

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES



Profesor Patrocinante:

Dr. Manuel Meléndrez

Profesor Co-patrocinante:

Dr. David Rojas

Informe de Memoria de Título

Para optar al título de:

Ingeniero Civil de Materiales

“Desarrollo de un recubrimiento de terminación anticorrosivo base poliuretano con propiedades hidrofóbicas”

Concepción, Abril de 2019

Sebastián Eduardo Vargas Descouvieres

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Materiales

Profesores Patrocinantes
Dr. Manuel Meléndrez Castro
Dr. David Rojas Jara

“Desarrollo de un recubrimiento de terminación anticorrosivo base poliuretano con propiedades hidrofóbicas”



Sebastián Eduardo Vargas Descouvieres

Informe de Memoria de Título
Para optar al Título de
Ingeniero Civil de Materiales

Abril 2019

Sumario

Una de las grandes problemáticas que poseen las industrias en la actualidad es el fenómeno de la corrosión, el cual provoca una degradación del material debido a las reacciones químicas con su entorno que se intensifica con la exposición a determinadas atmósferas agresivas, llegando a disminuir la vida útil de los metales o aleaciones y generando importantes costos de reparación y reemplazo. De forma local, la gran extensión de costa de nuestro país y la presencia de cloruros que esta tiene, resultan en un ambiente corrosivo muy agresivo para los metales que deben trabajar en estas condiciones de operación.

En esta línea, se ha visto que los recubrimientos poliméricos han alcanzado gran aceptación debido a sus buenas propiedades de barrera, resistencia a la intemperie, adherencia, dureza, etc. Como ejemplo de estos se encuentran las resinas de poliuretano (PU), las cuales son una buena opción debido a su buena resistencia a la abrasión y excelentes propiedades químicas, mecánicas y físicas. Por otra parte, se ha encontrado que el uso de nanopartículas de óxido de zinc como aditivos en recubrimientos ayudan a mejorar la estabilidad térmica del polímero, junto con las propiedades de barrera, incluyendo la resistencia a la corrosión, sin alterar sus otras propiedades. También se utilizan comúnmente como bloqueadores de UV y, cuando son adicionadas en una formulación, pueden lograr un efecto hidrofóbico, es decir, tener la capacidad de evitar que las gotas de agua entren en contacto con el sustrato.

Este proyecto buscó combinar las buenas propiedades que poseen los recubrimientos de PU junto con las propiedades superhidrofóbicas y de bloqueo de UV de las nanopartículas de óxido de zinc, a fin de formular una capa de terminación (o Top Coat) la cual, aplicada a un sustrato metálico (acero al carbono SAE 1020), permitiese evitar o retardar el efecto corrosivo del medio en que este sustrato esté inmerso. Para ello se realizó primeramente la síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc en laboratorio a partir de alambres de zinc mediante Descarga de Arco en Atmósfera controlada (DARC-AC), luego la funcionalización de estas nanopartículas con APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) a fin de lograr una mejor dispersión de estas en la matriz de PU y posteriormente, se realizó la formulación del recubrimiento de PU utilizando nanopartículas de óxido de zinc sin funcionalizar, funcionalizadas y encapsuladas (con estireno), en concentraciones de 1%, 2% y 3% p/p. Se continuó con la aplicación sobre sustrato metálico y luego las evaluaciones de propiedades mecánicas del recubrimiento mediante Ensayo de abrasión Taber, Adherencia, Embutición, Flexibilidad, propiedades anticorrosivas mediante EIS y medición de ángulo de contacto.

Se concluye que la adición de nanopartículas de óxido de zinc incrementa las propiedades mecánicas del recubrimiento en comparación al recubrimiento de tipo comercial y logra una protección frente a la corrosión de tipo intermedia e hidrofobicidad superior a la comercial.

Agradecimientos

A mis padres, Sonia y Luis, y a mi hermano Gonzalo, quienes nunca han dejado de apoyarme y creer en mí. Sin su incondicional apoyo no habría llegado tan lejos.

A mi familia, tíos, primos y abuelos, quienes siempre me dieron palabras de apoyo en mi etapa universitaria y me instaron a no rendirme.

A amigos de la vida, Consuelo, Jonathan y Germán quienes a pesar de la distancia y el trajín del día a día estuvieron apoyándome, dándome ánimos y regalándome su tiempo para una conversación. Muchas gracias por los cafés, las caminatas y las risas.

A los amigos del galpón, con quienes compartí en mi etapa de memorista: Esteban, Patricia, Daniza, María Isabel, Francisco, Enrique, Pablo, Gastón, Mytzy, Vanessa, Valeria, Yoselin y muy especialmente a Andrés y Jesús, quienes llegaron a trabajar al galpón mientras me encontraba en la mitad de mi tesis y fueron de mucha ayuda cuando sentía que no avanzaba o que no podría encontrar respuestas. Muchas gracias por el apoyo, alegrar el ambiente de trabajo día a día y las infaltables comilonas de martes 2x1.

A mis profesores de tesis, Manuel Meléndrez, David Rojas, Andrés Jaramilo, Felipe Montoya, Verónica Torres, Carlos Medina y a todos los profesores con quienes alguna vez tuve clases. Muchas gracias por enseñarme a ser perseverante y a no rendirme hasta encontrar respuestas a las interrogantes que pudiera tener.

Al personal de la Universidad, quienes también fueron un apoyo importante en mi etapa universitaria; Pamela, Sandra, Don Gerhard, Sra. Verónica, Sra. Soledad y la lista es interminable. Muchas gracias por las conversaciones, los consejos y el apoyo en cada cosa que necesité mientras estudiaba para mis materias o realizaba mi tesis.

Finalmente agradecer a INCUBA y CORFO por los fondos otorgados en el marco del Programa de apoyo a la realización de Tesis de Pre grado (código 17CTEBI-83551), al proyecto FONDEF ID16I10190 “Desarrollo De Recubrimientos Multifuncionales Anticorrosivos Para La Proteccion De Materiales” y al Grupo Interdisciplinario de Nanotecnología Aplicada (GINA) por las instalaciones y equipamiento.

Índice de contenido

1. Introducción	1
1.1. Hipótesis.....	2
1.2. Objetivo general	2
1.3. Objetivos específicos.....	2
2. Antecedentes Teóricos	3
2.1. Corrosión.....	3
2.1.1. Principios básicos	3
2.1.2. Corrosión Atmosférica	4
2.1.3. Corrosión en Chile	5
2.1.4. Métodos de protección contra la corrosión	6
2.2. Pinturas	7
2.2.1. Elementos que conforman una pintura	7
2.2.2. Esquema de pintado	9
2.2.3. Concentración volumétrica de pigmentos (PVC)	9
2.3. Resinas de poliuretano.....	10
2.3.1. Isocianatos.....	10
2.3.2. Polioles	10
2.4. Pinturas hidrofóbicas.....	11
3. Materiales y Métodos	13
3.1. Instrumentación.....	13
3.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	13
3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	14
3.1.3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	14
3.1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	15
3.1.5. Difracción de Rayos X (XRD).....	16
3.1.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	16
3.1.7. Cámara de Intemperismo acelerado	16
3.1.8. Medición de espesor de película húmeda.....	17
3.1.9. Medición de espesor de película seca	18
3.1.10. Ensayo de Abrasión.....	18
3.1.11. Ensayo de Embutición	19

3.1.12.	Ensayo de Adherencia.....	20
3.1.13.	Ensayo de Flexibilidad.....	22
3.1.14.	Medición de ángulo de contacto	22
3.2.	Diseño experimental.....	24
3.2.1.	Determinación del número de formulaciones y probetas	24
3.2.2.	Aditivos	25
4.	Resultados y discusión	26
4.1.	Síntesis y Caracterización de Nanopartículas	26
4.1.1.	SEM Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	26
4.1.2.	TEM Microscopía Electrónica de Transmisión	27
4.1.3.	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	28
4.2.	Funcionalización y Caracterización de ZnO-NPs	29
4.2.1.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	29
4.2.2.	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	30
4.2.3.	Difracción de Rayos X	31
4.3.	Formulación de recubrimiento de poliuretano.....	33
4.3.1.	Barrido y formulación base	33
4.3.2.	Composición y preparación de la superficie metálica	37
4.3.3.	Aplicación de recubrimiento sobre sustrato metálico	38
4.4.	Ensayo en Cámara de intemperismo	39
4.5.	Caracterización del recubrimiento: Ensayos de pintura.....	41
4.5.1.	Medición de espesor película seca	41
4.5.2.	Ensayo de Resistencia a la Abrasión.....	42
4.5.3.	Ensayo de Embutición	45
4.5.4.	Ensayo de Flexibilidad o Doblado.....	47
4.5.5.	Ensayo de Adherencia.....	49
4.6.	Caracterización del Recubrimiento: Ensayo de corrosión	52
4.7.	Caracterización del Recubrimiento: Ensayos de Hidrofobicidad	55
5.	Conclusiones	58
6.	Referencias.....	59
Anexos.....		a
Anexo A.....		a
Anexo B.....		c

Anexo C	f
---------------	---

Índice de figuras

Figura 1. Mapa de corrosión atmosférica de Chile: 3 meses de exposición.....	5
Figura 2. Representación esquemática de una gota de agua en superficies hidrofílicas, hidrofóbicas y superhidrofóbicas.	11
Figura 3. Microscopio Electrónico de Barrido	13
Figura 4. Microscopio Electrónico de Transmisión	14
Figura 5. Espectrómetro FT-IR.....	15
Figura 6. Analizador Termogravimétrico.....	15
Figura 7. Cámara de Intemperismo acelerado QUV/Spray	17
Figura 8. Peine hexagonal para medición de espesor película húmeda	17
Figura 9. Medidor de espesor seco de revestimientos	18
Figura 10. Máquina para ensayo de abrasión Taber	19
Figura 11. Máquina de embutición mecánica manual	20
Figura 12. Tipos de fractura del ensayo de adherencia.....	21
Figura 13. Dispositivo de ensayo de Adherencia Positest.....	21
Figura 14. Comprobador de flexión con mandril cilíndrico.....	22
Figura 15. Goniómetro para medición de ángulo de contacto.	23
Figura 16. Micrografía SEM mostrando ZnO-NPs vía DARC-AC	26
Figura 17. a) Micrografía TEM de las ZnO-NPs sin funcionalizar e Histograma de frecuencias de las	27
Figura 18. Espectro FT-IR de ZnO-NPs	28
Figura 19. Montaje del proceso de funcionalización.....	29
Figura 20. Curva de TGA para ZnO-NPs-func y ZnO-NPs (abajo).....	30
Figura 21. Espectro FT-IR de ZnO-NPs y ZnO-NPs-func.....	31
Figura 22. Patrones de difracción de las ZnO-NPs no funcionalizadas y funcionalizadas..	32
Figura 23. Aplicación en Leneta de formulación inicial.	34
Figura 24. Izquierda: Placa sin preparación de superficie. Derecha: Placa tratada.....	38
Figura 25. Placas pintadas de formulación 2% ZnO-NPs-func.....	38
Figura 26. Montaje de probetas para ensayo de abrasión/embutición.	40

Figura 27. Colocación de probetas en cámara de intemperismo.....	40
Figura 28. Promedio de las mediciones de espesor de las placas pintadas.....	41
Figura 29. Resultados ensayo de abrasión a t=0 h y t=1000 h de exposición.....	42
Figura 30. Placas para ensayo de abrasión.	44
Figura 31. Mediciones de espesor de capa seca Placas de Abrasión.....	44
Figura 32. Resultados ensayo de embutición a t=0 y t=1000 hrs de exposición	46
Figura 33. Mediciones de espesor de capa seca Placas de Embutición	47
Figura 34. Mediciones de espesor de capa seca Placas de Flexibilidad	48
Figura 35. Ensayo de adherencia para 1% No func a t=0 y t=1000 hrs.....	49
Figura 36. Resultados ensayo de adherencia a t=0 h y t=1000 h.....	50
Figura 37. Mediciones de espesor de capa seca en Placas de Adherencia.....	51
Figura 38. Diagrama de Bode indicando buena, intermedia y pobre resistencia a la corrosión.....	52
Figura 39. Diagramas de Bode obtenidos a t=0 h y t=1000 h.....	53
Figura 40. Módulos de impedancia a t=0 h y t=1000 h.....	54
Figura 41. Mediciones de espesor de capa seca Placas de EIS	55
Figura 42. Resultados medición ángulo de contacto a t=0 y t=1000 h	56

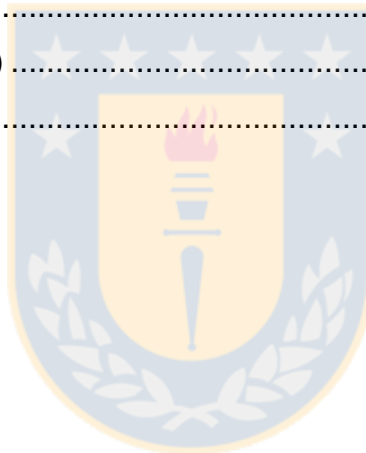
Índice de Tablas

Tabla 1. Número de formulaciones a ensayar	24
Tabla 2. Número de placas totales a pintar según tiempo de exposición en cámara	25
Tabla 3. Análisis químico EDS a las ZnO-NPs.....	27
Tabla 4. Formulación inicial para realizar barrido	33
Tabla 5. Formulación final sin adición de NPs.....	34
Tabla 6. Formulación de pintura final (Blanco)	35
Tabla 7. Formulaciones finales.....	36
Tabla 8. Nomenclatura para las placas pintadas	36
Tabla 9. Composición química de Acero SAE 1020	37
Tabla 10. Medidas y normas de las placas de acero utilizadas.....	37
Tabla 11. Condiciones de exposición Ciclo n° 7 ASTM G154	39
Tabla 12. Valores del índice de desgaste para t=0 h y t=1000.....	43

Tabla 13. Valores de deformación para t=0 h y t=1000 h.....	45
Tabla 14. Resultados ensayo de Flexibilidad para t=0 y t=1000	48
Tabla 15. Resultados de ensayo de adherencia para t=0 h y t=1000 h.....	50
Tabla 16. Resultados del módulo de impedancia a 0,1 Hz para t=0 h y t=1000 h.....	53
Tabla 17. Resultados de medición de ángulo de contacto (θ) para t=0 h y t=1000 h.....	56

Índice de ecuaciones

Reacción Anódica (Ec. 1)	3
Reacción Catódica (Ec. 2)	3
Reacción de Oxidación (Ec. 3)	4
Reacción de Reducción (Ec. 4)	4
Ecuación del PVC (Ec. 5)	9



Nomenclaturas

NPs	Nanopartículas
ZnO	Óxido de Zinc
DARC-AC	Descarga de arco en atmósfera controlada
APTES	(3-aminopropil)triétoxissilano
ZnO-NPs-func	Nanopartículas de Óxido de Zinc funcionalizadas con APTES
ZnO-NPs-enc	Nanopartículas de Óxido de Zinc encapsuladas con estireno
MDI	Diphenylmethane diisocyanate Diisocianato de difenilmetano
PU	Poliuretano
FT-IR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
XRD	X-Ray Diffraction Difracción de Rayos X
TGA	Thermogravimetric Analysis Análisis Termogravimétrico
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
SEM	Scanning electron microscopy Microscopía electrónica de barrido
TEM	Transmission Electron Microscopy Microscopía electrónica de transmisión
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Espectroscopía de Energía Dispersiva

1. Introducción

Una de las grandes problemáticas que poseen las industrias en la actualidad es el fenómeno de la corrosión, la cual provoca una degradación del material debido a las reacciones químicas con su entorno que se intensifica con la exposición a determinadas atmósferas agresivas y llegando a disminuir la vida útil de los metales o aleaciones y generando importantes costos de reparación y reemplazo. La corrosión genera gastos de alrededor de \$2,5 billones de dólares, lo cual representa el 4% del PIB en países desarrollados [1]. Estas pérdidas por corrosión pueden ser clasificadas en dos tipos; Pérdidas directas e indirectas. Las pérdidas directas son más fáciles de cuantificar y se refieren a las pérdidas por daños accidentales, costos de mantenimiento, costos de reposición, entre otros. A su vez, las pérdidas de tipo indirecto son más difíciles de cuantificar y se relacionan con aquellos costos debido a las interrupciones en la cadena de producción, pérdidas por contaminación de productos, pérdidas por accidentes derivados de la corrosión, entre otros [2]. Dado que más del 80% de las superficies metálicas están expuestas a la intemperie es de esperar que la corrosión atmosférica represente entre el 30% y 50% de estos costos. Por ende, cualquier medida que permita la prevención de la corrosión, permitiría el ahorro de grandes sumas de dinero [3]. En el caso de Chile, nos encontramos con un país de tipo costero con una longitud de costa cercana a los 6400 km, posee una gran diversidad de climas e incluso contaminación industrial en algunas zonas. Vera y colaboradores [4] realizaron entre el año 2010 y 2013 la construcción de un mapa de corrosión atmosférica de Chile, con el cual es posible conocer la agresividad ambiental y corrosividad de las distintas zonas de nuestro país. De este estudio se concluyó que la gran extensión de costa de nuestro país y la presencia de cloruros resultan en un ambiente corrosivo muy agresivo para los metales que deben trabajar en estas condiciones de operación. Existen varios métodos de protección contra la corrosión siendo uno de los principales el uso de recubrimientos orgánicos, los cuales constituyen aproximadamente el 90% de los sistemas de protección total contra la corrosión [5]. Estos actúan formando una barrera que aísla el sustrato metálico del medio en el que está inmerso, frenando de esta manera la corrosión. Como ejemplo de estos encontramos a los recubrimientos de poliuretano (PU), los cuales a su vez, son una buena opción debido a su buena resistencia a la abrasión y excelentes propiedades químicas, mecánicas y físicas [6,7]. Junto con esto se ha encontrado que el uso de NPs como aditivos en recubrimientos ayudan a mejorar la estabilidad térmica del polímero [8,9] junto con las propiedades de barrera (resistencia a la corrosión) sin alterar sus otras propiedades [10]. En especial se ha encontrado que las ZnO-NPs actúan como bloqueadores de UV y poseen un efecto superhidrofóbico cuando son adicionadas en una formulación [11]. Las buenas propiedades que poseen los recubrimientos de poliuretano sumado a la adición de ZnO-NPs se muestra como una buena opción para la protección de estructuras de acero al carbono expuestas a la humedad.

1.1. Hipótesis

Mediante la adición de Nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas en una capa de terminación para un sistema de pintado se mejoran las propiedades de barrera del acero al carbono, y aumenta su hidrofobicidad, incrementando a su vez la protección frente a la corrosión.

1.2. Objetivo general

Desarrollar un sistema de protección hidrofóbico con propiedades anticorrosivas utilizando una resina de poliuretano y nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas, para potenciar la protección de acero al carbono frente a la corrosión.

1.3. Objetivos específicos

1.3.1. Obtener las Nanopartículas de óxido de zinc por medio del método de síntesis DARC-AC.

1.3.2. Funcionalizar las Nanopartículas de óxido de zinc por medio de una reacción química con grupos silanos (APTES).

1.3.3. Caracterizar morfológica y estructuralmente las Nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas y no funcionalizadas mediante XRD, SEM, TEM, TGA y FT-IR

1.3.4. Formular el recubrimiento utilizando diferentes concentraciones de Nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas, no funcionalizadas y encapsuladas.

1.3.5. Aplicar las formulaciones diseñadas sobre sustratos metálicos de acero al carbono mediante spray.

1.3.6. Determinar las propiedades mecánicas del recubrimiento mediante ensayos de Abrasión Taber, Adherencia, Embutición y Flexibilidad.

1.3.7. Evaluar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

1.3.8. Caracterizar las propiedades superhidrofóbicas por medición de ángulo de contacto.

2. Antecedentes Teóricos

2.1. Corrosión

2.1.1. Principios básicos

Se define Corrosión como el ataque destructivo de un metal (ya sea puro o alguna aleación) causado por reacciones químicas o electroquímicas con su entorno. En el caso del deterioro debido a causas físicas no se denomina corrosión, sino que es descrito como erosión o desgaste. A su vez, para el caso de deterioro de materiales no metálicos como polímeros o cerámicos se utiliza el término degradación [12]. Los materiales metálicos son obtenidos a partir del procesamiento de minerales y menas, constituyendo su estado natural de baja energía e induciéndolos a un estado de energía mayor. Luego, la corrosión ocurre debido a que estos materiales tratan de regresar a su estado natural de menor energía para así estabilizarse de manera termodinámica [13], lo que llamamos corrosión electroquímica. La mayoría de los procesos de corrosión electroquímica involucran reacciones óxido-reducción, donde para que ocurra se requiere de tres componentes: (1) unos electrodos, donde ocurren las reacciones anódicas (ánodo) y catódicas (cátodo), (2) un electrolito como medio conductor (solución acuosa en general) y (3) una conexión eléctrica. Las reacciones que ocurren en los electrodos de forma simultánea son las siguientes [14]:

- Ánodo:

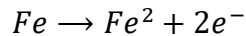


- Cátodo:



Como puede observarse en la Reacción Anódica (Ec. 1), en el ánodo se produce una pérdida de electrones aumentando su número de oxidación y, de esta forma, cambiando su estado metálico a cationes que se disuelven en el electrolito y sufriendo el fenómeno de corrosión. Por el contrario, en la Reacción Catódica (Ec. 2) se ve la reacción que ocurre en el cátodo en donde los aniones metálicos ganan electrones disminuyendo su número de oxidación. El caso más común es la corrosión electroquímica que sufre el hierro, denominada oxidación:

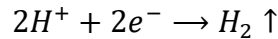
- Ánodo:



Reacción de Oxidación (Ec. 3)

Átomo de hierro \rightarrow Ion de hierro + electrones

- Cátodo:



Reacción de Reducción (Ec. 4)

Iones de hidrógeno + electrones \rightarrow gas de hidrógeno

En este caso, se produce la oxidación del hierro donde la Reacción de Oxidación (Ec. 3) corresponde a la reacción anódica y la Reacción de Reducción (Ec. 4) a la reacción catódica. Es importante recalcar que, aunque la tendencia del hierro sea oxidarse para retornar a su forma de mínima energía, la reacción no se producirá a menos que la energía de Gibbs entre productos y reactantes sea negativa. Es decir, que la fuerza impulsora en la corrosión de metales radica en la diferencia de potencial entre las zonas anódicas y catódicas.

2.1.2. Corrosión Atmosférica

Se define como la corrosión o degradación de un material expuesto al ambiente y sus agentes contaminantes, dando lugar en el caso de los metales a la formación de productos de corrosión de diferentes tipos tales como sales, óxidos, hidróxidos, etc. Es una de las formas más antiguas de corrosión, siendo principalmente factores contaminantes y factores climáticos las causas que la propician cuando actúan en forma simultánea [15]. Algunos de estos factores climáticos son mayormente humedad, temperatura y vientos, mientras que los factores contaminantes son principalmente SO₂ (que en presencia de humedad produce lluvia ácida) y Cloruros. La norma ISO 9223 [16] clasifica la corrosividad de una atmósfera según mediciones de tiempo de humedad y tipos de contaminación presente en ella. Según esta norma existen 5 categorías de corrosividad, las cuales van desde corrosividad muy baja (C1) hasta corrosividad muy alta (C5).

- C1: Muy baja
- C2: Baja. Bajos niveles de contaminación (áreas rurales en su mayor parte).
- C3: Media. Atmósferas urbanas e industriales, con moderada contaminación de dióxido de azufre. Áreas costeras con baja salinidad Zonas de producción con altos niveles de humedad.
- C4: Alta. Áreas industriales y áreas costeras con moderada salinidad.
- C5: Muy alta (industrial): Áreas industriales con elevada humedad y con atmósferas agresivas y áreas marítimas con salinidad elevada.

2.1.3. Corrosión en Chile

Chile es principalmente un país de tipo costero, con una longitud de costa cercana a los 6400 km y posee una gran diversidad de climas. Presenta, a su vez, contaminación industrial en algunas zonas (presencia de dióxido de azufre que al contacto con humedad genera lluvia ácida). Para tratar de comprender mejor la corrosión que se presenta en nuestro país, Vera y colaboradores [4] realizaron entre el año 2010 y 2013 la construcción de un mapa de corrosión atmosférica de Chile, con el cual es posible conocer la agresividad ambiental y corrosividad de las distintas zonas de este, permitiendo a su vez, la selección de materiales más adecuados para las diferentes zonas ambientales y climas a las que se expongan. Este estudio se basó en la exposición a un año de diferentes tipos de metales (Acero al carbono, cobre, acero galvanizado y aluminio) arrojando mapas de corrosión a 3, 6 y 12 meses de exposición en las diferentes zonas del país. Se muestra un ejemplo de este mapa a tres meses de exposición en la Figura 1, junto con la escala de agresividad en colores.

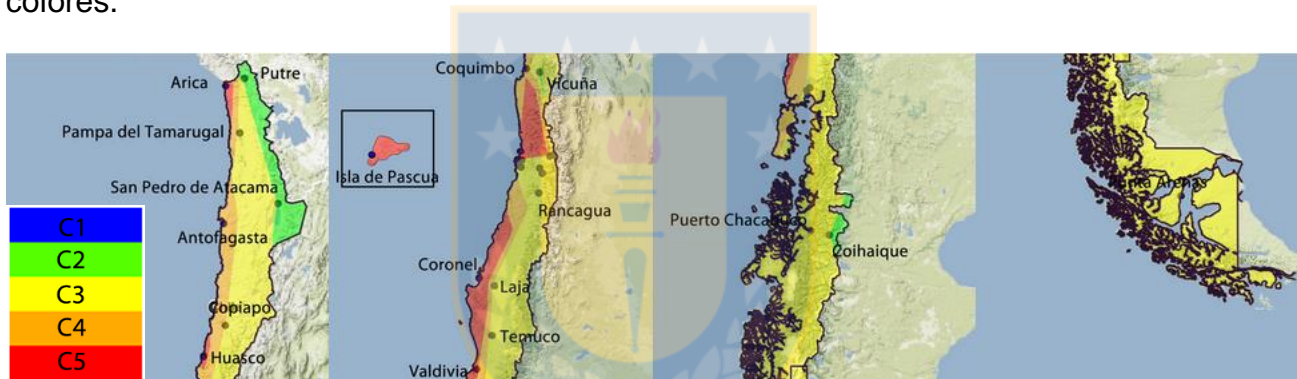


Figura 1. Mapa de corrosión atmosférica de Chile: 3 meses de exposición [17].

Del mapa de corrosión de la Figura 1 puede observarse a la Provincia de Concepción como una de las más agresivas del país, alcanzando una clasificación de tipo C5. Esto la convierte en una zona con gran tendencia al deterioro por efecto de cloruros debido a su cercanía a la costa. En general se observa que la gran extensión de costa de nuestro país y la presencia de cloruros resultan en un ambiente corrosivo muy agresivo para los metales que deben trabajar en estas condiciones de operación.

2.1.4. Métodos de protección contra la corrosión

En la actualidad se ha investigado y desarrollado diversos métodos de control de la corrosión debido a las implicaciones de tipo económico, de seguridad y conservación de materiales que este conlleva [18]. Se presentan a continuación algunos métodos de control de la corrosión más empleados a nivel comercial.

- **Inhibidores:** Sustancias químicas que añadidas al medio corrosivo disminuyen la velocidad de corrosión. Un tipo de inhibidores son los anódicos, llamados también pasivadores, los cuales son en general de naturaleza inorgánica y actúan aumentando el potencial electroquímico del material a proteger, volviéndolo noble. A su vez, los inhibidores catódicos actúan controlando el pH del medio impidiendo de esta forma que ocurra la reacción de reducción.
- **Recubrimientos orgánicos:** Sustancias a base de polímeros empleadas para recubrir el material a proteger. Pueden actuar de dos maneras: (1) produciendo un efecto barrera e impidiendo la penetración del oxígeno o agua, o (2) incrementando la resistividad eléctrica como también la iónica cortando el proceso corrosivo.
- **Recubrimientos metálicos:** Metales con mayor resistencia a la corrosión utilizados para recubrir el material a proteger. Los más utilizados son el electroplating y el galvanizado.
- **Recubrimientos no metálicos:** El más común es el anodizado, consistente en la utilización de una corriente eléctrica sobre el material a proteger induciendo un comportamiento anódico al material y generando una capa de pasivación.
- **Protección Catódica:** Consiste en la modificación del potencial electroquímico del material a proteger haciendo que se comporte como cátodo, volviéndose más electronegativo mediante la aplicación de corriente directa o unión de un metal de sacrificio. Se utiliza principalmente en sistemas inmersos en agua de mar o enterrados empleando una corriente impresa o un ánodo de sacrificio [19].
- **Protección anódica:** Un poco menos conocido que la protección catódica, consiste en la inyección de corriente externa disminuyendo el potencial electroquímico del material a proteger y volviéndolo más anódico. Con eso el material se induce a un estado de pasivación y formándose una capa pasiva. A medida que se mantiene la corriente externa aplicada, la capa pasivada se regenera constantemente evitando su corrosión. Se utiliza principalmente en metales de transición.

2.2. Pinturas

Se puede definir una pintura o recubrimiento como una composición líquida coloreada que al ser aplicada sobre una superficie se adhiere firmemente formando al cabo de un tiempo una película continua de cualidades protectoras [20]. El uso de recubrimientos orgánicos como pinturas es una manera efectiva de protección contra la corrosión, dado que forman una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo. Las pinturas cumplen con una amplia gama de servicios y funciones, las cuales dependen directamente de la cantidad y tipo de componentes que se seleccionan en el diseño de su formulación.

2.2.1. Elementos que conforman una pintura

En la industria de la pintura se pueden encontrar 5 grupos de elementos que la conforman, no siendo todos de orden obligatorio, estos son: Pigmentos, Cargas, Resinas, Solventes y Aditivos. A continuación, una breve descripción de cada uno.

- Pigmentos

Corresponden a sustancias opacas e insolubles utilizadas para aportar color, poder cubriente a la pintura y brillo. Contribuyen también de cierta forma a aumentar propiedades mecánicas como dureza y resistencia a la abrasión. Pueden ser de tipo natural o sintético y a su vez, orgánicos o inorgánicos. Los de tipo orgánico cumplen generalmente una función colorante, mientras que los inorgánicos poseen propiedades anticorrosivas. En función de las características que se quieran en el recubrimiento a obtener se realiza la correcta elección de estos. El óxido de zinc es un pigmento blanco utilizado para pinturas anticorrosivas, cuyo poder opacante es bajo y posee elevada reactividad [21].

- Cargas

Son de naturaleza inorgánica en general y aportan cuerpo, materia sólida, dan estructura, viscosidad y reología; pueden mejorar la dureza de la pintura y el rendimiento de los pigmentos. También aportan con propiedades anticorrosivas y permiten disminuir el nivel de absorción de aceites. Algunos ejemplos de cargas son: Sulfato de bario (elevada dureza, baja absorción de aceites) Carbonato de calcio (bajo costo, resistencia buena al exterior, buena opacidad en seco), caolín, talco, mica, etc.

- **Resina (o ligante)**

Ofrece un medio para mantener unidos al resto de los componentes involucrados en la formulación de la pintura una vez seca. Es el componente de mayor relevancia en aportar las características al producto final. Aporta a la pintura principalmente brillo, tiempos de secado, resistencia a la intemperie, resistencia al agua, resistencia al roce, y resistencia a productos químicos. Las resinas más usadas son: resinas alquídicas, resinas acrílicas termoplásticas, resinas amínicas, PU, resinas epoxi, caucho clorado, resinas de silicona y silicatos. Cada una de estas presenta variaciones diversas que pueden modificar de forma abrupta a las propiedades de la pintura que constituyen.

- **Solventes**

Los solventes tienen la función de disolver los demás elementos presentes en la formulación de la pintura con el fin de dar una consistencia apta para el tipo de aplicación, ajustando la reología según el método de aplicación elegido. El conjunto formado por el solvente más los elementos disueltos en esta (pigmentos, aditivos, cargas o resinas), recibe el nombre de vehículo. Luego de la aplicación de la pintura el solvente se evapora, por ende, tiene una influencia directa en el tiempo de secado. Debido a esto es común el uso de componentes que presentan alta volatilidad en el medio donde se efectuara la aplicación. Los solventes más utilizados en la formulación de pinturas son: agua, alcoholes y glicoles, éteres y ésteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, naftas y disolventes clorados. Se debe tener en cuenta la peligrosidad en la manipulación de los solventes.

- **Aditivos**

Productos que conforman cantidades pequeñas en la formulación (<2% en masa de la pintura húmeda) pero aportan características únicas con respecto a los elementos anteriores. Los aditivos humectantes ayudan a mojar los pigmentos y cargas estabilizando el sistema; los aditivos dispersantes distribuyen de forma pareja los sólidos en la formulación, eliminando la formación de grumos durante el secado de la pintura. A su vez existen aditivos antiespumantes, antisedimentantes, agentes reológicos y espesantes para facilitar la aplicación de la pintura.

2.2.2. Esquema de pintado

Un recubrimiento protector está constituido principalmente por las siguientes capas de pintura:

- **1ra capa o Imprimante:** Es la capa en contacto directo con el sustrato y tiene como función principal controlar el fenómeno de corrosión prolongando la vida útil de este. Debe tener una buena adhesión al sustrato y su naturaleza depende del tipo de pintura anticorrosiva o de terminación. Tiene como características principales un bajo brillo con el fin de facilitar la adhesión con la capa intermedia, una permeabilidad reducida para controlar el proceso corrosivo y evitar de esta forma el ampollamiento.
- **2da capa o anticorrosivo:** Tiene como función principal brindar una protección contra la corrosión y presentar buena adhesión con el imprimante o el metal. Presenta baja permeabilidad y el pigmento responsable de evitar la corrosión debe presentar una buena eficacia.
- **3ra capa, capa de terminación o Top Coat:** Es la capa protectora en contacto con el medio externo y protege a las demás capas de la acción corrosiva de esta. Debe ser resistente a las condiciones del medio, los cuales pueden llegar a degradarla. Se formulan con un PVC reducido (0,25-0,3) para generar una película brillante y que presente una permeabilidad baja que evite el ingreso de sustancias agresivas [22].

2.2.3. Concentración volumétrica de pigmentos (PVC)

Se define como la relación entre el volumen de sólidos (cargas y pigmentos) y el volumen de resina que conforma una pintura. Tiene gran importancia en las propiedades del producto seco. La expresión matemática de esta se muestra en la Ecuación del PVC (Ec. 5).

$$PVC = \frac{\text{Volumen de sólidos}}{\text{Volumen de sólidos} + \text{Volumen de resina}} \times 100\% \quad \text{Ecuación del PVC (Ec. 5)}$$

Una pintura formada completamente de sólidos tendría de esta manera un PVC igual al 100%, mientras que aquella formada únicamente por resina tendrá un PVC igual a 0% (será un barniz), existiendo una relación intermedia donde ocurre el mayor cambio de propiedades de pintura, punto conocido como Concentración volumétrica de pigmentos crítica (CPVC en inglés). El CPVC se obtiene cuando la relación entre resina y pigmento es tal que los pigmentos están sumergidos completamente por la resina en el momento en que la pintura se seca y una cantidad menor de resina implicaría la exposición de los pigmentos al ambiente. Un valor de PVC más grande que el CPVC implica que la resina añadida no es suficiente para completar los espacios vacíos entre pigmentos, lo cual lleva a un aumento

en la porosidad del film de película, pérdida de resistencia al frote húmedo, de brillo, etc. Por el contrario, un valor de PVC inferior al CPVC indica un exceso de resina y que los pigmentos presentan una mayor dispersión. Se recomienda en general diseñar la formulación con el fin de obtener un PVC ligeramente inferior al CPVC.

2.3. Resinas de poliuretano

Los poliuretanos (PU) son materiales poliméricos de alto rendimiento que se utilizan ampliamente en industrias aeroespacial, electrónica o médica (injertos) debido a su gran estabilidad térmica y química. Son los líderes en el mercado de recubrimientos para diferentes sustratos como aviones y acabados automotrices debido a su excelente brillo, flexibilidad y dureza [23]. Fueron investigados por primera vez por Otto Bayer y su equipo en 1973 [24] y se caracterizan por poseer un esqueleto de diisocianato junto a grupos funcionales como ureas, ésteres, éteres, etc. [25]. Sin embargo, usualmente poseen poca resistencia al desgaste abrasivo [26,27]. Son polímeros principalmente caracterizados por el conjunto de enlaces -NH-C(CO)-O- proveniente de su monómero uretano. Pueden poseer además grupos funcionales adicionales como amidas, ésteres, éteres y ureas. La mejor ruta de producción del PU polímero es la polimerización por reacción de adición entre componentes con grupos isocianatos e hidroxilos di- o multi-funcionales. Debido a que presentan excelentes propiedades como resistencia a la abrasión, dureza, resistencia química entre otros, es que son de gran utilidad en la industria de los recubrimientos.

2.3.1. Isocianatos

Los diisocianatos son una familia de elementos químicos fundamentales que se utilizan para una amplia gama de productos de poliuretano. Los diisocianatos aromáticos que más se utilizan son el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de metileno difenil (MDI). Menos utilizados, aunque importantes, son los diisocianatos alifáticos, incluidos el hexametilendiisocianato (HDI), MDI hidrogenado (H12MDI) e isoforondiisocianato (IPDI). Los isocianatos pueden ser de tipo alifático, alifático cíclico, policíclicos o aromáticos.

2.3.2. Polioles

Son compuestos que poseen en su estructura química un alto número de grupos hidroxilos (-OH). El nivel de ramificación del poliol como su masa molecular darán las propiedades al PU. Aquellos polioles con gran ramificación darán lugar a PU duros con resistencia al calor y químicos alta, mientras que aquellos con ramificación baja darán lugar a PU flexibles, pero no resistentes a químicos.

2.4. Pinturas hidrofóbicas

La obtención de superficies sólidas hidrofóbicas en los últimos años ha generado gran interés en el campo investigativo básico e industrial. Gran parte de los desarrollos se han centrado en diseñar superficies que intenten reproducir características hidrofóbicas presentes en la naturaleza, como el caso de muchas especies vegetales. Estas características se resumen en la literatura como “Efecto de flor de loto”. La hidrofobicidad de una superficie depende de la naturaleza química de esta, así como por su rugosidad. De esta forma, para la obtención de una superficie hidrofóbica es necesario inducir una rugosidad a escala micro o nanométrica, lo cual puede lograrse de diversos métodos tales como generación de estructuras superficiales de carácter fibrilar, adición de compuestos con baja energía de superficie, creación de porosidades por fenómenos de separación de fases, entre otros [28]. Para el caso de un recubrimiento, su hidrofobicidad se puede determinar midiendo el ángulo de contacto que forma una gota de agua con la superficie de este (goniometría). Si el ángulo de contacto toma valores inferiores a 90° se considera una superficie hidrofílica y, por ende, se dice que “moja” la superficie (a menor ángulo de contacto mayor es la mojabilidad). Al contrario, si el ángulo de contacto toma valores superiores a 90° e inferiores a 150° se considera una superficie hidrofóbica. A su vez, si el ángulo de contacto va entre 150° y 180° se considera una superficie superhidrofóbica o ultrahidrofóbica [29–32]. En la Figura 2 se muestra un esquema de gotas de aguas con los diferentes ángulos que pueden formar.

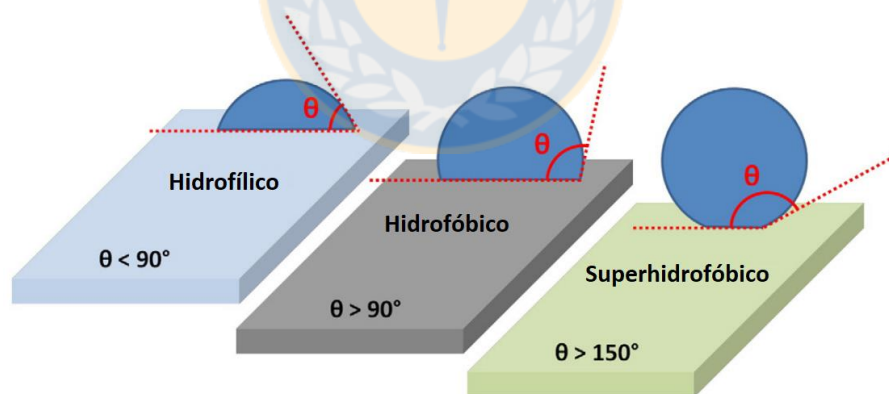


Figura 2. Representación esquemática de una gota de agua en superficies hidrofílicas, hidrofóbicas y superhidrofóbicas (Fuente: Oberli et al. [33]).

Las técnicas para producir una superficie hidrofóbica o superhidrofóbica pueden ser clasificadas en dos categorías:

- Hacer una superficie rugosa a partir de un material de baja energía de superficie
- Modificar una superficie rugosa con un material de baja energía de superficie.

Al aumentar la rugosidad de la superficie, la repelencia al agua de la superficie aumenta. Esto puede verse perfectamente en la hoja de loto, cuya superficie está estructurada en dos escalas de longitud mediante protuberancias de cera nanométrica. La posibilidad de producir superficies que repelen el agua sugiere grandes oportunidades en el área de inhibición de la corrosión para componentes metálicos, protección de agentes químicos y biológicos para prendas de vestir, antiincrustantes para vehículos marinos, entre muchas otras aplicaciones. Los diferentes enfoques han sido exitosos para lograr el carácter muy hidrofóbico de las superficies mediante diversos métodos resultantes de la modificación intencional de la superficie.



3. Materiales y Métodos

3.1. Instrumentación

En este capítulo se presentan las técnicas de ensayo más relevantes que se utilizaron en este trabajo, a fin de caracterizar correctamente la formulación

3.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este microscopio permite la exploración de la superficie de un material punto por punto, generando imágenes “tridimensionales” del objeto. Se basa en un haz incidente de electrones que son acelerados desde un filamento incandescente dentro del microscopio y aplicados sobre el material de estudio, generando de esta forma electrones secundarios, retrodispersados y Auger. El microscopio posee detectores que captan los electrones secundarios, midiendo su energía y transformando ésta en imágenes e información sobre las fases presentes. A su vez, un detector de energía dispersiva (EDS) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar un análisis químico de los elementos presentes [34]. En la Figura 3 se muestra la imagen de un equipo SEM equipado con EDS.



Figura 3. Microscopio Electrónico de Barrido

3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Este microscopio permite la obtención de imágenes amplificadas consiguiendo aumentos de 100.000 X. Consiste en un haz de electrones que impactan el objeto de estudio generando señales.

Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Las muestras a analizar, deben cortarse en capas finas de no más de un par de miles de angstroms [35]. En la Figura 4 se muestra una imagen de un equipo TEM.



Figura 4. Microscopio Electrónico de Transmisión

3.1.3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Este ensayo entrega un espectro de reflexión de las bandas de grupos funcionales de sustancias orgánicas e Inorgánicas y con ello permite una identificación de estos. Los grupos funcionales absorben la radiación infrarroja provocando la excitación de sus distintos modos vibracionales lo que genera señales que permiten deducir la naturaleza química de la sustancia en estudio. Sólo las vibraciones que producen un cambio en el momento dipolar se pueden observar como señales en el espectro IR. Se muestra una imagen de un Espectrómetro FT-IR tipo en la Figura 5.



Figura 5. Espectrómetro FT-IR

3.1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica es utilizada para estudiar reacciones de descomposición de materiales y con ellos caracterizarlos. Consiste en el calentamiento de una muestra cuya masa es monitorizada durante el experimento y registrada bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y atmósfera de reacción y con ello, caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales [36–38]. De esta técnica se obtienen principalmente termogramas y curvas de análisis termogravimétrico diferencial, con ello es posible determinar la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si se trata de un proceso exotérmico o endotérmico. Se muestra en la Figura 6 una imagen correspondiente a un Analizador Termogravimétrico.



Figura 6. Analizador Termogravimétrico

3.1.5. Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se produce al hacer interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, en una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (manteniendo la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Según sea el ordenamiento de los átomos en el sistema cristalino del material, las posiciones de refuerzo de intensidad o de extinción quedarán matemáticamente definidas en el diagrama de difracción y serán recogidas por una placa fotográfica, permitiendo de esta forma la determinación de los compuestos existentes en el material. Es posible obtener un difractograma a partir de este ensayo, el cual se puede analizar y procesar mediante softwares especializados como X'Pert HighScore.

3.1.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Es una técnica experimental utilizado en estudios de corrosión, en la cual una señal de corriente alterna se aplica al sistema mediante un electrodo de trabajo para posteriormente analizar la respuesta electroquímica que responde a dicha perturbación. Es una técnica muy utilizada para determinar la resistencia a la corrosión de metales y sus recubrimientos y permite, a su vez, estudiar el comportamiento de la interfase metal-solución, brindando una visión general de los fenómenos que suceden en el sistema. Este ensayo entrega principalmente dos tipos de diagramas: Diagrama de Nyquist y de Bode.

3.1.7. Cámara de Intemperismo acelerado

La cámara de ensayo de intemperismo acelerado QUV/spray (Norma ASTM D-5894) simula condiciones cíclicas agresivas de humedad, temperatura, radiación ultravioleta, y lluvia. Permite reproducir en unos días o semanas el daño que ocurre durante meses o años de exposición al ambiente de materiales [39,40]. Esta cámara somete a las placas pintadas a ciclos alternados de radiación ultravioleta y humedad a temperaturas elevadas simulando de esta forma los efectos de luz solar junto con humedad de condensación y rociado con agua. Luego del ensayo se puede ver qué tan afectado se mostró la película notando cambios de coloración, pérdida de brillo, oxidación, etc. En la Figura 7 se muestra una representación de la cámara utilizada.



Figura 7. Cámara de Intemperismo acelerado QUV/Spray

3.1.8. Medición de espesor de película húmeda

La importancia de controlar el espesor de película húmeda de los revestimientos radica en que en caso de una aplicación excesiva puede afectar el rendimiento y el acabado del producto, haciendo que el revestimiento se agriete al curar. En el caso opuesto, un revestimiento excesivamente escaso aumenta el riesgo de que el sustrato no quede suficientemente protegido, lo que motiva la formación de manchas de óxido. El espesor de película húmeda puede medirse de varias maneras, siendo la más utilizada la medición con peines como el que se muestra en la Figura 8. Esta medición se rige por la norma ASTM D-4414 [41].



Figura 8. Peine hexagonal para medición de espesor película húmeda

3.1.9. Medición de espesor de película seca

Es probablemente la medida más crítica en la industria de los revestimientos. Ofrece importante información en cuanto a la vida prevista del sustrato, la idoneidad del producto a la finalidad esperada y su aspecto, además de asegurar el cumplimiento de Normas Internacionales. Existen medidores de tipo mecánico, destructivo y digital, siendo estos últimos unos de los más utilizados actualmente por ser simples y precisos. En la Figura 9 se muestra un ejemplo de estos medidores digitales. Este ensayo se rige por la norma ASTM B499 “Método de prueba estándar para la medición de espesores de recubrimiento por método magnético: recubrimientos no magnéticos en metales de base magnética” [42].



Figura 9. Medidor de espesor seco de revestimientos

3.1.10. Ensayo de Abrasión

El ensayo de abrasión Taber es un método utilizado para determinar la capacidad de un material para soportar desgaste. Utiliza dos ruedas abrasivas en las que el material en evaluación es colocado sobre una plataforma rotatoria y gira durante un tiempo y carga determinadas, permitiendo conocer principalmente el índice de desgaste del material. Es importante en la evaluación de materiales recubiertos dado que el desgaste en estos produce una exposición del material base al medio ambiente y producirá una falla prematura debido a la corrosión. Se rige por la norma ASTM D-4060 “Método de prueba estándar para la resistencia a la abrasión de recubrimientos orgánicos por Abrasador Taber” [43]. Se puede observar una representación de la máquina utilizada en la Figura 10, donde aparece una probeta lista para ser ensayada.



Figura 10. Máquina para ensayo de abrasión Taber

3.1.11. Ensayo de Embutición

El ensayo de embutición permite evaluar la deformación y elongación de recubrimientos aplicados en sustratos de metal, además de dar referencias sobre la adherencia de estas. Consiste en un émbolo provisto de una bola de 20 mm que ejerce una presión sobre la zona no recubierta del sustrato, el cual previamente se fija por un aro de fijación para que no se mueva. A medida que el émbolo va deformando al sustrato se produce una elongación del recubrimiento. El ensayo culmina cuando se logra visualizar un agrietamiento en la superficie del recubrimiento, informando la mínima profundidad requerida para causar el fallo. Este ensayo se rige por la norma ISO 1520: 2007 “Pinturas y barnices. Ensayo de embutición” [44] y puede verse en la Figura 11 la imagen de una máquina de embutición tipo.



Figura 11. Máquina de embutición mecánica manual

3.1.12. Ensayo de Adherencia

El ensayo de adherencia por tracción evalúa la adhesión de un revestimiento determinando la mayor fuerza de tensión por tracción que puede soportar antes de separarse [45]. Se rige por la norma ASTM D4541 “Método de prueba estándar para la resistencia al desprendimiento de recubrimientos mediante el uso de probadores portátiles de adherencia” [46]. Este ensayo consiste en la adherencia de una sufridera (o dolly) en la superficie del recubrimiento mediante un pegamento, al cual se le debe dar tiempo para su curado. Luego, se extrae el exceso de pegamento con una herramienta de corte para aislar la prueba. Mediante un dispositivo que puede ser manual o automático se ejerce una carga de extracción normal a la superficie, la cual va en aumento y se monitorea de forma gradual hasta que el dolly se desprende de la superficie, determinando de esta forma el valor de rotura de la capa o resistencia al desprendimiento (en psi o MPa). Posterior al ensayo se reportan las variables que influyen en este resultado y de manera visual la naturaleza de la fractura que ocurrió, la cual puede ser de tres tipos:

- Fractura Cohesiva: cuando la fractura tiene lugar en una capa del recubrimiento (mismo recubrimiento en la cara del Dolly y superficie recubierta)
- Fractura Adhesiva: cuando la fractura ocurre en la zona de contacto entre capas (recubrimiento en la cara del Dolly no es igual al recubrimiento de la superficie).

- Falla de cohesión o pegamento: Cuando se observa separación visible del propio adhesivo en el recubrimiento o Dolly (no se ve recubrimiento en el Dolly). Ocurre en general cuando el pegamento no se mezcla de forma correcta o la superficie recubierta no se prepara adecuadamente.

En la Figura 12 se muestra una representación de estos tipos de fracturas o fallas, los cuales se deben reportar con el correspondiente porcentaje de falla observado.

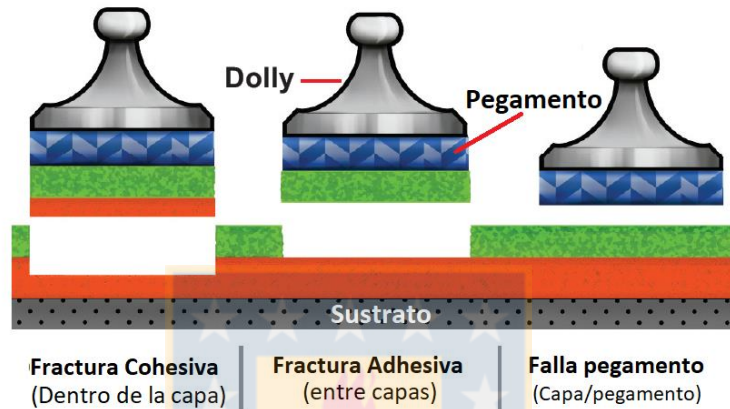


Figura 12. Tipos de fractura del ensayo de adherencia

En la Figura 13 se muestra el dispositivo Positest AT utilizado con sus correspondientes accesorios.



Figura 13. Dispositivo de ensayo de Adherencia Positest

3.1.13. Ensayo de Flexibilidad

Llamado también Ensayo de Doblado, permite determinar las propiedades de elasticidad, adherencia y alargamiento de revestimientos sobre sustratos metálicos los que permiten, a su vez, evaluar resistencia al cuarteamiento, agrietamiento y/o desprendimiento de este. Consiste en un bastidor con una palanca de flexión que posee rodillos intercambiables de diferentes diámetros. Las placas a ensayar se fijan al bastidor logrando que estas se doblen perfecta y regularmente mostrando algún tipo de daño en su superficie. Este ensayo se rige por la norma ASTM D522-93a “Métodos de prueba estándar para la prueba de flexión de mandril de recubrimientos orgánicos adheridos” [47]. Una imagen de una máquina de doblado cilíndrico con sus rodillos puede verse en la Figura 14.



Figura 14. Comprobador de flexión con mandril cilíndrico

3.1.14. Medición de ángulo de contacto

La medición de ángulo de contacto se realiza mediante un equipo llamado goniómetro, el cual emplea una cámara de alta resolución permitiendo un gran acercamiento a la superficie, una unidad dosificadora automática y un software que controla el proceso. Se coloca la superficie a analizar sobre una platina y se deja caer un volumen controlado de agua por medio de una aguja incorporada. La cámara de alta resolución captura la interacción entre la superficie y la gota de agua permitiendo al software analizar y calcular el ángulo de contacto formado. Si se requiere, el equipo también permite medir la energía libre de superficie y la tensión superficial e interfacial líquido-líquido. En la Figura 15 se muestra la imagen de un goniómetro utilizado para medición de ángulo de contacto.



Figura 15. Goniómetro para medición de ángulo de contacto.



3.2. Diseño experimental

3.2.1. Determinación del número de formulaciones y probetas

Para comenzar, se debe tener claridad sobre la cantidad de probetas que se requieran pintar para realizar todos los ensayos propuestos con el fin de demostrar y comparar las propiedades de pintura, anticorrosivas e hidrofóbicas de las formulaciones realizadas. De la bibliografía consultada sobre trabajos anteriores realizados en la materia [48–53] se encontró que la concentración correspondiente a un 2% ZnO-NPs es, en varios aspectos, aquella con las mejores propiedades mecánicas y de hidrofobicidad. Tomando como base esta consideración se decidió utilizar para este proyecto variaciones de concentración de ZnO-NPs añadidas correspondientes a 1%, 2% y 3% p/p. A su vez, se decidió utilizar tres tipos de nanopartículas: ZnO-NPs sin funcionalizar, funcionalizadas y encapsuladas (es decir, tratadas con estireno). El estudio de esta investigación consistió en realizar un análisis de experimentos, del cual resultaron 11 formulaciones adecuadas. En la Tabla 1 se muestra la forma en que se determinó el número total de formulaciones a realizar. De estas formulaciones, 9 corresponden a formulaciones de pintura con adición de algún tipo de ZnO-NPs, otra formulación corresponde a pintura Blanco (es decir, sin adición de NPs) y la última formulación corresponde a pintura comercial (Nano-Clear Industrial Coating de NCI-RC).

Tabla 1. Número de formulaciones a ensayar

Formulación	Variaciones de concentración
ZnO-NPs	3
ZnO-NPs-func	3
ZnO-NPs enc	3
Blanco	1
Comercial	1
Número total de formulaciones a ensayar	11

Luego de la obtención del número de formulaciones a crear se procedió a la determinación de la cantidad de placas a utilizar, en las cuales se realizó la posterior aplicación de estas formulaciones. Tomando en consideración los ensayos mecánicos, electroquímicos y el tiempo de exposición experimental (en cámara de intemperismo) para la evaluación de los recubrimientos se obtiene la cantidad de 99 probetas, tal como se describe en la Tabla 2.

Tabla 2. Número de placas totales a pintar según tiempo de exposición en cámara

Tipo de ensayo/tiempo de exposición	0 horas	1000 horas
	N° de placas	N° de placas
Abrasión	11	11
Embutición	11	11
Flexibilidad	11	11
Adherencia	11	11
Impedancia	11	
Total de placas a pintar	99	

3.2.2. Aditivos

Para la fabricación de los recubrimientos a evaluar se utilizaron aditivos para darle las propiedades requeridas de pintado. A continuación, se indican los aditivos utilizados y sus características:

- BYK 333: Aditivo que permite reducir la tensión superficial y con ello mejorar la humectación el sustrato y evitar formación de cráteres.
- BYK 425: Modificador reológico, ayuda a mejorar la dispersión y evita sedimentación de componentes.
- Antiterra U100: Aditivo humectante y dispersante. Es una solución de sal de poliamidas no saturadas y poliésteres ácidos de bajo peso molecular
- Aerosil 200: Agente espesante, el cual permite controlar el PVC de la pintura. Corresponde a dióxido de silicio en forma de polvos blancos.
- Purmol 3A: Aditivo utilizado para eliminar la humedad de los poliuretanos y así evitar la formación de dióxido de carbono. Tiene la capacidad de eliminar la humedad sin afectar la vida útil y viscosidad de la pintura.

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas

La síntesis de las ZnO-NPs a utilizar se realizó vía descarga de arco en atmósfera controlada utilizando el equipo DARC-AC (Patente CH 54341). Este método posee la ventaja de que sólo utiliza un precursor metálico y otro gaseoso, por ende, las nanopartículas obtenidas no presentan residuos de reacción o subproductos absorbidos en su superficie los cuales pueden afectar a la funcionalización posterior [48]. Se utilizó alambre de Zinc con 99,99% de pureza como precursor metálico y oxígeno puro como precursor gaseoso. Se trabajó con parámetros establecidos de operación de 25 Volts, 30 Ampere, 0,5 cm/s de velocidad de alimentación del alambre precursor y un flujo de 500 sccm (estándar centímetro cúbico por minuto) de precursor gaseoso.

4.1.1. SEM Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En este estudio se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6380LV. En la Figura 16 se muestra una micrografía de las ZnO-NPs obtenidas junto con la escala de medición. De aquí se observa la producción masiva de las ZnO-NPs obtenidas mediante DARC-AC y aglomeraciones llamadas Nanoclusters de tamaños diversos. A su vez, en la Tabla 3 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a los clusters, donde se comprueba que se trata de aglomeraciones de óxidos de zinc.

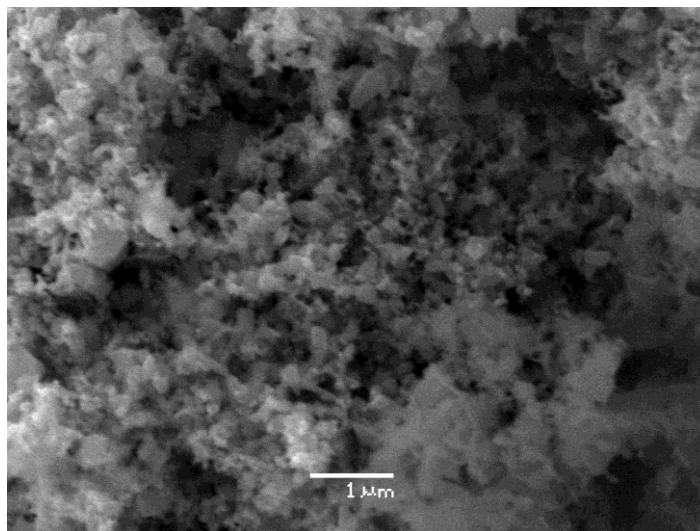


Figura 16. Micrografía SEM mostrando ZnO-NPs vía DARC-AC

Tabla 3. Análisis químico EDS a las ZnO-NPs

Elemento	% p/p	% atómico
Oxígeno	22,21	53,85
Zinc	77,79	46,15
TOTAL	100	100

4.1.2. TEM Microscopía Electrónica de Transmisión

En la imagen TEM mostrada en la Figura 17.a se pueden observar las ZnO-NPs sintetizadas a escala nanométrica, las cuales poseen formas variadas como circulares, rectangulares y amorfas. Se realizó una medición de tamaño estimado a las NPs presentes en la imagen, las cuales presentaron una longitud promedio de 54 nm. Este análisis se realizó midiendo los lados o circunferencias aproximados de las NPs observadas y obteniendo un promedio para cada una. Este valor de tamaño de partícula está en concordancia con lo obtenido por Medina et al. [48] quien también realizó una síntesis de ZnO-NPs vía DARC obteniendo morfología prismática con tamaños promedio de 56 nm. De esta forma, se corrobora que el tamaño de NPs se encuentra dentro de los parámetros esperados. En la Figura 17.b se muestra el histograma de frecuencias de la distribución de tamaños del análisis, donde puede verse una amplia distribución de tamaños la cual es una desventaja del método DARC.

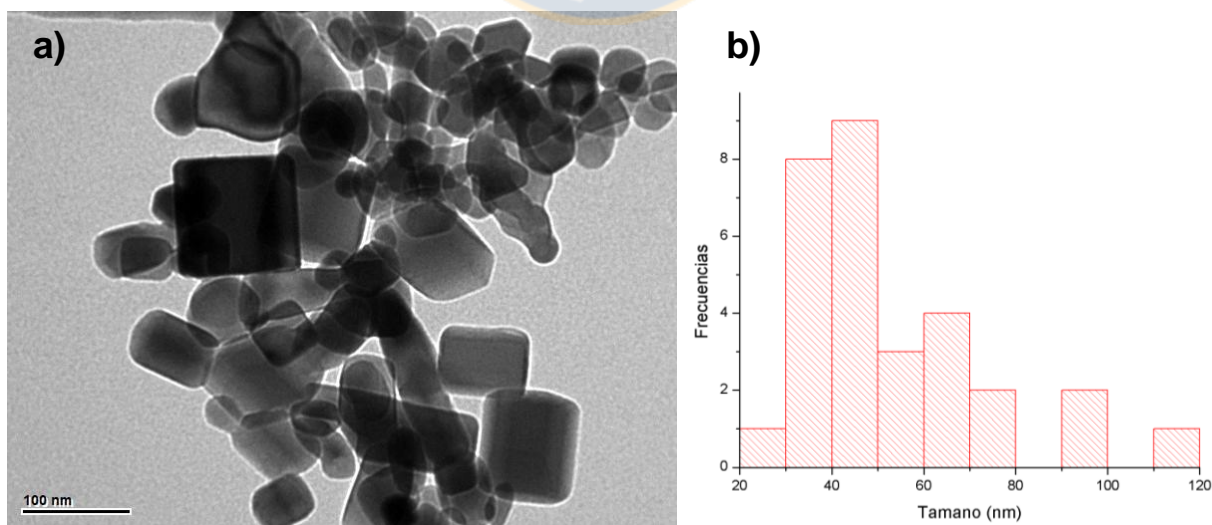


Figura 17. a) Micrografía TEM de las ZnO-NPs sin funcionalizar
b) Histograma de frecuencias de las NPs-ZnO

4.1.3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Los análisis de FT-IR se realizaron utilizando una máquina PerkinElmer Modelo Spectrum Two. En la Figura 18 se muestra el espectro FT-IR de las ZnO-NPs sintetizadas el cual se obtuvo en el rango de 450 a 4000 cm^{-1} . La absorción en $\sim 3490 \text{ cm}^{-1}$ se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento de grupos OH en la superficie de las ZnO-NPs [54,55] y la absorción a $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a la vibración de estiramiento de Zn-O [56]. Se esperaba también observar en el espectro a $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ vibraciones de estiramiento correspondientes a enlace Zn-O [11,57,58] pero debido a limitaciones instrumentales del equipo el rango de números de onda disponible para el análisis no logra su identificación.

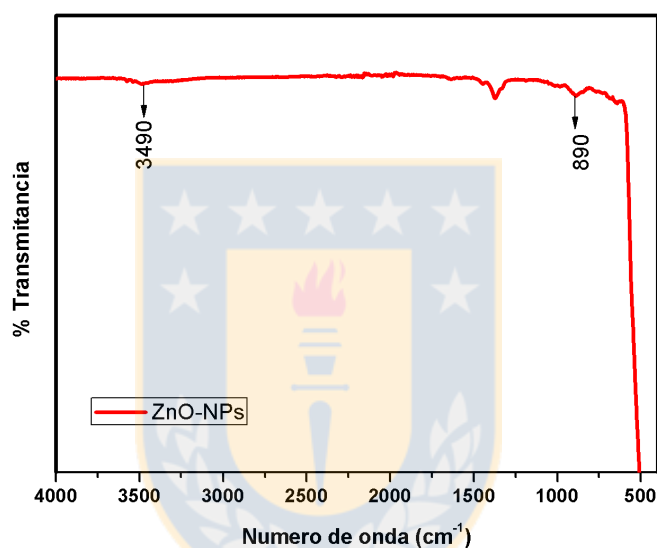


Figura 18. Espectro FT-IR de ZnO-NPs

Estos resultados indican que las ZnO-NPs no poseen contaminación, por lo cual no presentarán problemas con la funcionalización posterior.

4.2. Funcionalización y Caracterización de ZnO-NPs

Se realizó la funcionalización de las nanopartículas sintetizadas, utilizando APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) en presencia de tolueno como disolvente. Esto con el fin de lograr una dispersión más homogénea de las nanopartículas en la formulación de poliuretano. Se utilizó el método de funcionalización propuesto por Jaramillo y colaboradores [59] el cual consistió en agregar ZnO-NPs en un matraz de tres bocas de fondo redondo junto con 1 L de tolueno, se adicionó el APTES a la mezcla y se realizó agitación y recirculación de agua por 24 horas como puede verse en la Figura 19. Luego de esto se realizaron tres ciclos de lavados con etanol y centrifugado para eliminar el APTES que no reaccionó. Se dejó secar la pasta obtenida a 80° por 12 horas hasta la obtención de polvo compuesto de ZnO-NPs-func.



Figura 19. Montaje del proceso de funcionalización

4.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este ensayo se realizó para determinar la cantidad de agente de acoplamiento de silano en la superficie de las NPs-ZnO. Se utilizó una termobalanza NETZSCH modelo TG 209 F1 Iris con una rampa de calentamiento de 20°C/min aumentando la temperatura desde 25°C hasta llegar a los 550°C en una atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 20 se muestran los gráficos correspondientes a las ZnO-NPs-func en la parte superior y a las ZnO-NPs en la parte inferior. Para este gráfico se observa una mayor pérdida de masa para las ZnO-NPs-func (4,53%) en comparación con aquellas sin funcionalizar

(3,87%) a la misma temperatura, lo que indica que el APTES fue anclado correctamente a la superficie de las ZnO-NPs. Esto dado que la pérdida de masa se atribuye a la descomposición termal de la fracción de organosilano, según lo realizado anteriormente por Abdolmaleki A. et al. [57]. Bajo los 250°C la pérdida de masa se debe a la pérdida de agua que pudo adsorberse en la superficie de las NPs [60].

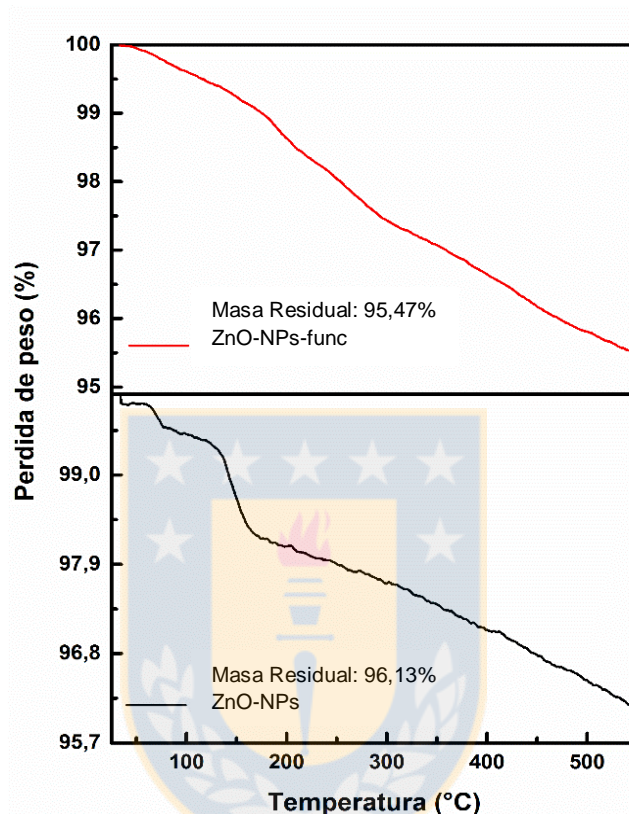


Figura 20. Curva de TGA para ZnO-NPs-func (arriba) y ZnO-NPs (abajo)

4.2.2. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Este ensayo se realizó para confirmar la presencia de APTES en la superficie de las ZnO-NPs-func. El espectro del FT-IR correspondiente a las ZnO-NPs, ZnO-NPs-func y APTES puede verse en la Figura 21. El espectro FT-IR de las ZnO-NPs-func muestra nuevos peaks en comparación con aquellas que no fueron funcionalizadas. Las bandas a 2964 y 2868 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de enlaces de C-H, son detectadas para los grupos CH_2 y CH_3 respectivamente [55,61]. También se muestra un peak a los 1020 cm^{-1} correspondiente al estiramiento y vibración de los enlaces Si-O y a los 871 cm^{-1} asignado a la vibración del enlace Zn-O-Si [57]. Por último, la vibración en $\sim 1579 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al enlace N-H. La aparición de estas bandas muestra que el agente de acoplamiento está anclado a la superficie de las ZnO-NPs.

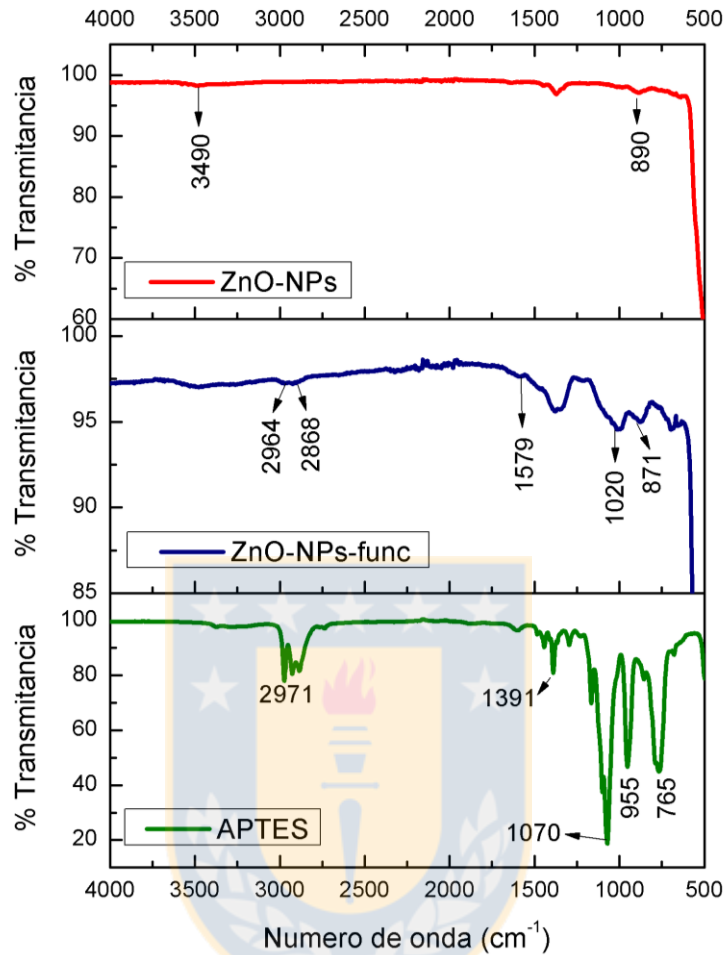


Figura 21. Espectro FT-IR de ZnO-NPs y ZnO-NPs-func.

4.2.3. Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de la Figura 22 muestra los difractogramas del ensayo de XRD para las nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar. El patrón de DRX de las ZnO-NPs muestra picos en los planos difractados (100), (002), (101), (102) y (110) los que son característicos para una estructura de ZnO hexagonal wurtzita según la base de referencia (JCPDS 36-145). Para el caso del DRX de las ZnO-NPs-func se repiten los mismos picos que en el patrón de la anterior, pero con intensidades distintas. Esto implica que la modificación superficial no ha alterado la estructura cristalina de las nanopartículas [62,63].

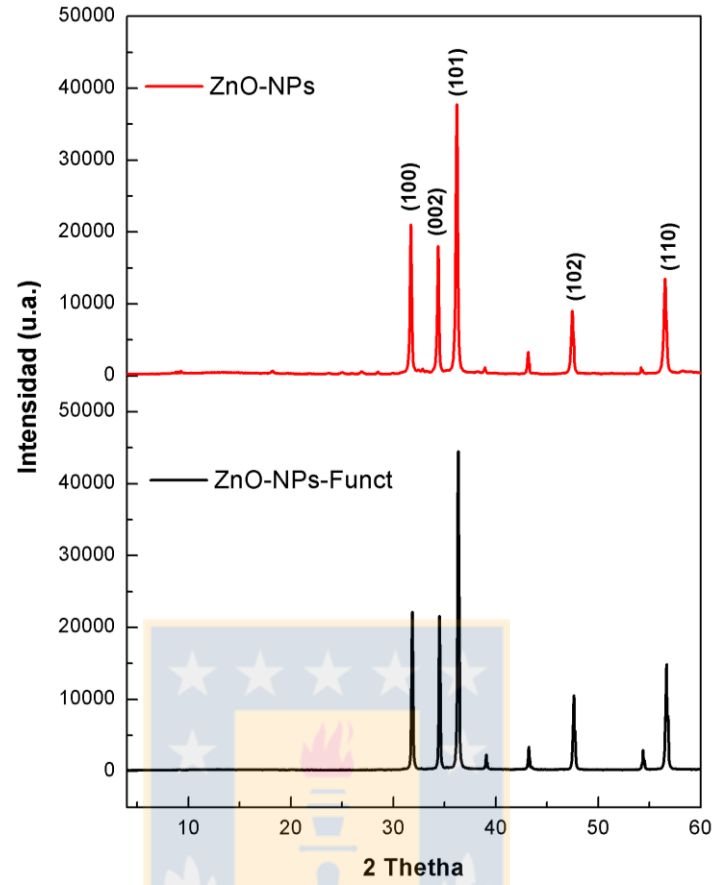


Figura 22. Patrones de difracción de las ZnO-NPs no funcionalizadas y funcionalizadas

4.3. Formulación de recubrimiento de poliuretano

4.3.1. Barrido y formulación base

Para el presente estudio se propuso la utilización de un poliuretano de tipo industrial compuesto por Poly LHT 112 (concentración de grupos hidroxilos de 11,2%) y 4,4'-MDI en proporción 1:1.

Se comenzó el barrido utilizando una formulación inicial, la cual se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Formulación inicial para realizar barrido

<u>Componente A</u>	
	%p/p
Poliol 112	34,99
BYK 333	0,20
Purmol 3A	2,00
Diluyente poliuretano	14,43
<u>Componente B</u>	
	%p/p
MDI Polimérico	34,99
Diluyente poliuretano	13,40
SUMA TOTAL	100

Para esta y todas las formulaciones que se obtuvieron, se tuvo mucho cuidado en cumplir la relación 1:1 Polioli 112/MDI. Se formularon primeramente 30 gramos de esta pintura en un tubo falcon añadiendo los componentes en el orden en que aparecen en la Tabla 4 de arriba hacia abajo para luego realizar el mezclado, agitación en vortex y aplicación en cartulina de ensayo (Leneta) con aplicador de 90 micras tal como se muestra en la Figura 23.



Figura 23. Aplicación en Leneta de formulación inicial.

De la formulación inicial mostrada en la Tabla 4 se obtuvo una película que demoró más de dos horas en secar y que presentó decantación de componentes en el tubo falcon, por lo cual se realizaron modificaciones a la formulación y a las cantidades de aditivos añadidos. De esta manera, se continuó realizando ensayos hasta la obtención de la formulación de pintura que se muestra en la Tabla 5, la cual se mostró homogénea a la vista (sin separación de componentes), tiene un tiempo de secado (Pot Life) inferior a dos horas y un acabado superficial óptimo en Lenetas.

Tabla 5. Formulación final sin adición de NPs.

<u>Componente A</u>	
	%p/p
Poliol 112	30,11
BYK 333	0,40
Purmol 3A	0,10
Diluyente poliuretano	39,28
<u>Componente B</u>	
	%p/p
MDI Polimérico	30,11
SUMA TOTAL	100

Posterior a esto se adicionaron ZnO-NPs a la formulación antes obtenida en una concentración de 4% p/p. Se tomó esta concentración a fin de asegurar características de pintura óptimas para cualquier formulación con concentraciones de ZnO-NPs inferiores.

Esta formulación obtenida presentó rugosidad al aplicar en Leneta y separación de componentes en tubo falcon, por ende, se decidió realizar la agitación con Perlas de Zirconia para ayudar a la homogenización y trituración de las NPs aglomeradas. De esta forma se volvieron a realizar modificaciones a la formulación y aplicación en Lenetas hasta la obtención de la formulación final denominada Blanco (Tabla 6).

Tabla 6. Formulación de pintura final (Blanco)

<u>Componente A</u>	
	%p/p
Poliol 112	30,11
BYK 333	0,44
BYK 425	12,00
Purmol 3A	0,10
Diluyente poliuretano	26,74
Antiterra U-100	0,50
<u>Componente B</u>	
	%p/p
MDI Polimérico	30,11
SUMA TOTAL	100,0

La formulación obtenida fue homogénea (no mostró separación de fases en tubo falcon y no se segregó en Leneta), además no mostró rugosidad superficial visible. Se decidió finalmente optar por esta última formulación para la fabricación de los recubrimientos posteriores con adición de NPs en concentraciones de 1%, 2% y 3% según se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Formulaciones finales

	Blanco	1%	2%	3%
Componente A				
	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p
Poliol 112	30,11	29,81	29,51	29,21
BYK 333	0,44	0,44	0,43	0,43
BYK 425	12,00	11,88	11,76	11,64
Purmol 3A	0,10	0,10	0,10	0,10
Diluyente poliuretano	26,74	26,47	26,20	25,93
Antiterra U-100	0,50	0,50	0,49	0,49
ZnO-NPs		1,00	2,00	3,00
Componente B				
	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p
MDI Polimérico	30,11	29,81	29,51	29,21
SUMA TOTAL	100	100	100	100

En la Tabla 7 se muestran las variaciones de concentración de cada componente de la pintura con la variación en el porcentaje en peso (%p/p) de las ZnO-NPs añadidas.

Posterior a este cálculo se procedió a la preparación de las pinturas en tubo falcon, adicionando los componentes respectivos en las relaciones mostradas en la Tabla 7.

En la Tabla 8 se muestra la nomenclatura asignada a cada formulación luego de la aplicación en las probetas a fin de lograr un reconocimiento rápido los posteriores análisis de ensayos.

Tabla 8. Nomenclatura para las placas pintadas

Tipo NPs	Nomenclatura
0% NPs	Blanco
/	Comercial
1% ZnO-NPs	1% No func
2% ZnO-NPs	2% No func
3% ZnO-NPs	3% No func
1% ZnO-NPs-func	1% Func
2% ZnO-NPs-func	2% Func
3% ZnO-NPs func	3% Func
1% ZnO-NPs enc	1% Encaps
2% ZnO-NPs enc	2% Encaps
3% ZnO-NPs enc	3% Encaps

4.3.2. Composición y preparación de la superficie metálica

Las probetas utilizadas consistieron en placas de acero al carbono SAE 1020, con espesor de 0,8 mm y cuya composición se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición química de Acero SAE 1020

% C	% Mn	% Si	%P	%S
0,185	0,424	0,0102	0,0168	0,0109

Se realizó el corte de las placas en las medidas requeridas según las normas correspondientes para cada tipo de ensayo a realizar, las cuales se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Medidas y normas de las placas de acero utilizadas.

Ensayo	Medidas	Norma
Abrasión	10x10 cm ² con orificio central de 6,5 mm de diámetro	ASTM D4060
Embutición	10x10 cm ²	ISO 1520
Adherencia	15x7,5 cm ²	ASTM D4541
Flexibilidad	15x5,5 cm ²	ASTM D522
Impedancia	15x7,5 cm ²	

De forma posterior al corte de las placas se efectuó la preparación de superficie de estas, realizando un arenado según norma SSPC-SP-5 para luego ser limpiadas con solvente de poliuretano según norma SSPC-SP-1. Este procedimiento se realizó para cada placa de forma previa a la aplicación de las formulaciones, con el fin de quitar todo tipo de contaminantes que pudieran estar presentes. Al lado izquierdo de la Figura 24 se muestra una placa sin preparación de superficie, mientras que en el lado derecho se muestra una placa ya tratada.

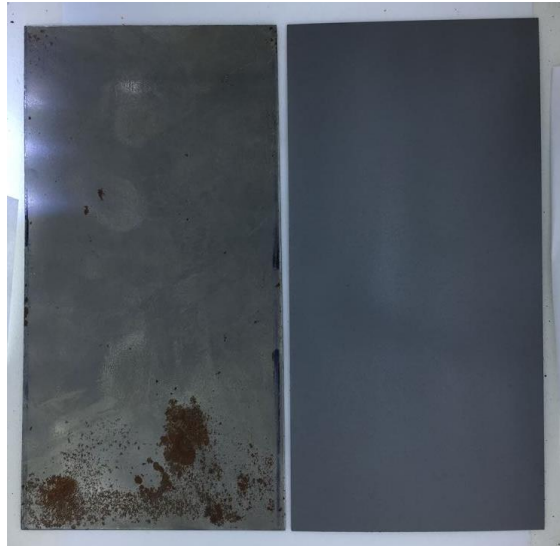


Figura 24. Izquierda: Placa sin preparación de superficie. Derecha: Placa tratada

4.3.3. Aplicación de recubrimiento sobre sustrato metálico

Se realizó la aplicación de las formulaciones obtenidas sobre las placas de acero mediante pistola spray VOYLET modelo S-990G conectada a un compresor INDURA Modelo Huracán 1520. Se realizaron de 5 a 6 aplicaciones por placa obteniendo un espesor húmedo que varía entre 90 y 120 micras (medido con peine hexagonal Elcometer 112 y según norma ASTM D4414). De este proceso se logró el pintado de 22 placas para Ensayo de embutición, 22 para Ensayo de abrasión, 22 para Ensayo de Flexibilidad, 22 para Ensayo de adherencia y 11 para ensayos de impedancia. Las probetas pintadas fueron secadas a 24°C por 7 días en horno y luego almacenadas hasta su utilización. En la Figura 25 se muestran placas recién pintadas de una formulación dada.



Figura 25. Placas pintadas de formulación 2% ZnO-NPs-func

4.4. Ensayo en Cámara de intemperismo

Con la finalidad de realizar una estimación del comportamiento de las pinturas en unos meses o años de exposición al ambiente se sometieron 55 de las probetas pintadas (una por cada formulación) a un tratamiento de envejecimiento acelerado por 1000 horas en cámara de intemperismo QUV/Spray utilizando el Ciclo n°7 según la norma ASTM G154. Las condiciones de exposición del ciclo utilizado se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de exposición Ciclo n° 7 ASTM G154

Tipo de Lámpara	Irradiancia típica	Longitud de onda aproximada	Ciclo de exposición
UVA-340	1.55 (W/m ² ·nm)	340 nm	- 8 h UV a 60 (±3)°C - 0.25 h spray de agua - 3.75 h condensación a 50 (±3)°C

Antes de la exposición de las probetas a envejecimiento acelerado se protegieron con cinta aislante de vinilo (Super 33+ de 3M) en sus parte trasera y bordes con la finalidad de sólo dejar al descubierto la zona pintada. La elección de esta cinta fue debido a que posee gran resistencia a las condiciones climáticas y altas temperaturas.

En la Figura 26 y Figura 27 se muestra el montaje de placas pintadas y su puesta en cámara de ensayo con las condiciones antes mencionadas. Luego cumplidas las 1000 horas del ensayo (1 mes y 11 días) se realizó la extracción de las placas de la cámara y el retiro del adhesivo protector, a fin de prepararlas para los ensayos a realizar.

Para los ensayos posteriores se realiza una clasificación de las probetas a fin de diferenciar aquellas que no fueron expuestas en la cámara de intemperismo (clasificadas como t=0 h) de aquellas que tuvieron exposición a ella (t=1000 h)



Figura 26. Montaje de probetas para ensayo de abrasión/embutición.



Figura 27. Colocación de probetas en cámara de intemperismo.

4.5. Caracterización del recubrimiento: Ensayos de pintura

4.5.1. Medición de espesor película seca

Se les realizó medición de espesor de película seca utilizando un medidor digital Elcometer 456 y siguiendo la norma ASTM B499 [42]. Se realizaron 10 mediciones por placa pintada y se obtuvo el promedio de estas junto con la desviación estándar de los datos obtenidos, dado que los espesores de capa no son homogéneos para toda la superficie, se observa además que los espesores promedios entre los diferentes recubrimientos varían debido a el agregado de solvente el cual no era un valor constante en cada formulación. En la Figura 28 se muestra el promedio de las mediciones totales realizadas por formulación y el Anexo A contiene los valores obtenidos de todas las mediciones.

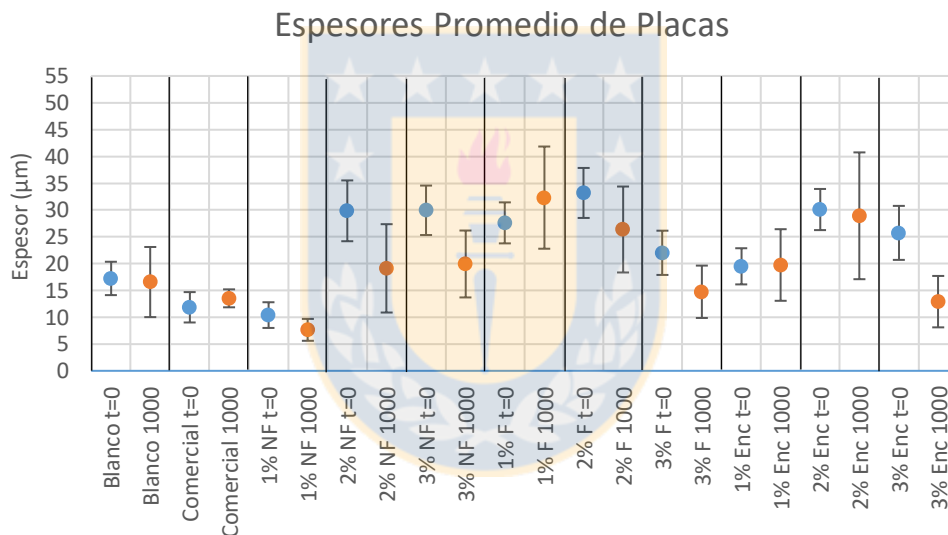


Figura 28. Promedio de las mediciones de espesor de las placas pintadas

De las mediciones obtenidas y que pueden visualizarse en la Figura 28 podemos notar que todos los espesores de pintura a $t=0$ h (puntos de color azul) se encuentran en valores muy por debajo de los 90-120 μm de espesor húmedo que se midieron anteriormente con peine hexagonal. Las pinturas Comercial y 1% No funcionalizada resultan ser aquellas con más bajo espesor de pintura en comparación con las otras formulaciones. A su vez, se observa una disminución generalizada de los espesores de pintura luego de su paso por cámara de intemperismo ($t=1000$), lo cual dadas las condiciones a las que fueron sometidos los recubrimientos nos indica la ocurrencia de una degradación por la radiación ultravioleta de estos. De esta forma, el espesor de película es un factor relevante en los análisis de resultado de cada ensayo, por lo cual se incluyen dichos espesores en cada análisis de resultado realizado.

4.5.2. Ensayo de Resistencia a la Abrasión

Se realizan ensayos de resistencia a la abrasión a las placas utilizando una Máquina de Abrasión TABER 5135 con ruedas de abrasión H-18, 2kg de carga, rotación de 60 rpm y 50 vueltas abrasivas. Se siguieron las consideraciones de la norma ASTM D4060 [43] incluyendo la medición de masas antes y luego del ensayo abrasivo en miligramos. La elección del número de vueltas se debió al bajo espesor de película obtenido en el pintado. De este ensayo se obtiene un índice de desgaste (I), el cual corresponde a la masa perdida durante el ensayo (en mg) con respecto al número de vueltas del ensayo como se muestra en la ecuación siguiente:

$$I = \frac{(A - B) \cdot 1000}{C}$$

Donde:

A = masa inicial de la muestra antes del ensayo

B = masa final luego del ensayo

C = Número de ciclos de ensayo.

Según la norma ASTM D4060, cuanto menor es el índice de desgaste (I), mejor es la resistencia a la abrasión. Se evaluaron los recubrimientos a $t=0$ h y a $t=1000$ h, cuyos resultados son mostrados en la Figura 29 y Tabla 12. Se muestra también la medición de espesores de película en la Figura 31.

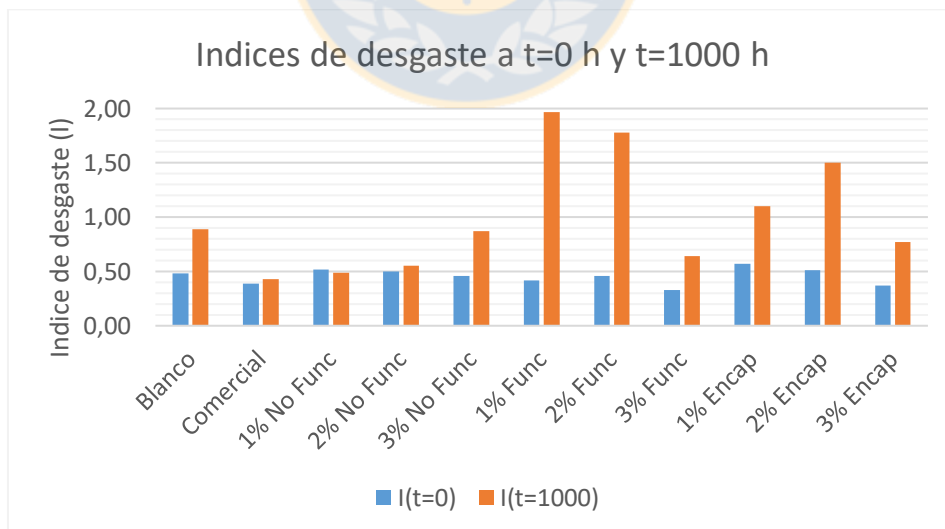


Figura 29. Resultados ensayo de abrasión a $t=0$ h y $t=1000$ h de exposición

Tabla 12. Valores del índice de desgaste para t=0 h y t=1000

	t=0		t=1000	
	[I]	Vis. Metal	[I]	Vis. Metal
Blanco	0,48		0,89	10 vueltas
Comercial	0,39	43 vueltas	0,43	35 vueltas
1% No Func	0,52	20 vueltas	0,49	5 vueltas
2% No Func	0,50		0,55	28 vueltas
3% No Func	0,46		0,87	40 vueltas
1% Func	0,42		1,97	46 vueltas
2% Func	0,46		1,78	37 vueltas
3% Func	0,33		0,64	35 vueltas
1% Encap	0,57		1,10	30 vueltas
2% Encap	0,51		1,50	27 vueltas
3% Encap	0,37		0,77	20 vueltas

La Figura 29 muestra el índice de desgaste como medida de la resistencia a la abrasión, donde para t=0 h el mayor índice fue para el recubrimiento de 1% encapsuladas y el menor índice para 3% funcionalizadas. Los demás recubrimientos poseen índices de desgaste muy similares, con una tendencia a la disminución del índice de desgaste con el aumento en la concentración de nanopartículas añadidas, en sus distintas modificaciones superficiales. Esta disminución indica una resistencia a la abrasión cada vez mayor, lo que puede atribuirse a que la incorporación de NPs en el recubrimiento, en sus distintas formas, logra una mayor interacción de estas con la estructura del recubrimiento, resultando así un recubrimiento más compacto y aumentando la resistencia contra la acción abrasiva. Se destacan para este efecto, los recubrimientos con nanopartículas funcionalizadas con los menores índices de desgaste.

Estos resultados están en concordancia con lo observado por El Saeed [64] quien trabajó con ZnO-NPs en un recubrimiento de poliuretano para aplicaciones antimicrobianas y observó también un aumento de la resistencia a la abrasión con el aumento en la concentración de ZnO-NPs añadidas, lo cual lo atribuyó a que la gran área de superficie de las ZnO-NPs forman un nanocompuesto estable. Estos resultados no varían mucho con respecto a la resistencia a la abrasión del recubrimiento sin adición de NPs (Blanco) y recubrimiento comercial. En la Figura 30 se muestra una placa sometida a ensayo de abrasión, antes y luego de realizado el ensayo. Las imágenes de las restantes placas ensayadas pueden verse en el Anexo B.

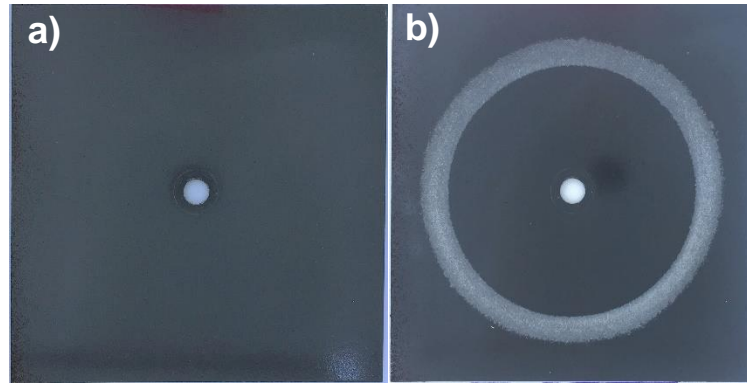


Figura 30. Placas para ensayo de abrasión a) antes, b) luego del ensayo.

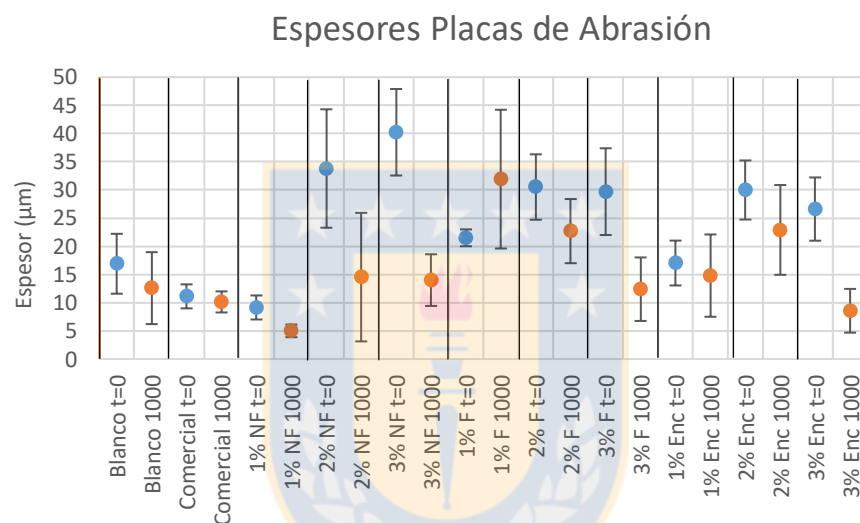


Figura 31. Mediciones de espesor de capa seca Placas de Abrasión

Suponemos también con base en los resultados de la Figura 31 que el desempeño frente a la abrasión de los recubrimientos a $t=0$ pudieron verse influenciados por los bajos valores de espesor de capa seca obtenidos. Esto sumado a la aglomeración de las nanopartículas utilizadas que se visualizó en SEM nos puede conducir a resultados poco concluyentes.

Para $t=1000$, se observa de la Tabla 12 que ninguna pintura logró las 50 vueltas abrasivas del ensayo sin visualizar sustrato. Además, todos los recubrimientos aumentaron su índice de desgaste con respecto a $t=0$, lo cual nos indica una posible formación de óxido en el recubrimiento debido a la exposición en cámara. El recubrimiento con menor índice de desgaste a $t=1000$, tomando en consideración los espesores finales y las vueltas a las que se comenzó a visualizar el sustrato, resulta ser la pintura comercial. Sin embargo, notamos que en la ficha técnica de la pintura comercial se informa una pérdida de masa por abrasión de 8,4 mg [65], lo cual es muy alejado de los 19,7 mg obtenidos en este ensayo. Ensayos de abrasión realizados a recubrimientos de poliuretano encontrados en la literatura [5,66] utilizan 500 vueltas o menos carga, por lo cual indican valores de índice de desgaste inferiores a 0.1, muy alejados de los valores obtenidos en el ensayo realizado.

4.5.3. Ensayo de Embutición

El ensayo de embutición se realiza utilizando una Máquina de embutición mecánica manual de BYK-Gardner y siguiendo las condiciones indicadas en la norma correspondiente ISO 1520 [44].

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos del ensayo de embutición para probetas a $t=0$ h y $t=1000$ h (cámara de intemperismo). Los ensayos de embutición se realizaron hasta la visualización de rotura en la capa de pintura o en su defecto, hasta la rotura del sustrato de metal. En esta tabla de resultados se destaca en color verde aquellas formulaciones donde se presentó primeramente rotura de metal sin visualización de rotura de recubrimiento. Se muestra también en la Figura 32 una representación gráfica de los resultados para mayor comprensión y en la Figura 33 las mediciones de espesor de capa de las placas usadas en este ensayo.

Tabla 13. Valores de deformación para $t=0$ h y $t=1000$ h

	t=0	t=1000
	Deformación (mm)	Deformación (mm)
Blanco	11,38	10,94
Comercial	10,67	11,82
1% No Func	10,49	10,72
2% No Func	10,56	9,50
3% No Func	10,76	9,85
1% Func	11,17	9,23
2% Func	10,74	9,25
3% Func	10,87	11,97
1% Encap	10,50	9,83
2% Encap	10,79	9,64
3% Encap	11,19	11,86

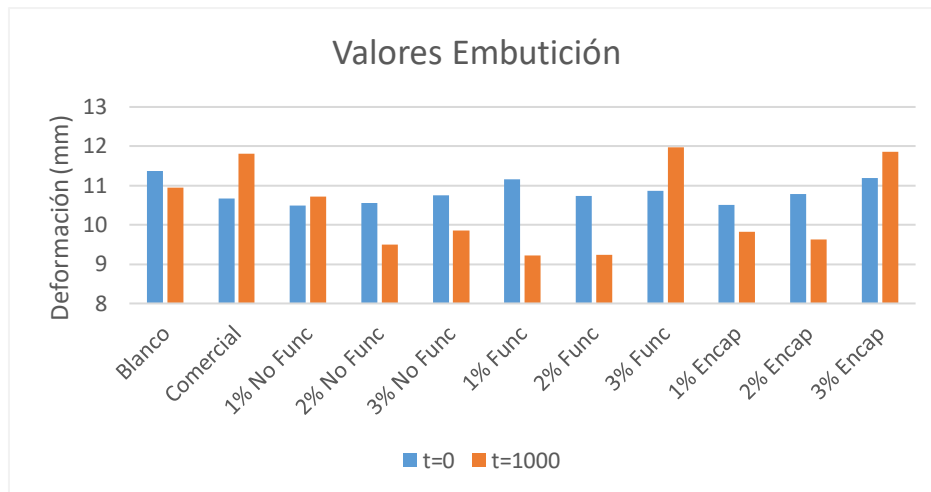


Figura 32. Resultados ensayo de embutición a t=0 y t=1000 hrs de exposición

De los resultados obtenidos notamos ausencia de rotura en la capa de pintura en todas las formulaciones que no fueron sometidas a cámara de intemperismo (t=0), lo cual indica un buen comportamiento elástico de los recubrimientos independiente de sus espesores de película. En base a esto, para t=0 no hay un recubrimiento que destaque frente a otro.

Para las formulaciones a t=1000 notamos que todas las pinturas ensayadas presentan valores de deformación superiores a 9 mm y cercanas a la deformación de rotura de sustrato, lo cual al comparar en la bibliografía con ensayos realizados con anterioridad a recubrimientos de poliuretano [67,68] indican una elasticidad dentro de rango de aprobación (>5 mm). Observamos que las probetas que no sufrieron rotura en la capa pintada a t=1000 corresponden a 3% Func, 3% Encaps, Comercial y 1% No func. Con respecto a esta última formulación nombrada, notamos que su espesor de película es muy bajo (cercano a 5 μm) lo cual puede influir en su resultado. Luego, se determina que los recubrimientos con mejor resistencia a la embutición corresponden a aquellos con mayor contenido de nanopartículas en su formulación.

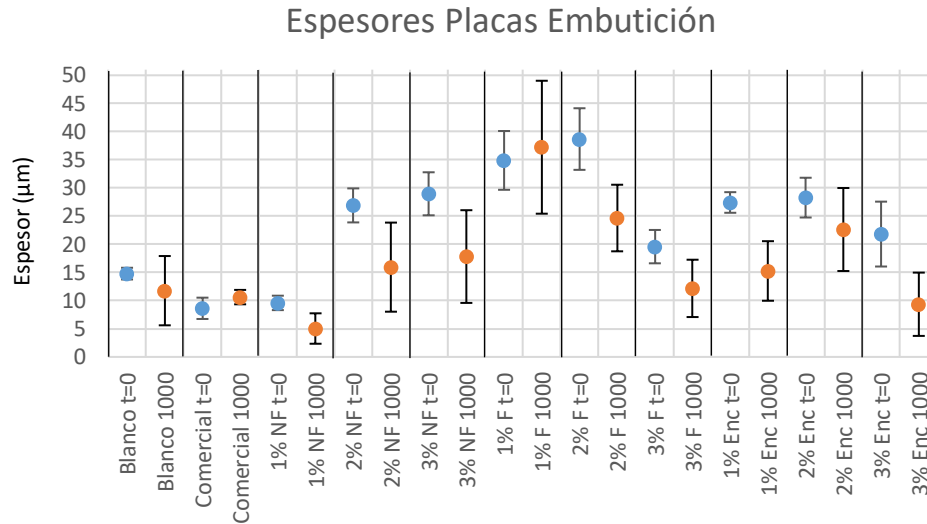


Figura 33. Mediciones de espesor de capa seca Placas de Embutición

4.5.4. Ensayo de Flexibilidad o Doblado

El ensayo de Flexibilidad se realizó utilizando un Mandril Cilíndrico de BYK-Gardner y siguiendo las indicaciones de la Norma ASTM D522 [47], correspondiente a este tipo de ensayo. Se muestran los espesores de recubrimiento de las placas ensayadas en la Figura 34. El ensayo comenzó con el acondicionamiento de las probetas, sometiéndose estas a 25°C por 24 horas. Con los buenos resultados obtenidos anteriormente en el ensayo de embutición se establecieron los límites para el ensayo de flexibilidad, comenzando la prueba con la utilización del cilindro de 5 mm para posteriormente utilizar el más pequeño de 2 mm. Luego de realizado el doblado de las muestras se procedió al informe de resultados en la Tabla 14 indicando en caso de ruptura el diámetro del mandril utilizado o, por el contrario, se marca como PASA si no se visualiza ruptura en el recubrimiento luego del ensayo con el cilindro más pequeño. Se muestra, a su vez, la medición de espesores de capa de las probetas utilizadas en la Figura 34.

Tabla 14. Resultados ensayo de Flexibilidad para t=0 y t=1000

	t=0 h		t=1000 h	
	Ensayo 5mm	Ensayo 2mm	Ensayo 5mm	Ensayo 2mm
Blanco	PASA	PASA	PASA	PASA
Comercial	PASA	PASA	PASA	PASA
1% No Func	PASA	PASA	PASA	PASA
2% No Func	PASA	PASA	PASA	PASA
3% No Func	PASA	PASA	PASA	PASA
1% Func	PASA	PASA	PASA	PASA
2% Func	PASA	PASA	PASA	PASA
3% Func	PASA	PASA	PASA	PASA
1% Encap	PASA	PASA	PASA	PASA
2% Encap	PASA	PASA	PASA	PASA
3% Encap	PASA	PASA	PASA	PASA

De los ensayos realizados y mostrados en la Tabla 14 notamos que ninguna de las muestras ensayadas, ya sea a t=0 h y t=1000 h sufrió algún tipo de daño visual en su recubrimiento con la realización de la prueba, lo cual nos indica que todas las pinturas poseen muy buena flexibilidad. Al realizar comparaciones encontramos ensayos de flexibilidad realizados a recubrimientos de poliuretano con utilización de cilindros de $\frac{1}{4}$ de pulgada (6,35 mm) los cuales dieron resultados favorables para este diámetro [64,69], indicando que la ausencia de daños al utilizar cilindros con menores diámetros indican una flexibilidad superior al estándar. De esta manera se concluye que todas las pinturas ensayadas poseen una buena resistencia al doblado y flexibilidad lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el ensayo de embutición.

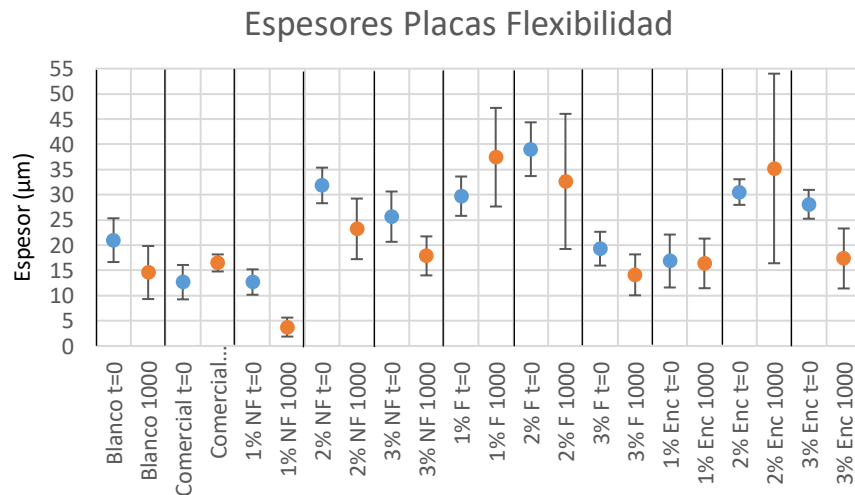
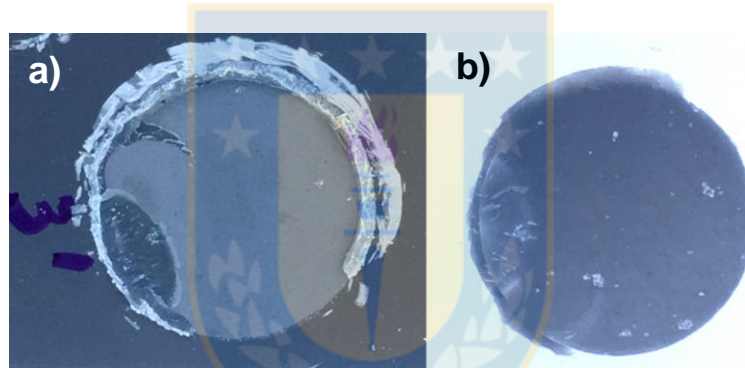


Figura 34. Mediciones de espesor de capa seca Placas de Flexibilidad

4.5.5. Ensayo de Adherencia

Para este ensayo se utilizó un medidor de adherencia automático Positest con Dollys de 20 mm de diámetro, pegamento epóxico Resinlab EP11HT de dos componentes, tiempo de curado de 24 horas y una velocidad de carga de 1,0 MPa/s. El ensayo se realizó siguiendo las indicaciones de la Norma ASTM D4541 [46], la cual da instrucciones sobre la preparación de la superficie, de los Dollys a utilizar y de la aplicación del pegamento para realizar el ensayo. Se realizaron ensayos por duplicado para cada una de las formulaciones a $t=0$ horas y $t=1000$ horas, dando un total de 44 ensayos de adherencia. En la Figura 35 se muestra el ejemplo de un ensayo realizado y su fractura. El resumen de los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 15 y su representación gráfica puede verse en la Figura 36. A su vez, se muestra la medición de espesores de capa de las probetas utilizadas en la Figura 37.



**Figura 35. Ensayo de adherencia para 1% No func a $t=0$ mostrando 80% falla adhesiva
a) Recubrimiento. b) Cara del dolly**

Tabla 15. Resultados de ensayo de adherencia para t=0 h y t=1000 h

	t=0 h		t=1000 h	
	Carga (Mpa)	% Falla	Carga (Mpa)	% Falla
Blanco	1,585	90% Adhesiva	1,685	96% Cohesiva
Comercial	4,975	Falla Pegamento	1,325	100% Cohesiva
1% No Func	1,95	80% Adhesiva	1,48	100% Cohesiva
2% No Func	2,74	70% Adhesiva	0,895	100% Cohesiva
3% No Func	2,98	65% Adhesiva	0,835	100% Cohesiva
1% Func	3,11	70% Adhesiva	0,77	100% Cohesiva
2% Func	2,35	90% Adhesiva	0,755	100% Cohesiva
3% Func	2,655	85% Adhesiva	1,62	100% Cohesiva
1% Encap	2,495	70% Adhesiva	0,725	100% Cohesiva
2% Encap	3,065	80% Adhesiva	1,15	100% Cohesiva
3% Encap	2,09	70% Adhesiva	1,425	100% Cohesiva

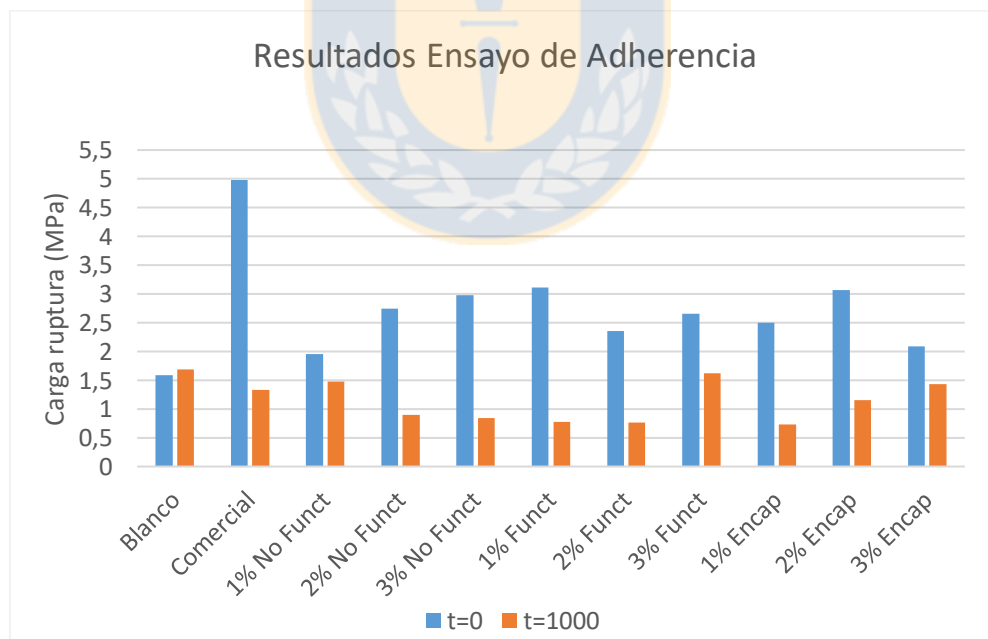


Figura 36. Resultados ensayo de adherencia a t=0 y t=1000 hrs

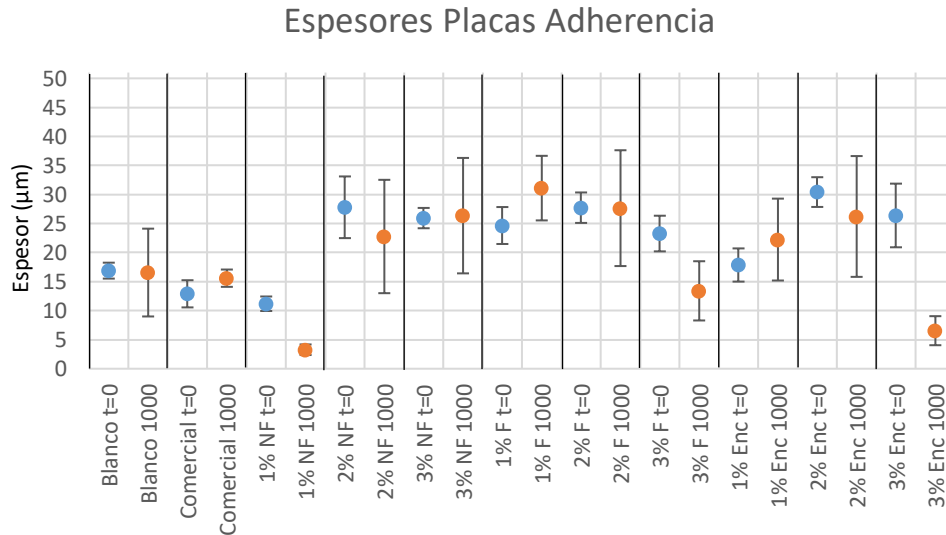


Figura 37. Mediciones de espesor de capa seca en Placas de Adherencia

De la Figura 36 es fácil notar que para $t=0$ h el valor de carga de ruptura de la pintura de tipo comercial destaca por sobre todas las demás formulaciones, a pesar de su bajo espesor de película, alcanzando un valor de 5 MPa, muy por encima de la siguiente formulación con mejor resistencia a la ruptura (1% Func) con 3,11 MPa. Su carga de ruptura es tal que para este recubrimiento se repitió el ensayo en varias ocasiones y en ambas el tipo de fractura fue falla de pegamento. Dado el alto valor de carga de rotura obtenido se descarta que el problema sea inherente al pegamento, y se determina que este recubrimiento posee una resistencia a la adherencia muy alta.

Notamos que la formulación Blanco posee la carga de ruptura más baja de todos los recubrimientos a $t=0$, el cual en todos los casos se ve incrementada con la adición de nanopartículas. El efecto de reforzamiento es más notorio para el caso de la adición de nanopartículas no funcionalizadas, donde al aumentar la concentración de estas se incrementa la carga de ruptura. Se supone que este fenómeno puede deberse al reforzamiento descrito para el ensayo de abrasión. Cabe destacar que para la formulación blanco se obtuvo valores de 1,59 MPa, muy por debajo de los 4 MPa obtenidos en ensayos anteriores a formulaciones de poliuretano [64]. Sin embargo, su carga de ruptura varía muy poco luego de su paso por 1000 hrs en cámara de intemperismo.

Las placas sometidas a cámara de intemperismo ($t=1000$) muestran un claro decrecimiento de la carga de ruptura en comparación con aquellas que no fueron sometidas a esta. Se destaca la disminución de la carga de ruptura para la pintura comercial luego de su paso por cámara, la cual disminuye en al menos 3,7 MPa. Esto indica una clara degradación de esta pintura debido a las condiciones a las que fue sometida. Se observa que la formulación Blanco y 3% Func fueron aquellas con las más altas cargas de ruptura a $t=1000$ en comparación con las otras formulaciones. En general los valores de carga de ruptura se

encuentran alejados de lo esperado según literatura, lo cual puede deberse a una posible aglomeración de las nanopartículas trabajadas y la formación de óxido en su superficie.

4.6. Caracterización del Recubrimiento: Ensayo de corrosión

Se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a cada formulación a fin de analizar el comportamiento electroquímico de la capa de recubrimiento. La elección de este método se debe a que el recubrimiento genera un efecto resistivo del paso de corriente, el cual debido a caídas óhmicas produciría valores incorrectos en caso de utilizar métodos de polarización. Esto se realizó utilizando un potenciostato VersaStat, electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE), una solución electrolito de NaCl al 3,5% p/v y el electrodo de trabajo utilizado fueron las probetas de acero pintadas con las diferentes formulaciones con un área de contacto de $13,4744 \text{ cm}^2$. Este ensayo permitió la obtención de diagramas de Bode módulo a $t=0$ (Figura 39.a) y $t=1000$ (Figura 39.b), de los cuales puede extraerse los valores de módulo de impedancia ($|Z|$). La determinación de este módulo a 0,1 Hz de frecuencia permite saber si una capa protectora posee o no acción anticorrosiva, según el trabajo de Lee y colaboradores [70] que puede resumirse en la Figura 38. Los valores de $|Z|$ a 0,1 Hz obtenidos de este ensayo se resumen en la Tabla 16 y su representación gráfica en la Figura 40, marcando con una línea roja el valor de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

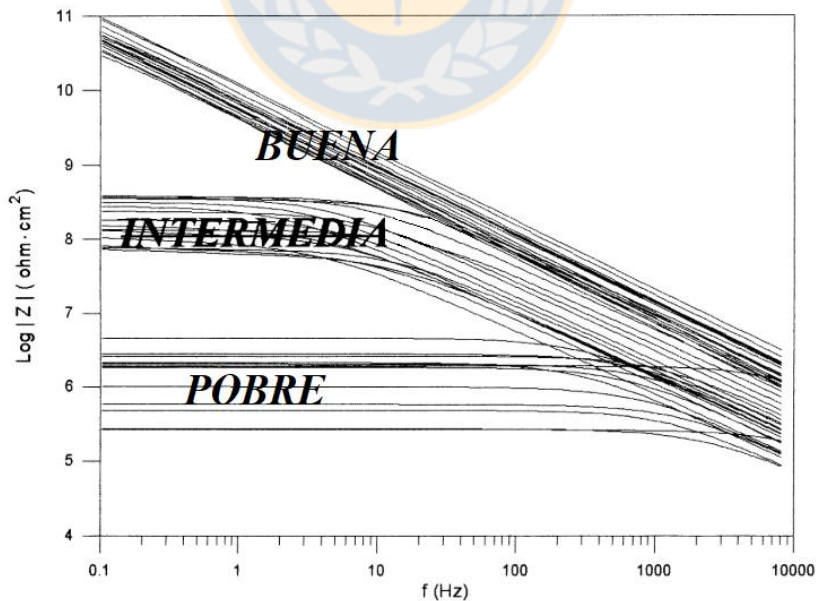


Figura 38. Diagrama de Bode que indica las curvas con buena, intermedia y pobre resistencia a la corrosión.

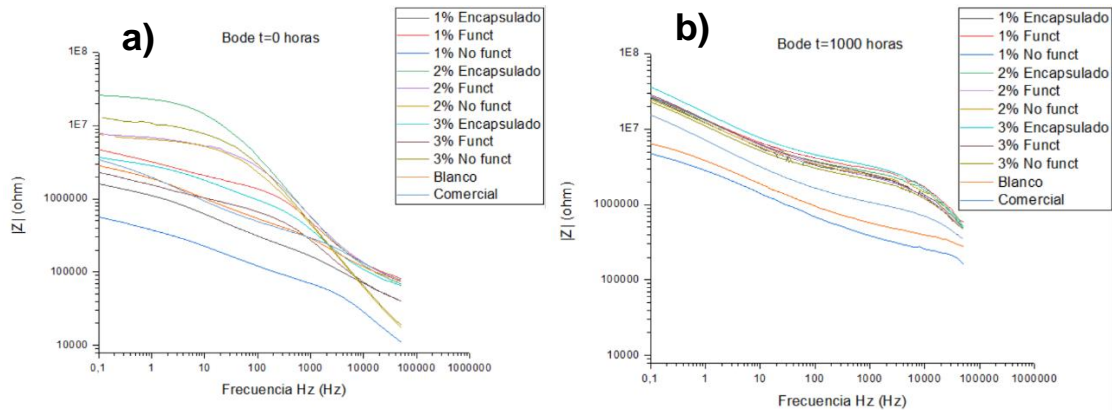


Figura 39. Diagramas de Bode obtenidos, a) t=0 h, b) t=1000 h

Según Lee y colaboradores, a un valor de $|Z|$ superior a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ la protección del recubrimiento contra la corrosión ya se considera de tipo intermedia – buena.

Tabla 16. Resultados del módulo de impedancia a 0,1 Hz para t=0 h y t=1000 h

t=0 h		t=1000 h	
	Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Blanco	$2,8 \cdot 10^6$	Blanco	$6,4 \cdot 10^6$
Comercial	$3,4 \cdot 10^6$	Comercial	$1,5 \cdot 10^7$
1% No funct	$5,7 \cdot 10^5$	1% No funct	$4,7 \cdot 10^6$
2% No funct	$7,8 \cdot 10^6$	2% No funct	$2,5 \cdot 10^7$
3% No funct	$1,3 \cdot 10^7$	3% No funct	$2,3 \cdot 10^7$
1% Funct	$4,4 \cdot 10^6$	1% Funct	$2,7 \cdot 10^7$
2% Funct	$7,7 \cdot 10^6$	2% Funct	$2,8 \cdot 10^7$
3% Funct	$2,3 \cdot 10^6$	3% Funct	$2,9 \cdot 10^7$
1% Encaps	$1,6 \cdot 10^6$	1% Encaps	$2,6 \cdot 10^7$
2% Encaps	$2,6 \cdot 10^7$	2% Encaps	$2,7 \cdot 10^7$
3% Encaps	$3,7 \cdot 10^6$	3% Encaps	$3,6 \cdot 10^7$

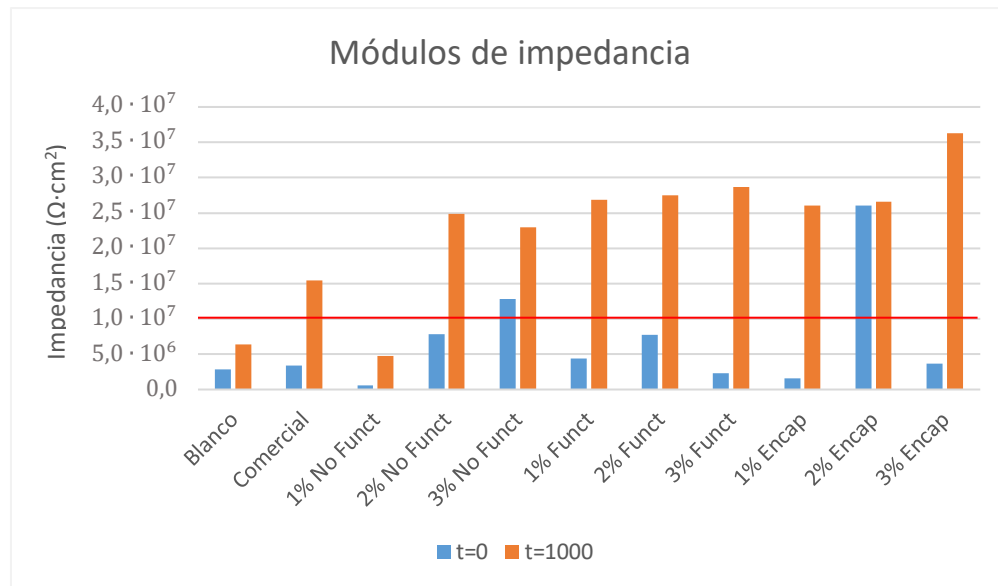


Figura 40. Módulos de impedancia a t=0 h y t=1000 h

De los resultados mostrados en la Tabla 16 notamos que para t=0 todas las formulaciones presentaron módulos de impedancia superiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual según el estudio realizado por Lee, se considera un recubrimiento con protección frente a la corrosión de tipo mala-intermedia. Suponemos que esto se debe a defectos que pueden servir de rutas eficaces para la difusión del electrolito a través del recubrimiento y llegando a afectar al sustrato metálico. Se destaca para el caso de las formulaciones con nanopartículas no funcionalizadas una tendencia al aumento en su capacidad protectora con el aumento en la concentración de nanopartículas, llegando a ordenes de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para adición de 3% ZnO-NPs. De la Figura 40 notamos que la formulación con mejor protección contra la corrosión corresponde a la 2% ZnO-NPs-encap, superando por mucho a todas las demás formulaciones.

Para t=1000 notamos que todas las pinturas elevaron su módulo de impedancia, y con ello, su resistencia a la corrosión en comparación a aquellas que no fueron sometidas a este ensayo. Se destaca que el recubrimiento 1% ZnO-NPs queda en último lugar en lo que respecta a protección contra la corrosión para ambos tiempos. La pintura comercial tiene en general un módulo de impedancia bajo en comparación con las demás formulaciones y luego de 1000 horas de exposición a intemperismo queda relegado al antepenúltimo lugar en protección contra la corrosión.

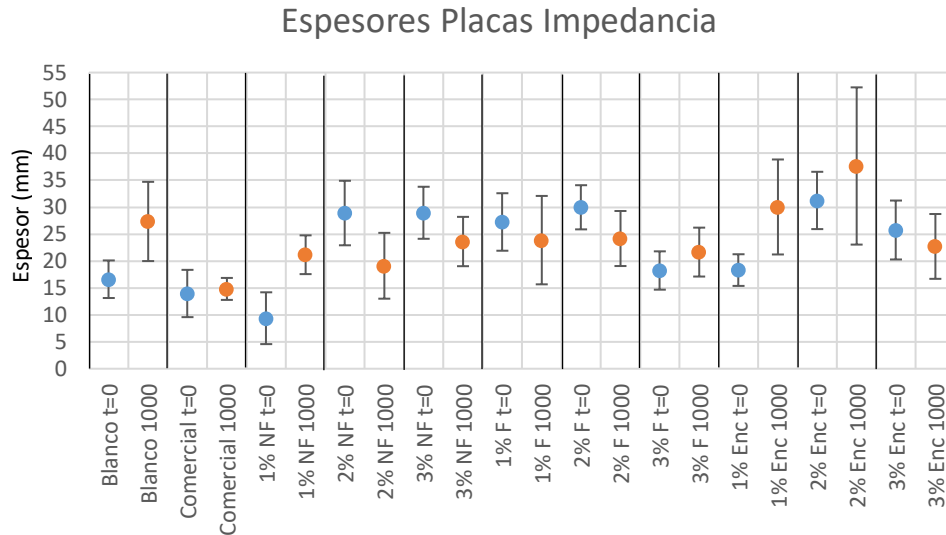


Figura 41. Mediciones de espesor de capa seca Placas de EIS

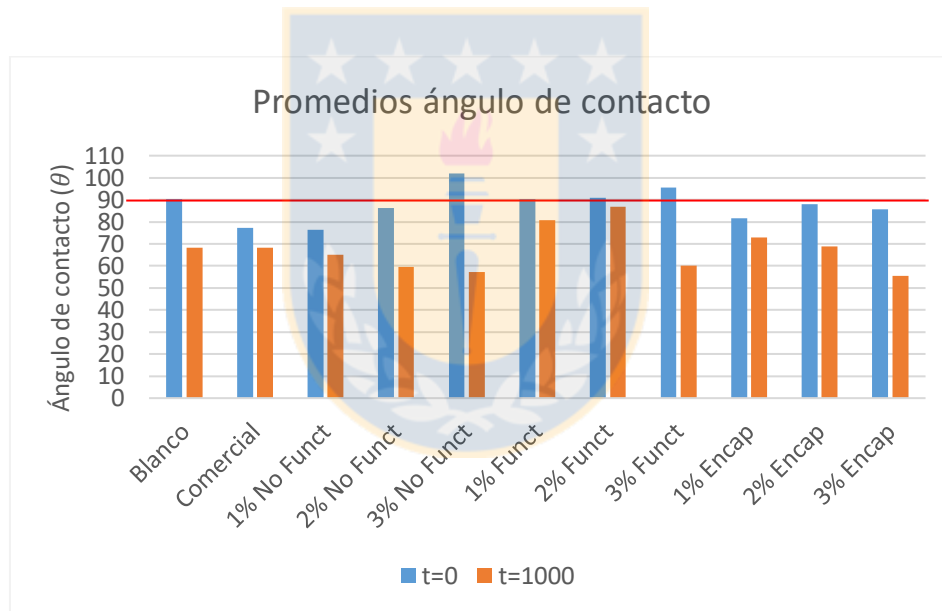
De la Figura 41 notamos una disminución generalizada del espesor de capa de pintura, lo cual sumado al aumento en el módulo de impedancia visto en la Figura 40, nos hace presumir una degradación de la capa de pintura con la formación de un óxido compacto, el cual mostraría en los ensayos de impedancia una mayor protección frente a la corrosión que la misma pintura.

4.7. Caracterización del Recubrimiento: Ensayos de Hidrofobicidad

Se realizaron mediciones por duplicado de ángulo de contacto a las formulaciones obtenidas junto con el blanco y la pintura comercial, utilizando un goniómetro Krüss DSA25S. De las mediciones obtenidas se obtuvieron promedios, los cuales se indican la Tabla 17 y su representación gráfica en la Figura 42. En esta figura, la línea de color rojo indica el ángulo de 90° correspondiente al límite entre hidrofílico ($<90^\circ$) e hidrofóbico ($>90^\circ$) [32]. Las fotografías a las mediciones realizadas pueden encontrarse en el Anexo C.

Tabla 17. Resultados de medición de ángulo de contacto (θ) para $t=0$ h y $t=1000$ h

	t=0	t=1000
	Ángulo (θ)	Ángulo (θ)
Blanco	90,3	68,3
Comercial	77,1	68,1
1% No Func	76,5	65,1
2% No Func	86,2	59,4
3% No Func	101,9	57,3
1% Func	90,2	80,8
2% Func	90,8	86,9
3% Func	95,6	60,2
1% Encap	81,5	72,9
2% Encap	87,9	68,7
3% Encap	85,6	55,4

Figura 42. Resultados medición ángulo de contacto a $t=0$ y $t=1000$ hrs

De los resultados obtenidos notamos en general un aumento en el ángulo de contacto al aumentar la concentración NPs, el cual es más notorio para el caso de las formulaciones con adición de ZnO-NPs No Func. Suponemos que esto se debe al reforzamiento que realizan las nanopartículas en la estructura de PU. Esto según investigaciones anteriores [53] puede deberse a la formación de más estructuras reticuladas en la matriz de PU (formados entre los segmentos suaves $-C-O-C-$ y los grupos hidroxilos en la superficie de las ZnO-NPs, con un aumento del contenido de ZnO. A su vez, notamos que para aquellas probetas sin paso por cámara de intemperismo sólo cinco formulaciones pueden

considerarse hidrofóbicas: Blanco, 1% Func, 2% Func, 3% Func y 3% No Func. Con respecto a la formulación Blanco a $t=0$ su valor de ángulo de contacto se encuentra por encima de los 80° esperados según investigaciones anteriores consultadas [64,71]. Se observa que las formulaciones con adición de nanopartículas de tipo funcionalizadas logran una correcta hidrofobicidad de la película y a su vez, que a una mayor concentración de estas se incrementa el ángulo de contacto. Se destaca la formulación 3% No func como aquella con la mayor hidrofobicidad a $t=0$.

En el caso de las pinturas a $t=1000$ h todas experimentaron un decrecimiento en su ángulo de contacto debido al paso por cámara de intemperismo, incluso muy por debajo de la hidrofobicidad ($<90^\circ$). De los ensayos realizados a la pintura comercial no se comprueba hidrofobicidad a pesar de afirmar en su ficha técnica que posee propiedades hidrofóbicas.



5. Conclusiones

- La caracterización de las ZnO-NPs sintetizadas vía DARC-AC corrobora la correcta obtención de estas con alta pureza y amplia distribución de tamaños. A su vez, la caracterización posterior al tratamiento con APTES indica una funcionalización exitosa de las nanopartículas con los grupos silanos.
- Se logró la correcta formulación de los recubrimientos con adición de nanopartículas sin funcionalizar, funcionalizadas y encapsuladas en concentraciones de 1%, 2% y 3%. A su vez, se logró su correcta aplicación en sustrato metálico de acero al carbono mediante spray posterior al tratamiento de superficie de estas.
- De los ensayos realizados de resistencia a la abrasión, embutición y flexibilidad para los recubrimientos notamos propiedades mecánicas superiores a la pintura de tipo comercial, mientras que para el ensayo de Adherencia la pintura comercial obtuvo la mayor carga de ruptura destacando por sobre las otras.
- Notamos de los ensayos mecánicos realizados que la adición de nanopartículas funcionalizadas logra un reforzamiento de la matriz de poliuretano cuanto mayor es su concentración en la formulación, incrementando de esta forma sus propiedades mecánicas.
- Los análisis electroquímicos indican que las pinturas formuladas poseen módulos de impedancia superiores a la pintura comercial, lo cual indica una mayor protección contra la corrosión. Luego de la exposición en cámara de intemperismo se visualizó un aumento en el módulo de impedancia para todas las formulaciones, lo cual es indicador de un aumento de la protección contra la corrosión. Sin embargo, una inspección visual a las placas parece mostrar formación de capas compactas de óxido en su superficie.
- Las mediciones de ángulo de contacto realizadas indican que ninguna de las formulaciones ensayadas logró obtener la superhidrofobicidad esperada (es decir, valores de ángulo de contacto superiores a 150°). Sin embargo, se destaca que las formulaciones con adición de ZnO-NPs-func logran un aumento en su ángulo de contacto a medida que aumenta la concentración de estas.
- Se destaca que sólo las formulaciones con adición de ZnO-NPs-func alcanzaron valores muy cercanos o levemente superiores a 90° , mientras que el ángulo de contacto de la pintura comercial fue la más baja de todas las formulaciones, siendo la más hidrofílica.

6. Referencias

1. Rojas, C. & Varas, E. Construcción de mapas de información de niveles de corrosión georeferenciales. (Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2010).
2. Díez, I. Protección Catódica de un buque Ro Ro de 210 Plataformas(Tesis de Pregrado). (Universidad de Cádiz, 2008).
3. Fernández, J. A. G. *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnica electroquímicas*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989).
4. Vera, R. *et al.* Construcción de mapas de corrosión atmosférica de Chile. Resultados preliminares. **32**, 269–276 (2011).
5. Mills, D. J., Jamali, S. S. & Paprocka, K. Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings. *Surf. Coatings Technol.* **209**, 137–142 (2012).
6. Chang, C. W. & Lu, K. T. Natural castor oil based 2-package waterborne polyurethane wood coatings. *Prog. Org. Coatings* **75**, 435–443 (2012).
7. Das, S., Pandey, P., Mohanty, S. & Nayak, S. K. Insight on Castor Oil Based Polyurethane and Nanocomposites : Recent Trends and Development Insight on Castor Oil Based Polyurethane and Nanocomposites : Recent Trends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **56**, 1556–1585 (2017).
8. Cho, K. S., Hong, J. I. L. & Chung, C. I. Effects of ZnO nano particles on thermal stabilization of polymers. *Polym. Eng. Sci.* **44**, 1702–1706 (2004).
9. Allen, N. S. *et al.* Degradation and stabilisation of polymers and coatings: Nano versus pigmentary titania particles. *Polym. Degrad. Stab.* **85**, 927–946 (2004).
10. Raymond, F. Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements. Nanotechnology Applications in Coatings. *ACS Symp. Ser.* **108**, 2–21 (2009).
11. Chakradhar, R. P. S., Kumar, V. D., Rao, J. L. & Basu, B. J. Fabrication of superhydrophobic surfaces based on ZnO-PDMS nanocomposite coatings and study of its wetting behaviour. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8569–8575 (2011).
12. Revie, R. W. & Uhlig Herbert H. *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. (2008).
13. Javaherdashti, R. *Microbiologically Influenced Corrosion*. (Springer, 2008). doi:<https://doi.org/10.1007/978-1-84800-074-2>
14. Salazar-jiménez, J. A. Introducción al fenómeno de corrosión : tipos , factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). **28**, 127–136 (2015).
15. Feliu, S. & Morcillo, M. *Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera*. (Bellaterra, 1982).
16. ISO. ISO 9223:2012, 'Corrosion of metals and alloys -- Corrosivity of atmospheres --

- Classification, determination and estimation'. 15 (2012).
17. Bbosch. Mapa de corrosividad atmosférica de Chile. (2018). Available at: <http://www.bbosch.cl/recubrimientos-mapa-de-la-corrosion/>.
 18. Schweitzer, P. A. *Fundamentals of Corrosion - Mechanisms, Causes and Preventive Methods*. (Taylor & Francis, 2010).
 19. Hernandez Martinez, H. A. Estudio, Diseño e Instalación del Sistema de Protección Catódica del Gaseoducto 'Douglas-Nacozari', Mexicana de Cobre. 26–37 (2008).
 20. Abarca Garcia, J. *Manual de pintura para mantenimiento industrial y marino*. (2003).
 21. Calvo Carbonell, J. *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. (2011).
 22. Giudice, C. A. & Pereyra, A. M. Componentes, Formulación, Manufactura y Control de Calidad.
 23. Yang, Y., Zhou, Y., Ge, J., Wang, Y. & Chen, X. Synthesis, characterization and infrared emissivity property of optically active polyurethane derived from tyrosine. *Polymer (Guildf)*. **52**, 3745–3751 (2011).
 24. Bayer, O. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen. (1937).
 25. Khan, F. & Dahman, Y. A novel approach for the utilization of biocellulose nanofibres in polyurethane nanocomposites for potential applications in bone tissue implants. *Des. Monomers Polym*. **15**, 1–29 (2012).
 26. Mallakpour, S. & Behranvand, V. Nanocomposites based on biosafe nano ZnO and different polymeric matrixes for antibacterial, optical, thermal and mechanical applications. *Eur. Polym. J.* **84**, 377–403 (2016).
 27. Chen, J. *et al.* Preparation and properties of optically active polyurethane/TiO₂ nanocomposites derived from optically pure 1,1'-binaphthyl. *Eur. Polym. J.* **43**, 4151–4159 (2007).
 28. Gimenes, E., Cabedo, L. & Lagarón, J. *Nuevos retos en Materiales Poliméricos*. (Universitat Jaume I).
 29. Dodiuk, H., Rios, P., Dotan, A. & Kenig, S. Hydrophobic and self-cleaning coatings. *Polym. Adv. Technol.* **18**, 746–750 (2007).
 30. Liu, K. & Jiang, L. Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces. *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 231–263 (2012).
 31. Ragesh, P., Anand Ganesh, V., Nair, S. V. & Nair, A. S. A review on 'self-cleaning and multifunctional materials'. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14773–14797 (2014).
 32. Ganesh, V. A., Raut, H. K., Nair, A. S. & Ramakrishna, S. A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **21**, 16304 (2011).
 33. Oberli, L. *et al.* Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **210**, 47–57 (2014).

34. Aquino, P. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial*. (Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2016).
35. Salas, R. *Estudio de Materiales Nanométricos con Microscopio Electrónico de Barrido SEM*. (Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2014).
36. PerkinElmer. Thermogravimetric Analysis (TGA) PerkinElmer's TGA - A Beginner's Guide. (2013). doi:10.1198/tech.2005.s328
37. Manals, E., Penedo, M. & Giralt, G. Análisis y térmico diferencial de diferentes biomazas vegetales. *Tecnol. Química XXXI*, 9 (2011).
38. ASTM. ASTM E2402-11: Standard Test Method for Temperature and Enthalpy Measurement Validation of Thermogravimetric Analyzers. *Astm E2253*, 1–8 (2016).
39. Q-Lab Corporation. Cámaras de ensayo de intemperismo acelerado. (2007).
40. International, A. ASTM G154. (2016). Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. 1–11 (2017). doi:10.1520/G0154-16.2
41. ASTM. ASTM D4414-95: Standard Practice for Measurement of Wet Film Thickness by Notch Gages. (2013). doi:10.1520/D4414-95R13.Copyright
42. ASTM. ASTM B499-09: Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method : Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals. **09**, 8–12 (2019).
43. ASTM. ASTM D4060-10: Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber. *ASTM Int.* 5 p (2010). doi:10.1520/D4060
44. Standard, I. ISO 1520: Paints and varnishes -Cupping test. **2006**, (2006).
45. Defelsko. Pull-Off Adhesion Tester - Full Guide v. 5.0. 22 (2016).
46. ASTM. ASTM D4541-09: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion. *ASTM Int.* 1–16 (2014). doi:10.1520/D4541-09E01.2
47. ASTM. ASTM D522-93a: Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings. *Annu. B. ASTM Stand.* i, 2008–2011 (2010).
48. Medina M, C., Rojas, D., Flores, P., Pérez-Tijerina, E. & Meléndrez, M. F. Effect of ZnO nanoparticles obtained by arc discharge on thermo-mechanical properties of matrix thermoset nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, 1–8 (2016).
49. Li, J. H. *et al.* Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Prog. Org. Coatings* **64**, 504–509 (2009).
50. Sabzi, M., Mirabedini, S. M., Zohuriaan-Mehr, J. & Atai, M. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Prog. Org. Coatings* **65**, 222–228 (2009).
51. Hang, T. T. X. *et al.* Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of

- polyurethane coatings. *Prog. Org. Coatings* **79**, 68–74 (2015).
52. Jeon, G. *et al.* Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **22**, 610–616 (2011).
 53. Mishra, A. K., Mishra, R. S., Narayan, R. & Raju, K. V. S. N. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions. *Prog. Org. Coatings* **67**, 405–413 (2010).
 54. Lili, W. U., Youshi, W. U., Yuanchang, S. H. I. & Huiying, W. E. I. Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region. *Rare Met.* **25**, 68–73 (2006).
 55. Kajbafvala, A. *et al.* Nanostructure sword-like ZnO wires: Rapid synthesis and characterization through a microwave-assisted route. *J. Alloys Compd.* **469**, 293–297 (2009).
 56. Othman, A. A., Ali, M. A., Ibrahim, E. M. M. & Osman, M. A. Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. *J. Alloys Compd.* **683**, 399–411 (2016).
 57. Abdolmaleki, A., Mallakpour, S. & Borandeh, S. Effect of silane-modified ZnO on morphology and properties of bionanocomposites based on poly(ester-amide) containing tyrosine linkages. *Polym. Bull.* **69**, 15–28 (2012).
 58. Kajbafvala, A. *et al.* Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures. *J. Alloys Compd.* **497**, 325–329 (2010).
 59. Jaramillo, A. F. *et al.* Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. *Ceram. Int.* **43**, 11838–11847 (2017).
 60. Nicolay, A. *et al.* Elaboration and characterization of a multifunctional silane/ZnO hybrid nanocomposite coating. *Applied Surface Science* **327**, (Elsevier B.V., 2015).
 61. Liu, P. Facile preparation of monodispersed core/shell zinc oxide@polystyrene (ZnO@PS) nanoparticles via soapless seeded microemulsion polymerization. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **291**, 155–161 (2006).
 62. Hong, R. Y. *et al.* Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technol.* **189**, 426–432 (2009).
 63. Zhang, L., Zhong, M. & Ge, H. Surface modification of zinc oxide nanorods for potential applications in organic materials. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1551–1554 (2011).
 64. El Saeed, A. M., El-Fattah, M. A. & Azzam, A. M. Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating. *Dye. Pigment.* **121**, 282–289 (2015).
 65. Technologies, N. Nano-Clear NCI Technical Data Sheet. 1–6 (2018).
 66. Papaj, E. A., Mills, D. J. & Jamali, S. S. Effect of hardener variation on protective

- properties of polyurethane coating. *Prog. Org. Coatings* **77**, 2086–2090 (2014).
67. Pilch-Pitera, B., Kędzierski, M., Olejnik, E. & Zapotoczny, S. Structure and properties of polyurethane-based powder clear coatings systems modified with hydrotalcites. *Prog. Org. Coatings* **95**, 120–126 (2016).
68. Pilch-Pitera, B., Byczyński, Ł. & Myśliwiec, B. Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates as crosslinking agents for hydrophobic polyurethane powder clear coatings. *Prog. Org. Coatings* **113**, 82–89 (2017).
69. Abd El-Fattah, M. *et al.* Potential application of some coumarin derivatives incorporated thiazole ring as ecofriendly antimicrobial, flame retardant and corrosion inhibitor additives for polyurethane coating. *Prog. Org. Coatings* **111**, 57–66 (2017).
70. Lee, C. C. & Mansfeld, F. Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks. *Corros. Sci.* **41**, 439–461 (1998).
71. Ye, X., Wang, Z., Ma, L., Wang, Q. & Chu, A. Zinc oxide array/polyurethane nanocomposite coating: Fabrication, characterization and corrosion resistance. *Surf. Coatings Technol.* **358**, 497–504 (2019).



Anexos

Anexo A

Tabla mediciones de espesor de película seca.

t=0 hrs

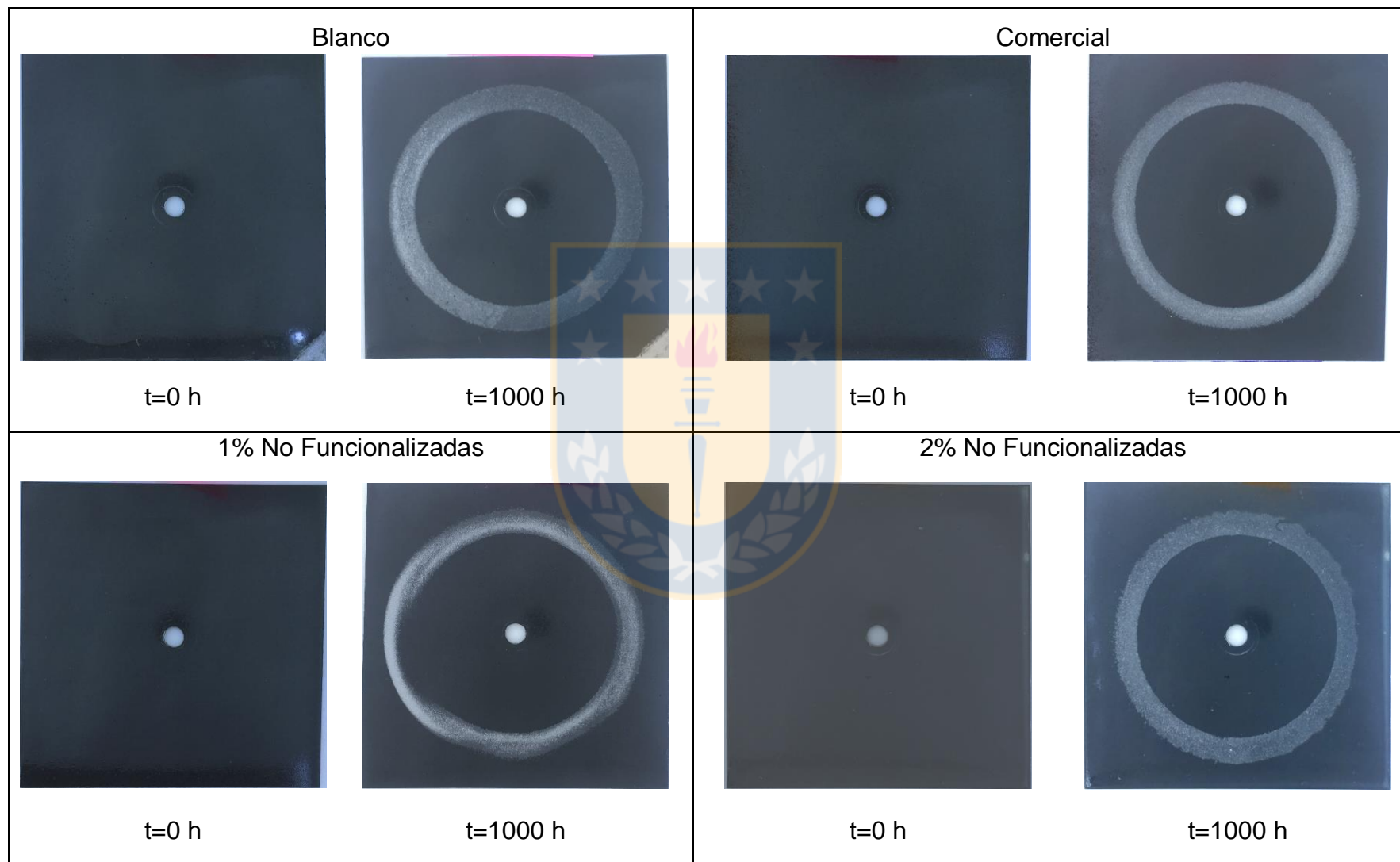
Tipo Pintura	Abrasión		Embutición		Flexibilidad		Adherencia		Impedancia	
	Espesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Espesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Espesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Espesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Espesor (μm)	Desv. Est. (σ)
Blanco t=0	16,9	5,31	14,79	1,04	20,98	4,34	16,89	1,37	16,62	3,49
Comercial t=0	11,12	2,13	8,63	1,89	12,65	3,41	12,9	2,34	13,97	4,39
1% NF t=0	9,15	2,13	9,59	1,28	12,67	2,52	11,19	1,25	9,38	4,81
1% F t=0	21,5	1,49	34,89	5,22	29,7	3,9	24,66	3,18	27,25	5,34
1% Enc t=0	17,03	3,98	27,42	1,83	16,84	5,25	17,86	2,86	18,32	2,94
2% NF t=0	33,79	10,5	26,9	3,02	31,83	3,53	27,8	5,31	28,91	5,99
2% F t=0	30,51	5,8	38,68	5,47	39,02	5,33	27,73	2,62	29,98	4,1
2% Enc t=0	29,98	5,24	28,28	3,53	30,52	2,54	30,42	2,56	31,25	5,32
3% NF t=0	40,22	7,67	28,96	3,82	25,64	4,99	25,94	1,75	28,96	4,83
3% F t=0	29,69	7,69	19,58	2,96	19,29	3,35	23,28	3,07	18,24	3,56
3% Enc t=0	26,6	5,61	21,81	5,76	28,09	2,86	26,39	5,48	25,76	5,47

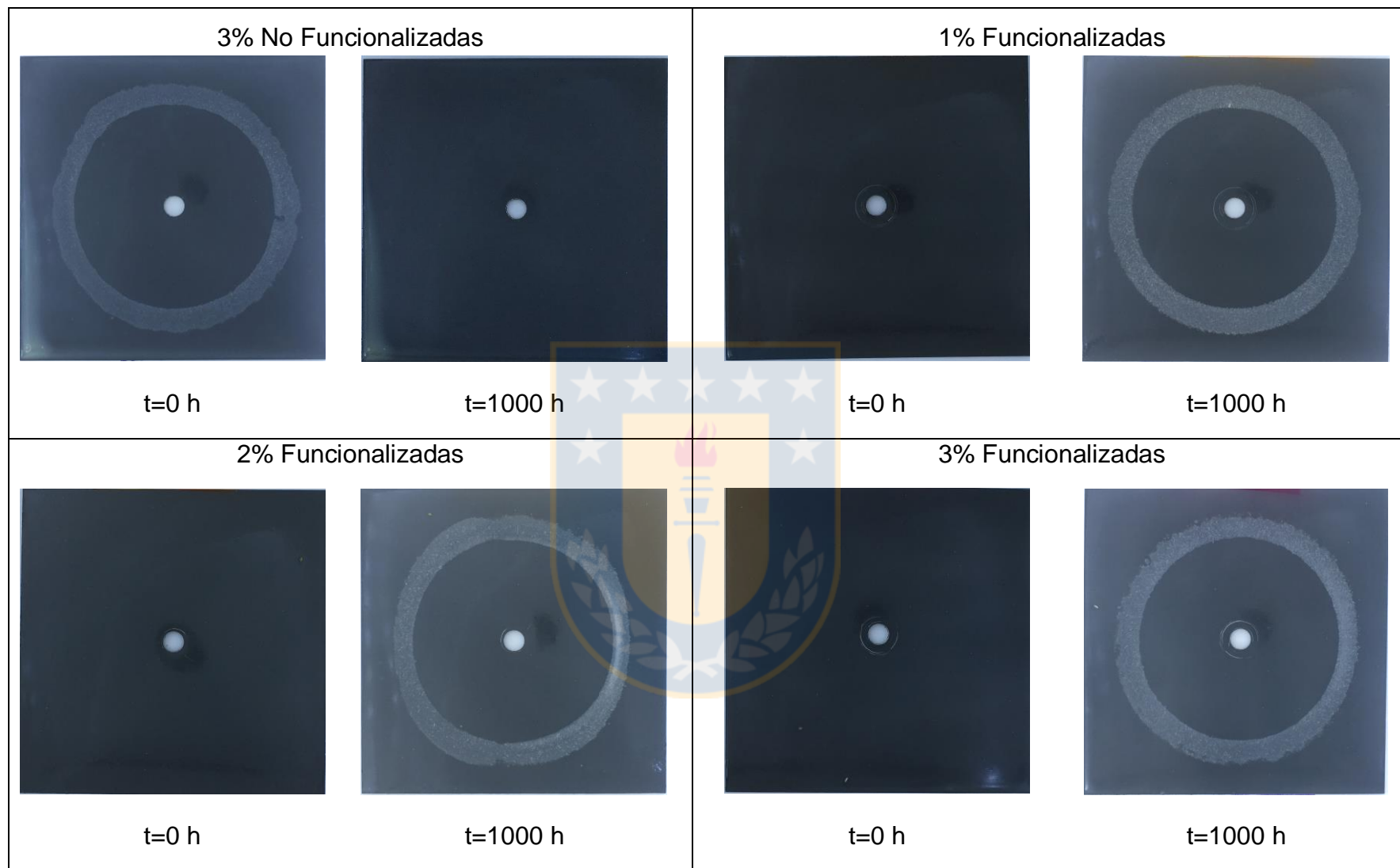
t=1000 hrs

Tipo Pintura	Abrasión		Embutición		Flexibilidad		Adherencia		Impedancia	
	Esesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Esesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Esesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Esesor (μm)	Desv. Est. (σ)	Esesor (μm)	Desv. Est. (σ)
Blanco t=1000	12,58	6,38	11,76	6,15	14,56	5,26	16,56	7,56	27,35	7,36
Comercial t=1000	10,13	1,87	10,62	1,28	16,46	1,69	15,59	1,49	14,82	2,04
1% NF t=1000	5	1,12	5,04	2,7	3,74	1,88	3,27	0,91	21,17	3,6
1% F t=1000	42,92	17,9	37,23	11,8	37,43	9,78	31,1	5,56	23,88	8,21
1% Enc t=1000	14,8	7,3	15,26	5,29	16,37	4,92	22,24	7,05	30,04	8,82
2% NF t=1000	20,36	14,3	15,94	7,91	23,22	6,01	22,77	9,76	19,12	6,11
2% F t=1000	22,69	5,69	24,66	5,91	32,63	13,4	27,65	9,97	24,18	5,11
2% Enc t=1000	22,9	7,96	22,62	7,37	35,2	18,8	26,22	10,4	37,65	14,6
3% NF t=1000	14	4,58	17,82	8,23	17,86	3,87	26,36	9,94	23,62	4,58
3% F t=1000	12,39	5,63	12,17	5,09	14,1	4,06	13,41	5,1	21,66	4,54
3% Enc t=1000	8,56	3,88	9,35	5,62	17,35	5,95	6,55	2,5	22,71	6,02

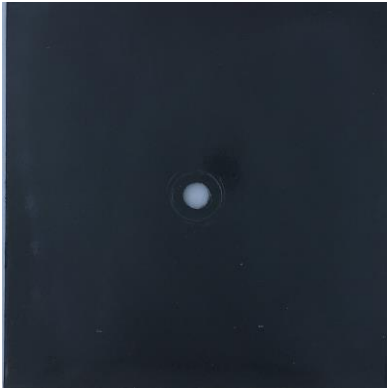
Anexo B

Ensayo de Resistencia a la abrasión

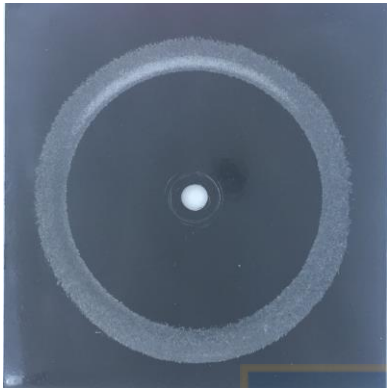




1% Encapsuladas

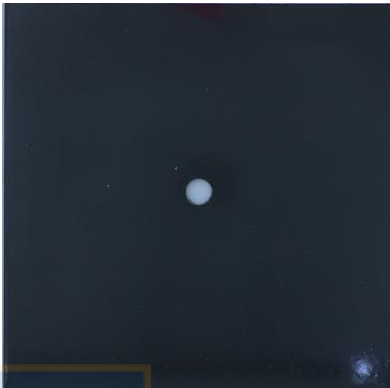


t=0 h

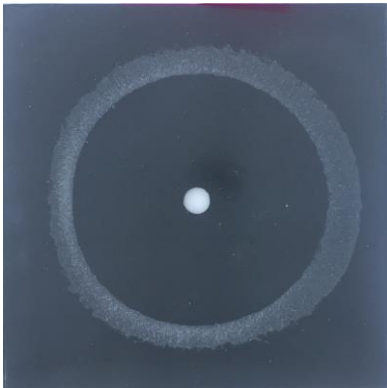


t=1000 h

2% Encapsuladas



t=0 h

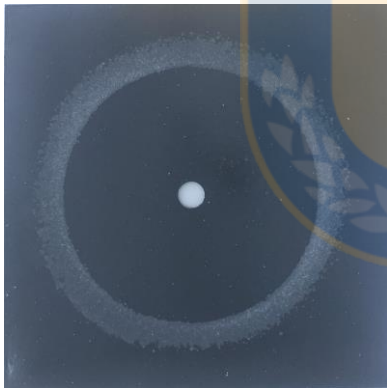


t=1000 h

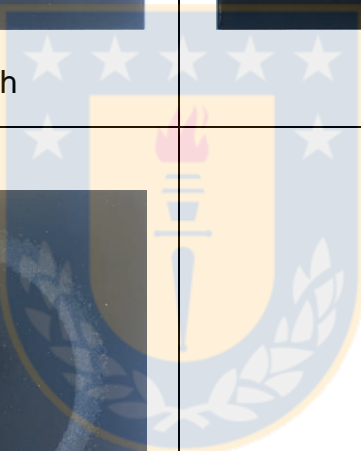
3% Encapsuladas



t=0 h



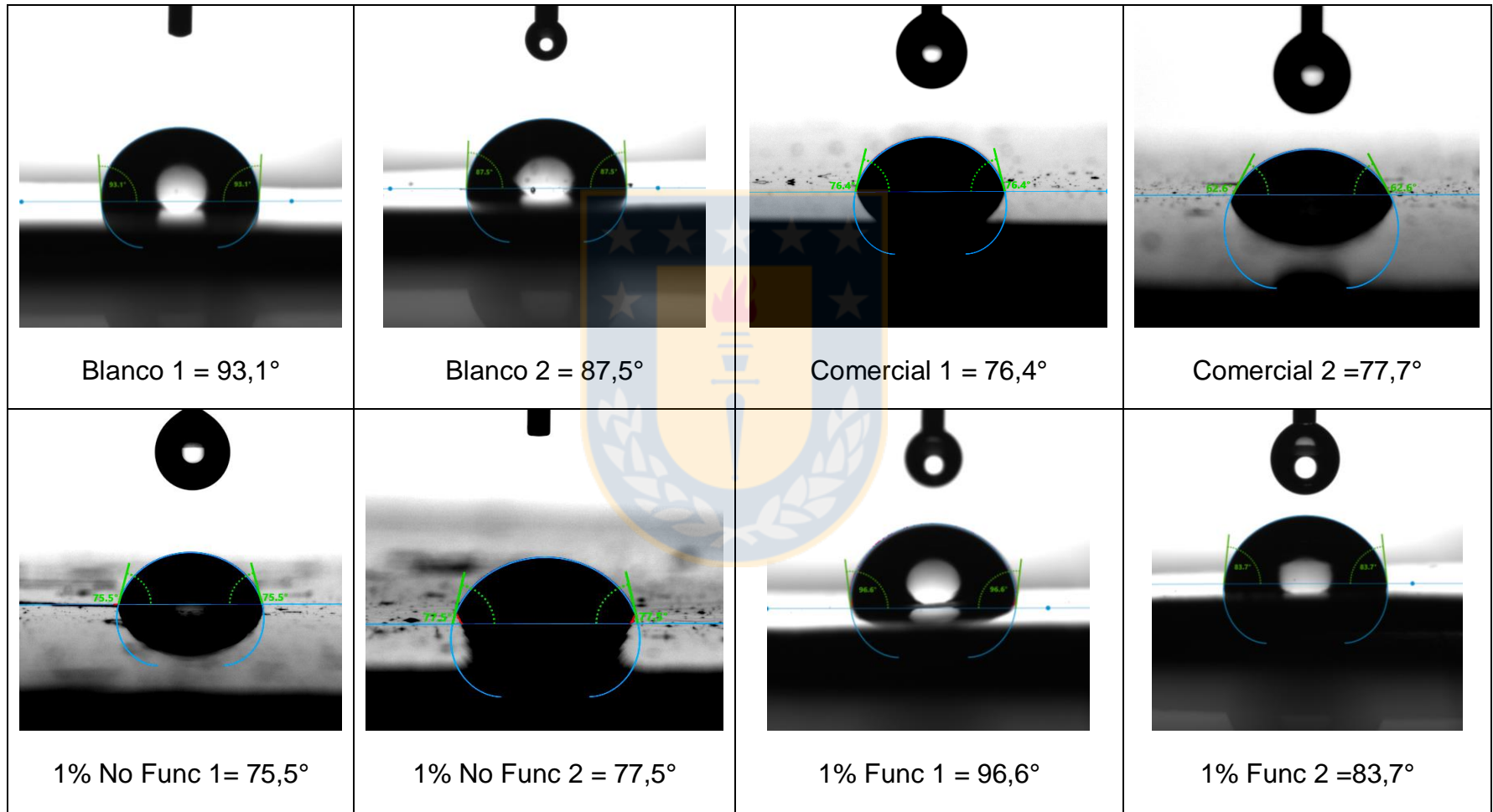
t=1000 h

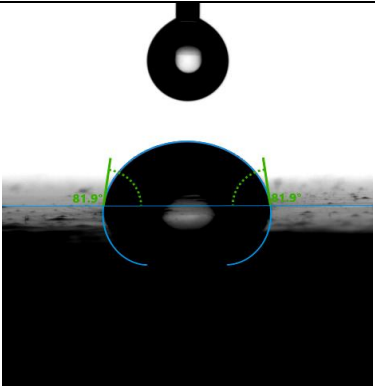
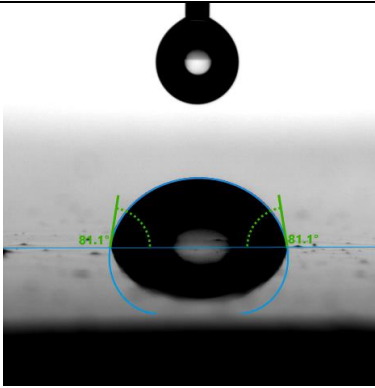
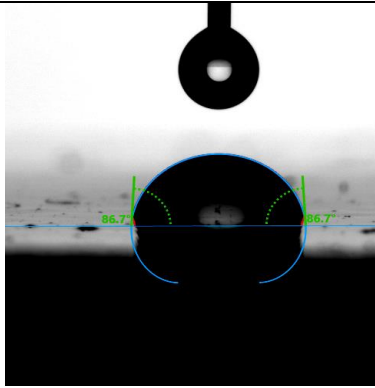
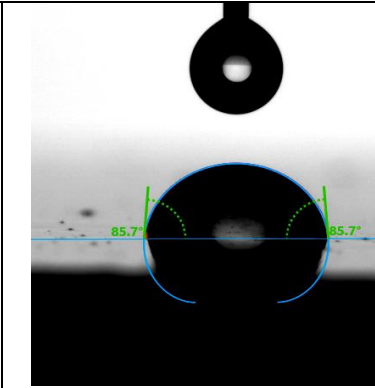
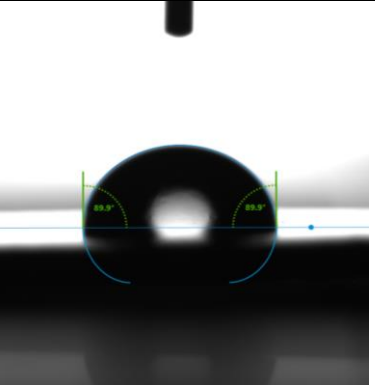
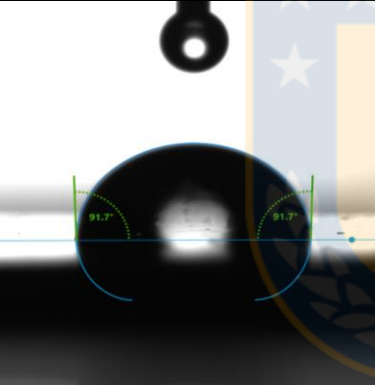
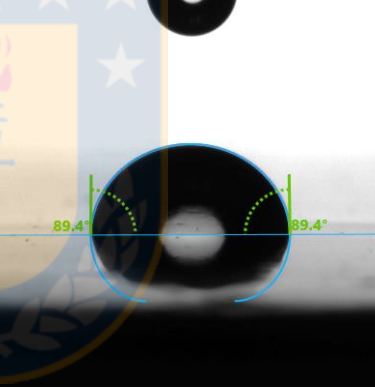
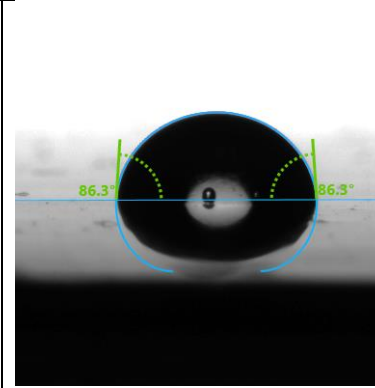


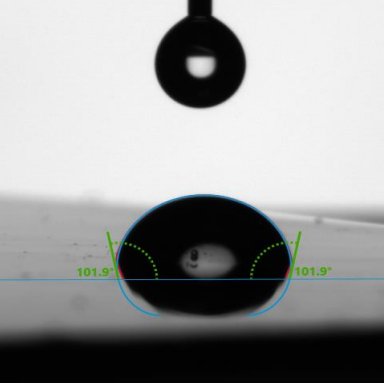
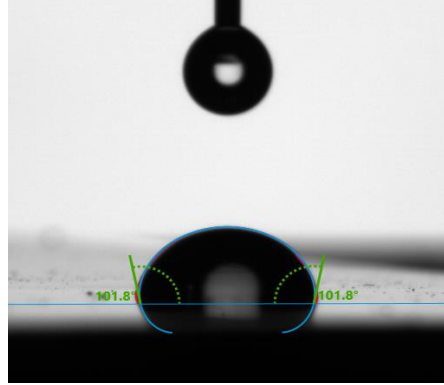
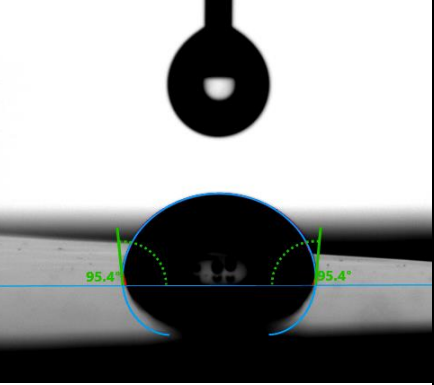
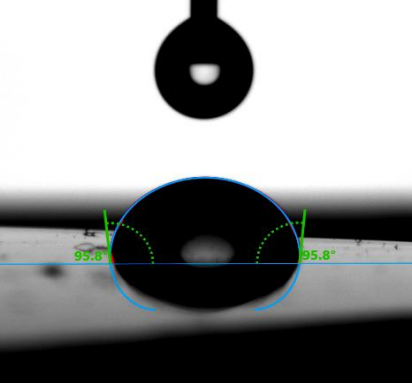
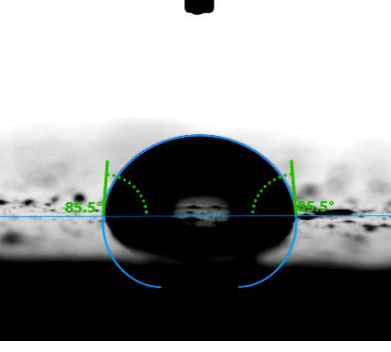
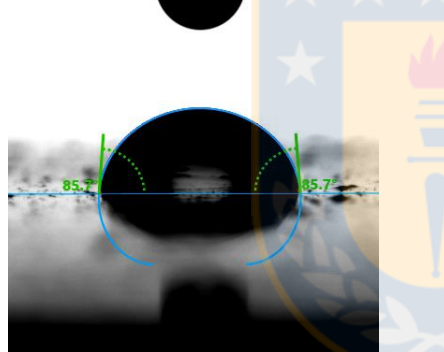
Anexo C

Mediciones de ángulo de contacto

t=0 hrs



			
1% Encap 1 = 81,9°	1% Encap 2 = 81,1°	2% No Func 1 = 86,7°	2% No Func 2 = 85,7°
			
2% Func 1 = 89,9°	2% Func 2 = 91,7°	2% Encap 1 = 89,4°	2% Encap 2 = 86,3°

			
3% No Func 1 = 101,9°	3% No Func 2 = 101,8°	3% Func 1 = 95,4°	3% Func 2 = 95,8°
			
3% Encap 1 = 85,5°	3% Encap 2 = 85,7°		

“Desarrollo de un recubrimiento de terminación anticorrosivo base poliuretano con propiedades hidrofóbicas”

Nombre Memorista: Sebastián Eduardo Vargas Descouvieres

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s) Manuel Meléndrez Castro David Rojas Jara
Concepto		
Calificación		
Fecha		

	Ingeniero Supervisor
Universidad de Concepción	Institución
Comisión (Nombre y Firma)	
Raúl Benavente García	
Carlos Medina Muñoz	

RESUMEN

La corrosión es una de las grandes problemáticas que tienen las industrias en la actualidad, provocando degradaciones en los materiales e importantes costos por reparación y reemplazo. Dado que más del 80% de las superficies metálicas están expuestas a la intemperie es de esperar que esta represente entre el 30% y 50% de estos costos. Uno de los métodos de protección contra la corrosión más utilizados es el uso de recubrimientos orgánicos o pinturas, que representan cerca del 90% de los sistemas totales de protección. Para un sistema de pintado, la capa de terminación es aquella en contacto con el ambiente, por lo cual se espera sea resistente y tenga una cierta hidrofobicidad (repelencia a la humedad) para proteger las capas de pintura subyacentes.

En este trabajo de tesis se presenta el desarrollo de un recubrimiento de terminación (Top-Coat) con propiedades anticorrosivas e hidrofóbicas por medio de la adición de nanopartículas de óxido de zinc modificadas superficialmente. Se obtuvieron como resultados mejoras en las propiedades mecánicas del recubrimiento comparado con recubrimientos de poliuretano y recubrimientos comerciales, así como aumento en su hidrofobicidad y protección frente a la corrosión.

RVM/ssf.