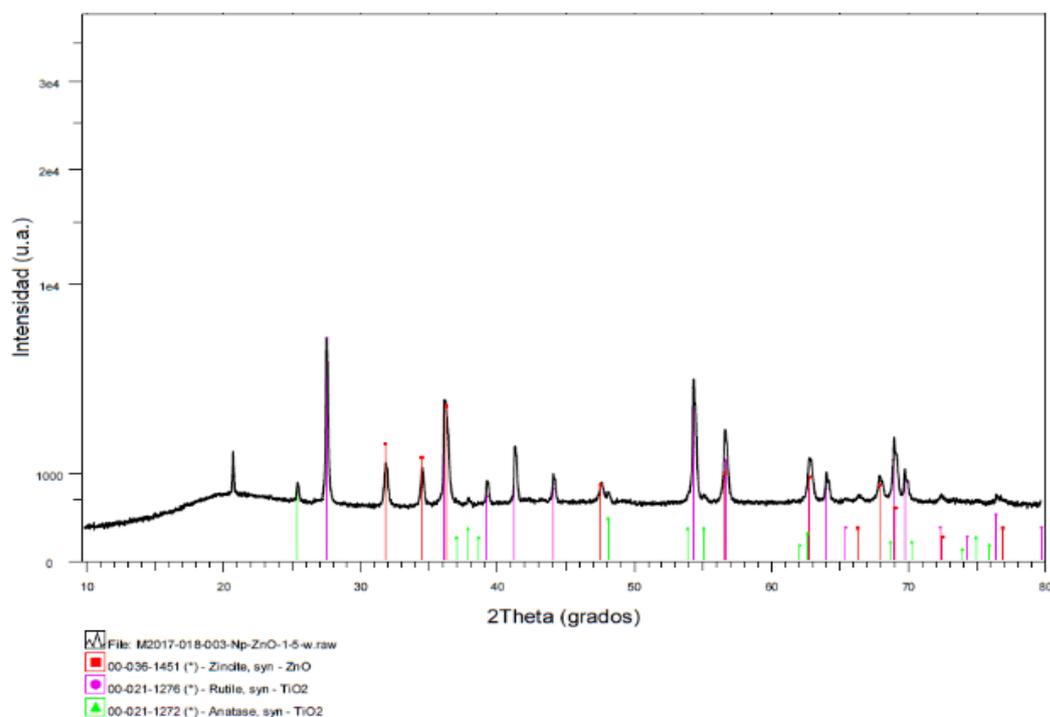
Se pudo determinar la presencia del ZnO, con un 12.78%w en su fase de Zincita que es mayor a la nominal (3,0% w). Esta diferencia es debida a la cantidad de los solventes utilizados en la dilución, así como los de la propia pintura, ya que esta posee un 35% de sólidos en volumen. Además, se puede deber a que, posiblemente, en estas muestras de resina se produjo una pequeña aglomeración de las nanopartículas al momento de secado formandose zonas de mayor concentración de nano-ZnO Por otro lado, la cantidad de oxígeno se vio incrementada por el TiO<sub>2</sub>. A pesar de esto se mantuvo la proporción mayor a la concentración anterior.

En la figura 48 se aprecia la gráfica del difractograma de rayos X de la pintura con 0.5%w de nano-ZnO donde se puede apreciar los picos caraterísticos del ZnO en color rojo, en la fase zincita.



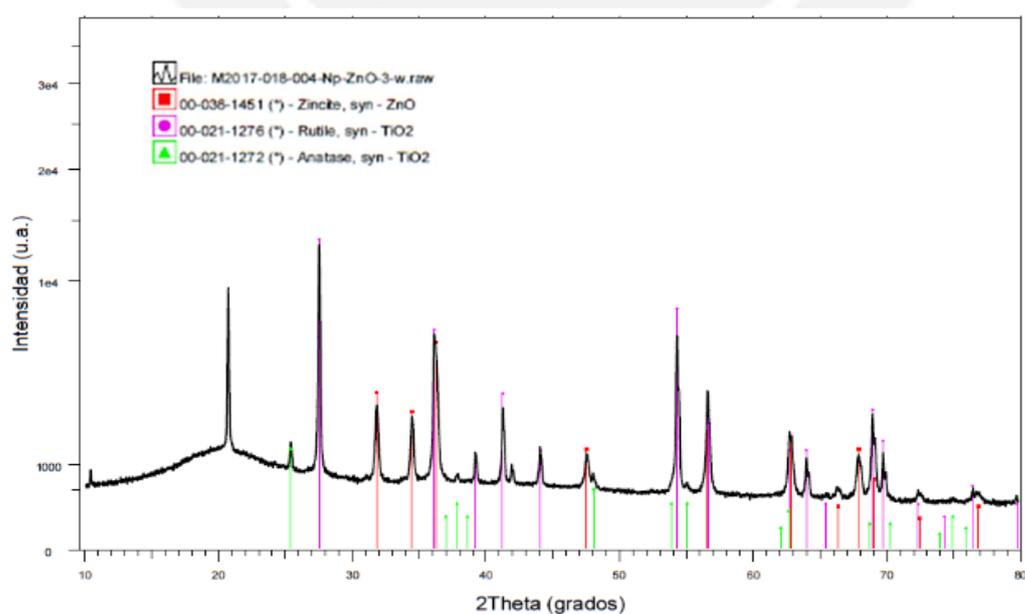
**Figura 48:** Difractograma de rayos X de la pintura con 0.5%w de nano ZnO

En la figura 49 se aprecia la gráfica del difractograma de rayos X de la pintura con 1.5%w de nano-ZnO donde se puede apreciar los picos caraterísticos del ZnO en color rojo, en la fase zincita.



**Figura 49:** Difractograma de rayos X de la pintura con 1.5%w de nano ZnO

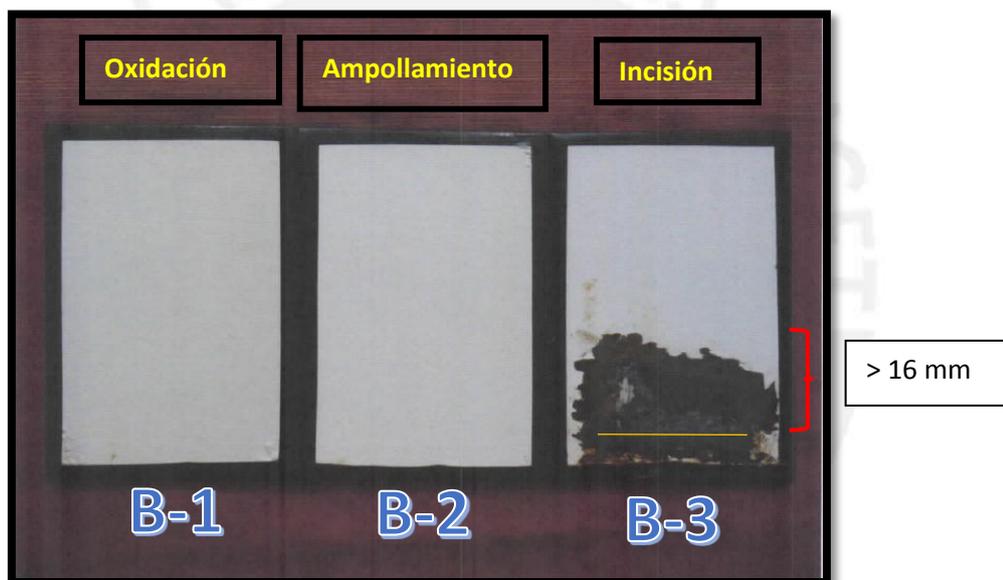
En la figura 50 se aprecia la gráfica del difractograma de rayos X de la pintura con 3.0%w de nano-ZnO donde se puede apreciar los picos caraterísticos del ZnO en color rojo, en la fase zincita.



**Figura 50:** Difractograma de rayos X de la pintura con 3.0%w de nano ZnO

### 5.3. ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA

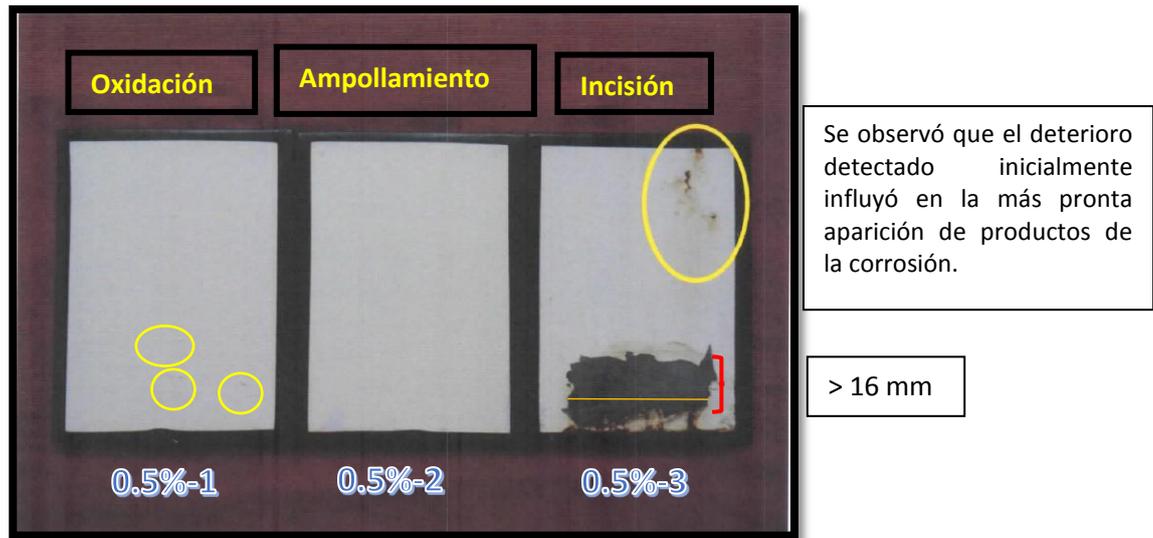
Las probetas de acero A36, recubiertas solo con pintura alquídica y recubiertas con pintura alquídica más las diferentes concentraciones de nano ZnO, fueron sometidas al ensayo de niebla salina durante 264 h. En la figura 51 se puede observar que, las probetas que poseen recubrimiento solo de la pintura, presentan resistencia limitada a la corrosión; mientras que los recubrimientos con nano-ZnO, van mejorando su resistencia conforme aumentan su concentración. Esto, como se ha visto en la parte teórica, está asociado a la mayor área superficial que confieren las nanopartículas, las cuales actúan como pigmento contra la corrosión y favorece el efecto barrera, obstaculizando la difusión de los compuestos corrosivos en la película del recubrimiento ( $H_2O$  y  $O_2$ ), protegiendo de esta manera al sustrato metálico y aumentando su vida útil.



**Figura 51:** Muestras blanco que contienen solo pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada

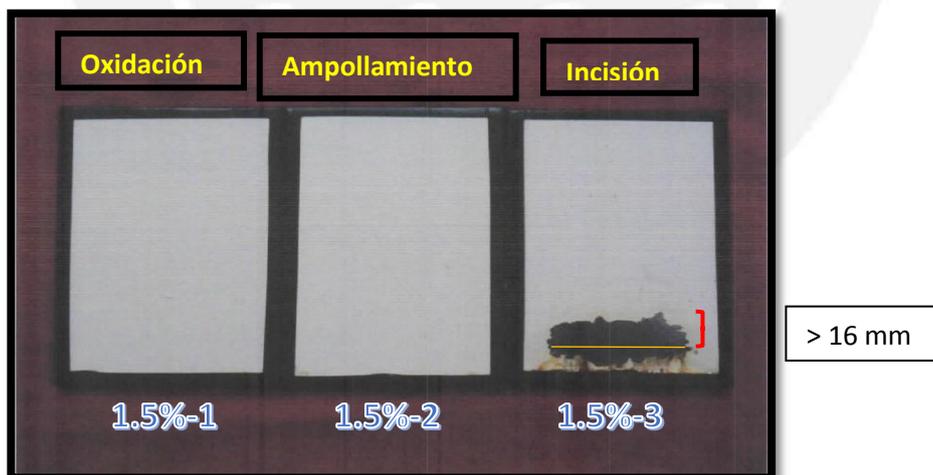
En la figura 52 se tienen las 3 probetas de 0.5%w, en la primera probeta (0.5%-1) se presentan unos pequeños signos de corrosión, mientras que en la segunda (0.5%-2) es menor y en la tercera probeta (0.5%-3), donde se realizó la prueba de incisión se notó como los defectos que tenía al inicio aceleraron la formación de productos corrosivos, las cuales no influyeron en el análisis de esta probeta.

La distancia de deslaminación respecto a la línea inicial de trazado fue mayor a los 16mm que establece la norma ASTM D1654, catalogándola como de grado “0”.



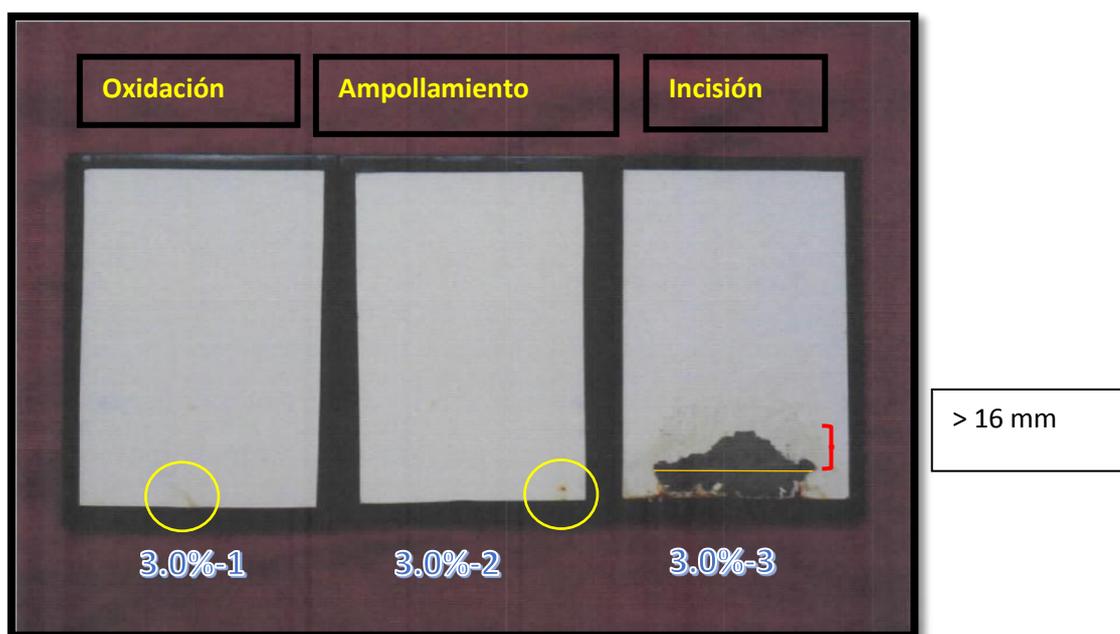
**Figura 52:** Muestras que contienen 0.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada.

En la figura 53 se tienen las 3 probetas de 1.5%w, en la primera probeta (1.5%-1) y segunda (1.5%-2) se presentan signos de corrosión poco apreciables, mientras en la tercera probeta (1.5%-3), donde se realizó la prueba de incisión se observó que la distancia de deslaminación respecto a la línea inicial de trazado fue mayor a los 16mm que establece la norma ASTM D1654, catalogándola como de grado “0”.



**Figura 53:** Muestras que contienen 1.5%w de nano ZnO con pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada.

En la figura 54 se tienen las 3 probetas de 3.0%w, en la primera probeta (3.0%-1) y segunda (3.0%-2) se pueden apreciar pequeños signos de corrosión apreciables, mientras que en la tercera probeta (3.0%-3), donde se realizó la prueba de incisión se observó que la distancia de deslaminación respecto a la línea inicial de trazado fue mayor a los 16mm que establece la norma ASTM D1654, catalogándola como de grado “0”.



**Figura 54:** Muestras que contienen 3.0%w de nano ZnO con pintura alquídica, después del ensayo de corrosión acelerada.

En la figura 55 se presentan las 4 probetas con diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO (0.5, 1.5 y 3.0%w) además del blanco, en las cuales se realizó la prueba de incisión, donde si bien es cierto que en todos los casos la distancia de deslaminación con respecto a la línea de trazado inicial superó los 16mm, a los cuales la norma ASTM D1654, cataloga como de grado “0”.

Se puede apreciar que existe la diferencia de grados de protección contra la corrosión, presentando el blanco mayor deterioro y corrosión, seguido de la concentración de 0.5%w, 1.5%w y 3.0%w (B-3<0.5%-3<1.5%-3<3.0%-3), proporcional a la concentración de nano-ZnO, lo cual evidencia la tendencia de protección de estos pigmentos.



**Figura 55:** Muestras del blanco y de las diferentes concentraciones en peso de Nano-ZnO a las que se le realizó la prueba de incisión.

**Tabla 8:** Matriz de resultados de las probetas con los diversos ensayos relacionados a corrosión.

MUESTRA	Oxidación ASTM D610	Ampollamiento ASTM D714	Incisión ASTM D1654
Blanco 1	9-P	10	---
Blanco 2	9-P	6-F	---
Blanco 3	---	---	0**
0.5%-1	10	10	---
0.5%-2	10	8-F*	---
0.5%-3	---	---	0**
1.5%-1	10	8-F*	---
1.5%-2	10	8-F*	---
1.5%-3	---	---	0**
3.0%-1	9-P	8-F*	---
3.0%-2	9-P	8-F*	---
3.0%-3	---	---	0**

\* Probablemente sea un ampollamiento como defecto de aplicación.

\*\* A pesar de tener grado "0" las tendencias hacia la menor deslaminación son proporcionales a la concentración de Nano-ZnO.

## VI. CONCLUSIONES

En los resultados del análisis de difracción de rayos X, los difractogramas de las nanopartículas de óxido de zinc evidencian la presencia de la estructura hexagonal del tipo wurtzita.

Los espectros infrarrojos en el análisis de las nanopartículas de óxido de zinc mostraron una banda de absorción característica de los enlaces Zn-O, entre  $500$  y  $400\text{cm}^{-1}$ .

Los resultados de los análisis de las nanopartículas de óxido de zinc, en espectrofotometría UV-visible, mostraron un pico característico de mayor absorbancia a  $373\text{nm}$ .

Los resultados de las micrografías de la microscopía electrónica de barrido muestran que la mayor cantidad de partículas de óxido de zinc incorporadas en la pintura alquídica, en sus diferentes concentraciones, poseen una morfología aparentemente esférica y que están dispersas regularmente. Los resultados de los espectros EDS verifican la presencia de zinc y oxígeno elementales, provenientes de las nanopartículas de óxido de zinc, así como también la presencia de titanio proveniente de la pintura alquídica blanca.

Las bandas de absorción características de las nano-ZnO en el rango de  $500$  y  $400\text{cm}^{-1}$  se mostraron presentes en la incorporación de las diferentes concentraciones en la pintura alquídica mediante espectroscopia FTIR.

De acuerdo a los resultados del ensayo de incisión, se mostró la tendencia hacia la menor deslaminación del recubrimiento, proporcional a la incorporación de nanopartículas de ZnO, aunque fueran mayores a  $16\text{mm}$  (grado “0” según ASTM D 1654).

Los resultados de la evaluación del ampollamiento evidenciaron que las muestras de las probetas de acero recubiertas con pintura alquídica de concentración de  $1.5\%$  y  $3.0\%$  en peso mostraron las mínimas fallas por ampollamiento, con la más alta nominación de “10” según la clasificación basada en la norma ASTM D714.

Los resultados del ensayo de corrosión acelerada de niebla salina neutra muestran que las probetas de acero recubiertas con pintura alquídica de concentración de 1.5% en peso son las que presentan la mayor protección contra la corrosión, con la nominación más alta que es “10” según la clasificación basada en la norma ASTM D610.



## VII. RECOMENDACIONES

Realizar el análisis de espectroscopia UV-visible en concentraciones bajas como 1ppm de nano-ZnO, para poder efectuar una apropiada medición en donde la dispersión sea lo más transparente posible.

Al momento de efectuar el ensayo de FTIR, realizarlo lo más pronto posible a fin de minimizar el humedecimiento tanto del KBr como de las nano-ZnO.

Conservar las muestras lo más secas posible para evaluarlas por microscopia de barrido electrónico (SEM), puesto que el equipo está diseñado para muestras sólidas. Para muestras que presentan humedad, la presión de vapor correspondiente hace difícil llegar a un vacío adecuado para iniciar la lectura con el equipo.

Utilizar un grindómetro para verificar el grado de fineza del compósito y de esta manera asegurarse que la dispersión de las nanopartículas de ZnO fue la adecuada.

Realizar el pintado en horas del día en que la humedad relativa sea la menor posible, para que de esta manera las capas de humedad que se formen en la superficie de los sustratos metálicos sea la menor posible.

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Molaei F, Bigdeli F, Morsali A, Woo Joo S, Bruno G, Rudbari HA. Synthesis and characterization of different zinc(II) oxide nano-structures from two new zinc(II)-Quinoxaline coordination polymers. *Journal of Molecular Structure*. 2015; 8-14
- [2]. Noimark S, Weiner J, Noor N, Allan E, Williams C, Shaffer M, et al. Dual-Mechanism Antimicrobial Polymer-ZnO Nanoparticle and Crystal Violet-Encapsulated Silicone. *Advanced Functional Materials*. 2015, 1367-1373
- [3]. Baer DR, Burrows PE, El-Azab AA. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 2003; 47:342-356
- [4] Dhoke S.; Bhandari R.; Khanna A.S. Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties. *Progress in Organic Coatings*, 2009; 64: 39-46.
- [5] Dhoke S.; Khanna A.S.; Mangal Sinha T. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2009; 64: 371-382.
- [6] Ramezanzadeh B.; Attar M.M. Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, 2011; 71: 314-328.
- [7]. Ramezanzadeh B.; Attar M-M and Farzam M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 2011; 72: 410-422.
- [8] Cadena F., Irusta L., Fernandez-Berridi M.J. Performance evaluation of alkyd coatings for corrosion protection in urban and industrial environments. *Progress in Organic Coatings*, 2013; 76: 1273-1278.
- [9]. Tamilselvi M, Kamaraj P, Arthanareeswari M. Devikala. Nano Zinc Phosphate Coatings for Enhanced Corrosion Resistance of Mild Steel. *Applied Surface Science* 2014.
- [10]. Loto R and Tobilola O. Corrosion inhibition properties of the synergistic effect of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and hexadecyltrimethylammoniumbromide on mild steel in dilute acid solutions. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2016.
- [11]. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6117>. Accesado Octubre de 2016.
- [12]. <http://www.acerosarequipa.com/productos.html>. Accesado Octubre de 2016.
- [13]. ASTM Standards A36/A36M -14. Standard Specification for Carbon Structural Steel.

- [14]. G.T. Burstein, L.L. Shreir and R.A. Jarman. Corrosion. 3era edicion. Elsevier.1994.
- [15]. Gómez F, y Alcaraz D. Manual básico de corrosión para ingeniero. 1ra ed. Madrid, España: GRAFIMAD
- [16]. Rodriguez L, Llongueras J, Chavarín J, Hernández L. Corrosividad atmosférica. 1ra ed. México: Plaza y Valdés. 1999.
- [17]. Grundmeier G. Corrosion Protection by Organic Coatings. Corrosion Protection. Lisboa Portugal 2007.
- [18]. [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/fcm12\\_4.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/fcm12_4.html). Octubre de 2016.
- [19]. Martinello B.; Rodrigues L and Michael A. Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso SOL-GEL. Qualicer'12, 2009.
- [20]. <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/60/60>. Accesado Noviembre de 2016.
- [21]. E. OTERO, “Corrosión y degradación de materiales”. Ed. Síntesis, Madrid, 1997.
- [22]. Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z. POLYMER COMPOSITES From Nano- to Macro-Scale.3a ed. United States of America. Springer Science+Business Media, Inc; 2005.
- [23]. Grundmeier G, Schmidt W and Stratmann M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. Electrochimica Acta. 2000; 2515-2533.
- [24]. Schweigger Enrique. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. Díaz de Santos. 2005.
- [25]. Calvo J. Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología. 1era. Ed. Madrid, España: Díaz de Santos. 2011.
- [26]. Skoog, D. A., Holler, J. H., Nieman, T. A. “Principios de Análisis Instrumental”, 5a Edición. McGraw Hill. Madrid, España. 2001.
- [27]. Vijayakumar S, Malaikozhundan B, Shanthi S, Vaseeharan B. and Thajuddin N. Control of biofilm forming clinically important bacteria by green synthesized ZnO nanoparticles and its ecotoxicity on *Ceriodaphnia cornuta*. Microbial Pathogenesis. 2017.
- [28]. Lin C.C. and Lin C.J. Feasibility of using a rotating packed bed with blade packings to produce ZnO. Powder Technology. 2017.
- [29]. Fultz B. and Howe J. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

- [30]. ASTM Standards D610 -08. Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.
- [31]. ASTM Standards D714 -02. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.
- [32]. ASTM Standards D1654 -08. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.
- [33]. ASTM Standards B117 -16. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog).
- [34]. Rabieh S.; Bagheri M.; Heydari M and Badiei E. Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles in ionic liquid [Bmim]Cl and their photocatalytic investigation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014; 26: 244–250.
- [35]. Saleh R. and Djaja N. UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 2014; 74: 217–233.
- [36]. Ramezanzadeh B and Attar MM. Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2011; 130: 1208–1219.
- [37] Kathalewar M., Sabnis A. and Waghoo G. Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2013; 76: 1215-1229.
- [38]. Chakraborty S and Kumbhakar P. Effect of polyethylene glycol on the particle size and photoluminescence emissions characteristics of chemically synthesized ZnO nanoparticles. *Optics Communications*. 2014; 318: 61–66.
- [39]. <http://www.icdd.com/>. Accesado junio de 2017.
- [40] Martí M., Fabregat G., Azambuja D., Alemán C., and Armelin E. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer. *Progress in Organic Coatings*, 2012; 73: 321-329.
- [41] Deyab M.A., Nada A.A. and Hamdy A. Comparative study on the corrosion and mechanical properties of nano-composite coatings incorporated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, TiO<sub>2</sub> nano-tubes, and ZnO nano-flowers. *Progress in Organic Coatings*, 2017; 105: 245-251
- [42] Deyab M.A., Mele G, Al-Sabagh A.M, Bloise E, Lomonaco D, Mazzetto S, et al. Synthesis and characteristics of alkyd resin/M-Porphyrins nanocomposite for corrosion protection application. *Progress in Organic Coatings*. 2017; 105: 286-290.
- [43]. La Nasa J, Degano I, Modugno F, Colombini MP. Alkyd paints in art: Characterization using integrated mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2013; 797: 64-80.

- [44]. Ecco LG, Fedel M, Deflorian F, Becker J, Iversen B, Mamakhel A. Waterborne acrylic paint system based on nanoceria for corrosion. *Progress in Organic Coatings*. 2016; 130: 1208-1219.
- [45]. De Chiffre L, Kunzmann H, Peggs GN, Lucca DA. *Surfaces in Precision Engineering, Microengineering and Nanotechnology*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2003; 52: 561-577
- [46]. Baer DR, Burrows PE, El-Azab AA. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*. 2003; 47: 342–356.
- [47]. Kaszuba M, McKnight D, Connah M, McNeil-Watson F and Nobbmann U. *Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering*. Springer Science + Business Media B.V. 2007.
- [48]. De kanter M, Meyer-Kirschner J, Viell J, Mitsos A, Kather M, Pich A, et al. Enabling the measurement of particle sizes in stirred colloidal suspensions by embedding dynamic light scattering into an automated probe head. 2016; 92-98.
- [49]. Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *Journal of Nanoparticle Research*. 2000; 2: 123–131.
- [50]. Mahdavi R. and Siamak S. Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles. *Advanced Powder Technology*. 2017.
- [51]. Raliya R, Tarafdar J.C, Mahawar H, Kumar R, Gupta P, Mathur T, Kaul R.K, Kumar P, Kalia A, Gautam R, Singh S.K. and Gehlot H.S. ZnO nanoparticles induced exopolysaccharide production by *B. subtilis* strain JCT1 for arid soil applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014; 362-368.
- [52]. Kartsonakis L, Stanciu S, Matei A, Hristu R, Karantonis A and Charitidis C. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*. 2016.
- [53]. Hooda A, Goyat M.S, Gupta R, Prateek M, Agrawal M and Biswas A. Synthesis of nano-textured polystyrene/ZnO coatings with excellent transparency and superhydrophobicity. *Materials Chemistry and Physics*. 2017; 447-452.
- [54]. ASTM Standards B499 -09. Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method: Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals.
- [55]. Ploeger R, Scalarone D. and Chiantore O. The characterization of commercial artists' alkyd paints. *Journal of Cultural Heritage*. 2008; 412-419.

[56]. Nosal H, Nowicki J, Warzala M, Nowakowska-Bogdan E. and Zarebska M. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerol. *Progress in Organic Coatings*. 2015; 59-70.

[57]. Ozgur U, Alivov Y, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Dogan S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*. 2005.

[58]. Samanta P. Review on wet chemical growth and anti-bacterial activity of zinc oxide nanostructures. *Journal of Tissue Science & Engineering*. 2017.

## IX. ANEXOS

### ANEXO 1. Ficha técnica de la pintura alquídica *AUROALKYD 64*



#### **AUROALKYD 64**

##### *ESMALTE SINTETICO*

##### **DESCRIPCIÓN**

Es un esmalte alquídico al 35% de sólidos en volumen que cumple con los requerimientos de las licitaciones de Consucode; formulado a base de resinas sintéticas de alta calidad, pigmentos de muy buen rendimiento y aditivos cuidadosamente seleccionados, lo que garantiza un producto de muy buenas características físicas y químicas.

##### **USOS**

Su uso se recomienda tanto para aplicaciones en interiores y como exteriores; para proteger y decorar superficies de metal, madera y concreto dando un acabado brillante, liso, uniforme, es de una fácil aplicación y puede ser repintado luego de un largo periodo de aplicación, tiene buena resistencia a la intemperie y humedad.

##### **CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS**

Aspecto de la Película	: Brillante.
Color	: Según carta de colores al que se refiera.
Sólidos por Volumen	: 35 +/- 2 % - ASTM D2887
Rendimiento Teórico	: 52 m <sup>2</sup> /gal. a 1 mils de espesor de película seca. El rendimiento práctico podría variar según la técnica de aplicación, condiciones de trabajo, irregularidades de la superficie, etc.
Viscosidad	: 80 – 90 Unidades Krebs (KU) – ASTM D562
Peso por Galón	: 3.8 – 4.2 kg/gal – ASTM D1475
Grado de fineza	: 7 H (Hegman) mínimo – ASTM D1210
Espesor de película Recomendado	: 1 - 1.5 mils.
Número de capas	: Dos
Disolvente	: Aurothinner Mineral.
Dilución	: hasta 20 % en volumen de la pintura, para facilitar la aplicación .
Tiempo de Secado	
Al tacto	: 4 - 6 horas.
Duro	: 12 - 18horas.

---

##### **CORPORACION MARA S. A.**

Jr. Perseo 251 - Chorrillos - Lima 09 - Perú - (51-1) 201-3535 - Fax: (51-1) 252-2438  
[www.aurora.com.pe](http://www.aurora.com.pe)



Tiempo de Repintado  
Mínimo : 12 horas.  
Máximo : ilimitado

#### MODO DE EMPLEO

Superficies Metálicas. - La superficie debe estar limpia seca, remover cualquier resto de óxido, grasa o película mal adherida.

Superficies de madera. - El sustrato debe estar seco, libre de restos del cepillado o lijado, y cualquier otro contaminante.

Superficies de Concreto. - En el caso de ser concreto nuevo se recomienda dejar secar un mínimo de 21 días después de haber sido tarrajado, lijar la superficie y eliminar todo resto de cemento o concreto, aplicar una o dos manos de Imprimante Aurora, dejar secar de acuerdo a la Hoja técnica y aplicar luego el Auroalkyd 64.

Se puede aplicar a brocha, rodillo o pistola pulverizadora.

Los materiales y equipos usados deberán ser limpiados con Aurothinner Mineral

Sobre superficies de concreto asegurarse que esté completamente seca y aplicar. Lavar el equipo de aplicación

La estabilidad al almacenamiento es de un año en condiciones normales.

Las bases recomendadas son el Auroalkyd 34 Anticorrosivo (superficies metálicas), imprimante Aurora (concreto), Wash Primer (galvanizado), oleomate (madera).

#### RECOMENDACIONES

Los rendimientos serán menores de acuerdo a la técnica de aplicación y condiciones de la superficie a pintar.

#### PRESENTACION

Envases de 1 galón  
Balde de 5 galón

LIMITACION DE RESPONSABILIDAD La información contenida en esta HOJA DE INFORMACIONES TÉCNICAS está basada en pruebas de laboratorio que creemos precisas y está orientada a servir de guía únicamente. Toda recomendación o sugerencia relativa al uso de los productos Aurora fabricados por CORPORACION MARA S.A., ya sea en documentación técnica, o en respuesta a una consulta específica, o de cualquier otro tipo, está basada en información que en nuestro mejor conocimiento es confiable. Los productos y la información están diseñados para usuarios con el conocimiento y la práctica industrial requeridos y es responsabilidad del usuario final determinar la conveniencia del producto para el uso propuesto. CORPORACION MARA S.A. no tiene ningún control ni sobre la calidad ni la condición del sustrato, ni sobre los muchos factores que afectan el uso y aplicación del producto. CORPORACION MARA S.A. por lo tanto no acepta ninguna responsabilidad que emerja de pérdidas, perjuicios o daños resultantes de tal uso o del contenido de esta HOJA DE INFORMACIONES TÉCNICAS (a menos que existan acuerdos escritos que estipulen algo diferente). La información aquí contenida es susceptible de modificación como resultado de la experiencia práctica y el continuo desarrollo de productos. Esta HOJA DE INFORMACIONES TÉCNICAS reemplaza y anula toda edición anterior y es por lo tanto responsabilidad del usuario asegurarse de su vigencia antes de usar el producto.

Diciembre-2011

---

#### CORPORACION MARA S. A.

Jr. Perseo 251 - Chorrillos - Lima 09 – Perú - (51-1) 201-3535 - Fax: (51-1) 252-2438  
www.aurora.com.pe

## ANEXO 2. Ficha técnica de las nanopartículas de ZnO.

**avanzare**  
nanotechnology

LOW COST  
multifunctionality

### **avanZnO nanoparticles**

#### Product Description

Produced with advanced chemical process. The products have well controlled size and surface area, which enable them to have better dispersability in the operating system. Due to its unique antibacterial function, the nano-zinc oxides are widely used in rubber, coating, plastics and cosmetics.

#### Technical Characteristics

Index \ No.	<b>avanZnO</b>	<b>avanZnO-platelets</b>
Appearance	White or pale yellow powder	White powder
Content of zinc oxide	99.5%	99,5%
Grain size	15-25 nm	500 x 500 x 4 nm
Specific surface area ( m <sup>2</sup> /g )	40-60	40-60

#### Applications

- A) Antimicrobial and bacteriostatic agent used in deodorant, medical and sanitary materials, glass, ceramic and self-cleaning materials.
- B) Vulcanized active agent in rubber industry and catalytic additive in petrochemical industry. It is the first-choice material in automobile tire, aircraft tire and industrial cable trade.
- C) Used in coating, painting, transparent rubber, emulsions and plastics. It increases the strength, compactness, adhesion and high cleanliness of the products.
- D) It is used in cosmetics as sun-screening agent, antibacterial and health

**avanZnO nanoparticles**

1 - 2

protection.

E) Used in electronic industry, instrumental industry, manufacture, electrical device, radio, wireless fluorescence lamp, image recorder, rheostat and phosphor.

F) Military industry: infrared absorbent.

