

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE SILICIO Y DE HIERRO

*Diego P. Ayala Espinoza, Francisco X. Cadena Villota *, Francisco J. Quiroz Chávez, L. Vladimir Valle Álvarez*

Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP), Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. Correo electrónico: francisco.cadena@epn.edu.ec

Recibido: Marzo 2023; Aceptado: Abril 2023

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el nivel de protección de revestimientos poliméricos anticorrosivos convencionales y modificados con nanopartículas, mediante ensayos de campo y laboratorio. Se utilizaron siete sistemas de pintura: epóxica, epóxica más un recubrimiento de PUR (poliuretano), alquídica convencional, alquídica modificada con nanopartículas de óxido de hierro (2 y 5%) y óxido de silicio (2 y 5%). Los ensayos de laboratorio se realizaron en un equipo de cámara salina, bajo normativa ASTM B117 (atmósfera marina) y ASTM G85 (atmósfera industrial), con una duración de 1 000 horas de ensayo. También se realizó un ensayo con la cámara de arco de xenón, con una duración de 500 horas. Los ensayos de campo se realizaron en las ciudades de Esmeraldas y Cuenca por un año de exposición. Los resultados obtenidos demostraron un comportamiento satisfactorio de los recubrimientos alquídicos modificados con nanopartículas, principalmente para los porcentajes de 5%, tanto de óxido de silicio como de óxido de hierro, en las estaciones de campo y en los ensayos de laboratorio.

Palabras clave: revestimiento, anticorrosivo, nanopartículas, óxido de hierro, óxido de silicio

ABSTRACT

The current research studies the protection level of conventional and nanoparticle-modified anticorrosive polymeric coatings, assessed through field and laboratory tests. Seven paint systems were used: epoxy, epoxy plus a PUR (polyurethane) coating, conventional alkyd, alkyd modified with iron oxide nanoparticles (2 and 5%) and silicon oxide (2 and 5%). The laboratory tests were carried out using a saline chamber, under ASTM B 117 (marine atmosphere) and ASTM G85 (industrial atmosphere) standards, with 1 000 hours of test duration. In the same way, a test with a xenon arc chamber was done for 500 hours. The field tests were done in Esmeraldas and Cuenca exposing them for one year. The results showed a satisfactory behavior of alkyd coatings modified with nanoparticles in field and laboratory tests, specifically for 5% values of silicon and iron oxides.

Key words: coating, anticorrosive, nanoparticles, iron oxide, silicon oxide

INTRODUCCIÓN

El deterioro de los materiales ha sido una problemática de investigación primordial para prevenir situaciones perjudiciales en cualquier tipo de fábrica. Los materiales metálicos se han posicionado como los más empleados en la industria, ya que se los encuentra en cables de conducción eléctrica, bases de edificaciones, maquinaria, tuberías, herramientas, etc. [1]. Se calcula que, aproximadamente, un 25 % de la producción anual de acero se llega a perder a causa de la corrosión

[2], y la corrosión atmosférica genera el 50 % de todas las pérdidas económicas provocadas por este fenómeno [3-6].

En el Ecuador, se han realizado varios estudios relacionados con la corrosión atmosférica, en 1998 en el “Mapa Iberoamericano de corrosividad atmosférica”, se evaluaron los mecanismos de corrosión en diferentes lugares del país con el uso de varias muestras metálicas [7]. Del mismo modo en la Escuela Politécnica Nacional se han efectuado estudios similares relacionados a la corrosión atmosférica, con probetas de acero, cobre y aluminio bajo normativa ASTM para evaluarlas en las ciudades de Quito, Esmeraldas y Santo Domingo [8-9].

Las alternativas de protección para combatir la corrosión metálica son diversas, algunos ejemplos son: la protección catódica, uso de inhibidores, los revestimientos (metálicos, cerámicos o poliméricos); estos últimos son una de las soluciones más versátiles para disminuir el deterioro de los metales que se encuentran expuestos a condiciones atmosféricas [4]. El comportamiento de estos recubrimientos se encuentra relacionado con las condiciones del lugar de estudio, por lo que un tipo de recubrimiento que resulta satisfactorio para un ambiente marino, puede que no sea el adecuado para uno industrial o urbano. Es por esto que el incesante avance tecnológico ha presentado nuevas formas de protección, relacionado principalmente con los revestimientos poliméricos, específicamente las pinturas anticorrosivas, que se aplican sobre los sustratos para evitar el deterioro de estos. El principio de protección de los sistemas poliméricos anticorrosivos, se fundamenta en que el recubrimiento proporcione una barrera física efectiva, de tal forma que los agentes atmosféricos no lleguen al sustrato. En el caso de que la barrera no actúe de forma adecuada por alguna falla externa, el recubrimiento debe tener la capacidad de inhibir o detener el proceso de corrosión [10].

Para obtener un sistema de protección anticorrosiva eficiente se realiza con un revestimiento metálico y una o varias capas de pintura y barnices, a este conjunto de capas se los denomina como sistemas dúplex, en donde cada una de las capas tienen una función específica como: adherencia al sustrato o entre capas, inhibición de la corrosión, resistencia a la radiación, acción de barrera, protección contra el desgaste, entre otras [10]. Las pinturas anticorrosivas más empleadas, suelen ser las de tipo epoxi, sin embargo, presentan una baja resistencia frente a la radiación UV, por lo que se debe aplicar una capa adicional que puede ser poliuretánica o acrílica [11]. También se utilizan, las resinas alquídicas con un coste menor a las primeras, pero con resistencia a la corrosión inferior.

Algunas sustancias que se incorporan a los revestimientos para mejorar su resistencia a la corrosión son los polímeros conductores [12, 13], las nanopartículas, entre otros. [14]. En el presente estudio se han incorporado nanopartículas a las pinturas alquídicas para mejorar su desempeño en sus propiedades mecánicas, reológicas, de resistencia y obviamente las anticorrosiva [15-16].

En este trabajo se emplean nanopartículas de dióxido de silicio y de hierro con resinas alquídicas; en los ambientes identificados como los de mayor nivel de corrosión en el país, que son Esmeraldas y Cuenca [23]. Se ensaya, adicionalmente, con resinas epóxicas y poliuretánicas de tipo comercial con la finalidad de comparar los resultados.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de materiales. Para la preparación de los revestimientos modificados, se usó como base una resina alquídica comercial ampliamente utilizada en el Ecuador (proporcionada por la empresa de pinturas *Cóndor*), mientras que para los sistemas convencionales se usó una resina epóxica y una poliuretánica (proporcionadas por la empresa *Nexa*). Se realizaron análisis de termogravimetría y de espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier para cada uno.

Termogravimetría (TGA). Se analizó la composición de cada revestimiento, es decir, la cantidad de resina y cargas presentes, bajo la normativa ASTM E1131, adicionalmente se evaluó la estabilidad térmica hasta una temperatura de 950 °C, la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno, el equipo empleado fue una termobalanza *Shimadzu TGA-50*.

Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR). Se reconoció el tipo de pigmentos presentes en cada pintura mediante de espectrofotometría infrarroja, con los residuos del análisis TGA bajo normativa ASTM E1252. El equipo empleado fue un espectrómetro infrarrojo marca *JASCO FT/IR* modelo *6.800* con 25 barridos por muestra en el intervalo de 4.000 a 450 cm^{-1} de número de onda.

Incorporación de nanopartículas. La cantidad de nanopartículas añadida representó sendos porcentajes de 2 y 5% de las formulaciones aplicadas en cada una de las probetas y se la realizó por agitación mecánica con el uso del dispersor de alto rendimiento *T 25 digital Ultra-Turrax*.

Preparación de probetas. Las placas metálicas de acero al carbón de alrededor de 1 mm de espesor fueron previamente limpiadas con metil etil cetona para desengrasarlas y eliminar cualquier tipo de suciedad o polvo de la superficie, esto bajo la normativa ISO 1415.

Aplicación de revestimientos y medición de su espesor. La aplicación del revestimiento se realizó mediante un aplicador cuadrado de espacio múltiple, por los dos lados de las placas, y se reforzaron los bordes con resina epoxi, para los sistemas dúplex, y con cinta adhesiva para los demás. Los siete sistemas de estudio se especifican en la Tabla 1. Finalmente se dejó que los sistemas se sequen por 3 días, se los identificó y midió su espesor con un Medidor de espesor de revestimientos *Elcometer S 456*, bajo la normativa ISO 2808.

Tabla 1. Sistemas de revestimientos dúplex de estudio

Descripción	Código
Epóxica	EPOX
Epóxica y Poliuretana	PUR A/PUR B
Alquídica	ALQ SA
Alquídica y nanopartículas de SiO ₄ al 2%	ALQ OS-2
Alquídica y nanopartículas de SiO ₄ al 5%	ALQ OS-5
Alquídica y nanopartículas de Fe ₃ O ₄ al 2%	ALQ OH-2
Alquídica y nanopartículas de Fe ₃ O ₄ al 5%	ALQ OH-5

Se trabajó con probetas por duplicado y a una de ellas se le hizo un corte para simular un defecto, de acuerdo a la normativa ISO 1518 y la ISO 2409.

Ensayos de campo normalizadas en la ciudad de Esmeraldas y Cuenca

Ensayos de campo normalizados (ISO y ASTM). Las probetas de ensayo se colocaron en portamuestras (también denominados pupitres) metálicos, con base en el diseño y la orientación de las normas ASTM G50 y la ISO 8565. Las características de ambas estaciones se pueden visualizar en la Tabla 2. De cada sistema se colocaron muestras por duplicado en las estaciones de ensayo y el período de prueba fue de un año.

Tabla 2. Características de las estaciones de ensayo

Ciudad	Estación	DSNM (m)	Ubicación	
			Longitud	Latitud
Esmeraldas	Colegio "Luis Tello"	15	79°40'36,2"W	0°55'50,2"N
Cuenca	Empresa TUGALT	2560	78°58'23,6"W	2°52'54,0"S

*DNSM: Distancia sobre el nivel del mar

Simulación de deterioro mediante pruebas de laboratorio normalizadas de cámara salina y arco de xenón.

Ensayos de laboratorio normalizados. Para los ensayos de laboratorio se empleó la Cámara Salina Q-Fog CCT-600, este equipo permitió simular los efectos de la corrosión atmosférica en las probetas de cada sistema ensayado. Se simularon dos tipos de atmósferas: marina e industrial, que corresponden a las normas ASTM B117 y ASTM G85, respectivamente. El tiempo de ensayo realizado fue de 1 000 horas. Los ensayos de los sistemas de pintura se efectuaron bajo normativa ASTM D6695, la cual contiene siete diferentes ciclos conforme al material aplicado, por lo que para el presente estudio se utilizó el ciclo convencional que consta de dos pasos. Para efectos del ensayo las muestras de revestimientos fueron de 100 x 75 mm, con tiempos de exposición de 300 y 500 horas.

Evaluación del nivel de protección anticorrosiva de los revestimientos alquídicos y epoxídicos. Los análisis que se realizaron fueron dos, una mediante técnicas visuales normadas y la otra para la evaluación del deterioro con un análisis FTIR-ATR.

Técnicas visuales normadas. Los posibles tipos de fallos de las muestras se evaluaron mediante el uso de la norma ISO 4628, donde se determina todos los defectos posibles que pueden presentarse en la pintura luego de haber sido sometida a envejecimiento.

Espectroscopía FTIR de reflectancia total atenuada (ATR). Se realizó un análisis con espectroscopía FTIR con un accesorio de reflectancia total atenuada de cristal de diamante, de todas las muestras expuestas en campo y arco de xenón. Se compararon los sistemas no expuestos o iniciales, con los que sufrieron un envejecimiento natural o acelerado, mediante picos característicos correspondientes al deterioro de los sistemas estudiados. El equipo empleado fue un espectrofotómetro infrarrojo *Jasco FT/IR 6.800*, con 25 barridos por muestra en el rango de 4.000 a 450 cm^{-1} de número de onda.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados del análisis termogravimétrico (TGA)

Estabilidad térmica. De los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA), se logró determinar datos importantes con respecto a la estabilidad térmica de cada uno de los sistemas estudiados. Todos los sistemas pueden visualizarse en la Figura 1.

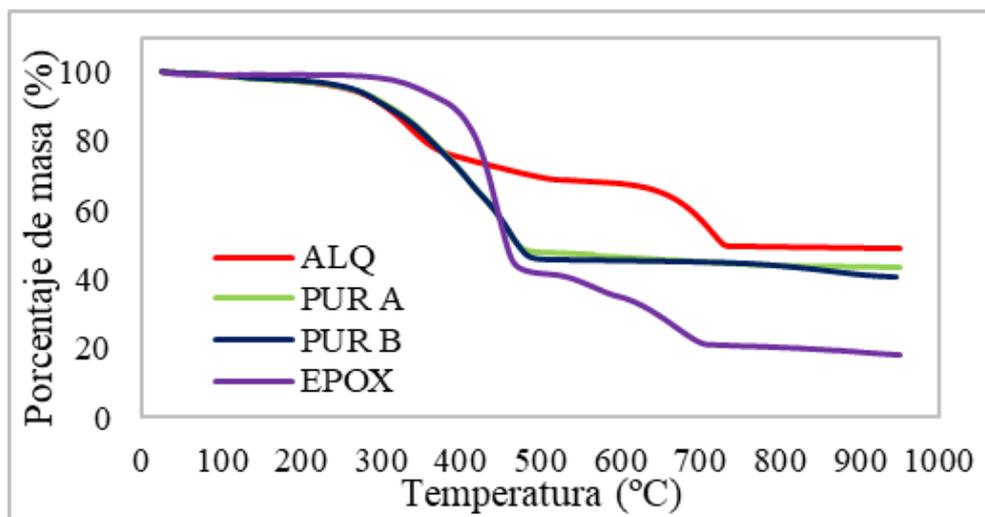


Figura 1. Resultados de TGA de los sistemas de pintura

El sistema epóxico resultó tener una mayor estabilidad térmica a comparación de los demás sistemas, ya que la temperatura en la que inicio la degradación fue cercana a los 300 °C. Esto se puede explicar, debido al hecho de que los enlaces de reticulación que se forman en el curado de la resina epóxica son más fuertes de la resina alquídica. Con respecto a los demás sistemas, la descomposición térmica inició entre los 250 y 300 °C para el revestimiento epóxico-poliuretano y el alquídico entre los 100 y 130 °C.

Composición de resina y pigmentos. Se determinó de acuerdo con los porcentajes de pérdida de masa, la composición de resina y pigmentos de cada sistema, con los datos proporcionados por el equipo. En la Tabla 3, se presenta la composición obtenida de cada sistema, además de otros detalles de los revestimientos. Para el sistema alquídico se incorporaron sendas cantidades de nanopartículas para que representen 2 y 5% de la composición del revestimiento.

Tabla 3. Composición de los sistemas de pintura

Sistema	% Resina	% Pigmento
EPOX	79,0	21,0
PUR A	55,5	44,5
PUR B	55,1	44,9
ALQ	50,6	49,4

Análisis de los pigmentos. Al finalizar los ensayos de TGA, se almacenaron los residuos resultantes para reconocer el contenido de pigmentos y cargas mediante espectrofotometría de infrarrojo. Se evidencia la presencia de varios pigmentos anticorrosivos en todos los sistemas, en la Tabla 4 se detallan los que se lograron distinguir. Un ejemplo de reconocimiento se visualiza en la Figura 2.

Tabla 4. Pigmentos reconocidos

Sistema	Pigmentos	Tipo
EPOX	Sulfato de bario Carbonato de calcio Óxido de zinc	Pigmento inerte Carga Pigmento opaco
PUR A	Dióxido de titanio Sulfato de bario Óxido de zinc	Pigmento opaco Pigmento inerte
PUR B	Dióxido de titanio Sulfato de bario Carbonato de calcio	Pigmento opaco Pigmento inerte Carga
ALQ	Dióxido de titanio Sulfato de bario Sílice Carbonato de calcio	Pigmento opaco Pigmento inerte Pigmento opaco Carga

Los pigmentos que se usan son de tamaño micrométrico (0,2 a 10 micras generalmente); los pigmentos que se añadieron a las resinas alquídicas son del orden nanométrico. El análisis de cada espectro, se realizó bajo la presencia de picos característicos de cada pigmento. Como ejemplo, para el caso del sistema PUR A, se presentan tres pigmentos: óxido de titanio (850 cm^{-1} y una banda ancha entre $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), el sulfato de bario ($1087,21\text{ cm}^{-1}$, 637 cm^{-1} y 611 cm^{-1}), y óxido de zinc (1458 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} y una banda ancha entre $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

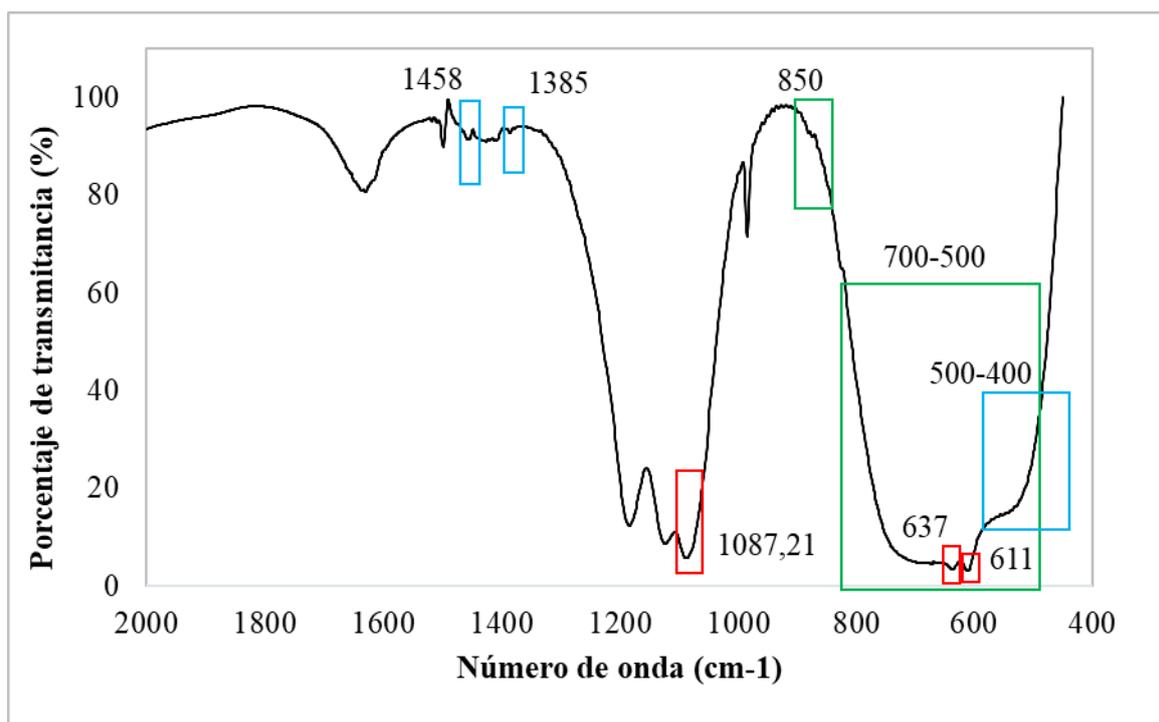


Figura 2. Espectro FTIR-ATR del residuo del ensayo TGA correspondiente a la muestra PUR A.

Espesor de revestimientos. Para conocer el espesor de los recubrimientos, se tomaron 10 medidas en diferentes puntos de la placa de ensayo, con ayuda del equipo *Elcometer S 456*. Los valores medios de espesor y mediciones proporcionadas por la empresa se observan en la Tabla 5. Además, se establece la forma en que se va a citar cada sistema en todo lo que resta del documento.

Tabla 5. Espesor de cada sistema

Sistema	Espesor (μm)
EPOX	$166,8 \pm 16,3$
PUR A	$85 \pm 8,1$
PUR B	$185 \pm 17,0$
ALQ SA	$198,7 \pm 15,1$
ALQ OS-2	$122,2 \pm 7,7$
ALQ OS-5	$96,4 \pm 28,3$
ALQ OH-2	$177,7 \pm 20,5$
ALQ OH-5	$172,5 \pm 16,0$

Evaluación del nivel de protección anticorrosiva.

Evaluación visual de fallos y porcentaje de corrosión. Con el uso del análisis visual macro y microscópico de fallos en las placas de pintura se determinó el nivel de protección de los sistemas. Bajo la inspección de las placas de ensayos de campo y laboratorio, se evidenció la presencia de oxidación y ampollamiento, los demás tipos de fallos como grietas, erosión, enyesado, no se presentaron.

La evaluación de todos los sistemas fue realizada bajo la normativa ISO 4628, que establece una valoración de 0 a 5 tanto para la cantidad de defectos como para el tamaño al que corresponden, todo esto mediante imágenes guía. Adicionalmente, se determinó el porcentaje de corrosión aproximado en los sistemas de pintura.

Ensayos de campo. En la ciudad de Esmeraldas, específicamente el colegio “Luis Tello”, se determinó en general un mayor grado de corrosión que presencia de ampollamiento en los sistemas de pintura, como se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de ensayos visuales de cada sistema al cabo de un año (LA: lado anterior, LP: lado posterior)

Esmeraldas	Intensidad de cambio		Grado de oxidación		Porcentaje de corrosión (%)		Ampollamiento	
	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
EPOX	2	2	Ri1(3)	Ri1(2)	0,05	0,03	2(S4)	2(S3)
PUR A	2	2	Ri1(3)	Ri1(3)	0,15	0,03	0	2(S2)
PUR B	2	2	Ri1(3)	Ri0	0,03	0,02	0	0
ALQ SA	2	1	Ri3(3)	Ri1(2)	4,50	0,27	2(S2)	2(S2)
ALQ OS-2	2	1	Ri2(3)	Ri1(3)	0,50	0,05	2(S2)	2(S2)
ALQ OS-5	2	1	Ri1(3)	Ri0	0,27	0	0	2(S2)
ALQ OH-2	2	1	Ri2(3)	Ri1(3)	0,75	0,02	0	2(S2)
ALQ OH-5	2	1	Ri1(3)	Ri0	0,27	0,02	0	2(S2)

La intensidad de cambio, se refiere a la presencia de manchas de corrosión y de contaminantes, como por ejemplo, material particulado, esto puede apreciarse en la Figura 3.

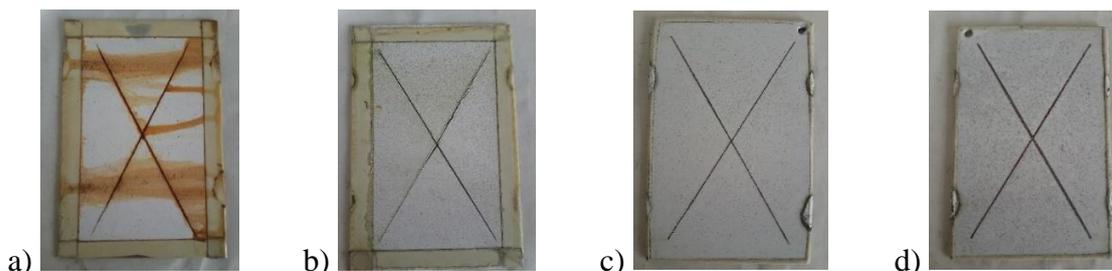


Figura 3. Placas con revestimientos sometidas a ensayos de campo Esmeraldas: a) ALQ SA, b) ALQ OS-5, c) PUR A y d) PUR B

Al realizar una comparación mediante las fallas encontradas en los revestimientos, se evidenció que de los 5 sistemas dúplex alquídicos, el mejor desempeño corresponde a ALQ OS-5 y ALQ OH-5, con los análisis cuantitativos correspondientes al porcentaje de corrosión, la diferencia es mínima entre estos dos sistemas, resultando ser mejor el sistema ALQ OS-5, Figura 4. Las razones se deben a las características de las nanopartículas empleadas, el tamaño de 15 nm de las nanopartículas de SiO₂, dificultó mucho más el ingreso de agua y contaminantes que producen la corrosión, gracias a una mejor compactación en los micro vacíos de tal forma que el efecto barrera en el revestimiento fue mejor a diferencia de las partículas de Fe₃O₄, éstas tienen un tamaño mayor de 30 nm, lo cual podría dificultar que los microvacíos más pequeños puedan ser “rellenados” y por eso los resultados son algo menores en protección. Adicionalmente, algunos estudios demuestran un comportamiento protector de partículas de SiO₂ frente a la radiación UV [24].

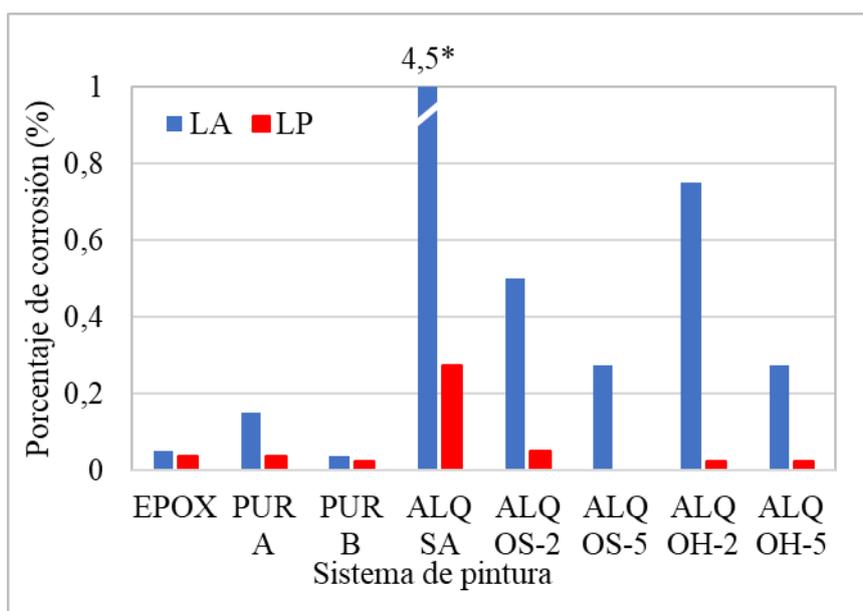


Figura 4. Porcentaje de corrosión de los sistemas de pintura para la ciudad de Esmeraldas (LA: lado anterior, LP: lado posterior)

*Porcentaje de corrosión más alto

Se ha observado que el sistema ALQ SA (sin carga nanométrica), resultó ser el más afectado por la atmósfera, deterioro que incluso afectó la estética de la placa. Este sistema presenta el peor comportamiento en las dos estaciones de ensayo tal como se presenta en la Figura 4 y 5. Con un valor de 4,5 % para el lado anterior y 0,27 % para el lado posterior que se evidencia en la Figura 4.

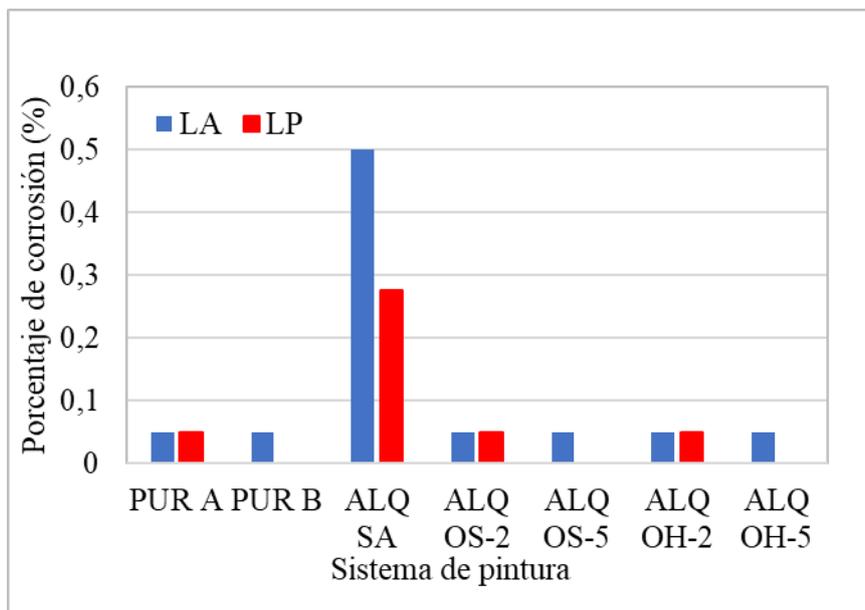


Figura 5. Porcentaje de corrosión de los sistemas de pintura para la ciudad de Cuenca (LA: lado anterior, LP: lado posterior)

Los sistemas a base de PUR y Epoxi son revestimientos de alta protección a la corrosión, debido a la fortaleza de sus enlaces y esto se evidencia en los resultados obtenidos. No obstante, es destacable que, la incorporación de nanopartículas al sistema alquídico consigue que los resultados sean comparables a los sistemas de referencia (PUR y EPOX) que son mucho más caros [25].

En los análisis correspondientes a la ciudad de Cuenca, con respecto al grado de oxidación, el sistema ALQ SA ha sido el más afectado, esto se representa de forma cuantitativa en la Figura 5, con valores de corrosión, de 0,5 % para el lado anterior y 0,27 % para el lado posterior.

Ensayos de laboratorio. Los fallos que se presentaron en los ensayos acelerados, realizados en el equipo de cámara salina Q-Fog, fueron oxidación y ampollas. Se puede evidenciar en la Tabla 7, que el grado de oxidación evaluado es menor al ampollamiento, situándose varios de ellos en grado Ri0, mientras que ampollas son valores en general desde el grado 2. De forma más clara podemos visualizar los valores de corrosión en la Figura 6.

Tabla 7. Resultados de ensayos visuales de cada sistema al cabo de un año (LA: lado anterior, LP: lado posterior)

Esmeraldas	Intensidad de cambio		Grado de oxidación		Porcentaje de corrosión (%)		Ampollamiento	
	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
EPOX	2	2	Ri1(3)	Ri1(2)	0,05	0,03	2(S4)	2(S3)
PUR A	2	2	Ri1(3)	Ri1(3)	0,15	0,03	0	2(S2)
PUR B	2	2	Ri1(3)	Ri0	0,03	0,02	0	0
ALQ SA	2	1	Ri3(3)	Ri1(2)	4,50	0,27	2(S2)	2(S2)
ALQ OS-2	2	1	Ri2(3)	Ri1(3)	0,50	0,05	2(S2)	2(S2)
ALQ OS-5	2	1	Ri1(3)	Ri0	0,27	0	0	2(S2)
ALQ OH-2	2	1	Ri2(3)	Ri1(3)	0,75	0,02	0	2(S2)
ALQ OH-5	2	1	Ri1(3)	Ri0	0,27	0,02	0	2(S2)

La formulación alquídica con mejor desempeño en los ensayos de niebla salina (ASTM B117), con respecto al ampollamiento, fue ALQ OS-5 con un valor de 2(S2) correspondiente a “pocos defectos”, pero significativos con tamaño de 0,2 mm para ambos lados; los demás sistemas presentan la misma cantidad de ampollas, lo que se diferencia es en su tamaño, que fue mayor, de hasta 0,5 mm. Los sistemas EPOX y PUR presentan mejor comportamiento al ampollamiento e incluso el sistema PUR no llega a presentar este defecto, esto se observa en la Figura 7b. La causa corresponde a la fortaleza de los enlaces, los cuales hacen a los revestimientos bastante rígidos como para que pueda formarse ampollas [26].

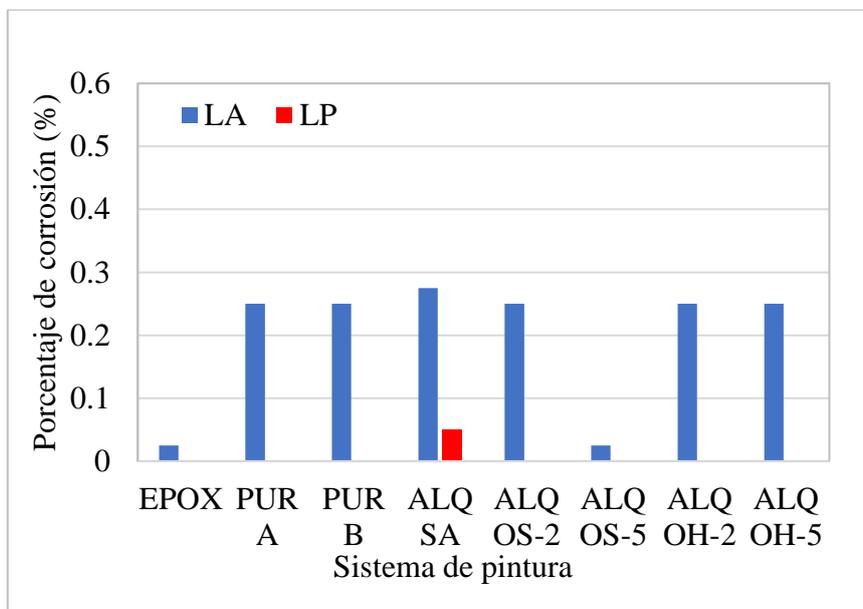


Figura 6. Porcentaje de corrosión de los sistemas de pintura para el ensayo ASTM B117 (LA: lado anterior, LP: lado posterior)

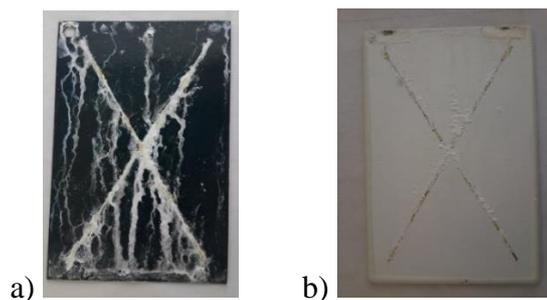


Figura 7. Placas con revestimientos sometidas a ensayos de laboratorio ASTM B117: a) EPOX, b) PUR B

Para el caso del ensayo de Prohesión (ASTM G85), en el grado de oxidación, los valores son similares al ensayo de niebla salina, de igual forma con respecto a la presencia de ampollas, ya que el tamaño llegó a ser de 5 (el mayor valor en la norma) en el lado posterior, sin embargo, la cantidad no sobrepasa de 2 (que representa pocos defectos, pero significativos), para todos los sistemas ALQ, con excepción de la formulación que contiene 5 % de SiO₂. El comportamiento fue igual para el sistema EPOX, mientras que para PUR A y PUR B no se registraron fallos de este tipo. Se evidenció un caso especial en este ensayo, ya que, aparte de oxidación y ampollamiento, ciertos sistemas PUR mostraron descamación o delaminación de la pintura, este caso corresponde al sistema PUR A con corte y se puede evidenciar mejor en la Figura 8, según la normativa se determinó un valor de 4(S5)b, que corresponde a un porcentaje de 3% de descamación y tamaño de hasta 30 mm, y que el defecto inicia desde el sustrato, el fallo puede haber sido causado por problemas en la preparación superficial lo que disminuye la adherencia entre capas.

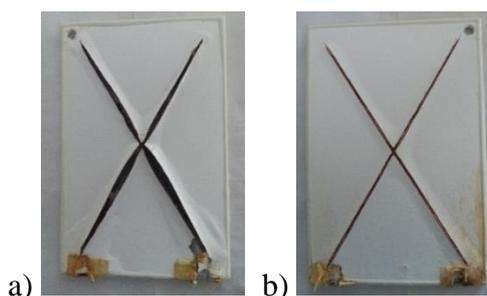


Figura 8. Placas con revestimientos sometidas a ensayos de laboratorio ASTM G85: a) PUR A, b) PUR B

Es conocido que, en este tipo de ensayos acelerados de laboratorio, las ampollas se presentan con mayor frecuencia con lo que respecta a fallos en revestimientos, por lo tanto, la correspondencia con ensayos realizados en campo, no suelen ser sencilla de establecer, ya que los ciclos de humedad son muy diferentes, causa principal de la aparición de ampollas (el calor o la combinación de este con la humedad, puede también producir ampollas). La contaminación salina, preparación incorrecta del sustrato, mala humectación del sustrato, entre otras causas, que resaltan los fabricantes de pinturas, suelen ser responsables de la presencia de ampollas.

Con respecto a los ciclos de humectación cabe recalcar que en campo se tiene períodos soleados, lluvias repentinas, es decir, diversos climas en un día; diferente a los ensayos de laboratorio, los cuales cumplen ciclos y tiempos específicos, bajo ciertas condiciones; incluso la temperatura interactúa en esto, ya que en la Región Sierra (estación Cuenca), las temperaturas bajan de los 20 °C, diferente a las condiciones en laboratorio donde se mantienen los 25 °C.

Deterioro de revestimientos. El estudio de la degradación o avance del deterioro se lo realiza mediante la metodología FTIR-ATR, la cual permite reconocer anticipadamente el grado de degradación e identificar las posibles causas (ruptura de cadenas, migración de cargas, etc.) por medio de los espectros de infrarrojo, que representan la intensidad de vibración de grupos funcionales específicos.

El análisis relacionado a la ruptura de cadenas corresponde a los grupos hidroxilo y carboxilo ($3100-3700\text{ cm}^{-1}$), etilo y metilo ($2850-3000\text{ cm}^{-1}$), carbonilo éster ($1720-1649\text{ cm}^{-1}$) y el relacionado a la migración de cargas corresponde al grupo carbonato (1410 y 870 cm^{-1}), todo esto relacionado a revestimientos poliméricos. Los procesos de degradación de los revestimientos suelen ser muy complejos y con tendencias muy cambiantes a lo largo del tiempo de ensayo. A pesar de que los cambios son pequeños, se realizó un análisis aproximado, de lo que podría motivar estos cambios.

Ensayos de campo. En la estación de la ciudad de Esmeraldas, la pintura sin nanopartículas tuvo un comportamiento similar a los sistemas nanoparticulados, esto se evidenció en el lado anterior de la placa, ya que en el lado posterior presentó una disminución de la intensidad en la banda correspondiente al grupo OH (3362 cm^{-1}), debido a la degradación de la resina (Figura 9a y 9b) El óxido de hierro nanoparticulado, como lo menciona Dhoke y Khanna [12], en dicha escala se atribuye una absorción efectiva de la radiación UV, en lugar de dispersarla, además recalca que, para dispersar radiación ultravioleta entre 200 y 400 nm, el tamaño de las nanopartículas debe encontrarse entre los 20 y 40 nm, el tamaño empleado es de 30 nm. Adicionalmente, es posible observar una pequeña diferencia con el sistema de nanopartículas de óxido de silicio, mayor resistencia de éste, la razón corresponde a que las nanopartículas de SiO_2 absorben los fotones de la radiación y los convierte en calor o los dispersa, de tal manera que se protege a la matriz polimérica [24,27].

Con respecto al grupo carbonilo éster ($1720,2\text{ cm}^{-1}$), en los sistemas se tiene un comportamiento diferente, Figura 9a. Para ALQ SA en el lado anterior hay un aumento (aparición de nuevos grupos carbonilo), diferente que, en el lado posterior, donde la banda disminuye (rompimiento del enlace carbono-oxígeno), en el caso de ALQ OS-5 se tiende a una disminución en la intensidad (Figura 10a), por lo que el proceso de degradación se ha dado en este grupo mediante la ruptura del doble enlace carbono oxígeno de la resina. Por otro lado, en el sistema ALQ OH-5 (Figura 10b) se ha presentado un aumento de la intensidad de dicha banda, correspondiente a la aparición de nuevos grupos carbonilo ocasionado por la hidrólisis y oxidación de la resina, que resulta en una nueva banda correspondiente a vibraciones de COO (1580 cm^{-1}), ya que algunos grupos carbonilos se oxidaron dando lugar a ácidos carboxílicos [28].

El grupo carbonato (1410 cm^{-1} y 876 cm^{-1}), presenta de igual forma, distinto comportamiento en cada sistema, todo esto se puede observar en la Figura 9a, 11(a,b). La migración del carbonato de calcio desde la matriz polimérica hasta la superficie del revestimiento, evidencia un proceso de degradación del revestimiento, ya que se está perdiendo una carga o parte sólida de la pintura, por lo tanto, los picos característicos indican la eliminación de este componente por acción de la lluvia o agua (disminución de la intensidad) o saturación de la superficie, al no ser eliminado por el agua, esto principalmente en la parte posterior de las placas (aumento de la intensidad). Es decir, que esta banda depende mucho de la presencia de agua.

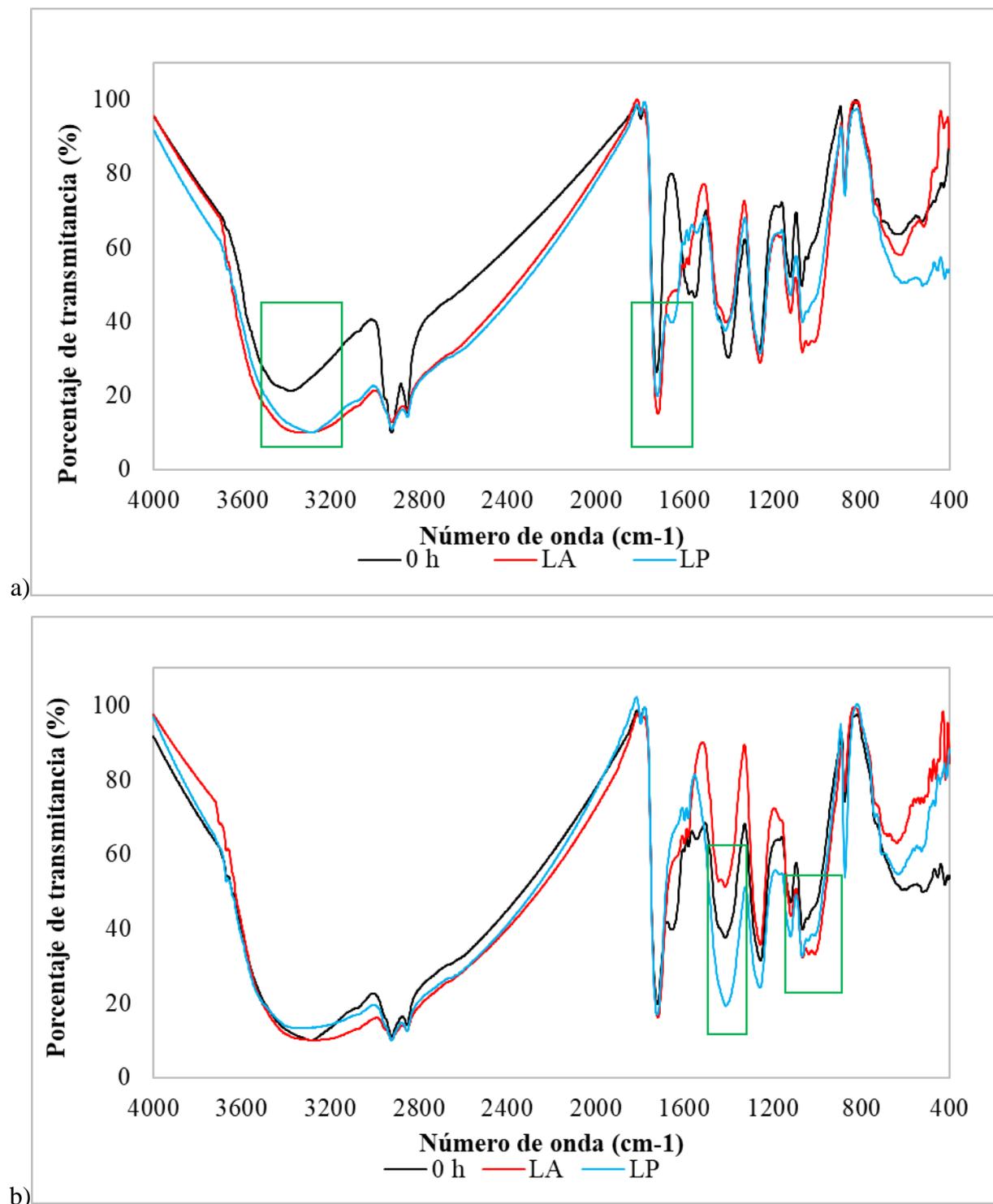


Figura 9. Espectro FTIR-ATR de revestimiento ALQ SA a) Esmeraldas y b) Cuenca

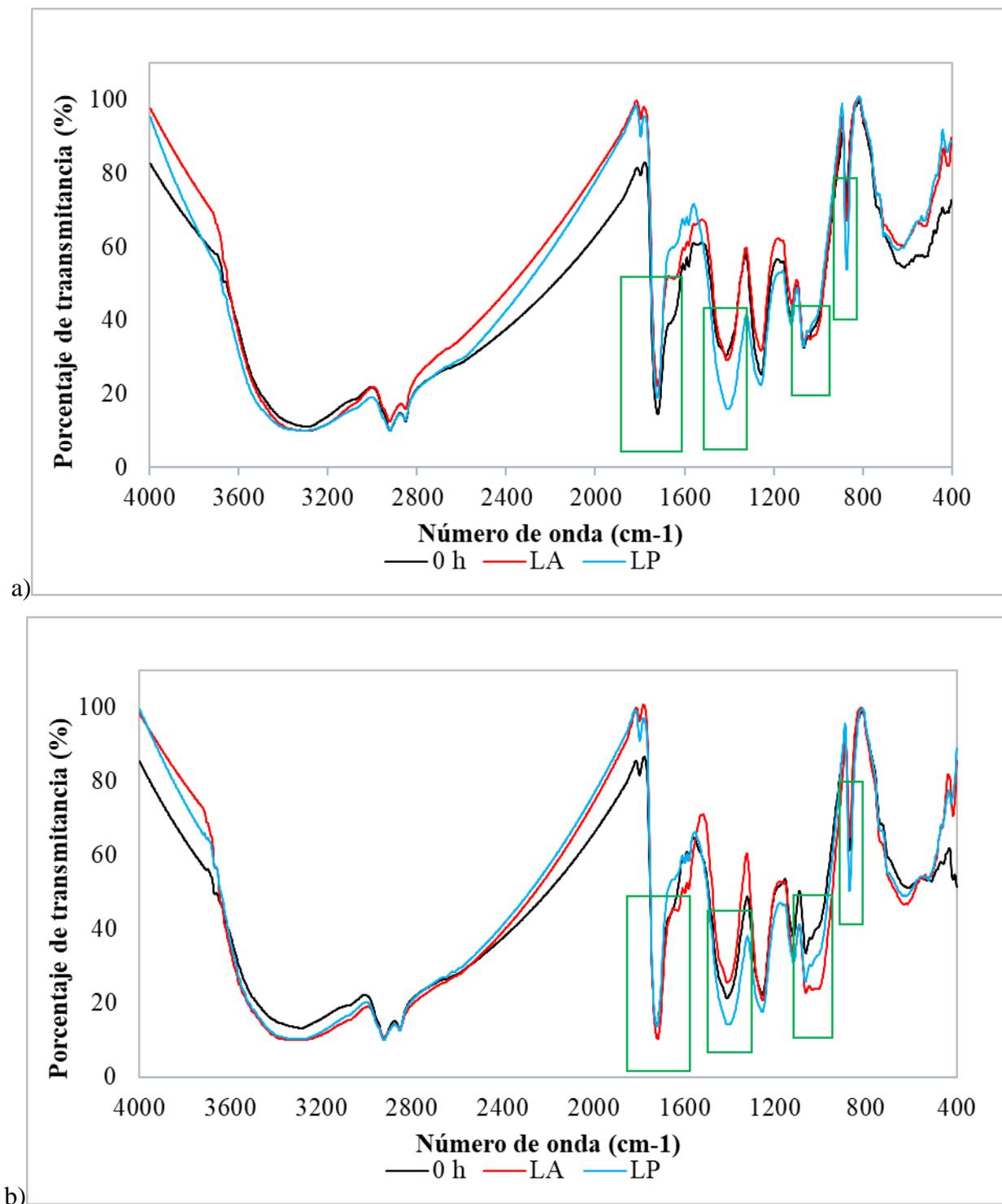


Figura 10. Espectro FTIR-ATR de revestimiento Esmeraldas a) ALQ OS-5 y b) ALQ OH-5

Para el caso de la ciudad de Cuenca, el comportamiento es muy similar al de Esmeraldas, con respecto a la degradación del revestimiento, es decir, los sistemas con mayor porcentaje de nanopartículas en su composición fueron los de mejor desempeño. Sin embargo, existe un aumento considerable en la intensidad de los carbonatos (872 cm⁻¹) y de la sílice (1063 cm⁻¹), este

comportamiento se encuentra en la Figura 10b; esto era de esperarse, ya que, en la estación de estudio se tiene la presencia de empresas que emiten material particulado (cementera, llantera), resultando en emisiones de carbonatos y sílice, que se impregnan en la superficie del revestimiento.

En el caso del sistema PUR, el análisis de picos se puede observar en la Figura 11a. En este sentido se evidencia un aumento de la banda en 3340 cm^{-1} , correspondiente al grupo OH, la causa podría corresponder a la absorción de agua y posterior hidrólisis de los pigmentos del revestimiento; adicionalmente, con respecto a la banda del grupo carbonilo ($1720,2\text{ cm}^{-1}$ y $1682,6\text{ cm}^{-1}$), se nota una pequeña disminución de intensidad, conjuntamente con otra, correspondiente a la banda del grupo nitrilo ($1241,9\text{ cm}^{-1}$), relacionado a la fotooxidación y ocasionando un rotura extensa de las cadenas principales de la resina, como consecuencia una disminución en la protección anticorrosiva [29].

Con respecto al sistema PUR en la ciudad de Cuenca, el comportamiento del revestimiento es similar, a pesar del material particulado de la estación, no se presentó picos característicos de carbonatos, pero sí de sílice (1065 cm^{-1}), además de que aumentó su intensidad en ambos lados de la placa, ocasionado por la impregnación del componente y falta de lluvia para su remoción.

Para el caso del recubrimiento menos apropiado, para las condiciones de la zona, el sistema EPOX presenta varios cambios en la intensidad de las bandas con respecto al recubrimiento base, esto se evidencia en la Figura 11b, donde se visualiza el sistema base y los expuestos.

La mayor evidencia de deterioro por las condiciones atmosféricas logra observarse en el lado anterior de la placa, es decir, el lado expuesto directamente al sol, principalmente en las bandas que corresponden al grupo OH ($3422,1\text{ cm}^{-1}$), CH₃ ($2964,1\text{ cm}^{-1}$) y CH₂ ($2880,2\text{ cm}^{-1}$). El aumento de la intensidad de estas bandas corresponde a un proceso de hidrólisis del revestimiento, en donde el agua llega a reaccionar con grupos de doble enlace de carbono, y mediante saturación de enlaces (desaparición del pico característico de doble enlace C=C, en $3078,8\text{ cm}^{-1}$ y $1601,6\text{ cm}^{-1}$), y pasa a formar parte de la estructura como grupos OH y CH [30]. Adicionalmente, se logra presenciar una disminución de la banda en $870,7\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al grupo carbonato (CO₃²⁻) que se relaciona al fenómeno de migración de dicho compuesto a la superficie, desde la matriz polimérica y posterior eliminación con el agua. Con respecto al lado posterior de la placa, resulta presentar pequeñas diferencias en algunos puntos, sin embargo, esto no representa un deterioro, en su lugar, puede estar relacionado al proceso de curado como lo menciona Fernández et al. [31] (2019). Todo lo analizado se puede apreciar en la Figura 12b.

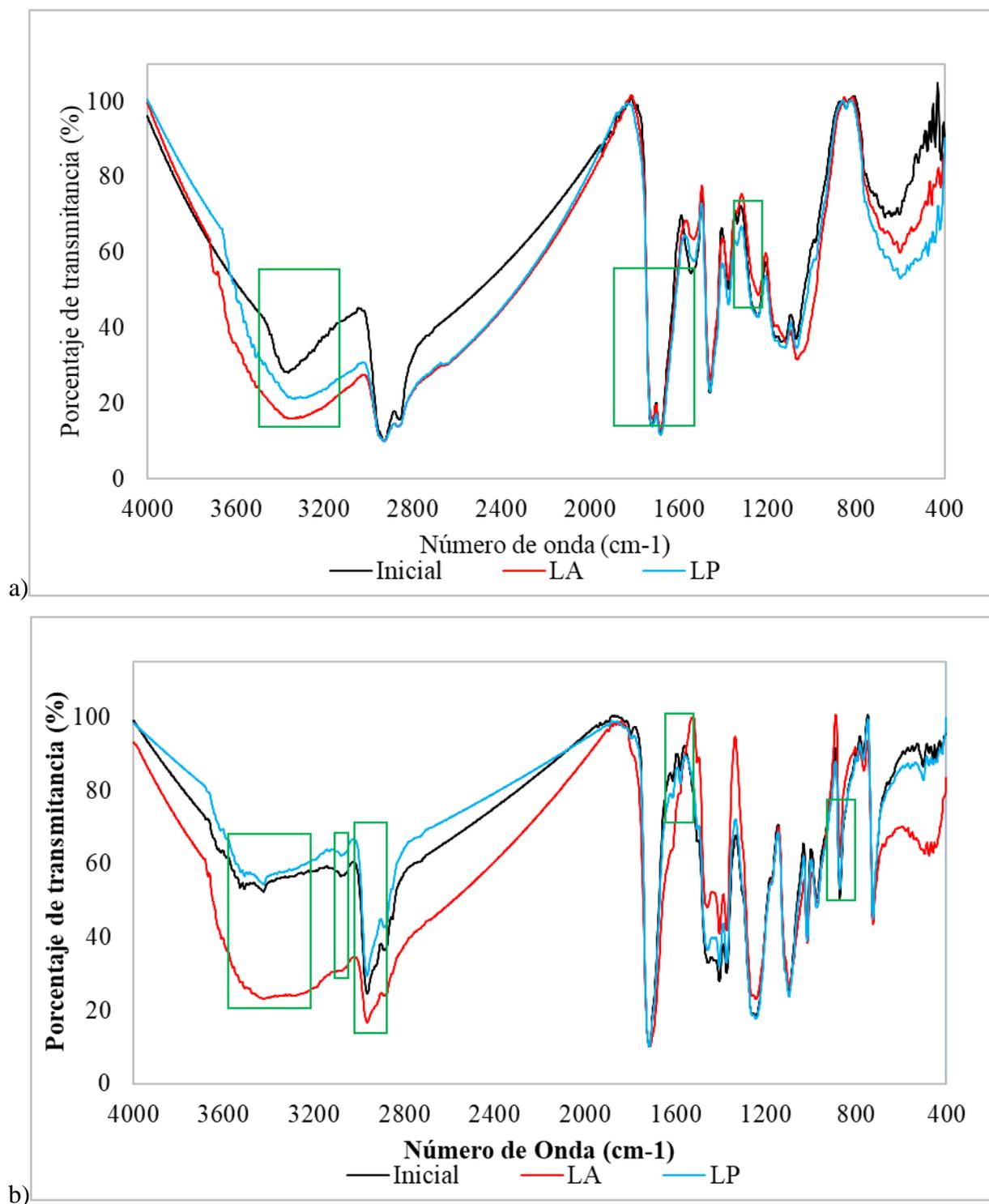


Figura 11. Espectro FTIR-ATR de revestimiento a) Cuenca PUR y b) Esmeraldas EPOX

Ensayos de laboratorio. Los mismos grupos funcionales analizados en los ensayos de campo, fueron empleados en el análisis de sistemas nanoparticulados sometidos a la cámara de arco de xenón. En este sentido, se logró observar en todos los casos la incidencia concentrada de la radiación UV

sobre los recubrimientos en la Figura 12, se puede observar los sistemas ALQ OS-5 y ALQ OH-5, y los cambios sufridos en el deterioro.

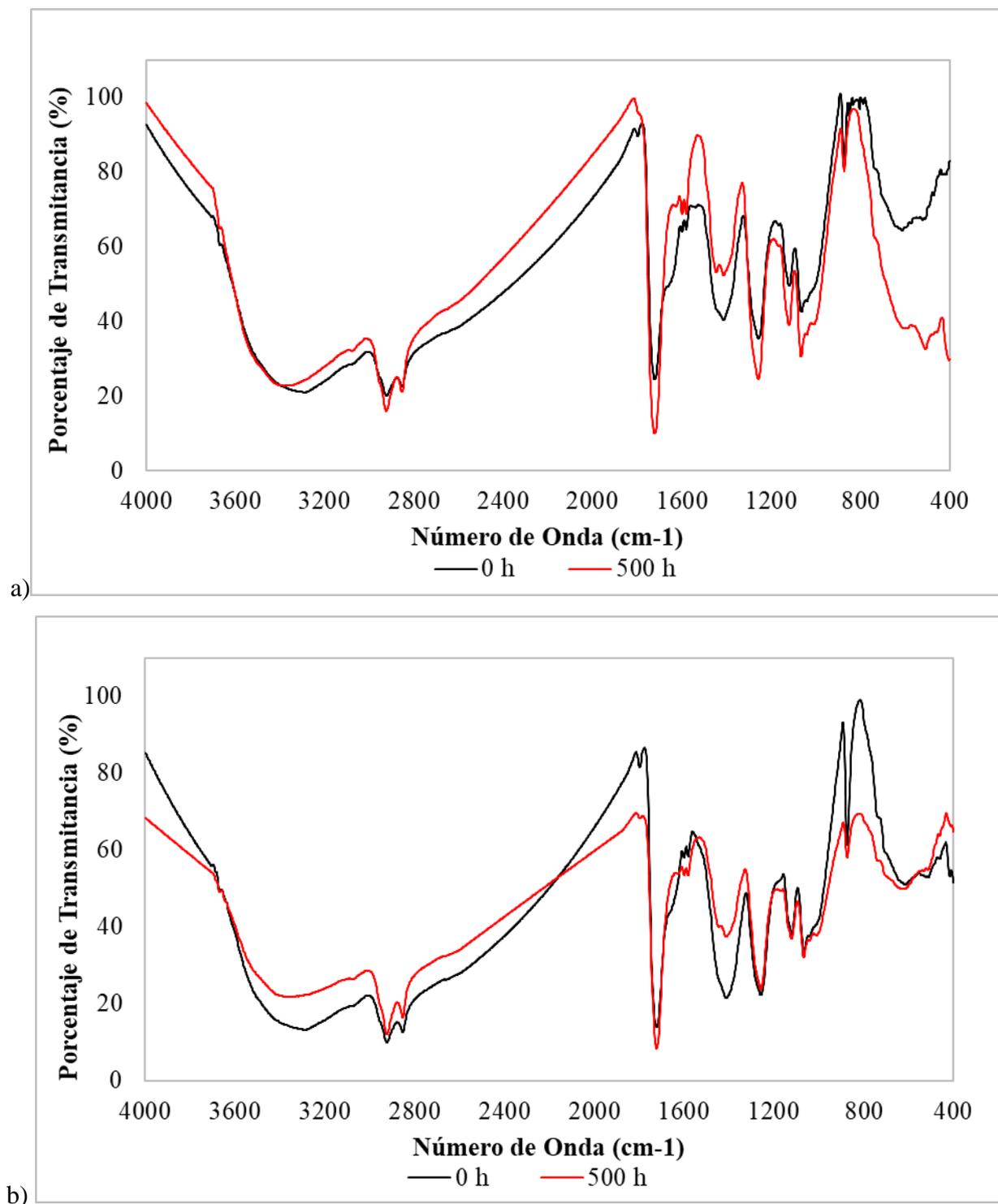


Figura 12. Espectro FTIR-ATR de revestimiento sometido a ensayo de cámara de arco de xenón a) ALQ OS-5 y b) ALQ OH-5

El cambio en los sistemas nanoparticulados para el ensayo en cámara de arco de xenón se evidencian en la Figura 6. La disminución de la banda de los grupos OH (3277 cm^{-1}), corresponde a

la alta radiación UV, y de la banda correspondiente a CH₃ (2918 cm⁻¹) y CH₂ (2849 cm⁻¹) responde a la pérdida de material alifático. Para el caso de la banda del carbonilo (1721 cm⁻¹), el aumento de la intensidad en ambos sistemas se relaciona a la formación de nuevos grupos carbonilo por hidrólisis. En todos los casos se disminuye el pico del grupo de carbonatos (1410 cm⁻¹ y 872 cm⁻¹), por lo que el proceso es la migración de dicho grupo desde la matriz de la resina a la superficie, y posterior eliminación con el agua [32]. No se detallan análisis del sistema EPOXI y PUR, ya que no presentaron ningún cambio significativo durante el tiempo de ensayo.

CONCLUSIONES

En los ensayos de campo el tipo de fallo de los revestimientos que se evidenció fue la oxidación de las placas, no siendo observables ampollamientos, fisuras u otros.

El desempeño de los recubrimientos alquídicos con nanopartículas, fue muy similar al sistema epóxico y poliuretano. Los recubrimientos con nanopartículas de óxido de silicio, debido a su menor tamaño, muestran mejores resultados que aquellos que disponen de óxidos de hierro.

En los ensayos de laboratorio, el desempeño de los sistemas nanoparticulados también se observa que es bastante similar al sistema con recubrimiento de poliuretano, e incluso superior al sistema epóxico ya que en este último se presentaron mayor cantidad de ampollas.

Los ensayos acelerados de laboratorio, no tuvieron una completa correspondencia con los de campo, ya que en el primer caso se tuvo mayor presencia de ampollas, a diferencia de las placas de campo que tuvieron mayor oxidación.

El deterioro de los recubrimientos frente a la exposición de radiación UV, al parecer es influenciado por la presencia de nanopartículas, para los valores de mayor proporción tanto de óxido de hierro como de óxido de silicio en la ciudad de Esmeraldas y Cuenca, mejorando la protección de la matriz polimérica absorbiendo la luz o dispersándola.

Agradecimientos. El autor agradece a la Escuela Politécnica Nacional, al Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros por el financiamiento otorgado para la realización del Proyecto Junior 17-02 “Desarrollo de revestimiento poliméricos de alto desempeño para la protección de materiales sometidos a condiciones atmosféricas agresivas en el Ecuador”. A su vez, agradece a FEDIMETAL por su colaboración en el estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Iribarren J, Liesa F, Alemán C, Armelin E. Corrosion rate evaluation by gravimetric and electrochemical techniques applied to the metallic reinforcing structures of a historic building. *Cultural Heritage* 2017; 27: 153-163.
- [2] Ávila J, Genescá J. *Más allá de la herrumbre I*. México, 1996.
- [3] ECCA (2011). The Basics of Corrosion. *Technical Paper*. Bruselas, 2011.
- [4] Kusmierek E, Chrzescijanska E. Data in Brief Atmospheric corrosion of metals in industrial city environment. *Elsevier* 2015; 3: 149–154.
- [5] Surnam B. Prevention and cost of atmospheric corrosion in Mauritius. *Esmerald Insight* 2013; 60: 73–83.
- [6] Vera R, Puentes M, Araya R, Rojas P, Carvajal A. Mapa de corrosión atmosférica de Chile : resultados después de un año de exposición. *Revista de La Construcción* 2012; 11: 11.
- [7] Marrocos M, Almeida E, Rosales B. *Corrosión y Protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica*. Madrid 1998.
- [8] Mina E. *Ensayos de Corrosión Metálica en Laboratorio y su Correlación con Ensayos de Campo*. Escuela Politécnica Nacional-Quito, 2011.
- [9] Cadena F, Quiroz F, Aldas M, Lascano L, Valle L. Corrosión Metálica en Ambientes Exteriores e Interiores en las ciudades de Quito y Esmeraldas. *Revista Politécnica* 2014; 33: 28–32.
- [10] Morcillo M, et al. Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte II, *Gráfica Salué SA Madrid* 2002; 1: 64-65
- [11] Chiba A, Muto I, Hara N. Cut Edge Corrosión Inhibition by Chromate in Primer o Prepainted 55% Al-Zn Alloy Coated Steel. *The Electrochemical Society* 2011; 158: 42-47.
- [12] Dhoke S, Khanna A. Effect of nano-Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. *Corrosion Science* 2009; 51: 6-20.
- [13] Katangur P, Patra P, Warner S. Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91: 2437-2442.
- [14] Radhakrishnan S, Siju C, Mahantan D, Patil S, Madras G. Conducting polyaniline–nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings. *Electrochimica Acta* 2008; 54: 1249-1254.
- [15] Caprari J. *Pinturas. Volumen 1*. Murcia, 2003.
- [16] Zhang W, et al. Corrosion protection properties of lacquer coatings on Steel modified by carbon black nanoparticles in NaCl solution. *Corrosion Science* 2007; 49: 654-611.
- [17] Xianming, S, et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface and Coatings Technology* 2009; 204: 237-245.
- [18] Almeida C. *Estudio del comportamiento de sistemas de pinturas alquídicas con pigmentos nanoparticulados de óxido de zinc y dióxido de titanio en atmosfera urbana e industriales de la ciudad de Quito*. Escuela Politécnica Nacional-Quito, 2011.
- [19] Méndez R. *Estudio del comportamiento de sistemas de pinturas alquídicas con pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y grafito en atmósferas urbanas e industriales de las ciudades de Quito, Santo Domingo y Esmeraldas*. Escuela Politécnica Nacional-Quito, 2012.
- [20] Olmos D. *Estudio del comportamiento de sistemas de pinturas con pigmentos nanoparticulados de óxido de zinc y dióxido de titanio en las ciudades de Esmeraldas y Santo Domingo*. Escuela Politécnica Nacional-Quito, 2014.
- [21] Phaneshwar K, Prabir K, Steven B. Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91: 2437-2442.
- [22] Cadena F, Irusta L, Fernandez-Berridi M J. Performance evaluation of alkyd coatings for corrosion protection in urban and industrial environments. *Progress in Organic Coatings* 2013; 76: 1273–1278.
- [23] Sosa J. *Estudio de la resistencia de revestimientos anticorrosivos sobre acero al carbón en las ciudades de Quito, Latacunga, Cuenca, Guayaquil, Santo Domingo y Esmeraldas*. Escuela Politécnica Nacional-Quito, 2020.
- [24] Amrollahi S, Mohseni M, Ramezanzadeh B. Fabrication of a low surface energy acrylic/melamine clearcoat with enhanced weathering and biological resistances: Investigation of the role of organic UV absorber and nanosilica particles. *Progress in Organic Coatings* 2017; 105: 132–142.
- [25] Gugliuzza A, Clarizia G, Golemme G, Drioli E. New breathable and waterproof coatings for textiles: effect of an aliphatic polyurethane on the formation of PEEK-WC porous membranas *European Polymer Journal* 2002; 38: 235-242.
- [26] Romero H , Vera R, Redrovan F, Vera T, Fernández V. Efecto anticorrosivo de pinturas de poliuretano aplicadas sobre acero galvanizado sin tratamiento superficial. *FIGMMG-UNMSM* 2019; 22: 25-32

- [27] Eslami R, Bagheri R, Hashemzadeh Y, Salehi M. Optical and mechanical properties of transparent acrylic based polyurethane nano Silica composite coatings. *Progress in Organic Coatings* 2014; 77: 1184–1190.
- [28] Nikolic M, Nguyen H D, Daugaard A E, Löff D, Mortensen K, Barsberg S, Sanadi A R. Influence of surface modified nano silica on alkyd binder before and after accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 2016; 126: 134–143..
- [29] Cai G, Wang H, Jiang D, Dong Z. Degradation of fluorinated polyurethane coating under UVA and salt spray. Part I: Corrosion resistance and morphology. *Progress in Organic Coatings* 2018; 123: 337–349.
- [30] Latino M, Varela F, Yongjun T, Forsyth M. The effect of ageing on cathodic protection shielding by fusión bonded epoxy coatings *Progress in Organic Coatings* 2019; 134: 58-65.
- [31] Fernández M, Velasco F, Bautista A. Performance of ultraviolet exposed epoxy powder coatings functionalized with silica by hot mixing. *Journal of materials research and technology* 2019; 10: 1042-1057.
- [32] Ribadeneira A. *Protección Anticorrosiva del acero mediante el uso de pinturas alquídicas con pigmentos de óxido de hierro en atmósferas urbana y subtropical*. Politécnica Nacional-Quito, 2009.