

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA**

### **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**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
QUÍMICO**

**RICHARD PATRICIO MÉNDEZ ARÉVALO**  
richardmendoza@hotmail.com

**DIRECTOR: ING. MIGUEL FERNANDO ALDÁS CARRASCO**  
miguel.aldas@epn.edu.ec

**Quito, marzo 2012**

© Escuela Politécnica Nacional (2012)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Richard Patricio Méndez Arévalo, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Richard Patricio Méndez Arévalo

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el Sr. Richard Patricio Méndez Arévalo, bajo mi supervisión.

---

Ing. Miguel Aldás

**DIRECTOR DE PROYECTO**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por haberme dado la posibilidad de culminar una meta más en mi vida.

A mis padres, Esther y Víctor, porque con su cariño y buen ejemplo supieron aconsejarme y apoyarme en todos los momentos en los que requerí de su ayuda.

A mis hermanos, Sonia y Andrés, por impulsarme a seguir esta carrera.

Al Dr. Francisco Cadena y al Ing. Miguel Aldás, amigos que colaboraron directamente en la realización de este proyecto, guiándome para tomar las mejores decisiones.

Al Ing. Edison Acosta al Dr. Alberto Celi, por su valiosa colaboración en la elaboración de este proyecto.

A todas las personas que integran el CIAP y Centro Textil Politécnico, por haberme brindado su amistad y apoyo.

A mis amigos de la U, por haber pasado momentos felices junto a ellos, tanto dentro como fuera de las aulas, además por su apoyo incondicional en todas las circunstancias.

## **DEDICATORIA**

A Dios, a mis padres Esther y Víctor, mis  
hermanos, familiares y amigos

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	<b>xvii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>xix</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1. Corrosión atmosférica	1
1.1.1. Corrosión metálica	1
1.1.2. Mecanismo de Corrosión en el hierro	2
1.1.3. Parámetros Atmosféricos que provocan la Corrosión	3
1.1.3.1. Radiación solar	3
1.1.3.2. Humedad	4
1.1.3.3. Temperatura	5
1.1.3.4. Tiempo de humectación	5
1.1.3.5. Combinación de los parámetros atmosféricos	6
1.1.4. Contaminantes Atmosféricos	6
1.1.4.1. Óxidos de Nitrógeno	7
1.1.4.2. Dióxido de Azufre	7
1.1.4.3. Cloruros	8
1.1.4.4. Dióxido de Carbono	8
1.1.4.5. Material Particulado	8
1.1.4.6. Ozono	9
1.1.5. Tipos de ambientes atmosféricos	9
1.1.5.1. Industrial	9
1.1.5.2. Marino	10
1.1.5.3. Rural	11
1.1.5.4. Urbano	11
1.2. Protección anticorrosiva con revestimientos poliméricos	12
1.2.1. Sistemas de pinturas	12
1.2.1.1. Vehículo	12

1.2.1.2.	Pigmentos	15
1.2.2.	Resinas alquídicas	17
1.2.2.1.	Componentes de la resina alquídica	18
1.2.2.2.	Clasificación de las resinas alquídicas	21
1.2.3.	Pigmentos anticorrosivos nanoparticulados	22
1.2.3.1.	Óxido de Hierro nanoparticulado	23
1.2.3.2.	Grafito nanoparticulado	25
1.2.4.	Formulación y aplicación de sistemas de pinturas	26
1.2.4.1.	Formulación de Pinturas	27
1.2.4.2.	Aplicación del Sistema de Pintura	29
1.2.5.	Mecanismos de protección anticorrosiva por pinturas	30
1.2.5.1.	Efecto barrera	31
1.2.5.2.	Efecto inhibidor	32
1.2.5.3.	Efecto de protección catódica	32
1.2.5.4.	Resistencia iónica	33
1.2.6.	Degradación de pinturas	33
1.2.6.1.	Factores que facilitan las fallas en las pinturas	33
1.2.6.2.	Tipos de fallas en las pinturas	34
1.2.6.3.	Degradación de resinas alquídicas	37
1.3.	Ensayos de degradación acelerada en la Cámara de Niebla Salina	39
1.3.1.	Funciones de la Cámara Salina	39
1.3.1.1.	Niebla Salina	39
1.3.1.2.	Secado Forzado	40
1.3.1.3.	Humedad	41
1.3.2.	Estándares	42
1.3.2.1.	ASTM B117-07	42
1.3.2.2.	ASTM G85-09 A.5 (“Prohesion”)	42
1.4.	Ensayos de degradación acelerada en la Cámara de Arco de Xenón	43
<b>2</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>44</b>



2.1.	Materiales utilizados	44
2.1.1.	Probetas de ensayo	44
2.1.2.	Revestimientos poliméricos	45
2.1.2.1.	Composición de los sistemas de pintura	45
2.1.2.2.	Aplicación de los sistemas de pintura	46
2.1.3.	Identificación de las probetas de ensayo	48
2.2.	Métodos	49
2.3.	Ensayos de campo	50
2.3.1.	Estación Belisario	50
2.3.2.	Estación Guajaló	51
2.3.3.	Estación Valle de los Chillos	52
2.3.4.	Estación Capitanía del Puerto	52
2.3.5.	Estación Colegio Tello	53
2.3.6.	Estación Santo Domingo	54
2.4.	Evaluación del comportamiento de los sistemas de pinturas	55
2.4.1.	Evaluación macroscópica	55
2.4.1.1.	Normas ASTM	55
2.4.1.2.	Escala de grises	57
2.4.2.	Microscopio óptico	58
2.4.3.	Espectroscopia de infrarrojo	59
2.5.	Ensayos acelerados en la cámara de Niebla Salina	60
2.6.	Ensayos acelerados en la cámara de Arco de Xenón	61
2.7.	Correlación entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados	63
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>64</b>

3.1.	Datos de la contaminación atmosférica	65
3.1.1.	Análisis de los contaminantes atmosféricos por estación	66
3.1.1.1.	Estación Belisario	66
3.1.1.2.	Estación Guajaló	67
3.1.1.3.	Estación Valle de los Chillos	68
3.1.1.4.	Estación Capitanía del Puerto	70
3.1.1.5.	Estación Colegio Tello	71
3.1.1.6.	Estación Santo Domingo	72
3.1.2.	Comparación de los contaminantes atmosféricos entre estaciones	73
3.2.	Datos de los parámetros meteorológicos	76
3.2.1.	Análisis de los datos meteorológicos en función del tiempo de exposición	76
3.2.1.1.	Temperatura	76
3.2.1.2.	Humedad Relativa	77
3.2.1.3.	Radiación Solar	78
3.2.1.4.	Precipitación	79
3.2.2.	Comparación entre estaciones	80
3.3.	Resultados del deterioro de los sistemas de pintura expuestos al medio ambiente	82
3.3.1.	Resultados por sistema de pintura	82
3.3.1.1.	Ensayo 1	87
3.3.1.2.	Ensayo 2	90
3.3.2.	Resultados por estación	93
3.3.2.1.	Estación Belisario	97
3.3.2.2.	Estación Guajaló	98
3.3.2.3.	Estación Valle de los Chillos	99
3.3.2.4.	Estación Capitanía del Puerto	101
3.3.2.5.	Estación Colegio Tello	102
3.3.2.6.	Estación Santo Domingo	104
3.3.3.	Resultados microscópicos	105

3.4.	Resultados de los sistemas expuestos a los ensayos acelerados en la Cámara Salina	106
3.4.1.	Resultados según la norma ASTM G85-09 (“Prohesion”)	107
3.4.2.	Resultados según la norma ASTM B117	110
3.5.	Resultados de los sistemas expuestos a los ensayos acelerados en la Cámara de Arco de Xenón	114
3.6.	Comparación de resultados de la exposición atmosférica con los ensayos acelerados	116
3.6.1.	Comparación de resultados entre placas expuestas a la Cámara Salina según la norma ASTM G85-09 “Prohesion” y la Cámara de Arco de Xenón con las placas expuestas al medio ambiente	116
3.6.1.1.	Ensayo 1 con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro	116
3.6.1.2.	Ensayo 2 con pigmento nanoparticulado de grafito	119
3.6.2.	Comparación de resultados entre placas expuestas a la Cámara Salina según la norma ASTM B117 y la Cámara de Arco de Xenón con las placas expuestas al medio ambiente	121
3.6.2.1.	Ensayo 1 con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro	121
3.6.2.2.	Ensayo 2 con pigmento nanoparticulado de grafito	123
3.7.	Resultados del análisis en espectroscopía de infrarrojos	124
3.7.1.	Ensayo 1	125
3.7.1.1.	Estación Valle de los Chillos	125
3.7.1.2.	Estación Colegio Tello	128
3.7.1.3.	Estación Santo Domingo	130
3.7.2.	Ensayo 2	133
3.7.2.1.	Estación Valle de los Chillos	134
3.7.2.2.	Estación Colegio Tello	136
3.7.2.3.	Estación Santo Domingo	138

3.8.	Comparación de costos entre pinturas con pigmentos nanoparticulados y pinturas con pigmentos convencionales	141
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>144</b>
4.1.	Conclusiones	144
4.2.	Recomendaciones	146
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>148</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>155</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

		<b>PÁGINA</b>
<b>Tabla 1.1.</b>	Clasificación de la región UV según longitud de onda	4
<b>Tabla 1.2.</b>	Propiedades principales de distintos aceites utilizados en la formulación de resinas poliméricas	20
<b>Tabla 1.3.</b>	Comportamiento de diferentes resinas alquídicas modificadas con diferentes aceites secantes	21
<b>Tabla 2.1.</b>	Composición del sistema de óxido de hierro nanoparticulado	46
<b>Tabla 2.2.</b>	Composición del sistema de grafito nanoparticulado	46
<b>Tabla 2.3.</b>	Primer componente del código (Tipo de sistema)	48
<b>Tabla 2.4.</b>	Tercer componente del código (Estaciones de ensayo)	49
<b>Tabla 2.5.</b>	Grado de corrosión según norma ASTM D-610	56
<b>Tabla 2.6.</b>	Escala de Grises NBS	58
<b>Tabla 2.7.</b>	Especificaciones del microscopio óptico	58
<b>Tabla 2.8.</b>	Especificaciones del espectrofotómetro	60
<b>Tabla 2.9.</b>	Especificaciones de la Cámara Salina	61
<b>Tabla 2.10.</b>	Condiciones de exposición de la Cámara Salina	61
<b>Tabla 2.11.</b>	Especificaciones de la Cámara de Arco de Xenón	62
<b>Tabla 2.12.</b>	Condiciones de exposición de la Cámara de Arco de Xenón	62
<b>Tabla 2.13.</b>	Condiciones del ciclo de la Cámara de Arco de Xenón	63
<b>Tabla 3.1.</b>	Costos aproximados de diferentes pigmentos anticorrosivos	142
<b>Tabla I.1.</b>	Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Belisario	156
<b>Tabla I.2.</b>	Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Guajaló	157
<b>Tabla I.3.</b>	Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Valle de los Chillos	157
<b>Tabla I.4.</b>	Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Capitanía del Puerto	158
<b>Tabla I.5.</b>	Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Colegio Tello	158

<b>Tabla I.6.</b>	Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Santo Domingo	159
-------------------	---	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
<b>Figura 1.1.</b> Celda de corrosión electroquímica	3
<b>Figura 1.2.</b> Atmósfera industrial	10
<b>Figura 1.3.</b> Atmósfera marina	10
<b>Figura 1.4.</b> Atmósfera urbana	11
<b>Figura 1.5.</b> Componentes de una pintura	13
<b>Figura 1.6.</b> Estructura simplificada de una resina alquídica	18
<b>Figura 1.7.</b> Ácido Ftálico, Isoftálico y Tereftálico, respectivamente	19
<b>Figura 1.8.</b> Glicerina y pentaeritritol, respectivamente	19
<b>Figura 1.9.</b> Concentración crítica de pigmento en volumen	28
<b>Figura 1.10.</b> Variación de las propiedades del revestimiento según la relación PVC/CPVC	29
<b>Figura 1.11.</b> Efecto barrera de las pinturas y su proceso de deterioro	31
<b>Figura 1.12.</b> Fallo por ampollamiento	35
<b>Figura 1.13.</b> Fallo por delaminación	36
<b>Figura 1.14.</b> Espectro de la resina alquídica Pentaeritrol/o-ftalato con dióxido de titanio sin exposición	37
<b>Figura 1.15</b> Espectro de la resina alquídica Pentaeritrol/o-ftalatocon dióxido de titanio envejecido	38
<b>Figura 1.16.</b> Función de Niebla Salina	40
<b>Figura 1.17.</b> Función de Secado Forzado	41
<b>Figura 1.18.</b> Función de Humedad	41
<b>Figura 2.1.</b> Copa Ford #4	47
<b>Figura 2.2.</b> Pistola de proyección	47
<b>Figura 2.3.</b> Estación Belisario	50
<b>Figura 2.4.</b> Estación Guajaló	51
<b>Figura 2.5.</b> Estación Valle de los Chillos	52
<b>Figura 2.6.</b> Estación Capitanía del Puerto	53
<b>Figura 2.7.</b> Estación Colegio Tello	53
<b>Figura 2.8.</b> Estación Santo Domingo	54

<b>Figura 2.9.</b>	Escala de Grises	57
<b>Figura 2.10.</b>	Microscopio óptico y Equipo de luz	59
<b>Figura 2.11.</b>	Espectrofotómetro de infrarrojo	60
<b>Figura 2.12.</b>	Cámara de Arco de Xenón	62
<b>Figura 3.1.</b>	Datos de contaminantes atmosférico en la estación Belisario	67
<b>Figura 3.2.</b>	Datos de contaminantes atmosférico en la estación Guajaló	68
<b>Figura 3.3.</b>	Datos de contaminantes atmosférico en la estación Valle de los Chillos	69
<b>Figura 3.4.</b>	Datos de contaminantes atmosférico en la estación Capitanía del Puerto	70
<b>Figura 3.5.</b>	Datos de contaminantes atmosférico en la estación Colegio Tello	72
<b>Figura 3.6.</b>	Datos de contaminantes atmosférico en la estación Santo Domingo	73
<b>Figura 3.7.</b>	Promedio mensual de la concentración de los Contaminantes Atmosféricos para todas las estaciones	74
<b>Figura 3.8.</b>	Temperatura atmosférica durante los meses de exposición	77
<b>Figura 3.9.</b>	Humedad relativa atmosférica durante los meses de exposición	78
<b>Figura 3.10.</b>	Radiación solar durante los meses de exposición	79
<b>Figura 3.11.</b>	Precipitación atmosférica durante los meses de exposición	79
<b>Figura 3.12.</b>	Promedio mensual de los datos meteorológicos durante los meses de exposición	81
<b>Figura 3.13.</b>	Comparación de porcentajes de corrosión entre sistemas - lado anterior	83
<b>Figura 3.14.</b>	Comparación de porcentajes de corrosión entre sistemas - lado posterior	83
<b>Figura 3.15.</b>	Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre sistemas para las estaciones de Quito - lado anterior	84
<b>Figura 3.16.</b>	Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre sistemas para las estaciones de Quito - lado posterior	85
<b>Figura 3.17.</b>	Fotografías comparativas entre la estación de Guajaló y la estación de Colegio Tello a los 6 meses de exposición - lado anterior y posterior	86



<b>Figura 3.18.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 1 - lado anterior	88
<b>Figura 3.19.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 1 - lado posterior	88
<b>Figura 3.20.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en las estaciones de Quito para el ensayo 1 - lado anterior	89
<b>Figura 3.21.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en las estaciones de Quito para el ensayo 1 - lado posterior	90
<b>Figura 3.22.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 2 - lado anterior	91
<b>Figura 3.23.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 2 - lado posterior	91
<b>Figura 3.24.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición para las estaciones de Quito para el ensayo 2 - lado anterior	92
<b>Figura 3.25.</b> Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición para las estaciones de Quito para el ensayo 2 - lado posterior	92
<b>Figura 3.26.</b> Evaluación comparativa de los porcentajes de corrosión entre estaciones - lado anterior	93
<b>Figura 3.27.</b> Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre estaciones - lado posterior	94
<b>Figura 3.28.</b> Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre estaciones de la ciudad de Quito	95
<b>Figura 3.29.</b> Fotografías comparativas entre sistemas para las estaciones de Quito - lado anterior y 6 meses de exposición	96
<b>Figura 3.30.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Belisario - lado anterior	97
<b>Figura 3.31.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Belisario - lado posterior	98
<b>Figura 3.32.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Guajaló - lado anterior	98
<b>Figura 3.33.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Guajaló - lado posterior	99

<b>Figura 3.34.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Valle de los Chillos – lado anterior	100
<b>Figura 3.35.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado posterior	100
<b>Figura 3.36.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Capitanía del Puerto - lado anterior	101
<b>Figura 3.37.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Capitanía del Puerto - lado posterior	102
<b>Figura 3.38.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado anterior	103
<b>Figura 3.39.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado posterior	103
<b>Figura 3.40.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado anterior	104
<b>Figura 3.41.</b> Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado posterior	105
<b>Figura 3.42.</b> Fotografías microscópicas del ensayo 1 y ensayo correspondientes a las estaciones Belisario y Colegio Tello	106
<b>Figura 3.43.</b> Porcentaje de corrosión en la Cámara Salina según el ensayo “Prohesion”	107
<b>Figura 3.44.</b> Avance del porcentaje de corrosión para los dos sistemas de pintura en el ensayo “Prohesion”	108
<b>Figura 3.45.</b> Fotografías comparativas entre el blanco y las placas expuestas	109
<b>Figura 3.46.</b> Fotografías comparativas de los ensayos con corte en “X”. Aumentos de 4X y 10X respectivamente	110
<b>Figura 3.47.</b> Porcentaje de corrosión en la Cámara Salina según el ensayo B117	111

<b>Figura 3.48.</b> Avance del porcentaje de corrosión para los dos sistemas de pintura en el ensayo B117	112
<b>Figura 3.49.</b> Fotografías comparativas entre el blanco y las placas expuestas	113
<b>Figura 3.50.</b> Fotografías comparativas de los ensayos con corte en “X”	114
<b>Figura 3.51.</b> Fotografías comparativas entre el blanco (izquierda) y las placas expuestas a la Cámara de Arco de Xenón (derecha) por 300 horas	115
<b>Figura 3.52.</b> Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM G85-09 para el ensayo 1	117
<b>Figura 3.53.</b> Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”	118
<b>Figura 3.54.</b> Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”	118
<b>Figura 3.55.</b> Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM G85-09 para el ensayo 2	119
<b>Figura 3.56</b> Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”	120
<b>Figura 3.57.</b> Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”	121
<b>Figura 3.58.</b> Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM B117 para el ensayo 1	122
<b>Figura 3.59.</b> Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo ASTM B117 para el ensayo 1	122
<b>Figura 3.60.</b> Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM B117 para el ensayo 2	123
<b>Figura 3.61.</b> Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo ASTM B117 para el ensayo 2	124

<b>Figura 3.62.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillo - lado anterior	126
<b>Figura 3.63.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado posterior	127
<b>Figura 3.64.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado anterior	128
<b>Figura 3.65.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado posterior	130
<b>Figura 3.66.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado anterior	131
<b>Figura 3.67.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado posterior	132
<b>Figura 3.68.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillo - lado anterior	134
<b>Figura 3.69.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado posterior	135
<b>Figura 3.70.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado anterior	137
<b>Figura 3.71.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado posterior	137
<b>Figura 3.72.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado anterior	139
<b>Figura 3.73.</b>	Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado posterior	140
<b>Figura II.1.</b>	Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Belisario	160
<b>Figura II.2.</b>	Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Guajaló	161
<b>Figura II.3.</b>	Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Valle de los Chillos	161
<b>Figura II.4.</b>	Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Capitanía del Puerto	162

<b>Figura II.5.</b> Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Colegio Tello	162
<b>Figura II.6.</b> Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Santo Domingo	163
<b>Figura III.1.</b> Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Belisario	164
<b>Figura III.2.</b> Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Guajaló	165
<b>Figura III.3.</b> Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Valle de los Chillos	165
<b>Figura III.4.</b> Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Capitanía del Puerto	166

## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>PAGINA</b>
<b>ANEXO I</b>	
Resultados de la evaluación de corrosividad de los dos sistemas de pintura en cada estación	156
<b>ANEXO II</b>	
Gráficos de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión de las placas expuestas al medio ambiente	160
<b>ANEXO III</b>	
Gráficos de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión de las placas expuestas al medio ambiente	164

## RESUMEN

El presente proyecto de titulación se llevó a cabo mediante la utilización de dos sistemas de pinturas alquídicas, que tienen en su formulación dos tipos de pigmentos: óxido de hierro nanoparticulado (ensayo 1) y grafito nanoparticulado (ensayo 2). Las diferentes muestras tuvieron la misma composición solamente diferenciándose en el pigmento utilizado.

Para analizar la influencia de la atmósfera sobre los recubrimientos poliméricos, se compararon los resultados de las exposiciones de las probetas tanto en ensayos de campo como en ensayos acelerados.

Los ensayos de campo se expusieron durante 6 meses en diferentes tipos de atmósferas en seis estaciones. Una estación en la ciudad de Santo Domingo con una atmósfera subtropical-urbano, dos estaciones en Esmeraldas, con atmósferas marina e industrial. En Quito, se dispuso de tres estaciones, una con atmósfera industrial en Guajaló y dos con atmósferas urbanas en Belisario y Valle de los Chillos.

Los ensayos acelerados se efectuaron en dos equipos: la Cámara de Arco de Xenón, en la que se estudió los efectos de los rayos ultravioleta mediante la norma ASTM D6695-03b-Ciclo 1 y la Cámara de Niebla Salina en donde se analizó los efectos de humedad y temperatura, mediante la norma ASTM G85-02 "Prohesion" y la norma ASTM B-117.

La degradación de los sistemas de pinturas se analizó macroscópicamente mediante normas ASTM de comparación visual, de acuerdo a la falla existente en las probetas; y microscópicamente mediante espectroscopia de Infrarrojos y microscopía óptica.

Los dos sistemas de pintura expuestos al medio ambiente y a los ensayos acelerados, tuvieron una degradación debido a dos fallas principales: corrosión y pérdida de color.

La estación Colegio Tello de Esmeraldas tuvo mayor agresividad con los dos sistemas de pinturas ya que su atmósfera industrial posee valores altos de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ . La radiación ultravioleta fue uno de los parámetros atmosféricos más influyentes para la degradación ya que el lado anterior se degradó más que el posterior.

La atmósfera con menor agresividad fue la estación Belisario, ubicado en la ciudad de Quito, cuyos contaminantes son en su mayoría  $\text{CO}$  y  $\text{O}_3$ .

El ensayo con pigmento nanoparticulado de grafito presentó mejor comportamiento al ataque ambiental que el ensayo con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro, tanto para los ensayos expuestos al medio ambiente y los ensayos acelerados.

Con los espectros infrarrojos se comprobó que la degradación de la resina alquídica se da por aumento o disminución de los  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  y carbonilo de éster.



## INTRODUCCIÓN

La Corrosión es un fenómeno natural que deteriora una sustancia o sus propiedades debido a una reacción con sus alrededores. Esta corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre como maquinarias y estructuras que pueden llegar a quedar inutilizadas para siempre, aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión. Esto puede conllevar a un aumento de la frecuencia de mantenimiento y grandes gastos de materiales y energía (Ávila y Genescá, 1996; Almeida, 2005).

El método más extensamente utilizado para proteger al metal del medio al que va a ser expuesto es la aplicación de recubrimientos protectores, específicamente los recubrimientos de pinturas, que a más de la estética evita la corrosión y degradación del sustrato.

Existen grandes ventajas en cuanto a la utilización de recubrimientos poliméricos en comparación con otros tipos de recubrimientos. Entre las ventajas se pueden enumerar: diversidad de tipos de pinturas con distintas características y resistencias, coste relativamente bajo, sencilla aplicación, diversidad de colores y posibilidad de combinación con otros recubrimientos poliméricos (Morcillo *et al*, 1998).

En los últimos años ha existido interés por pigmentos ultrafinos y nanoparticulados. Las nanopartículas tienen un tamaño que va de 1 a 100 nm. Con este tamaño cambian las propiedades químicas, físicas y biológicas de las nanopartículas tanto a nivel atómico, molecular y macromolecular (Nagarajan, 2008).

Las pinturas con pigmentos ultrafinos y nanoparticulados se utilizan por sus propiedades como bloqueador de los rayos UV y para aumentar la resistencia a los efectos causados por la contaminación y otros factores medioambientales. Es

de gran interés el empleo de materiales nanoparticulados puesto que, debido a su tamaño, pueden cubrir los poros o microvacíos de la resina, de mejor manera que las partículas de tamaño comercial. Los pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y grafito son muy utilizados debido a que las dos son químicamente inertes y el mecanismo barrera que ejercen para evitar el paso de agentes corrosivos (Allen *et al.*, 2004).

Por esta razón, este estudio sobre la duración de una pintura alquídica con pigmentos nanoparticulados pretende aportar información acerca de la efectividad de pinturas alquídicas con pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y grafito en las diferentes atmósferas existentes en las ciudades de Esmeraldas, Santo Domingo y Quito.

# **1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## **1.1. CORROSIÓN ATMOSFÉRICA**

La Corrosión es un fenómeno natural que deteriora una sustancia o sus propiedades debido a una reacción con sus alrededores. La corrosión puede afectar las maquinarias y estructuras que pueden llegar a quedar irreparablemente inutilizadas; por lo que la corrosión implica entonces la disminución de la vida útil de los productos, maquinaria e instalaciones, un aumento de la frecuencia de su mantenimiento y grandes gastos de materiales y energía (Almeida, 2005).

### **1.1.1. CORROSIÓN METÁLICA**

La corrosión metálica abarca todas las interacciones de un metal o una aleación (sólido o líquido) con su medio ambiente, independientemente de si esta es intencionada y beneficiosa o no intencionada y perjudicial. Sin embargo, también la corrosión ha sido definida como el “deterioro indeseable” de un metal o aleación al interactuar con el medio ambiente, el cual afecta las propiedades del metal que deberían ser preservadas (Shreir *et al.*, 1994).

El proceso de corrosión es el resultado del comportamiento natural del metal para regresar a su estado primitivo. Debemos recordar que el metal en la naturaleza se encuentra combinado con otros elementos químicos para formar minerales, como óxidos, sulfuros, carbonatos, etc. Luego, para ser extraído, se requiere un gran aporte energético, que después, al ser expuesto al ambiente interior o exterior, el metal inicia un periodo de retorno a su estado natural o de menor energía. Este proceso conlleva una reacción química y una corriente eléctrica, por tanto se lo denomina electroquímico (Ávila y Genescá, 1996).

### 1.1.2. MECANISMO DE CORROSIÓN EN EL HIERRO

En un proceso electroquímico existe movimiento de electrones desde una región anódica (en la que se da la reacción de oxidación) a otra catódica (donde tiene lugar la reacción de reducción), las cuales interactúan en un medio al que se le denomina electrolito (agua, soluciones, intemperie) (Feliu, 1984).

En el ánodo, el metal se disuelve en forma de iones (iones ferrosos) en el electrolito, y libera electrones que se dirigen al cátodo. La reacción anódica es:



En el cátodo los electrones que vienen del ánodo reaccionan con el oxígeno y si el electrolito es un medio neutro como el agua, atmósfera o terrenos húmedos se da la siguiente reacción:



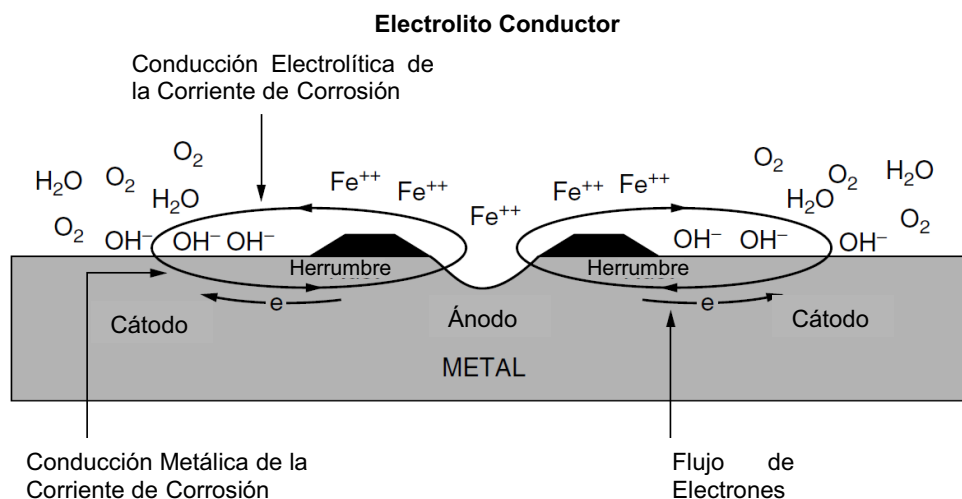
Los iones hidroxilo reaccionan con los iones ferrosos para formar hidróxido ferroso, el cual es una forma simple de corrosión.



Esta reacción da como producto final el conocido color café rojizo del Óxido Férrico Hidratado presente en el metal oxidado (Shreir *et al*, 1994; Feliu, 1984).



En la figura 1.1 se observa una celda electroquímica de corrosión típica para el metal.



**Figura 1.1.** Celda de corrosión electroquímica (Hare, 2006)

### 1.1.3. PARÁMETROS ATMOSFÉRICOS QUE PROVOCAN LA CORROSIÓN

La atmósfera es el medio en el cual se desarrollará esta investigación por lo que es necesario, a más de conocer los cambios químicos que se dan en el metal, los parámetros atmosféricos más importantes como humedad, temperatura, radiación solar, al igual que los contaminantes presentes en la misma. También es necesario hacer una revisión de los tipos de atmósferas y como afectarían a los revestimientos poliméricos.

#### 1.1.3.1. Radiación Solar

La Radiación Solar es un importante factor en la degradación de pinturas expuestas al medio ambiente.

La radiación electromagnética solar se encuentra dividida en tres zonas: luz ultravioleta (< 400nm), luz visible (400-760nm) y luz infrarroja (>760nm).

Aunque la radiación solar ultravioleta es solamente el 3% del total de radiación que llega a la tierra, su energía causa reacciones químicas, degradación ambiental de los polímeros y pérdida de color. Esta energía provoca en forma directa la ruptura de las cadenas poliméricas. A más baja longitud de onda (290-400nm) la energía de los fotones es del mismo orden que la energía de los enlaces químicos, lo que permite al fotón romper estos enlaces; este proceso se denomina fotodegradación (Jacques, 2000; Massey, 2000).

La región ultravioleta del espectro de la luz solar a su vez se encuentra subdividida en otras regiones como es muestra en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Clasificación de la región UV según longitud de onda

Región	Longitud de Onda (nm)
UV – A	400 – 315
UV – B	315 - 280
UV – C	< 280

↓  
Incremento de Energía

Hicks y Crewdson, 1995

La región UV-C se encuentra solo en el espacio exterior ya que es filtrado por la atmósfera terrestre; las regiones UV-A y UV-B llegan a la superficie terrestre y son responsables de la fotodegradación, aunque la radiación UV-B es la que ocasiona daño mayor a la estructura polimérica del recubrimiento (Jacques, 2000; Hicks y Crewdson, 1995).

### 1.1.3.2. Humedad

La humedad proviene de diferentes fuentes como el vapor de agua en el aire (humedad relativa), la lluvia y la condensación o rocío. Las pinturas absorben continuamente esta agua en los huecos y defectos de la película, lo que provoca un aumento del volumen, endurecimiento y aumento en el stress del material en

comparación cuando la película está seca, lo que provoca que en un futuro falle la pintura (Massey, 2000).

Se ha establecido que la humedad relativa de la atmósfera debajo de un 60 % a 80% provoca una corrosión insignificante según el tipo de metal que se encuentre en esta atmósfera. Aún así, si la humedad relativa excede este nivel, para que la humedad sea relevante sobre el metal, la atmósfera debe estar contaminada (Rivero *et al.*,2007).

#### **1.1.3.3. Temperatura**

El aumento en la temperatura del aire estimula un incremento en la velocidad de los procesos que provocan la corrosión como la difusión y las reacciones químicas y electroquímicas; aunque también este aumento puede conllevar la desorción de la película acuosa, que provoca una reducción del tiempo de humectación de la película acuosa; igualmente este aumento reduce la solubilidad del oxígeno y otros gases disueltos que provocan la corrosión.

Si las condiciones de humectación son permanentes sobre el metal, como en las precipitaciones, el incremento de temperatura provoca un aumento en la velocidad de corrosión; Por el contrario, si las condiciones de humectación son variables, la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura hasta un valor máximo y luego decrece (Rivero *et al.*,2007).

#### **1.1.3.4. Tiempo de Humectación**

El Tiempo de Humectación se ha definido como el tiempo en que el electrolito se encuentra en contacto con la superficie del sustrato. En el caso de metales expuestos al medio ambiente la humedad del aire es la que se deposita en el sustrato.

El tiempo de humectación se considera como el tiempo efectivo en el que se desarrolla la corrosión, ya que se necesita una capa húmeda para que ésta se desarrolle. Para el cálculo del Tiempo de Humectación se debe tomar en cuenta como tiempo de humectación las horas cuando la Humedad Relativa es mayor al 80% y la Temperatura es mayor a 0°C. (Del Angel-Meraz *et al*, 2009).

#### **1.1.3.5. Combinación de los parámetros atmosféricos**

La combinación de los parámetros atmosféricos produce una sinergia o acción de refuerzo que si actuaran en forma individual, lo que provoca una aceleración en la degradación del recubrimiento.

Así por ejemplo, la radiación y el agua juntas pueden reforzar su acción para degradar más rápido la pintura. En el medio ambiente los dos operan en tiempos diferentes; pero si los materiales son irradiados, luego de haber sido mojados por la lluvia o humedades altas, el agua acelera el efecto de la radiación y viceversa. De igual manera la radiación puede aumentar la temperatura hasta el punto en que pueda ocurrir una hidrólisis.

Otro ejemplo, que tiene el mayor efecto en la degradación, es la combinación de la radiación y el oxígeno que produce la foto oxidación. Muchos materiales sometidos a la acción del oxígeno se degradan más rápido si existe radiación que en ausencia de esta (Massey, 2000).

#### **1.1.4. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS**

Actualmente, debido a la acción del hombre y el desarrollo de la industria, ha aumentado la concentración de diversos contaminantes sobre la atmósfera lo que provoca que este sea un factor importante en la degradación de los materiales expuestos a la intemperie.



Por ejemplo, la interacción entre las emisiones industriales y la humedad ambiental causa la formación de la lluvia ácida. El  $\text{SO}_2$  y los  $\text{NO}_x$  son los principales precursores de la lluvia ya que forman ácido sulfúrico y nítrico respectivamente.

También son importantes contaminantes el monóxido de carbono, cloruros y material particulado.

#### **1.1.4.1. Óxidos de Nitrógeno**

Los compuestos inorgánicos del nitrógeno presentes en la atmósfera provienen de diferentes fuentes como incendios forestales, plantas industriales, centrales térmicas, combustibles fósiles, etc.

En la atmósfera hay unos 20 compuestos nitrogenados; pero los principales son el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ). El  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  no deterioran el material directamente; pero si reaccionan con los radicales oxidrilo, el cual produce ácido nítrico que favorece a la corrosión (Leygraf y Graedel, 2000).

#### **1.1.4.2. Dióxido de Azufre**

El  $\text{SO}_2$  es un contaminante importante, especialmente en atmósferas industriales. En condiciones de humedad forma ácido sulfúrico, el cual es un agente agresivo.

En la capa superficial húmeda se forman iones sulfato ( $\text{SO}_4$ ) como resultado de la oxidación del  $\text{SO}_2$ . Estos iones reaccionan con el ion ferroso y forman el sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) que es el principal producto de corrosión en las atmósferas, principalmente industriales (Otero, 2001).

#### **1.1.4.3. Cloruros**

Proviene de diferentes fuentes como las naturales (agua de mar) y las industrias. Cuando las partículas se depositan sobre la superficie metálica aceleran la corrosión ya que producen compuestos solubles. De igual manera, los cloruros disueltos en la capa húmeda, elevan la conductividad de la película del electrolito sobre el metal (Rivero, 2007).

Se debe tener una superficie metálica humedecida para que el ión cloruro acelere la corrosión. La sal empieza a absorber agua de la atmósfera a una humedad relativa crítica.

Se ha comprobado que la humedad del 78 %, que es la de equilibrio con una solución saturada de NaCl, coincidía con una fuerte aceleración de la corrosión del acero al carbono (Ambler y Bain, 1955).

#### **1.1.4.4. Dióxido de Carbono**

El Dióxido de Carbono es uno de los componentes principales del aire atmosférico, después del Nitrógeno y el Oxígeno; pero su efecto en la corrosión es mínimo ya que al mezclarse con el agua forma ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ), el cual es un ácido débil y su influencia sobre la superficie metálica es mínima (Appold, 2005).

#### **1.1.4.5. Material Particulado**

El material particulado es un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (excepto agua) que están presentes en suspensión en la atmósfera terrestre. El material particulado comprende tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables las cuales tienen un diámetro mayor a 20  $\mu m$ . El material

particulado es una mezcla compleja de compuestos de origen orgánico e inorgánico (Querol, 2006).

Este contaminante influye en la velocidad del proceso de corrosión debido al poder abrasivo que posee. Su efecto aumenta si existen temperaturas elevadas, radiación ultravioleta y humedades relativas bajo el 30% (Davis y Sims, 1986; Rabek, 1995).

#### **1.1.4.6. Ozono**

El ozono es un componente normal en la atmósfera; pero si su concentración es superior a la normal se lo clasifica como contaminante. El Ozono en la atmósfera puede producir un incremento de la velocidad de deposición del SO<sub>2</sub> (Spedding, 1981).

### **1.1.5. TIPOS DE AMBIENTES ATMOSFÉRICOS**

Existen varios tipos de ambientes atmosféricos, clasificados de acuerdo a la agresividad que tienen los factores ambientales, como temperatura, humedad relativa y contaminantes, con los metales. Los tipos de ambientes son: Industrial, Marino, Rural y Urbano (Ávila y Genescá, 1996).

#### **1.1.5.1. Industrial**

Esta atmósfera puede contener concentraciones considerables de gases corrosivos como dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, fosfatos, nitratos, etc. También contienen material particulado lo cual agrava la corrosión (Ávila y Genescá, 1996, Rodríguez *et al*, 1999).



**Figura 1.2.** Atmósfera Industrial (Efe, 2009)

#### **1.1.5.2. Marino**

Los ambientes marinos, debido a su cercanía al mar, poseen partículas de cloruros los cuales afectan las superficies metálicas, ya que al ser higroscópicas retienen agua por mayor tiempo, lo cual ayuda al proceso de corrosión (Rodríguez *et al*, 1999)



**Figura 1.3.** Atmósfera Marina (Heumann, 2009)

### 1.1.5.3. Rural

Es el ambiente menos agresivo, ya que contiene pequeñas cantidades de contaminantes químicos y por lo tanto es menos corrosivo que los otros. Los principales compuestos corrosivos son la niebla, oxígeno y  $\text{CO}_2$  (Ávila y Genescá, 1996).

### 1.1.5.4. Urbano

Este ambiente tiene contaminantes resultantes principalmente de la combustión de los automotores como  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ; aunque esta atmósfera es menos agresiva que la industrial (Ávila y Genescá, 1996).



**Figura 1.4.** Atmósfera Urbana (Multimedios, 2011)

## **1.2. PROTECCIÓN ANTICORROSIVA CON REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS**

Actualmente, debido a las mayores exigencias a las que son sometidos los materiales empleados en la vida diaria que deben tener la capacidad de soportar la corrosión eficientemente, se han desarrollado notablemente una amplia gama de recubrimientos de pintura para metales, por lo que es actualmente el método más utilizado en la protección anticorrosiva de metales.

Entre las ventajas de estos recubrimientos cabe señalar la sencilla aplicación, variedad de colores, costo relativamente bajo, diferentes características y resistencias, etc. En el siguiente subcapítulo se muestran los componentes que tienen los sistemas de pintura (Morcillo, 1984).

### **1.2.1. SISTEMAS DE PINTURAS**

La pintura es una suspensión de partículas sólidas inorgánicas (pigmentos), en un medio líquido (vehículo) que se constituye de un material polimérico (resina) y un solvente volátil (Farhat, 2005).

#### **1.2.1.1. Vehículo**

El vehículo constituye la parte líquida de la pintura, está formado por compuestos macromoleculares que proporcionan adherencia de la pintura al sustrato al formar una película delgada y continua.

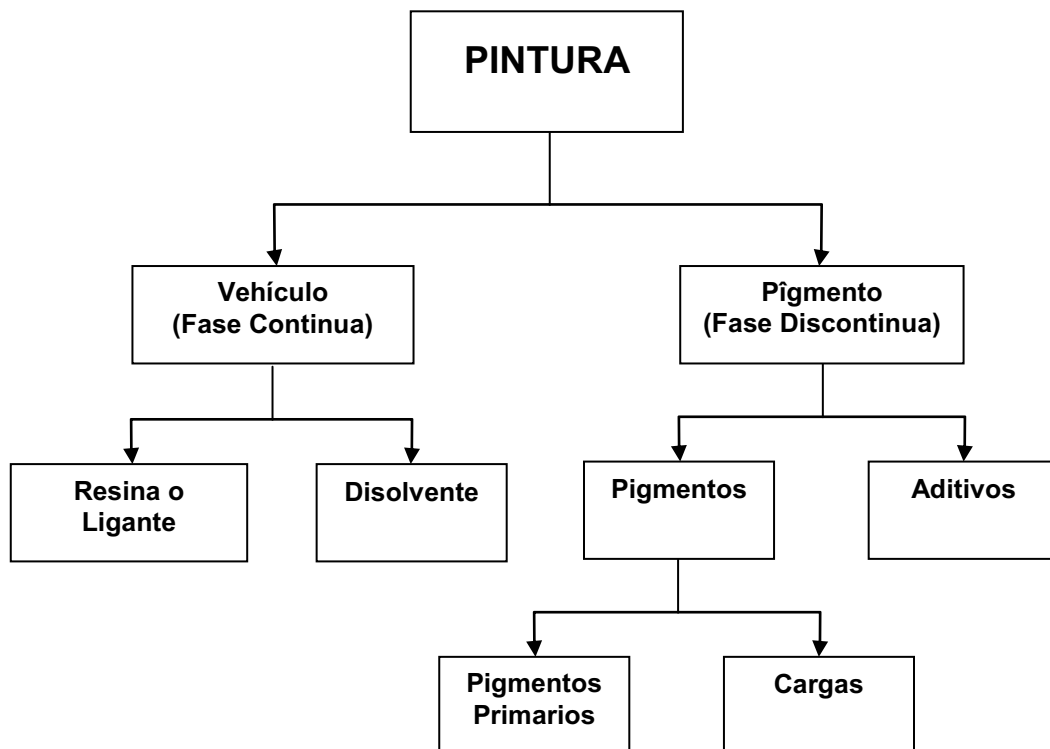
El vehículo está compuesto por la resina o ligante y el solvente, los cuales forman la mayor parte de la composición de una pintura.

### *Resina o Ligante*

La resina proporciona la estructura física de soporte y contención a los pigmentos o aditivos de la pintura, análoga al esqueleto y piel de los humanos, ya que los une con la superficie del metal. También, en cierta manera, puede influir en la cantidad de radiación ultravioleta, oxígeno, iones y agua que pueden penetrar a la capa de recubrimiento (Forsgren, 2006).

Como resinas o ligantes se utilizan solamente compuestos químicos cuyas moléculas tienen estructuras con cadenas longitudinales o que puedan reaccionar químicamente hasta formar estructuras reticulares tridimensionales (Lambourne, 1993).

En la figura 1.5 se observan, en general, los principales componentes que forman la pintura.



**Figura 1.5.** Componentes de una pintura (Farhat, 2005).

Desde un punto de vista técnico-económico, el ligante o aglutinante se selecciona de acuerdo a lo siguiente:

- Exigencias fisicomecánicas de la película (dureza, resistencia a la erosión y los impactos, etc.)
- Condiciones de aplicabilidad y secado/curado (humedad relativa, temperatura, viento, etc.)
- Expectativa de comportamiento en servicio (vida útil con mínimo o nulo mantenimiento, costos de materiales y mano de obra involucrados, etc.).
- Acción agresiva del medio de exposición (acidez o alcalinidad, radiación UV, etc.)
- Requerimientos de preparación de la superficie previos (grado de limpieza, rugosidad, etc.)
- Características del sustrato (naturaleza química, estado de la superficie, etc.) (Giudice y Pereyra, 2009).

Existen muchas variedades de resinas; pero las más empleadas son: alquídicas, epoxídicas, clorocauchos, acrílicas, vinílicas y poliuretanos. El presente estudio se llevó a cabo con recubrimientos anticorrosivos que en su formulación contienen resinas alquídicas, por ello se realizará un estudio más profundo de este tipo de resinas en el subcapítulo 1.2.2.

### *Solventes*

Los solventes son los vehículos que disuelven los formadores de la película (resina, pigmentos y aditivos) para poder fácilmente aplicarlos en la superficie del sustrato, de esta manera se obtiene una película uniforme sobre el metal.

En un curado químico, el solvente controla también la reactividad de los sistemas lo que impide el acceso de los componentes químicamente activos antes y durante la aplicación.



Los solventes son generalmente alifáticos, aromáticos, alcoholes, ésteres, etilenglicoles, cetonas y agua. Son orgánicos y tienen peso molecular bajo (Forsgren, 2006).

### **1.2.1.2. Pigmentos**

El pigmento es la parte sólida e insoluble de la pintura que se encuentra dispersa en el vehículo, pueden ser orgánicos o inorgánicos.

Tienen la función de proteger al metal de la corrosión, proporcionar color y opacidad a la pintura y disminuir la permeabilidad de la película (Morcillo *et al.*, 2002; Forsgren, 2006).

#### *Tipos de pigmentos*

En las pinturas anticorrosivas existen tres tipos principales de pigmentos: inhibidores, de barrera y de sacrificio.

Los pigmentos inhibidores utilizados en recubrimientos liberan especies como molibdatos o fosfatos hacia el agua que penetra el recubrimiento, estas especies se llevan a la superficie del metal donde inhiben la corrosión por estimulación en el crecimiento de capas superficiales protectoras.

Los pigmentos de sacrificio requieren cantidades grandes de zinc para permitir el flujo de corriente eléctrica. El zinc actúa como ánodo de una gran celda de corrosión y protege la superficie metálica. Los dos pigmentos anteriores son eficientes solo si están en la capa adyacente al acero.

Los pigmentos de barrera son los más antiguos tipos de recubrimientos, y las necesidades de sus pigmentos son muy diferentes, en concreto, los pigmentos de la barrera deben tener inercia química y forma de escamas o placas. A diferencia

de los revestimientos de inhibición o de sacrificio, los recubrimientos de barrera se pueden utilizar en la capa interna, capa intermedia o capa de acabado debido a que sus pigmentos no reaccionan con el metal (Forsgren, 2006).

#### *Forma de los pigmentos*

La forma de los pigmentos se determina en función de la estructura química, estructura cristalina y forma de sintetizarlo. Las formas en las que se presentan los pigmentos pueden ser laminares, esféricos, aciculares y nodulares.

Los pigmentos laminares reducen la permeabilidad y aumentan las propiedades mecánicas la resistencia a la fracción UV de la luz solar, etc.

Los pigmentos esféricos son poco frecuentes, solamente existen algunos zinc metálicos. Los aciculares tienen forma de aguja y producen refuerzo mecánico sobre la película por entrecruzamiento,

Finalmente, los nodulares tienen forma aproximadamente esférica; pero sin extensión significativa en ninguna dirección (Giudice y Pereyra, 2009).

#### *Tamaño de los pigmentos*

La mayoría de pigmentos tienen una estructura cristalina definida con un tamaño de aproximadamente algunas decenas de angstroms es decir  $10^{-8}$  cm. Recientemente se han desarrollado pigmentos nanoparticulados, cuyo tamaño está entre 10 y 30 nm.

La capacidad de un pigmento para absorber la luz (poder de teñido) aumenta con el área específica (menor tamaño de partícula) hasta que se alcanza un valor en el que la eficiencia decrece hasta comportarse como transparentes (Giudice y Pereyra, 2009; Dhoke y Khanna, 2009).

El presente estudio se realizó en base a revestimientos poliméricos que utilizan como pigmentos anticorrosivos óxido de hierro y grafito nanoparticulados, los cuales serán descritos en el subcapítulo 1.2.3.

### *Aditivos*

Están presentes en un porcentaje bajo en la composición de la pintura, por lo general en valores inferiores a 2%. Pero influyen en forma significativa sobre las propiedades la pintura tanto en el estado líquido como sobre la película seca. Los aditivos utilizados son muy variados, esto depende del propósito por el cual es añadido. Se los añade para los siguientes propósitos:

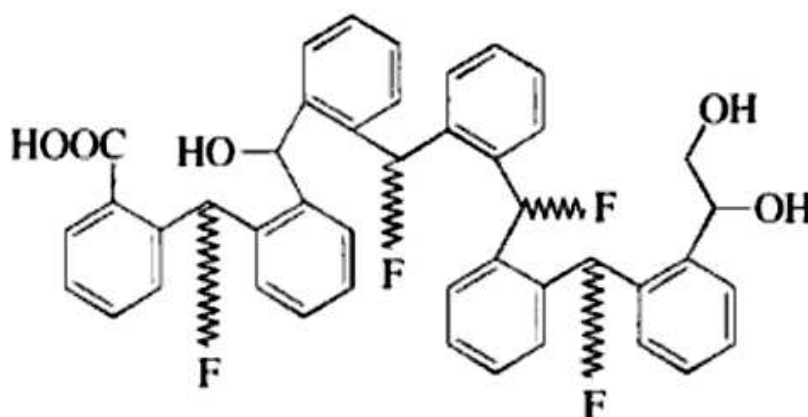
- Modifican la Tensión Superficial, con la finalidad de facilitar la dispersión y humectación de la pintura, prevenir la formación de espuma y microespuma, eliminar defectos o fallas en la superficie, controlar la flotación y el sangrado de pigmentos.
- Como agentes secantes, ya que aceleran las reacciones de polimerización y se obtiene un menor tiempo de secado, curado o endurecimiento.
- También actúan como estabilizadores de la luz, especialmente en exposiciones en exteriores a la radiación UV.
- Tienen la función de biocidas ya que previenen el ataque de microorganismos a la pintura.
- Como inhibidores de la corrosión en el envase y en los sustratos ferrosos.
- Finalmente, se utilizan como plastificantes debido a que flexibilizan la película del ligante. Son compuestos de baja tensión de vapor (Giudice y Pereyra, 2009).

### **1.2.2. RESINAS ALQUÍDICAS**

Las resinas alquídicas son una forma de poliéster saturado modificadas con ácidos grasos. La resina poliéster se obtiene mediante la reacción de los

hidroxilos de un alcohol polifuncional con los grupos carboxilo de un ácido polibásico, para obtener una resina alquídica y luego hacerla reaccionar con los carboxilos de un ácido monofuncional o aceite por esterificación. Si se desean propiedades particulares en la pintura, la resina se modifica con estireno, isocianato, epóxicos, siliconas, etc (Giudice y Pereyra, 2009).

La estructura de una resina alquídica se observa en la figura 1.6



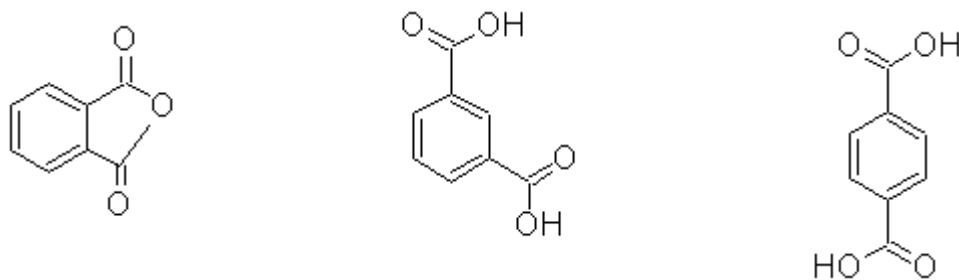
**Figura 1.6.** Estructura simplificada de una resina alquídica (Stoye y Freitag, 1996)

### 1.2.2.1. Componentes de la resina alquídica

Para la preparación de la resina alquídica se requieren tres componentes principales: ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, polialcoholes y ácidos grasos o sus aceites.

#### *Ácidos Dicarboxílicos*

Se utiliza principalmente el ácido ftálico seguido sus isómeros el ácido isoftálico y tereftálico, los cuales son utilizados en forma de sus anhídridos (Stoye y Freitag, 1996).



**Figura 1.7.** Ácido Ftálico, Isoftálico y Tereftálico, respectivamente

Con el anhídrido ftálico se obtienen resinas con pesos moleculares limitados que no aseguran óptimos resultados de película; mientras que con el isoftálico y tereftálico se obtienen mayores pesos moleculares que permiten obtener resinas con alto contenidos porcentuales de aceite, buenos para esmaltes o pinturas de alto contenido de sólidos. También se utilizan ácido cítrico y anhídrido trimelítico (triácidos) (Giudice y Pereyra, 2009).

#### *Polialcoholes*

Los polialcoholes más utilizados son: glicerina, trimetilol propano y trimetilol etano (trihidroxisilados); etilenglicol, propilén glicol y dietilén glicol (dihidroxisilados); pentaeritritol y dipentaeritritol (polihidroxisilados)



**Figura 1.8.** Glicerina y pentaeritritol, respectivamente

La glicerina en medio ácido se descompone y genera acroleína, con características tóxicas y olor desagradable; la deshidratación provoca inestabilidad de color de la resina y de la película de la pintura ya que genera subproductos coloreados.

Para superar estas desventajas se utilizan los polioles sintéticos como el pentaeritritol, con el que se consiguen resinas con elevado peso molecular que logran pinturas y esmaltes con mejores propiedades de durabilidad a la intemperie retención de color y brillo, flexibilidad, secado, dureza, y resistencia al amarilleo (Giudice y Pereyra, 2009).

### *Ácidos Grasos o aceites*

Según los diferentes ácidos grasos o aceites vegetales que se utilicen las propiedades de las resinas diferirán unas de otras. Unos de los principales aceites utilizados es el de soya. Las propiedades más importantes de algunos aceites utilizados en la formulación de pinturas se citan en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Propiedades principales de distintos aceites utilizados en la formulación de resinas poliméricas

<b>ACEITE</b>	<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>PROPIEDADES</b>
<b>Lino</b>	ácido oleico, 19%; linoleico, 25%; linolénico, 47%	buen color, con cierta tendencia al amarillamiento; adecuado secado, resistencia al agua y al exterior.
<b>Lino / Tung</b>	ácido oleico, 19%; linoleico, 25%; linolénico, 47% ó ácido oleico, 6%; linoleico, 2%; eleosterárico, 88%):	mayor tendencia al amarillamiento y secado más rápido que el anterior; muy buena resistencia al agua y durabilidad al exterior
<b>Soja</b>	ácido oleico, 27%; linoleico, 54%; saturados, 13%	muy buen color (claro), no amarillea mucho; secado lento; regular resistencia al agua y durabilidad al exterior.
<b>Lino / ricino</b>	ácido oleico, 19%; linoleico, 25%; linolénico, 47% ó saturados, 3%; ácido oleico, 7%; ricinoleico, 88%; linoleico, 2%	no amarillea; adecuado secado y resistencia al agua; excelente durabilidad al exterior.

Giudice y Pereyra, 2009

Además se utilizan otros aceites en la composición de resinas como los aceites de animales, por ejemplo en muchos países de Latinoamérica se utiliza aceite de pescado por su bajo costo y buena humectación del hierro; aunque no se lo utiliza mucho por su olor y se amarillean en la oscuridad. También se emplea el aceite de girasol ya que tiene propiedades similares al de soja.

Otros aceites utilizados de origen vegetal son los que provienen de la linaza, cártamo, pepa de uva, semilla de algodón, madera, ricino, ricino deshidratado, tall, versáticos, coco y palma. El aceite de cártamo es mejor que el de soja ya que seca como el de linaza y no amarillea (Giudice y Pereyra, 2009).

En la tabla 1.3 se observa el comportamiento que tienen las resinas con diferentes aceites en su composición.

**Tabla 1.3.** Comportamiento de diferentes resinas alquídicas modificadas con diferentes aceites secantes

55% de aceite sobre resina	PROPIEDAD RELATIVA				
	Velocidad de curado	Retención de color	Retención de brillo	Resistencia al agua	Resistencia al tizado
<b>Tung</b>	Excelente	Regular	Excelente	Excelente	Malo
<b>Soja</b>	Malo	Excelente	Malo	Malo	Muy bueno
<b>Lino</b>	Regular	Bueno	Regular	Regular	Regular
<b>Ricino</b>	Regular	Muy bueno	Regular	Regular	Excelente

Giudice y Pereyra, 2009

#### 1.2.2.2. Clasificación de las resinas alquídicas

Existen varias clasificaciones de las resinas alquídicas; entre las más importantes está la clasificación según la cantidad de aceite que tiene la resina.

### *Clasificación de las resinas según la cantidad de aceite*

De acuerdo a la norma alemana DIN 55945 las resinas son divididas en:

- Resinas con longitud de aceite corto (< 40 % del contenido del aceite)
- Resinas con longitud de aceite media (40 a 60 % del contenido del aceite)
- Resinas con longitud de aceite larga (> 60 a 70 % del contenido del aceite)

Las resinas alquídicas con longitud de aceite largo y medio son empleadas usualmente para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de agentes secantes; mientras que las de bajo contenido curan con el oxígeno del aire forzado por el calor, el cual se realiza en un horno (Stoye, 1996; Giudice y Pereyra, 2009).

### **1.2.3. PIGMENTOS ANTICORROSIVOS NANOPARTICULADOS**

Los recubrimientos estructurados con nanopartículas son una nueva rama de la física de materiales. Las propiedades mecánicas de estos materiales nanoparticulado son únicas ya que pueden aumentar la dureza y resistencia del material.

Un recubrimiento con alta resistencia soportará de mejor manera la formación de grietas bajo presión, mediante la absorción de la energía para impedir la propagación de grietas, picaduras o descamación (Zhang *et al*, 2007).

Así como también mejorarán el comportamiento de la pintura al medio ambiente porque tienen excelente resistencia a la contaminación, alta tenacidad a los cambios de temperatura y son antimicrobianos (Zhang *et al*, 2007).

Estas propiedades son muy importantes ya que los actuales pigmentos comerciales micronizados tienen muchas desventajas en comparación con los



pigmentos nanoparticulados; por ejemplo, los pigmentos micronizados tienen pobre adhesión, reducida flexibilidad, menor resistencia al impacto, menor transparencia óptica, menor resistencia a la abrasión y rayadura, delaminación temprana, incremento en la viscosidad, etc.

Los nanomateriales más utilizados en sistemas de pinturas son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , también algunos metales como el aluminio y titanio nanoparticulados (Dhoke y Khanna, 2009).

En la presente investigación, para formular los sistemas de pintura, se utilizaron dos tipos de pigmentos nanoparticulados: óxido de hierro y grafito. En los siguientes subcapítulos se hace una revisión de los mismos y se citan dos investigaciones realizadas a pinturas formuladas con estos pigmentos.

#### **1.2.3.1. Óxido de Hierro nanoparticulado**

Los óxidos de hierro han sido los principales pigmentos utilizados para dar color a las pinturas. Además de brindar aspectos estéticos a las pinturas también la protegen de la degradación por el sol, agua o humedad atmosférica, ácidos y álcalis. Los pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro mejoran las características ya que poseen mejores propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

En la investigación de Dhoke y Khanna se utilizaron nanopartículas de óxido de hierro con un tamaño promedio de 10-30 nm y área específica de  $35\text{-}40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  en la formulación, con una resina alquídica. Se obtuvieron los siguientes resultados:

En esta investigación se sometió a un estudio de espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier a la resina sola y a la resina luego de la adición de las nanopartículas. Al comparar los espectros existen picos característicos de carbono similares que sugieren que la adición de nanopartículas no alteró la estructura básica de la resina. La banda que corresponde al  $\text{OH}^-$  de la resina sola

decrece comparada con la resina con nanopartículas que sugieren que algunos  $\text{OH}^-$  están ocupados con nanopartículas de óxido de hierro.

En el estudio calorimétrico (DSC) de esta investigación se obtuvo que a mayor concentración de nanopartículas, decrece la temperatura de curado y crece el calor de curado. Esto sugiere que la interacción entre la gran área superficial de las nanopartículas y la matriz polimérica mejora la formación del film en las pinturas.

En el microscopio electrónico de barrido, según la investigación de Dhoke y Khanna se obtuvieron fotografías que muestran que a las 720 h de exposición a la niebla salina la resina sola, tiene agujeros y otras heterogeneidades, los recubrimientos con 0,05% y 0,1% de nanopartículas tienen unas pocas ampollas; mientras que los recubrimientos con 0,2 y 0,3 % no tienen ampollas. La resistencia del recubrimiento al medio ambiente salino se incrementa con la concentración de nanopartículas. Según Dhoke y Khanna, esto se debe a que las nanopartículas tienen mayor área superficial y menor tamaño, de esta manera puede absorber mayor resina y mejorar la densidad del recubrimiento; con lo que se reduce el paso del electrolito y mejora la resistencia a la corrosión.

Al someterlos a radiación ultravioleta a las 30 horas la resina sola ya presenta agujeros y grietas; los recubrimientos con mejor desempeño fueron los recubrimientos con 0,2 y 0,3 % de nanopartículas a las 100h. Se puede atribuir al hecho de que a nano escala las partículas pueden absorber efectivamente por si mismas la radiación ultravioleta, en vez de dispersarla. Se predice que para dispersar radiación UV entre 200 y 400 nm, el tamaño de partícula deberá estar entre 20 y 40 nm.

Los espectros de absorción y transmitancia de los recubrimientos anteriores muestran que no existe diferencia entre la resina sola y la resina con nanopartículas luego de ser sometidas a la radiación UV. Se comprueba que las nanopartículas no afectan la transparencia de la película.

En los revestimientos sometidos a pruebas de abrasión y rayadura, el recubrimiento con resina sola tiene mayor pérdida de peso, lo que sugiere daños mecánicos; en cambio con los recubrimientos con nanopartículas la pérdida de peso es menor, lo que indica mayor resistencia a la abrasión (Dhoke y Khanna, 2009).

### **1.2.3.2. Grafito nanoparticulado**

En el estudio realizado por Zhang, acerca de recubrimientos con pigmentos de grafito nanoparticulado, se realizan varias pruebas de laboratorio para evaluar la eficiencia, entre las que se mencionan: espectroscopia electroquímica, curvas de polarización anódica, medidas de inmersión y pruebas de niebla salina.

Zhang utilizó grafito nanoparticulado de 60 nm en la formulación de pinturas y obtuvo los siguientes resultados luego de comparar los ensayos con el blanco:

El recubrimiento con carbón nanoparticulado obtuvo una disminución de 400 mV en la corriente de corrosión anódica en comparación con el blanco. Esto demuestra que el grafito mejora la resistencia a la corrosión del revestimiento.

Pruebas con el microscopio electrónico de transmisión demuestran, según Zhang, que las partículas de grafito fácilmente se aglomeran por su gran área específica y alta actividad superficial, de esta manera se incrementan el estrés y la porosidad del recubrimiento y se facilita la difusión del medio de corrosión ( $H_2O$ ,  $Cl^-$ ) a la interfase metal-recubrimiento; aunque esto sucede en recubrimientos cuya formulación tiene más del 1% en peso de grafito, con formulaciones con 1% o menos existe una fuerte conexión entre el recubrimiento y las partículas

En la prueba de inmersión en solución salina, que se realizó en esta investigación, el ensayo con 1% en peso de carbón nanoparticulado tuvo mejor resistencia a la corrosión en comparación con el blanco. Luego de 10 días de inmersión el ensayo

con carbón tenía un sexto en peso comparado con el blanco, el cual tenía óxido en su superficie; el aumento de peso es una medida del aumento de corrosión.

La resistencia a la corrosión también se investigó en el trabajo de Zhang, en ensayos expuestos a niebla salina con 8 ciclos, en los que se obtuvo que el blanco ya empezó a corroerse en el cuarto ciclo y ya estaba con un área corroída de 80 % del área total en el sexto ciclo; mientras que el recubrimiento con grafito nano no tenía corrosión hasta el séptimo ciclo.

La capacitancia del recubrimiento con grafito nanoparticulado es aproximadamente igual o menor que el blanco. La capacitancia refleja la cantidad de agua que penetra al recubrimiento, mientras mayor sea la cantidad de agua, mayor será la capacitancia. La presencia de agua inicia la corrosión ya que causa ampollamiento del recubrimiento como resultado de la pérdida de adhesión y pérdida de las propiedades mecánicas. Debido a su gran propiedad hidrofóbica y acción de relleno las partículas nano pueden prevenir la difusión del H<sub>2</sub>O a la interfase metal-recubrimiento (Zhang *et al*, 2007).

#### **1.2.4. FORMULACIÓN Y APLICACIÓN DE SISTEMAS DE PINTURAS**

Luego de conocer los componentes principales de una pintura es necesario hacer un análisis de los principales parámetros que se considerarán para realizar la formulación de las pinturas que serán el centro de esta investigación.

Las propiedades de la pintura dependerán de la tecnología de elaboración, forma de aplicación, condiciones de secado/curado y la formulación considerada. Además se tendrá en cuenta el tipo de sustrato al que se le aplicará la pintura, el medio ambiente al que se expondrá la misma y en general las propiedades físicas y químicas que se persigan obtener con el recubrimiento (Giudice y Pereyra, 2009).

### 1.2.4.1. Formulación de Pinturas

Los principales parámetros que se consideran para la formulación de pinturas son:

- Razón pigmento – ligante
- Contenido de sólidos
- Concentración en volumen de pigmento (PVC)
- Costo (Morcillo, 1984)

#### *Concentración de Pigmento en Volumen*

La concentración de pigmento en volumen (PVC en inglés) es la relación cuantitativa entre el volumen del pigmento y el volumen de sólidos totales que tiene la película de pintura seca. El volumen de sólidos totales es la suma del volumen del pigmento y el volumen de la resina. La relación se presenta en la ecuación 1.5:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} \quad [1.5]$$

Donde :

$V_p$  = Volumen de pigmento

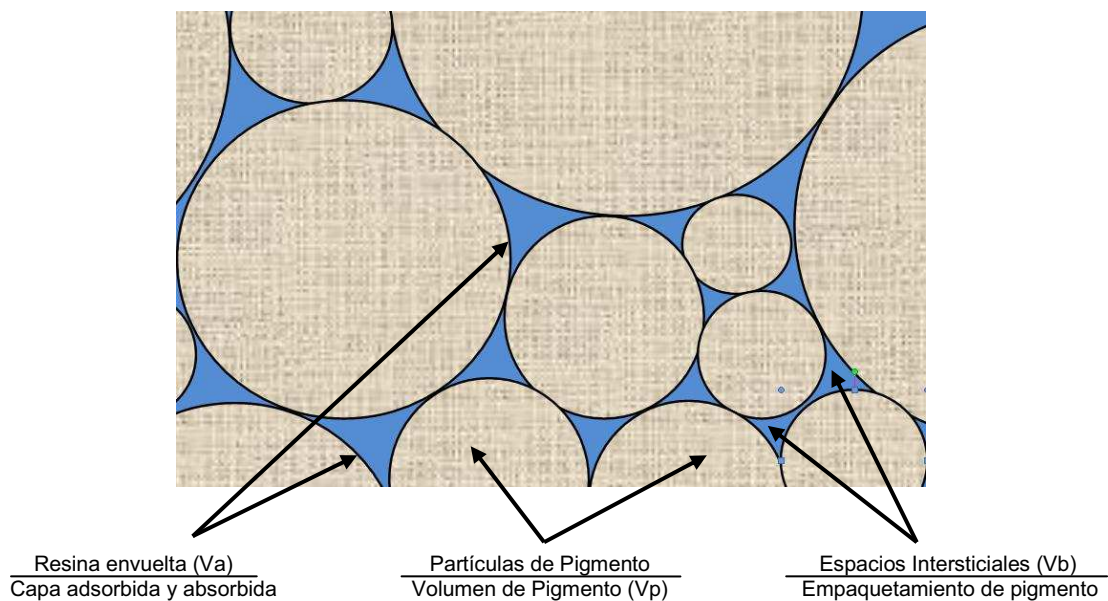
$V_r$  = Volumen de resina o ligante

El volumen de la resina es la suma de los volúmenes de resina de la capa absorbida de las partículas del pigmento ( $V_a$ ) y del volumen de la resina en los espacios intersticiales ( $V_b$ ), en la ecuación 1.6 se observa esta relación (Hare, 1994).

$$V_r = V_a + V_b \quad [1.6]$$

La Concentración Crítica de Pigmento en volumen (CPVC en inglés) se da cuando el PVC llega a un valor en el que existe una cantidad de ligante límite para mojar a todas las partículas del pigmento y llenar los espacios intersticiales existentes entre ellos. Si el PVC sobrepasa este valor las propiedades de la pintura cambian radicalmente (Gowri y Balakrishnan K, 1994).

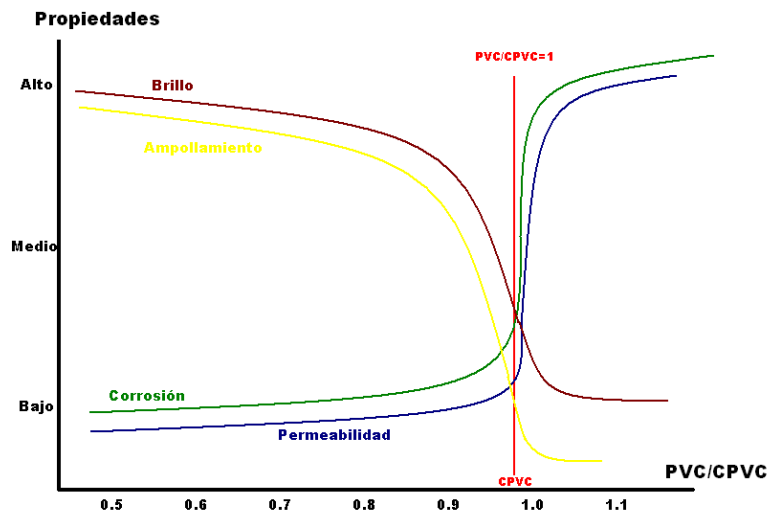
En la figura 1.9 se representa lo que sucede en las estructuras microscópicas cuando se alcanza el CPVC ideal.



**Figura 1.9.** Concentración crítica de pigmento en volumen (Hare, 1994)

Si las materias primas utilizadas para hacer la pintura son de buena calidad, la relación pigmento-ligante es un factor importante ya que influye en propiedades de la pintura como brillo, permeabilidad, adhesión, elongación, resistencia a la abrasión, el poder cubriente, etc. (Giudice y Pereyra, 2009).

En la figura 1.10 se muestra la variación de algunas de las propiedades de la pintura en función de la relación que exista entre en PVC y CPVC.



**Figura 1.10.** Variación de las propiedades del revestimiento según la relación PVC/CPVC (Hare, 1994)

#### 1.2.4.2. Aplicación del Sistema de Pintura

Antes de aplicar el sistema de pintura es primordial hacer un tratamiento o preparación a la superficie para la pintura cumpla con la protección necesaria para el metal.

##### *Preparación de la Superficie*

Es un punto importante para la aplicación de la pintura ya que si se le aplica, por ejemplo, sobre superficies con herrumbre, la protección que proporcione al metal decrecerá. Con el objetivo de aumentar la adherencia del recubrimiento a la superficie metálica, la preparación de superficies tiene estas dos misiones:

- Limpiar la superficie de materias contaminantes ajenas como: contaminantes salinos, productos de corrosión, polvo, grasa, etc.
- Dar rugosidad a la superficie metálica ya que con ello aumenta el área real de contacto metal/pintura y favorece el “anclaje” de la pintura.

Con una buena limpieza se logra que se optimice la distancia intermolecular entre las moléculas que son objeto de la unión, ya que esta distancia está relacionada con los diferentes tipos de enlaces moleculares entre la pintura y la superficie del metal (Morcillo, 1984).

#### *Espesor del sistema de pintura*

Este parámetro está estrechamente relacionado con el efecto barrera que tiene la pintura según el medio ambiente al que está expuesto. Si se aplican recubrimientos con mayor espesor se puede reducir la acción de agentes agresivos como la humedad (Morcillo, 1984).

#### *Aplicación de la pintura*

Uno de los factores más importantes es la continuidad de la pintura, ya que de esta manera se evitan microporos, que en un futuro podrían actuar como zonas anódicas; para ello se deben aplicar capas sucesivas de pintura sobre el metal.

La duración de la pintura depende mucho del período de aplicación y el tiempo de exposición de la misma; algunas pinturas logran su real capacidad protectora algunos días después de ser aplicada sobre la superficie se intenta proteger (Morcillo, 1984).

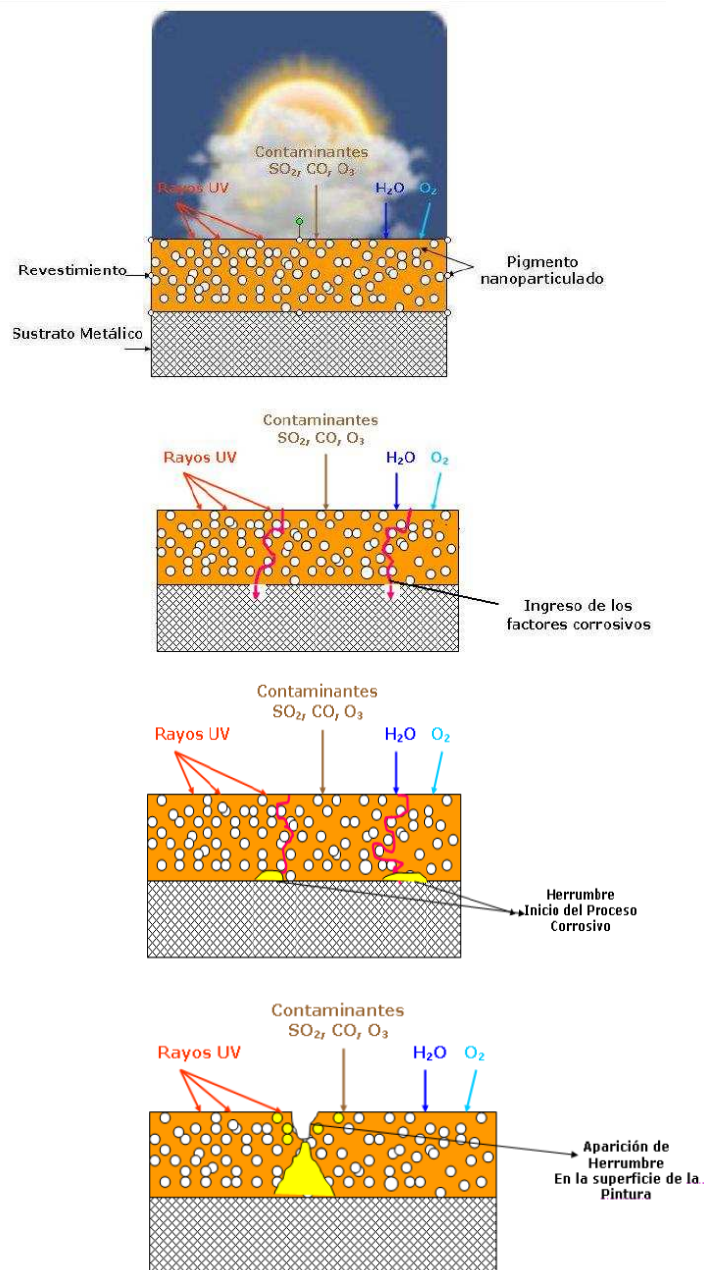
### **1.2.5. MECANISMOS DE PROTECCIÓN ANTICORROSIVA POR PINTURAS**

El objetivo de los diferentes sistemas de recubrimientos es tratar de impedir o mitigar, el proceso corrosivo de la superficie metálica. Para ello las pinturas brindan los siguientes efectos a la pintura.



### 1.2.5.1. Efecto Barrera

En la figura 1.11 se observa el proceso corrosivo del medio ambiente y como el efecto barrera actúa en la capa de pintura.



**Figura 1.11.** Efecto barrera de las pinturas y su proceso de deterioro (Morcillo, 1984)

En este efecto se crea una barrera impermeable que evita el contacto de la humedad y el oxígeno con la superficie del acero; lo que inhibe la reacción catódica.

Sin embargo, es difícil conseguir un recubrimiento que sea completamente impermeable a la humedad y al aire ya que estas moléculas pueden transmitirse a través de los poros, microporos y entre los intersticios existentes en la superficie de la pintura; por lo que es necesario que las macromoléculas formen cadenas lineales juntas o estructuras tridimensionales con alta reticulación.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que cuanto menor es el espesor, más fácil resulta el paso de la humedad, y cuando presenta un gran espesor, el riesgo a la rotura es mayor, produciéndose en las zonas de rotura y de menor espesor los puntos anódicos de la pila de corrosión (Morcillo, 1984).

#### **1.2.5.2. Efecto Inhibidor**

Se inhiben las reacciones de corrosión mediante la presencia de pigmentos en la película de pintura los cuales son generalmente de naturaleza inorgánica.

Esta inhibición puede obtenerse de modo directo o indirecto. Directamente por la formación de una película superficial de óxido sobre el metal e indirectamente por formación de productos insolubles sobre el mismo. Este método logra polarizar los ánodos y cátodos de las pilas de corrosión de tal manera que reduce el proceso de corrosión (Morcillo, 1984).

#### **1.2.5.3. Efecto de protección catódica**

Este mecanismo de protección se basa en el pinturas formuladas con pigmentos metálicos (por lo general zinc) que se comportarán como ánodos y el acero se

comporta como cátodo, de tal manera que la disolución se dará en el ánodo y no en el cátodo. Este mecanismo es similar a la galvanización metálica que tiene un ánodo de sacrificio (Morcillo, 1984).

#### **1.2.5.4 Resistencia Iónica**

En la resistencia iónica se disminuye el movimiento de los iones en la interfase metal/pintura con lo que se obtiene una reducción en la corriente de las pilas de corrosión. Este es el mecanismo principal de protección anticorrosiva que ofrecen los revestimientos de pintura. La resistencia iónica puede estar afectada por los siguientes factores:

- Presencia de electrolitos en, o debajo de la película de pintura
- Penetración de agua u otros electrolitos a través del recubrimiento
- Espesor de la película (Morcillo, 1984).

#### **1.2.6. DEGRADACIÓN DE PINTURAS**

Después de haber sido aplicadas las pinturas existen numerosos factores propios de la estructura interna que podrían afectar las propiedades del revestimiento. Luego que estos factores se han manifestado dan como resultado la aparición de fallas o defectos en las pinturas.

##### **1.2.6.1. Factores que facilitan las fallas en las pinturas**

###### *Naturaleza y composición del revestimiento*

La formulación de la pintura es un factor importante para que la pintura tenga una buena resistencia a un medio ambiente adverso. La falla se da principalmente por

la ruptura química de la matriz orgánica por efecto de la radiación solar, el oxígeno, la humedad y los contaminantes.

Para evitar estas falla, se debe tener en cuenta las siguientes propiedades de los en componentes en la pintura: la absorción de radiación que pueda tener el ligante, ya que según el tipo de polímero, la capacidad de absorción es diferente. La correcta elección de los pigmentos, ya que pueden producir reacciones de oxidación fotocatalíticas que alteran la pigmentación. Finalmente se debe evitar el aditivo elegido migre o desaparezca (Morcillo 1984).

#### *Naturaleza y preparación del sustrato*

El método de preparación superficial, es un paso fundamental para evitar el deterioro de las pinturas. El método se escoge de acuerdo al tipo de pintura que se vaya a utilizar y también según el tipo de impurezas presentes en la superficie, el diseño de la pieza que se va a tratar, etc. Se ha determinado, en general, que el 70% de fallas en los revestimientos poliméricos se debe a la mala preparación del sustrato (Morcillo 1984, Giudice y Pereyra 2009).

#### *Espesor del recubrimiento*

Como ya se indicó anteriormente, cuanto mayor sea el espesor del revestimiento mayor será la protección suministrada, con lo que se obtendrá un mayor tiempo de vida útil (Morcillo, 1984).

### **1.2.6.2. Tipos de fallas en las pinturas**

#### *Ampollamiento*

En esta falla se forman burbujas semiesféricas que contienen gas o líquido en su interior. Las principales causas para este fenómeno son: Limpieza inadecuada del

sustrato con presencia de sales solubles, gases, óxidos, humedad, etc. Retención de solventes dentro de la pintura. Pigmentos poco solubles, inadecuada evaporación de solventes y desprendimiento de hidrógeno que tratan de salir debido a que el sustrato tiene protección catódica, lo que provoca ampollas (Giudice y Pereyra, 2009; Morcillo *et al.*, 1998).



**Figura 1.12.** Fallo por ampollamiento (Expocolor, 2007)

### *Fisuras*

Se producen fisuras en la superficie, esto se debe a la aplicación de pinturas incompatibles entre sí, y la disminución de la flexibilidad de la pintura.

### *Delaminación*

Esta falla es producida por la pérdida de adhesión de la película al sustrato, debido a la preparación incorrecta de la superficie del sustrato, tiempo de secado insuficiente entre pintado y pintado y capas de pintura con espesores excesivos (Giudice y Pereyra, 2009; Morcillo *et al.*, 1998).

En la figura 1.13 se observa un ejemplo de fallo por delaminación sufrido por una pintura.



**Figura 1.13.** Fallo por delaminación (Sherwin-Williams Company, 2005)

### *Corrosión*

Existe la corrosión precoz que se da inmediatamente luego de la aplicación de la pintura como consecuencia de la elevada humedad ambiental ya que el agua ingresa y sale cuando el ligante todavía no ha completado su coalescencia, lo que permite el movimiento de las sales de hierro soluble que formarán manchas de herrumbre. La corrosión en sí se produce cuando los productos de corrosión solubles se difunden en la pintura y se oxidan a la forma férrica en el interior o sobre la superficie (Morcillo *et al.*, 1998).

### *Pérdida de color*

El revestimiento sufre pérdida de color prematura en un ambiente determinado. Se da por utilizar resinas y pigmentos con baja resistencia química a la radiación UV o a la intemperie (Morcillo *et al.*, 1998).

### *Pérdida de tono o brillo*

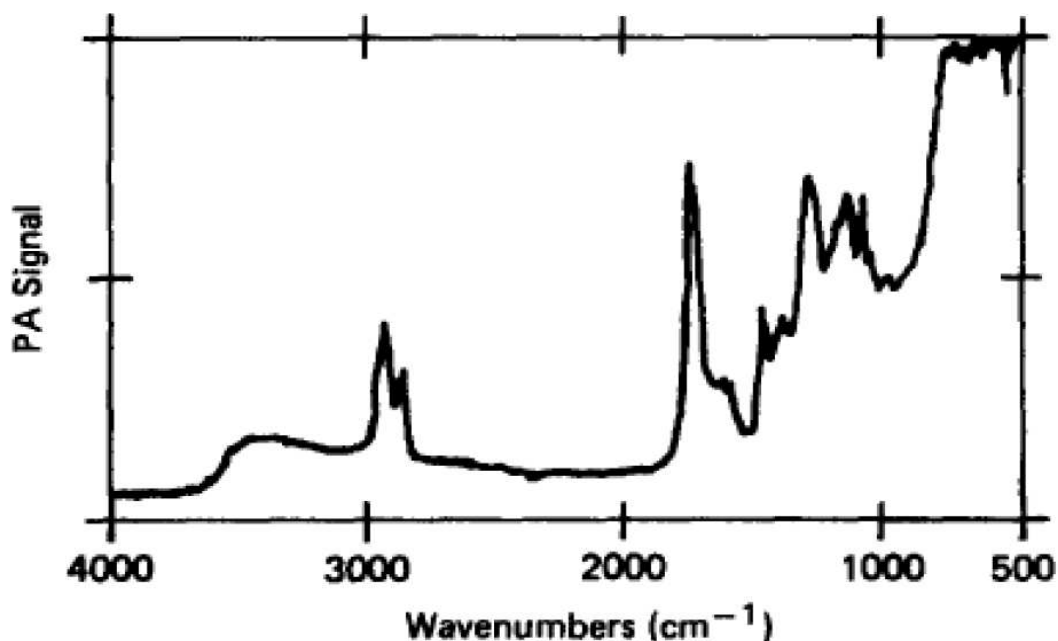
Se produce debido a la exposición en un ambiente determinado del revestimiento, lo que provoca que la pintura se torne mate prematuramente. Es causado por la mala elección de la resina, en la composición de la pintura, ya que no resiste la

radiación UV o los pigmentos utilizados no resisten a los agentes atmosféricos (Morcillo *et al.*, 1998).

### 1.2.6.3. Degradación de resinas alquídicas

Para determinar el grado de degradación que ha alcanzado una resina alquídica expuesta a medios corrosivos se debe analizar los espectros que se obtienen por Espectroscopía de Infrarrojos en un ensayo de exposición a la radiación UV, los cuales permiten registrar los cambios que suceden en la pintura.

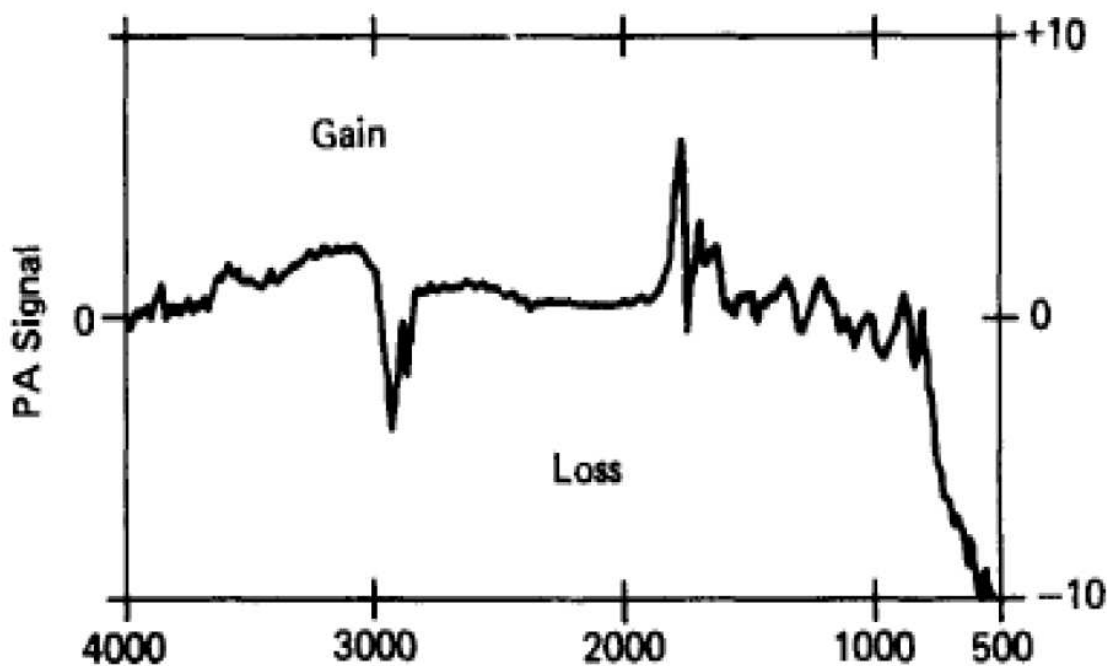
En la figura 1.14 se muestra el espectro de una resina alquídica sin exposición.



**Figura 1.14.** Espectro de la resina alquídica Pentaeritrol/o-ftalato con dióxido de titanio sin exposición (Hodson y Lander, 1987)

Luego de comparar el espectro entre la resina sin exponer y la resina expuesta a la radiación UV, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Una pérdida del material alifático con la disminución de de las bandas de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , a  $2855\text{ cm}^{-1}$  y  $2930\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esto se debe a las reacciones de ruptura en las cadenas de la resina.
- Incrementos pequeños en la intensidad de absorción a  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  que se pueden atribuir a la generación de especies en cuya estructura tienen  $\text{COOH}$  y  $\text{OH}$ .
- Desaparición del grupo carbonilo del éster y formación grupos carbonilos nuevos, como consecuencia de la hidrólisis y oxidación de la resina, que incluye la descomposición de grupos hidroperoxi que se forman durante el envejecimiento.
- Nuevas bandas de absorción cercanas a  $1775\text{ cm}^{-1}$ ; formadas como resultado de la formación de peróxidos ácidos, ácidos percarboxílicos o anhídridos (Hodson y Lander, 1987).



**Figura 1.15** Espectro de la resina alquídica Pentaeritrol/o-ftalatocon dióxido de titanio envejecido (Hodson y Lander, 1987)



### **1.3. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN ACELERADA EN LA CÁMARA DE NIEBLA SALINA**

Los ensayos acelerados de laboratorio son muy utilizados para establecer relaciones comparativas entre diferentes recubrimientos expuestos a diversos ambientes simulados. Con ello se pueden lograr optimizar la elección de distintos recubrimientos para fines específicos.

La Cámara Salina sirve para simular en el laboratorio los efectos producidos por la corrosión atmosférica que presentan los metales expuestos a la intemperie. Para ello se exponen las probetas metálicas a una solución salina atomizada bajo condiciones controladas de temperatura, presión de aire y flujo de solución.

La Cámara Salina puede someter a las muestras a analizar las siguientes condiciones:

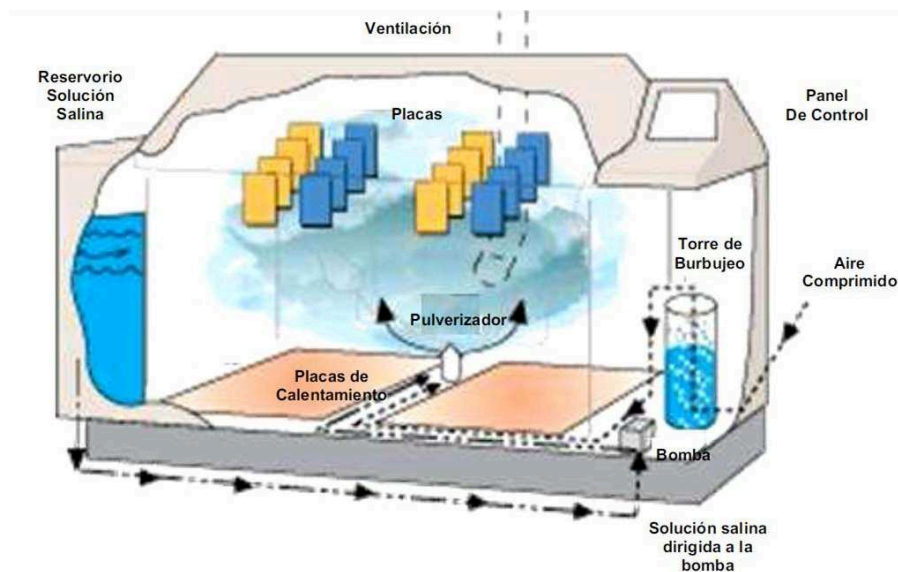
- Cambios controlados de temperatura.
- Ambiente de niebla salina.
- Secado a temperatura constante.
- Secado con aire forzado.
- Alta humedad a temperatura constante
- Alta humedad con ciclos de temperatura (Q-LAB Corporation, 2006).

#### **1.3.1. FUNCIONES DE LA CÁMARA SALINA**

##### **1.3.1.1. Niebla Salina**

En esta función se pulveriza una capa fina de neblina corrosiva sobre toda la Cámara Salina. El proceso es el siguiente:

Una bomba lleva solución desde el reservorio hasta la boquilla de pulverización. Simultáneamente, se envía aire comprimido a la boquilla de pulverización donde se une a la solución y es atomizada lo que forma la niebla salina, la cual es esparcida en toda la cámara. La temperatura de la cámara se mantiene a la temperatura programada por medio de las placas de calentamiento (Q-LAB Corporation, 2006).

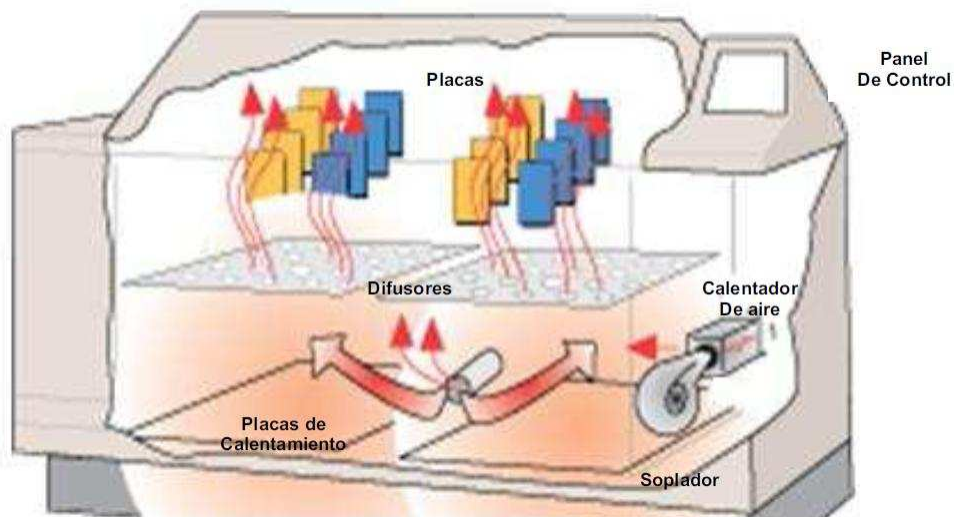


**Figura 1.16.** Función de Niebla Salina (Q-LAB Corporation, 2011)

### 1.3.1.2. Secado Forzado

Para esta función se reinyecta aire caliente a la cámara con un soplador, para ello se sigue este proceso:

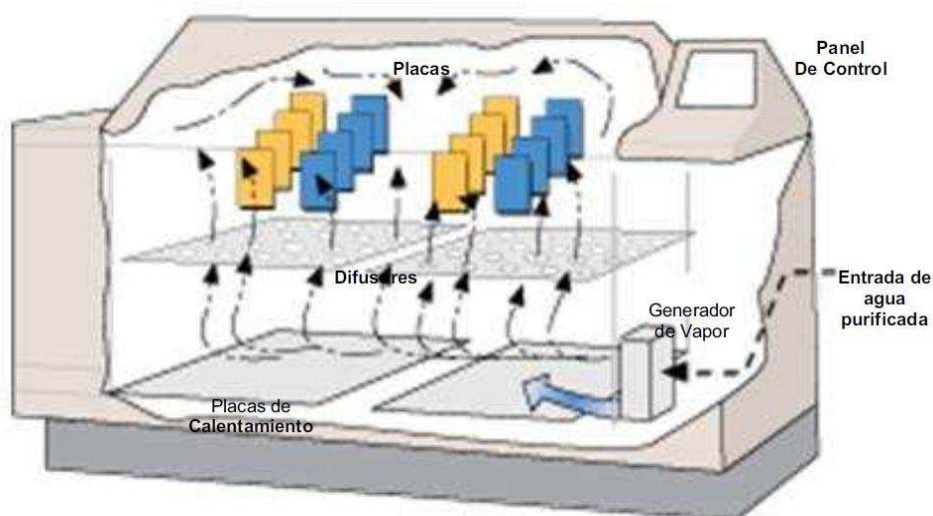
Cuando se requieren temperaturas más altas que las del ambiente se activa el calentador de aire y se hace pasar un flujo de aire desde el soplador al calentador de aire. La temperatura de la cámara se mantiene en el "set point" gracias a una combinación del calentador de aire y las placas de calentamiento. En la figura 1.17 se observa el desarrollo de esta función en la cámara.



**Figura 1.17.** Función de Secado Forzado (Q-LAB Corporation, 2011)

### 1.3.1.3. Humedad

La Cámara Salina mantiene un ambiente con una humedad relativa del 100% mediante el calentamiento de agua en el Generador de Vapor para luego introducir el vapor en la cámara. La temperatura de la cámara se mantiene en el “set point” por el Calentador del Generador de Vapor (Q-LAB Corporation, 2006).



**Figura 1.18.** Función de Humedad (Q-LAB Corporation, 2011)

### **1.3.2. ESTÁNDARES**

#### **1.3.2.1. ASTM B117-07**

Fue uno de los primeros estándares utilizados para ensayos en Cámara Salina, y aún continúa siendo utilizado en las industrias.

Se exponen a las placas a una niebla salina cuya composición debe tener 5 % de cloruro de sodio de 99,7% de pureza. Este ensayo no es cíclico, tiene un solo ciclo en el cual se mantienen las probetas constantemente mojadas.

Los resultados de estos ensayos, en algunas ocasiones, no pueden ser correlacionados con los resultados de la exposición atmosférica, por lo que se vuelven poco realistas. Se utilizan para simular ambientes marinos (Bedoya *et al.*, 2011).

#### **1.3.2.2. ASTM G85-09 A.5 (“Prohesion”)**

Este ensayo fue creado para mejorar las falencias que tenía el ensayo ASTM B117 y obtener mejores resultados, los cuales se puedan correlacionar con los resultados de revestimientos expuestos en atmósferas naturales, también se consideró que la intemperie no es constante, como sucede en el ensayo ASTM B117; sino cíclica (Bedoya *et al.*, 2011).

Este ensayo tiene dos ciclos: húmedo y seco como se indicó. El ciclo húmedo tiene una niebla salina con un electrolito débil con 0,35% de sulfato de amonio y 0,05% de cloruro de sodio a 25 °C durante 1 hora. El ciclo seco es un secado forzado a 35 °C durante 1 hora (ASTM G85, 2009).

## **1.4. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN ACELERADA EN LA CÁMARA DE ARCO DE XENÓN**

La Cámara de Arco de Xenón reproduce el daño que tendrían los revestimientos a las longitudes de onda de la luz solar que se encuentran en un ambiente exterior como interior.

Las lámparas de xenón emiten luz ultravioleta, visible e infrarroja. Las lámparas de arco de xenón filtrado son la mejor manera de probar productos como pigmentos, colorantes y tintas, que pueden ser sensibles a las longitudes de onda más larga UV. Para muchos materiales, la exposición al espectro completo es necesaria para proporcionar una simulación precisa, especialmente cuando existen pruebas de cambio de color y resistencia a la luz.

Para la aceleración máxima, los materiales de prueba pueden estar expuesto al equivalente de la luz del sol de verano al mediodía, durante 24 horas al día (Q-LAB Corporation, 2006).

### **1.4.1. ESTÁNDAR ASTM D6695-03b**

Este estándar es utilizado solamente para la exposición de pinturas y revestimientos en la Cámara de Arco de Xenón.

Tiene 7 ciclos diferentes de acuerdo a la pintura que se vaya a exponer, para revestimientos poliméricos el más utilizado es el ciclo 1 que consta de dos pasos: el primero tiene 63°C de temperatura, una irradiación de 0,35 W/m<sup>2</sup> y 50 % de humedad relativa, el segundo paso tiene 18 minutos de luz continua y las mismas características del paso uno.(ASTM D6695, 2008).

## **2. METODOLOGÍA**

Los revestimientos poliméricos son uno de los principales métodos utilizados para recubrir metales y prevenir la corrosión provocada por el medio en el cual se encuentre el metal.

En los últimos años se han utilizado revestimientos poliméricos que tienen pigmentos nanoparticulados en su composición. Los pigmentos nanoparticulados contribuyen a la protección anticorrosiva ya que mejoran las propiedades de las pinturas.

En el presente proyecto de investigación se persigue estudiar el comportamiento de dos sistemas de pintura que contienen en su composición pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y grafito.

El comportamiento de estos sistemas ha sido analizado durante 6 meses de exposición de las placas cubiertas con pintura al medio ambiente de las ciudades de Quito, Santo Domingo y Esmeraldas.

Además se complementa el estudio con ensayos en la Cámara Salina, Cámara de Arco de Xenón y análisis de infrarrojo realizado a las placas.

### **2.1. MATERIALES UTILIZADOS**

#### **2.1.1. PROBETAS DE ENSAYO**

Las probetas que se expusieron en las estaciones de ensayo son de acero al carbón con las siguientes dimensiones: 150 mm de largo, 100 mm de ancho y 0,9 mm de espesor.

El tamaño y características de las placas expuestas en la Cámara Salina fue el mismo que las placas expuestas en las estaciones de ensayo.

Las placas utilizadas para la Cámara de Arco de Xenón tienen un tamaño de 100 mm de largo y 40 mm de ancho y 0,9 mm de espesor, debido a que las bandejas para muestras admiten probetas solo de este tamaño.

#### **2.1.1.1. Preparación de la superficie de las placas**

Es importante que la limpieza que se realiza a las placas sea la correcta para que exista una buena adherencia de la pintura. El procedimiento seguido para la limpieza se detalla a continuación:

- Limpieza de los óxidos superficiales.
- Desengrasado mediante la aplicación de tiñer, para eliminar la grasa protectora del acero al carbón y facilitar el lijado.
- Lijado de la superficie en un solo sentido y lijado de los bordes para remoción de rebabas con lija de agua # 240.
- Limpieza con alcohol isopropílico para retirar los residuos del lijado.
- Se debe manipular las placas con guantes para evitar la contaminación de las mismas.

#### **2.1.2. REVESTIMIENTOS POLIMÉRICOS**

##### **2.1.2.1. Composición de los Sistemas de Pintura**

Se aplicaron dos sistemas de pinturas anticorrosivas alquídicas con los siguientes pigmentos: Óxido de Hierro nanoparticulado y Grafito nanoparticulado. Las composiciones de los dos sistemas de pinturas se consideran en la tabla 2.1 y 2.2.

**Tabla 2.1.** Composición del Sistema de Óxido de Hierro nanoparticulado

Componentes	% Volumen
Resina	25,90
Pigmento	18,47
Solvente	55,63

**Tabla 2.2.** Composición del Sistema de Grafito nanoparticulado

Componentes	% Volumen
Resina	25,90
Pigmento	18,47
Solvente	55,63

Como se puede ver en las tablas 2.1 y 2.2 las composiciones son las mismas, lo único que cambia son los pigmentos nanoparticulados que utilizan. La resina usada es PIALSO 70W la cual es una resina alquídica de soya de cadena larga al 70%.

#### 2.1.2.2. Aplicación de los Sistemas de Pintura

Para la aplicación de la pintura sobre las placas se realizó el siguiente procedimiento:

- Se mezcló la pintura con tiñer en relación de uno a uno; además se controló la viscosidad mediante el uso de una copa Ford #4, la cual debe estar entre 15 y 23s, se debe añadir más solvente o más pintura si es necesario. La copa Ford #4 se muestra en la figura 2.1.
- Se aplicó la pintura con una pistola de proyección, la cual se muestra en la figura 2.2, a una presión de 29 a 43 lb/plg<sup>2</sup>.
- Después de aplicar la pintura en las placas se esperó a que cure la pintura por 7 días.



- Posteriormente se midió el espesor de la capa de revestimiento y se obtuvo un espesor entre 2,5 y 3,0 mils (1 mil=25,4  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 2.1.** Fotografía de una Copa Ford #4



**Figura 2.2.** Fotografía de una Pistola de proyección

- Se realizó un corte en “X” en la parte central de algunas placas que posteriormente se utilizarán para exponerlos en los ensayos acelerados
- Se colocó masilla epóxica en los bordes de las placas que van a ser expuestas en campo y en la Cámara Salina. Se debe procurar que la masilla epóxica no reduzca en mayor grado el área de exposición.

### 2.1.3. IDENTIFICACIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO

Para identificar las probetas en las distintas estaciones de ensayo, se usó un código que consta de tres componentes: el tipo de sistema o ensayo expuesto, el número de placa de cada sistema y la estación de ensayo en la que está expuesta la probeta.

Primer Componente: ese componente corresponde al tipo de sistema de pintura con su respectivo pigmento, que se aplicó sobre la probeta. Se indica en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Primer componente del código (Tipo de sistema)

Tipo de Sistema	Número de ensayo	Código
Oxido de hierro nanoparticulado	Ensayo 1	E 1
Grafito nanoparticulado	Ensayo 2	E 2

Segundo Componente: este corresponde al número de probeta del sistema expuesto al medio ambiente. En cada estación se expusieron tres probetas paralelas por cada sistema de pinturas.

Tercer Componente: este componente corresponde a la estación en donde se expusieron las probetas de los sistemas de pinturas al medio ambiente de las diferentes ciudades.

En la tabla 2.4 se enumeran los códigos que se utilizaron para marcar a las probetas ubicadas en las estaciones.

**Tabla 2.4.** Tercer componente del código (Estaciones de Ensayo)

<b>Estaciones de Ensayo</b>	<b>Código</b>
Belisario	BE
Guajaló	GU
Valle de los Chillos	VC
Capitanía del Puerto	CP
Colegio Tello	CT
Santo Domingo	SD

## 2.2. MÉTODOS

Para alcanzar los objetivos planteados, se siguió la siguiente metodología, la cual se resumen a continuación:

- Preparación de 50 probetas de acero al carbón. Los dos lados de cada una de las 50 probetas deben someterse a un proceso de limpieza mecánico y químico.
- Formulación y aplicación de dos sistemas de pintura, identificados como ensayo 1 y ensayo 2, sobre 50 probetas de acero al carbón, 25 probetas por cada ensayo.
- Exposición en total de 36 probetas con recubrimiento, 18 por cada ensayo, en las seis diferentes estaciones de exposición. En cada estación se depositaron 3 probetas de cada ensayo.
- Evaluación mensual in situ de las placas en las 6 estaciones de ensayo, mediante estándares ASTM de comparación visual.
- Remoción de las probetas al finalizar los seis meses de exposición a la atmósfera, para su evaluación mediante espectroscopía de infrarrojos y microscopía.

- Exposición de 2 probetas por cada sistema de pintura en los ensayos acelerados de Cámara Salina según las normas G85 (Prohesion) y ASTM B117. Además se expusieron 2 probetas de cada recubrimiento con un corte en “X” en una de sus superficies.
- Exposición de 2 probetas en total en el ensayo acelerado de Cámara de Arco de Xenón, 1 por cada sistema de pintura.
- Comparación y evaluación de las placas expuestas en laboratorio con las placas no expuestas.
- Análisis de los datos recopilados.

## 2.3. ENSAYOS DE CAMPO

Las probetas fueron expuestas en tres ciudades: Quito, Esmeraldas y Santo Domingo de los Colorados.

### 2.3.1. ESTACIÓN BELISARIO



**Figura 2.3.** Estación Belisario (Google Maps, 2011)

Como se observa en la figura 2.3 la estación Belisario está ubicada en la ciudad de Quito, en la terraza del edificio del Colegio San Gabriel, Av. América y Rumipamba. Se considera un ambiente urbano debido al gran tráfico vehicular que transita por este sector en las horas pico, con la influencia de los gases de combustión emitidos.

### 2.3.2. ESTACIÓN GUAJALÓ

La estación Guajaló se localiza en el sur de la ciudad de Quito, en la terraza de una edificación ubicada en las calles Cusubamba y Manglaralto. En este sector se encuentra gran cantidad de fábricas, como Incasa, Pinturas Cóndor, Inducalsa, etc., por lo que, se considera un ambiente industrial.

La ubicación de la estación Guajaló se observa en la figura 2.4.



**Figura 2.4.** Estación Guajaló (Google Maps, 2011)

### 2.3.3. ESTACIÓN VALLE DE LOS CHILLOS

La estación Valle de los Chillos se localiza en la ciudad de Quito, en la terraza del edificio de Andinatel en el sector el Triángulo, en la Av. El Tingo y Río Pastaza. Este sector se considera un ambiente urbano debido a que circulan gran cantidad de vehículos. Esta estación se ubica según se muestra en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Estación Valle de los Chillos (Google Maps, 2011)

### 2.3.4. ESTACIÓN CAPITANÍA DEL PUERTO

Esta estación se ubica al norte de la ciudad de Esmeraldas, en la Capitanía del Puerto. Por encontrarse cercano al mar está afectada por la brisa marina y con ello la presencia de iones cloruro y sulfuro, debido a esto se la considera como ambiente marino. La ubicación de la estación Capitanía del Puerto se observa en la figura 2.6.



**Figura 2.6.** Estación Capitanía del Puerto (Google Maps, 2011)

### 2.3.5. ESTACIÓN COLEGIO TELLO



**Figura 2.7.** Estación Colegio Tello (Google Maps, 2011)

Como se observa en la figura 2.7, la estación Colegio Tello se ubica en el sur de la ciudad de Esmeraldas, cerca de la Refinería Estatal de Esmeraldas, en la terraza del Colegio Luis Tello Ripalda. Debido a su cercanía con la refinería está influenciada por gases de combustión con significativa presencia de iones sulfuro, por ello, se la considera como ambiente industrial.

### 2.3.6. ESTACIÓN SANTO DOMINGO

La estación Santo Domingo está ubicada en la terraza del edificio del Ilustre Municipio de Santo Domingo, en la Av. Quito y Tulcán, en el centro de la ciudad. La humedad relativa es alta, cerca del 90% y nubosidad permanente. El ambiente se considera urbano húmedo.

En la figura 2.8 se puede observar la ubicación de la Estación Santo Domingo.



**Figura 2.8.** Estación Santo Domingo (Google Maps, 2011)



## **2.4. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS DE PINTURAS**

Para evaluar el deterioro de las probetas expuestas tanto en las atmósferas naturales como en los ensayos acelerados, se realizó a escala macro según las normas ASTM de apreciación visual y a escala micro mediante espectroscopia de infrarrojos y microscopio óptico. Las normas y equipos utilizados se detallan a continuación.

### **2.4.1. EVALUACIÓN MACROSCÓPICA**

La evaluación visual de las placas en cada estación se realizó mensualmente durante los seis meses de exposición.

#### **2.4.1.1. Normas ASTM**

Para la evaluación visual del deterioro de los revestimientos tanto en campo como en la Cámara Salina se tomaron en cuenta las siguientes normas ASTM:

- Corrosión: Norma ASTM D610 Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.

La norma ASTM D610 establece una cuantificación del porcentaje de área corroída de metales con revestimientos; para ello se compara la probeta degradada y las fotografías patrón que se encuentran al final de la norma, se le asigna un grado de corrosión de 0 a 10 y luego se determina el porcentaje de área corroída. La escala se detalla en la tabla 2.5.

- Cuarteamiento: Norma ASTM D660 Test Method for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints.

Esta norma sirve para evaluar el grado de cuarteamiento de la pintura aplicada sobre metales que están expuestos al exterior. El proceso de cuarteamiento consiste en una ruptura superficial de la pintura; pero que no afecta la superficie del metal.

**Tabla 2.5.** Grado de corrosión según norma ASTM D610

Grado de Corrosión	Porcentaje de superficie corroída
10	Menos del 0,01%
9	Entre 0,01% y 0,03%
8	Entre 0,03% y 0,1%
7	Entre 0,1% y 0,3%
6	Entre 0,3% y 1%
5	Entre 1% y 3%
4	Entre 3% y 10%
3	Entre 10% y 16%
2	Entre 16% y 33%
1	Entre 33% y 50%
0	Más del 50%

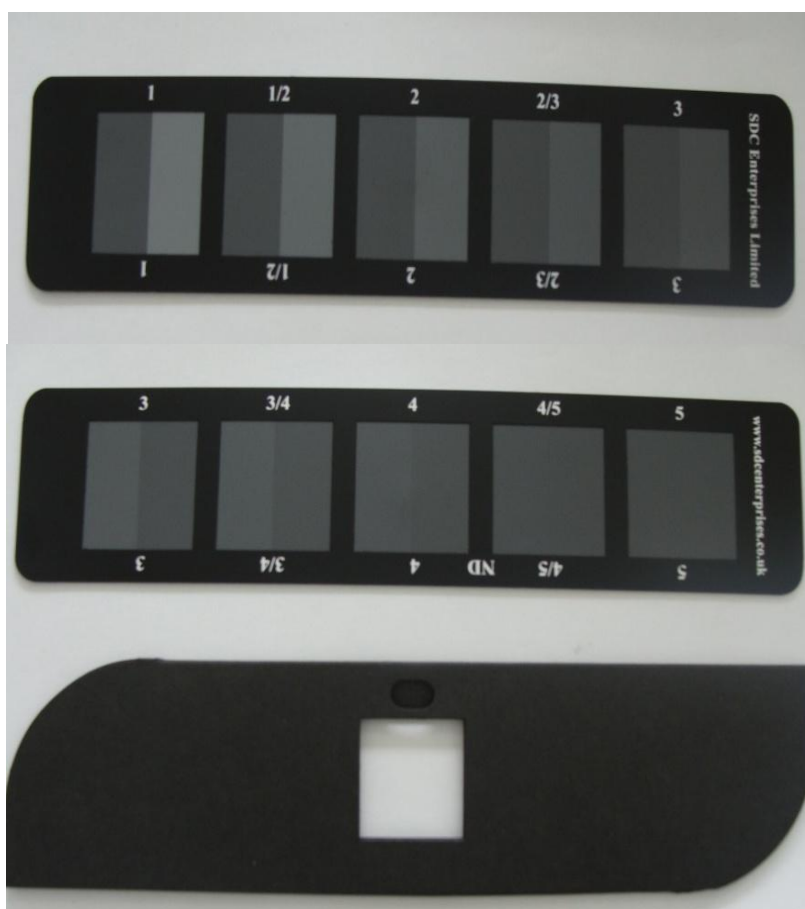
- **Agrietamiento:** Norma ASTM D661 Test Method for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints.  
Con esta norma se valora el agrietamiento que se da en la pintura, el cual puede producirse por efecto del cuarteamiento; sin embargo, el agrietamiento también puede originarse por causas diferentes al cuarteamiento.
- **Erosión:** Norma ASTM D662 Test Method for Evaluating Degree of Erosion of Exterior Paints.  
La norma ASTM D662 sirve para cuantificar el grado de erosión en metales con recubrimientos poliméricos; para ello se compara las probetas degradadas con estándares fotográficos que están en la norma.
- **Ampollaje:** Norma ASTM D714 Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.  
Esta norma sirve para evaluar el grado de ampollamiento en placas metálicas recubiertas con pinturas, para ello se cuantifican las fallas por comparación entre las probetas y los estándares fotográficos que están en los anexos de la norma. Se cuantifica tanto el tamaño y la densidad de las ampollas.
- **Escamas:** Norma ASTM D772 Method for Evaluating Degree of Flaking (Scaling) of Exterior Paints.

Con este método de ensayo se valora el grado de descamación que ha sufrido una pintura aplicada en placas metálicas. Este fenómeno se origina en la pintura debido a un aislamiento del sustrato con el metal.

#### 2.4.1.2. Escala de Grises

Para evaluar la pérdida de color en el ensayo en la Cámara de Arco de Xenón, se utilizó la Escala de Grises NBS (National Bureau of Standards).

Se compara la diferencia de color entre la muestra analizada y el original (blancos), y se asigna el valor de solidez de 1 a 5 con base en la escala de grises que se muestra en la figura 2.9 y tabla 2.6



**Figura 2.9.** Escala de Grises NBS

**Tabla 2.6.** Escala de Grises NBS

Valoración de Solidez	Diferencia de Color	Tolerancia
	(Unidades NBS)	
5	0,0	0,0
4	1,5	0,2
3	3,0	0,2
2	6,0	0,5
1	12,0	1,0

El grado 5 representa que no ha existido ninguna variación en el color entre la probeta analizada y el blanco, mientras que el grado 1 indica la total descomposición y remoción del color.

#### 2.4.2. MICROSCOPIO ÓPTICO

Con el microscopio óptico se pudo observar las fallas provocadas por la degradación de los sistemas de pinturas al ambiente y a los ensayos acelerados. Se utilizaron lentes de aumento de 4X y 10X.

Las características del microscopio óptico y del equipo de luz se detallan en la tabla 2.7 y figura 2.10.

**Tabla 2.7.** Especificaciones del microscopio óptico

Equipo	Marca	Modelo
Microscopio	Thomas Scientific	1230CM
Luz	Fiber-Lite	MI-150



**Figura 2.10.** Microscopio óptico y Equipo de luz

### **2.4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

Se realizaron espectros de infrarrojo por reflectancia total atenuada (HATR) a las placas originales sin exponer, a las placas expuestas al medio ambiente al término de los seis meses y a las placas de los ensayos acelerados en la Cámara de Arco de Xenón al término del ensayo.

A los espectros obtenidos se realizaron algunas correcciones con el software Spectrum 2005 versión 5.3 de Perkin Elmer, las cuales son:

- Suavizado (Automatic Smooth).
- Corrección de línea base (Baseline Correction, Interactive Correction).
- Normalización (Normalize).
- Corrección ATR (ATR Correction).

Se compararon las bandas de absorción de los espectros de las placas expuestas con los espectros de las placas no expuestas.

Las características del espectrofotómetro se detallan en la tabla 2.8 y figura 2.11.

**Tabla 2.8.** Especificaciones del espectrofotómetro

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Espectrofotómetro de infrarrojos	Perkin Elmer	Spectrum One



**Figura 2.11.** Espectrofotómetro de infrarrojo

## **2.5. ENSAYOS ACELERADOS EN LA CÁMARA DE NIEBLA SALINA**

Se realizaron dos ensayos: según la norma ASTM G85 (ensayo Prohesion) y la norma ASTM B117. Para cada ensayo, según la respectiva norma, se puso 2 placas por sistema de pintura y se hizo un corte en X en una de ellas con el fin de evaluar la adherencia de la pintura.

El tiempo de exposición de las placas fue de 348 horas para el ensayo con la norma ASTM G85 y 177 horas para el ensayo según la norma ASTM B117. Al finalizar este periodo de tiempo se obtuvo una degradación por corrosión similar al de las placas expuestas en los ensayos de campo al término de los 6 meses.

**Tabla 2.9.** Especificaciones de la Cámara Salina

Equipo	Marca	Modelo
Cámara Salina	Q-Fog	CCT-600

**Tabla 2.10.** Condiciones de exposición de la Cámara Salina

Norma	ASTM B117	ASTM G85
Ciclo	Niebla salina constante a 35 °C	Prohesion cycle B: Niebla salina a 25 °C por 1 hora Secado forzado a 35 °C por 1 hora
Tiempo de exposición	177 horas	348 horas
Solución Salina	5% NaCl	0,35% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,05% NaCl en peso

## 2.6. ENSAYOS ACELERADOS EN LA CÁMARA DE ARCO DE XENÓN

En la Cámara de Arco de Xenón se realiza el ensayo acelerado de envejecimiento climático que simula el daño que causa la radiación ultravioleta en ambientes externos. La norma utilizada fue la ASTM D6695-03b ciclo 1.

Las características del equipo se enumeran en la tabla 2.11 y el tipo de ensayo, tiempo de exposición, filtro y sensor utilizados se especifican en la tabla 2.12. Además las condiciones del ciclo 1 se detallan en la tabla 2.13.

**Tabla 2.11.** Especificaciones de la Cámara de Arco de Xenón

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Cámara de Arco de Xenón	Q-Sun	Xe-1-S

**Tabla 2.12.** Condiciones de exposición de la Cámara de Arco de Xenón

<b>Norma</b>	<b>ASTM D6695-03b</b>
<b>Ciclo</b>	1
<b>Tiempo de exposición</b>	300 horas
<b>Filtro UV</b>	Daylight Q
<b>Sensor UV</b>	340nm

**Figura 2.12.** Cámara de Arco de Xenón



**Tabla 2.13.** Condiciones del ciclo de la Cámara de Arco de Xenón

<b>Paso</b>	<b>Función</b>	<b>Irrradiación (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura de aire en la Cámara</b>
1	Luz	0,35	30	102	63	48
2	Luz + Spray	0,35	30	18	63	48

## **2.7. CORRELACIÓN ENTRE LOS ENSAYOS DE CAMPO Y LOS ENSAYOS ACELERADOS**

Luego de obtener todos los datos de los resultados, tanto en los ensayos de campo como en los ensayos acelerados, se establece una correlación entre ellos por comparación de los datos resultantes en las siguientes evaluaciones:

- Evaluación macroscópica o visual mediante estándares ASTM.
- Evaluación microscópica con el microscopio óptico Tomas Cientific 1230 CM.
- Evaluación de los espectros infrarrojos de cada una de las muestras.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo inicialmente se presentan los datos de la contaminación atmosférica y los parámetros meteorológicos, los cuales fueron proporcionados por la ex Corpaire (Corporación para el mejoramiento del aire de Quito), actual Secretaría de Movilidad del Municipio de Quito y el INOCAR (Instituto Nacional Oceanográfico de la Armada). Estos datos servirán para determinar la influencia que tienen los contaminantes y los parámetros meteorológicos sobre la degradación de los sistemas de pintura en las diferentes estaciones.

Luego se muestran los resultados generales del deterioro de los sistemas de pintura expuestos al medio ambiente, para ello se analiza la relación existente entre las propiedades de la pintura y las fallas y degradación observada. Estos resultados se han organizado por tipo de sistema de pintura y por estación de ensayo. Cabe recordar que la nomenclatura utilizada en este capítulo para el sistema de pintura con pigmento de óxido de hierro nanoparticulado corresponde al ensayo 1; mientras que para el sistema con grafito nanoparticulado corresponde al ensayo 2, tal como es describe en la tabla 2.3.

A continuación, se indican los resultados de los sistemas expuestos a los ensayos acelerados y la degradación obtenida al finalizar las pruebas. Para el análisis se ha ordenado en resultados de la Cámara de Niebla Salina y resultados de la Cámara de Arco de Xenón.

Posteriormente se comparan tanto los resultados de los ensayos acelerados con los resultados de la degradación de los revestimientos expuestos al medio ambiente.

Después se presentan los resultados de espectroscopía de infrarrojos de los dos ensayos en las seis estaciones. Los resultados se analizan según el aumento o disminución de la intensidad de las bandas de los grupos funcionales principales entre los espectros de los ensayos expuestos y los no expuestos (blancos).

Finalmente se plantea una propuesta del mecanismo de degradación que ocurre en todos los sistemas de pintura estudiados; para ello se relacionan los resultados de la exposición atmosférica con los ensayos en la Cámara Salina y arco de xenón.

### **3.1. DATOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA**

Para obtener una relación entre la degradación sufrida por los revestimientos y la contaminación atmosférica, se han analizado los datos de contaminación atmosférica de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), Ozono (O<sub>3</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y material particulado (PM<sub>10</sub>). Se citan los datos entre diciembre de 2009 y julio de 2010 ya que los ensayos fueron expuestos los últimos días de diciembre de 2009 y recogidos los primeros días de julio del siguiente año.

Los datos fueron proporcionados por la ex Corpaire (Corporación para el mejoramiento del aire de Quito) hoy llamada Secretaría de Movilidad del Municipio de Quito. En las estaciones Valle de los Chillos y Belisario los datos de monitorización corresponden a estaciones ubicadas en los mismos sitios de ensayo; mientras que para la estación ubicada en Guajaló se analizaron datos tanto de las estaciones de Corpaire en Guamaní y el Camal, las cuales se encuentran en el mismo sector en donde están expuestos los ensayos.

Para las estaciones Colegio Tello y Capitanía del Puerto (ubicadas en Esmeraldas) y la estación en Santo Domingo, la ex Corpaire tiene estaciones en los mismos lugares en donde se encuentran los ensayos expuestos; aunque solamente cuentan con datos de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>.

Los datos de SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub> vienen en unidades µg/m<sup>3</sup>; mientras que para el CO las unidades son mg/m<sup>3</sup>.

### 3.1.1. ANÁLISIS DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS POR ESTACIÓN

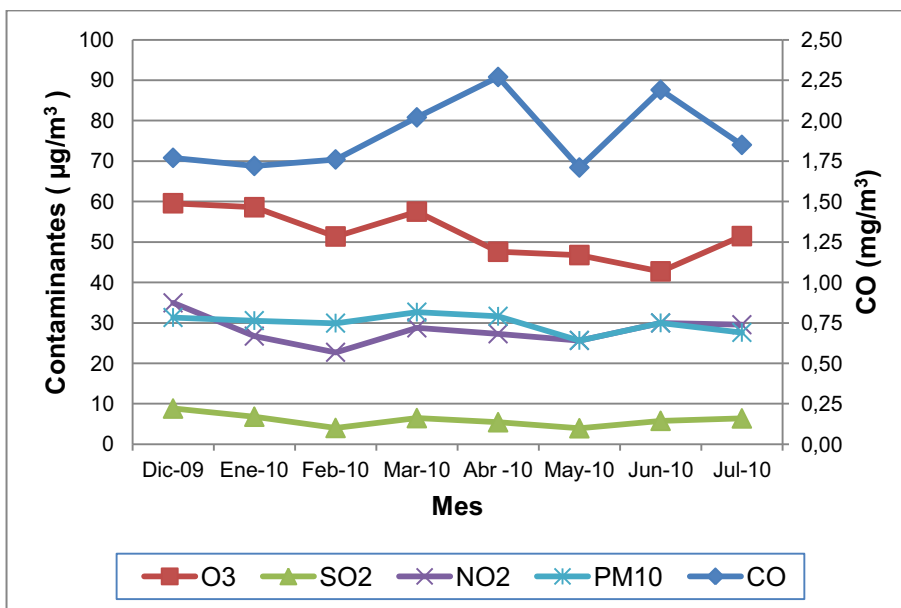
#### 3.1.1.1. Estación Belisario

Es necesario mencionar que en la figura 3.1 los datos de SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub> están en µg/m<sup>3</sup> por lo que los valores de concentración corresponden al eje de la izquierda; mientras que los datos de CO están en mg/m<sup>3</sup> y sus valores de concentración corresponden al eje de la derecha.

Esta atmósfera, al ser urbana, está principalmente influenciada por los contaminantes provenientes de la combustión incompleta de los combustibles fósiles de los vehículos, por lo que se esperaría tener una mayor concentración de CO respecto a los otros contaminantes como el SO<sub>2</sub> que es característico de zonas industriales.

Como se observa en la figura 3.1 los datos de CO presentan la mayor concentración en comparación con los otros contaminantes. El CO registra un aumento de la concentración en el mes de abril seguido de un descenso significativo para el mes de mayo del 2010, esto se pudo haber dado porque en el mes de mayo entró en vigor la restricción de circulación vehicular por el pico y placa (según el informe anual del 2010 de la ex Corpaire) lo que provocó la disminución de CO, aunque para el siguiente mes la concentración sube nuevamente.

Después se ubican los valores de concentración del O<sub>3</sub>. El ozono es un contaminante secundario que se encuentra influenciado por la radiación solar; por lo que podemos ver que sigue la misma tendencia de los datos de radiación solar de la figura 3.11 los cuales tienden a bajar en los últimos meses. Luego están los resultados del NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub> que tienen aproximadamente la misma concentración en todos los meses. El SO<sub>2</sub> tiene la menor concentración de todos los contaminantes y es aproximadamente constante en todos los meses.



**Figura 3.1.** Datos de contaminantes atmosférico en la estación Belisario

### 3.1.1.2. Estación Guajaló

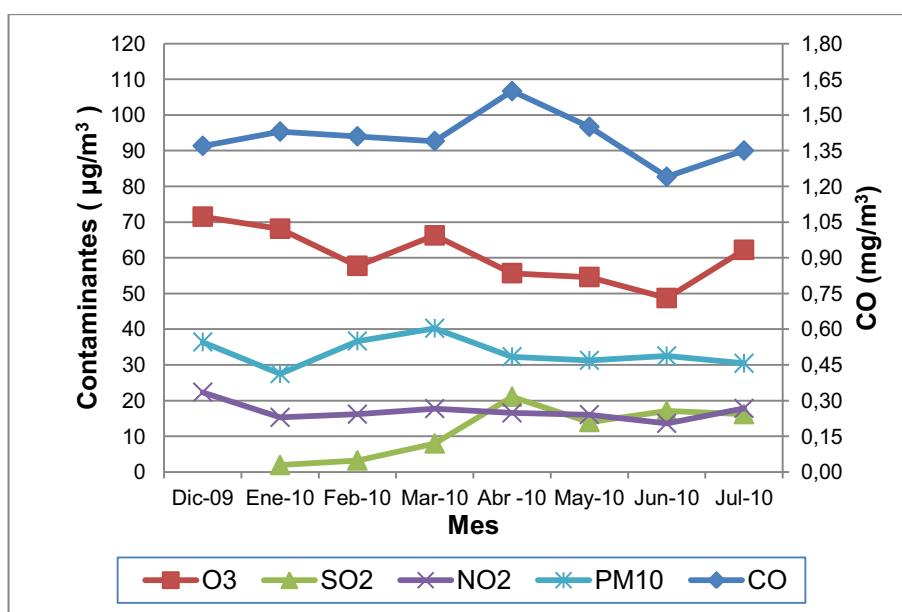
La estación Guajaló al estar ubicado en el sur de la ciudad de Quito, en donde existen gran cantidad de industrias, se esperaría que se incrementen las concentraciones de todos los contaminantes en comparación con la estación Belisario.

En esta estación nuevamente el CO es el principal contaminante como se puede apreciar en la figura 3.2, ya que esta estación, al estar ubicado dentro de la ciudad de Quito, tiene gases que provienen de la combustión de combustibles fósiles en los motores de los vehículos. A continuación de la concentración de CO está la concentración del O<sub>3</sub>.

Luego se encuentra la concentración del material particulado. Esta concentración de material particulado toma importancia debido a que en esta atmósfera industrial existen muchas fuentes que podrían emitir material particulado a la atmósfera.

El  $\text{NO}_2$  tiene concentraciones similares al  $\text{SO}_2$  en los últimos 4 meses, ya que en un ambiente industrial las emisiones de estos gases aumenta. La concentración de  $\text{NO}_2$  se mantiene aproximadamente constante todo el tiempo; mientras que la concentración de  $\text{SO}_2$  aumenta desde el mes de febrero del 2010; pese a que existe una exigencia por parte del municipio, en el mes de abril, para que se comercialicen combustibles con bajo contenido de azufre en la ciudad de Quito (Corpaire, 2011).

La concentración de CO disminuye a partir del mes de mayo del 2010, como se mencionó anteriormente, por la entrada en vigor del pico y placa, esto se aprecia en la figura 3.2.



**Figura 3.2.** Datos de contaminantes atmosférico en la estación Guajaló

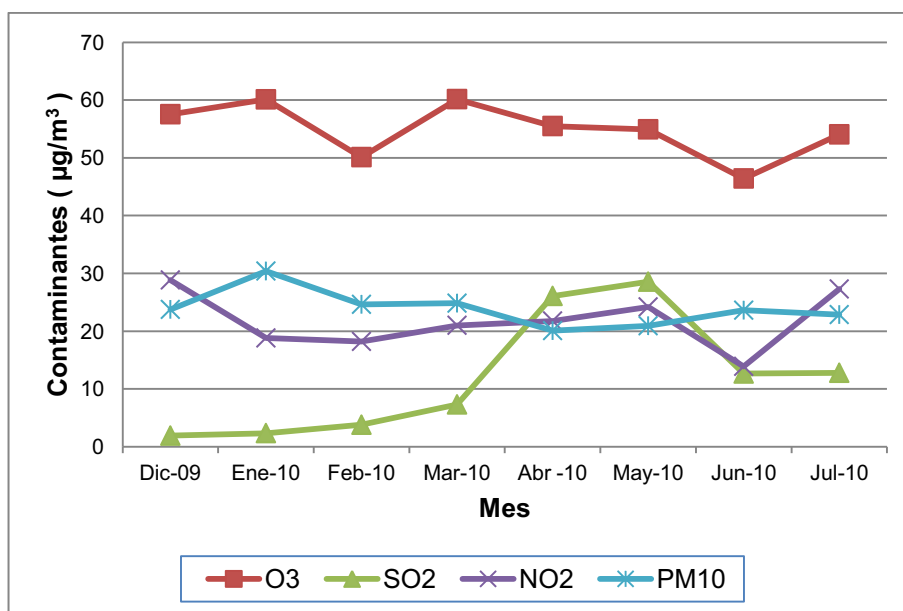
### 3.1.1.3. Estación Valle de los Chillos

La atmósfera de esta estación es urbana, por lo que se esperaría que los contaminantes sean el resultado de la combustión de combustibles fósiles de los motores de automóviles.

No se obtuvieron valores de CO debido a que las estaciones atmosféricas que tiene la ex Corpaire en el Valle de los Chillos no cuentan con los equipos necesarios para medir el CO.

En la figura 3.3 se observa que el  $O_3$  es el mayor contaminante presente en la atmósfera, esto se debe, como ya se explicó para la estación Belisario, a la mayor incidencia de la radiación. La radiación en esta estación es la mayor en la ciudad de Quito en comparación con las otras estaciones, esto se puede ver en la figura 3.10.

Luego están el  $NO_2$  y  $PM_{10}$  con concentraciones similares. La concentración de  $SO_2$  tiende a subir al mes de mayo del 2010; pero baja el mes de junio. Esto posiblemente se da porque en este mes el flujo vehicular disminuye debido a que las instituciones educativas salen a vacaciones, lo mismo sucede con el  $NO_2$ . El  $SO_2$  y  $NO_2$  pueden ser producidos por procesos de combustión fundamentalmente de vehículos a diesel.

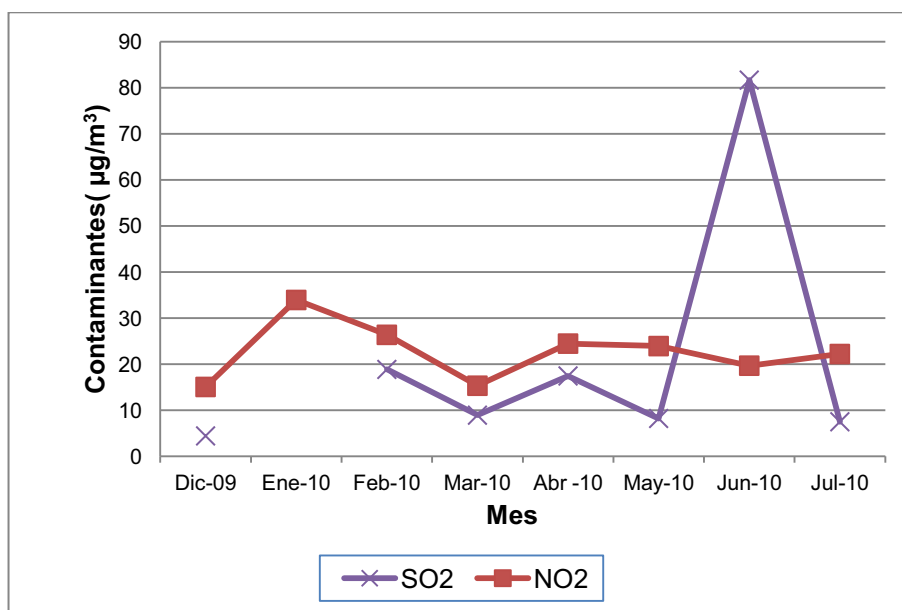


**Figura 3.3.** Datos de contaminantes atmosférico en la estación Valle de los Chillos

### 3.1.1.4. Estación Capitanía del Puerto

En esta estación, de ambiente marino, no existe gran tránsito de vehículos como en los ambientes urbanos, por lo que se puede considerar que la fuente principal son los contaminantes traídos por las corrientes de aire desde la refinería y los gases producidos por las embarcaciones que llegan a los puertos.

Según la figura 3.4 durante los primeros meses el contaminante principal es el NO<sub>2</sub>; pero en el mes de junio del 2010 existe una subida drástica de la concentración de SO<sub>2</sub>. Esto puede ser causado, posiblemente, por la contaminación proveniente de la Refinería Estatal de Esmeraldas, que aunque no se encuentra cerca, el SO<sub>2</sub> pudo haber sido transportado por las corrientes de aire.



**Figura 3.4.** Datos de contaminantes atmosférico en la estación Capitanía del Puerto

Lamentablemente, no se tiene el dato de concentración de SO<sub>2</sub> para el mes de junio de la estación Colegio Tello en la figura 3.5 que confirme la subida drástica de concentración, debido a que el informe del 2010 de la ex Corpaire no tiene



datos del mes de junio y julio del 2010. Para el mes de julio la concentración de  $\text{SO}_2$  vuelve a parámetros similares a los meses anteriores.

Esta estación se encuentra ubicada cerca del mar e influenciado en menor medida por las actividades de la refinería; por lo que se esperaría que la concentración de los contaminantes sea menor que la estación Colegio Tello.

### **3.1.1.5. Estación Colegio Tello**

Esta estación se ubica cerca de la Refinería Estatal de Esmeraldas, por lo que se considera un ambiente industrial y se esperaría que los contaminantes provengan de las actividades de refinación del petróleo. Las concentraciones de los contaminantes deberían ser mayores a las registradas en la estación Capitanía del Puerto.

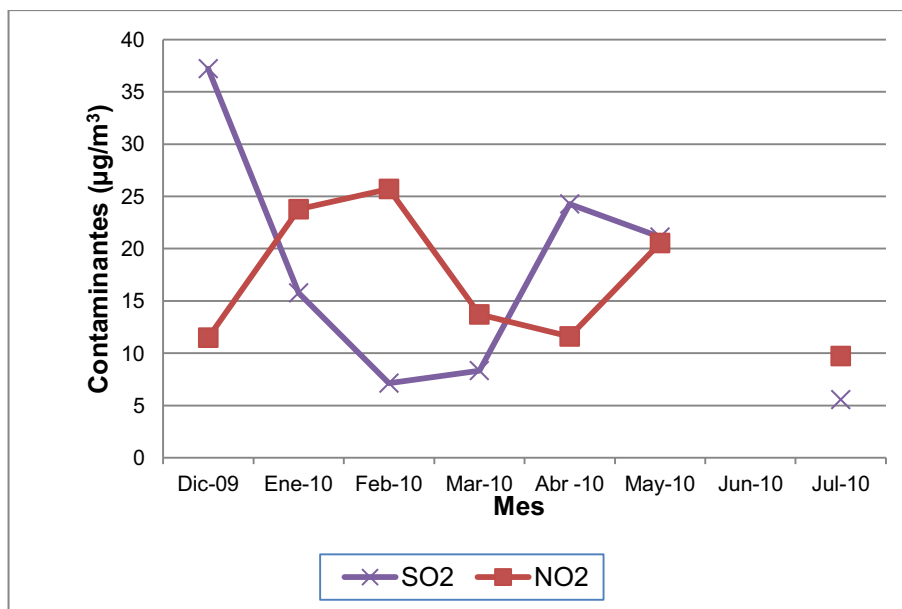
En la figura 3.5 se observa que los contaminantes tienen un comportamiento diferente entre ellos en los primeros meses de exposición.

La concentración de  $\text{SO}_2$  disminuye drásticamente en los primeros meses, en comparación con diciembre del 2009. Esto se debe a que durante estos meses se suspendieron las actividades operativas y de producción de la Refinería de Esmeraldas, la cual se encuentra cerca de la estación.

La suspensión de actividades empezó los primeros días de enero del 2010 y duró varias semanas, también existió otra paralización de 15 días a principios del mes de marzo del 2010. En el mes de abril los niveles de  $\text{SO}_2$  ya empiezan a subir; pero nuevamente se reduce el mes de julio de 2010 (Diario HOY, 2009; Diario Expreso, 2010).

La cantidad de  $\text{NO}_2$ , al contrario, empieza a subir su concentración, esto posiblemente sea el resultado de que existe mayor cantidad de  $\text{NO}_2$  en el aire

debido a la cercanía de la Termoeléctrica Esmeraldas, ya que una de las principales fuentes de producción del  $\text{NO}_2$  es la combustión de combustibles fósiles. Para el mes abril la concentración de  $\text{NO}_2$  sube; pero al igual que el  $\text{SO}_2$ , su concentración baja nuevamente para el mes de julio.



**Figura 3.5.** Datos de contaminantes atmosférico en la estación Colegio Tello

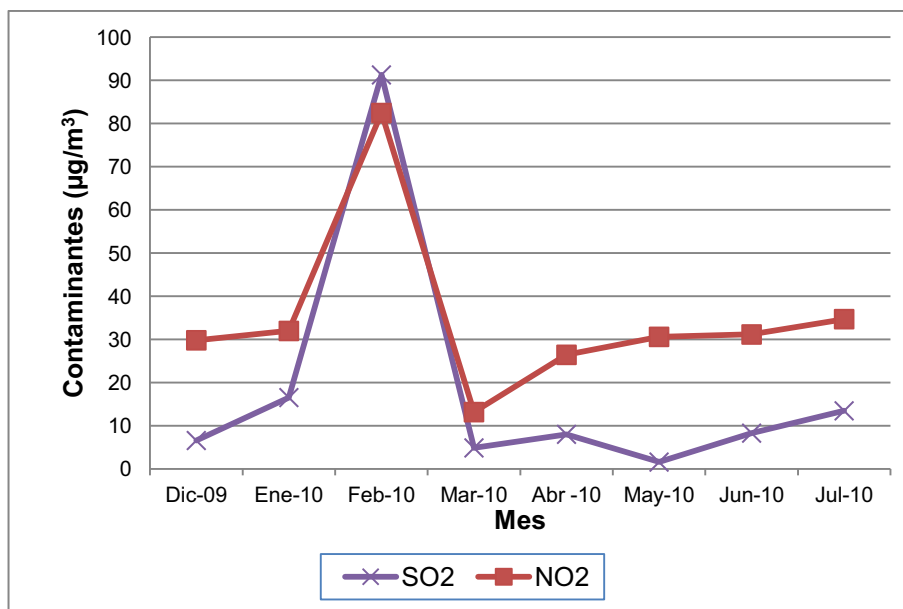
### 3.1.1.6. Estación Santo Domingo

La estación Santo Domingo, al tener un ambiente urbano, debería tener gran concentración de CO, lamentablemente la ex Corpaire no tiene equipos que midan CO ni material particulado. Las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$  deberían ser menores que las estaciones Colegio Tello y Capitanía del Puerto.

Como se aprecia en la figura 3.6, las tendencias en el comportamiento de las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$  son similares.

En el mes de febrero existe un aumento de la concentración de los dos contaminantes. La explicación de este comportamiento, puede ser que en estos

meses inicia el año lectivo, lo que provoca una mayor cantidad de vehículos en la ciudad con el subsecuente aumento de la concentración de estos contaminantes por la combustión de los combustibles de los vehículos.

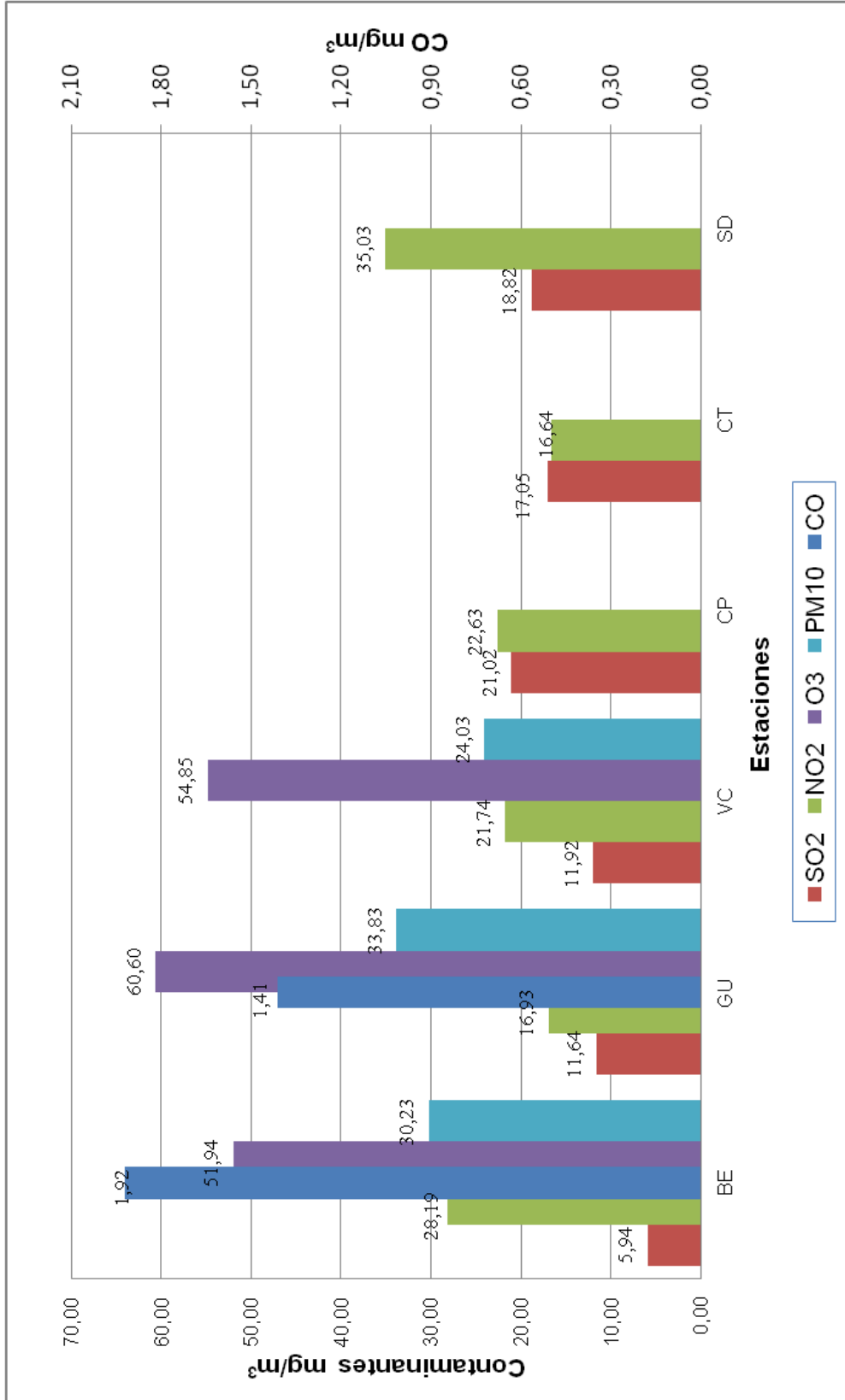


**Figura 3.6.** Datos de contaminantes atmosférico en la estación Santo Domingo

### 3.1.2. COMPARACIÓN DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS ENTRE ESTACIONES

En la figura 3.7 se muestran los valores promedio mensuales de las concentraciones de los contaminantes para los meses en que estuvieron expuestas las placas. Para el contaminante CO el eje corresponde al lado izquierdo.

En general, el contaminante con mayor concentración en Quito es el O<sub>3</sub> seguido por el material particulado. Con respecto a todas las estaciones el contaminante con mayor concentración corresponde al NO<sub>2</sub>, ya que supera en todas las estaciones al SO<sub>2</sub>.



**Figura 3.7-** Promedio mensual de la concentración de los Contaminantes Atmosféricos para todas las estaciones

En la estación Capitanía del Puerto las concentraciones de  $\text{SO}_2$  son mayores que el resto de estaciones, inclusive mayor que la estación Colegio Tello que al encontrarse cercana a la Refinería de Esmeraldas se podría pensar que recibe mayor cantidad de contaminantes.

Con respecto a las estaciones de Quito, la que tiene mayor concentración promedio de  $\text{SO}_2$  es la estación Valle de los Chillos, que supera con muy poco a la de Guajaló y seguida por la estación Belisario. Como ya se mencionó antes el  $\text{SO}_2$  es el resultado de procesos de procesos industriales y combustión de vehículos a diesel.

La concentración de  $\text{NO}_2$ , el cual es resultado de la combustión de combustibles fósiles, es mayor en la estación Santo Domingo seguida por la estación Belisario de Quito. Llama la atención que en la estación Colegio Tello, que está cerca de la refinería tenga la más baja concentración; pero como ya es explicó en el subcapítulo 3.1.1.5, la refinería paralizó sus actividades por algunas semanas seguidas.

El  $\text{O}_3$  y  $\text{PM}_{10}$  tienen elevada presencia en la estación Guajaló en relación a las otras estaciones de Quito, debido a que esta parte de la ciudad tiene una atmósfera que resulta de las emisiones producidas por las industrias que se desarrollan en esta parte.

En la figura 3.7 también se observan los datos de  $\text{CO}$  para las estaciones de Belisario y Guajaló. Lamentablemente no se pudieron obtener medidas de  $\text{CO}$  para el resto de estaciones. La estación Belisario tiene la mayor concentración de  $\text{CO}$ , lo que se esperaba, ya que en esta parte de Quito, diariamente existe gran cantidad de tránsito vehicular que emite este tipo de contaminantes por su combustión.

## **3.2. DATOS DE LOS PARÁMETROS METEOROLÓGICOS**

Los datos meteorológicos sirven para saber la relación que existe entre la degradación que sufren los revestimientos y algunos parámetros atmosféricos como temperatura, humedad relativa, radiación solar y precipitación. Los datos corresponden a los meses entre diciembre de 2009 y julio de 2010.

La fuente de los datos son el INOCAR (Instituto Nacional Oceanográfico de la Armada) para los datos de Temperatura y Humedad Relativa de la estación Capitanía del Puerto; y la ex Corpaire, actual Secretaría de Movilidad del Municipio de Quito, para el resto de parámetros atmosféricos en las tres estaciones de Quito.

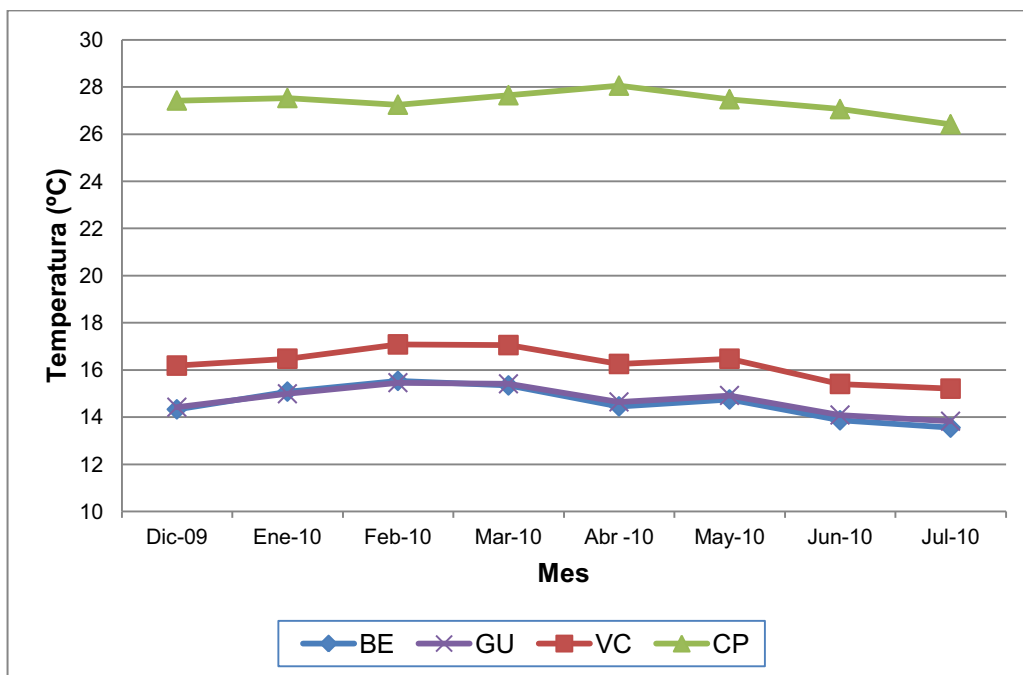
Lamentablemente no se tienen datos para la estación Colegio Tello en Esmeraldas y la estación Santo Domingo ya que INOCAR y la ex Corpaire no poseen equipos que midan los parámetros atmosféricos en estas estaciones.

### **3.2.1. ANÁLISIS DE LOS DATOS METEOROLÓGICOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN**

#### **3.2.1.1. Temperatura**

La temperatura es mayor en la estación Capitanía del Puerto, ya que está ubicada al nivel del mar, esto se puede apreciar en la figura 3.8.

Respecto a las estaciones de Quito la estación Valle de los Chillos tiene mayor temperatura ya que se encuentra a menor altitud que las otras estaciones, las temperaturas de la estación Guajaló y Belisario se encuentran solapadas ya que están a la misma altura. La temperatura es similar a lo largo de todos los meses de exposición.



**Figura 3.8.** Temperatura atmosférica durante los meses de exposición

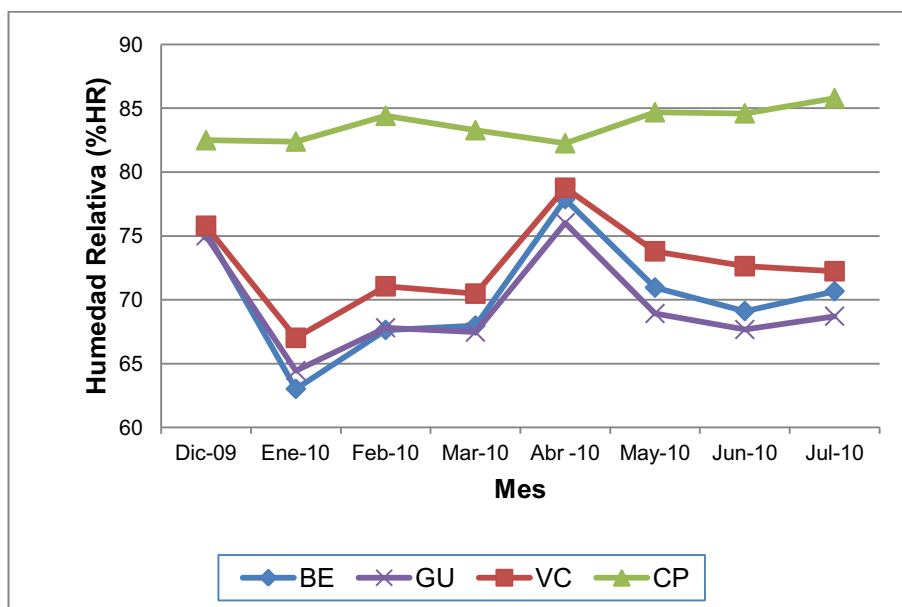
La temperatura para la estación Colegio Tello debería ser la misma de la Capitanía del Puerto ya que se encuentran a la misma altura, sin embargo, como ya se mencionó antes, no se cuentan con datos de temperatura para esta estación.

### 3.2.1.2. Humedad Relativa

Como se puede observar en la figura 3.9 las humedades relativas correspondientes a las estaciones de Belisario, Guajaló y Valle de los Chillos tienen la misma tendencia en todos los meses de exposición.

En el mes de abril existe mayor humedad relativa, debido a la estación invernal que se da en este mes con mayor cantidad de lluvias. Esto también se puede apreciar en la figura 3.11.

Los datos de Humedad Relativa en la estación Capitanía del Puerto son similares a lo largo de todos los meses.



**Figura 3.9.** Humedad relativa atmosférica durante los meses de exposición

### 3.2.1.3. Radiación Solar

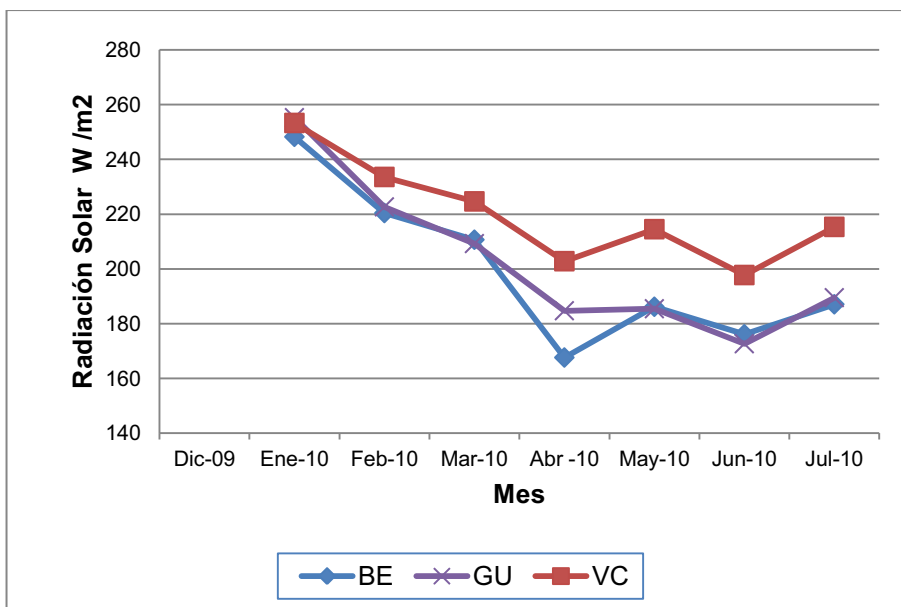
Los datos de radiación solar para las estaciones de Quito se pueden apreciar en la figura 3.10. Existe la misma tendencia de datos para todas las estaciones, la mayor radiación solar se presenta en la estación del Valle de los Chillos, seguida por las estaciones Belisario y Guajaló. La radiación solar decrece a medida que avanzan los meses debido al cambio de estación con mayores cantidades de nubes que impiden la incidencia de la radiación solar en la atmósfera.

### 3.2.1.4. Precipitación

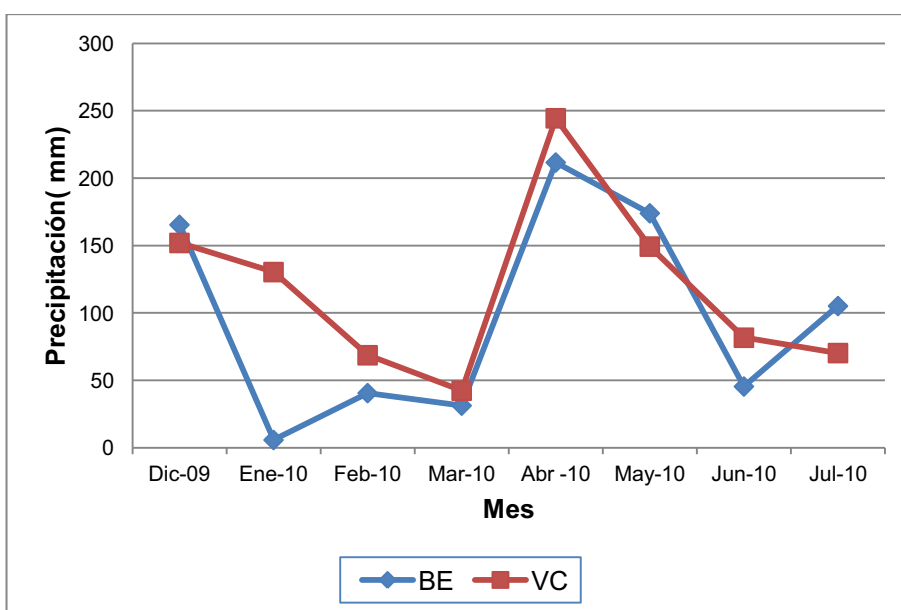
Como se puede ver en la figura 3.11 los valores de precipitación atmosférica tienen la misma tendencia durante todos los meses de exposición, excepto por el



mes de enero; el mes de abril tiene las mayores precipitaciones ya que esta estación del año tiene más lluvia. Solo se reportaron datos de precipitación para las estaciones Belisario y Valle de los Chillos ya que para el resto de estaciones la ex Corpaire no posee equipos que midan la precipitación.



**Figura 3.10.** Radiación solar durante los meses de exposición



**Figura 3.11.** Precipitación atmosférica durante los meses de exposición

### 3.2.2 COMPARACIÓN ENTRE ESTACIONES

En la figura 3.12 se presentan los valores promedio mensuales de los datos meteorológicos de las estaciones Belisario, Guajaló, Valle de los Chillos y Capitanía del Puerto durante los meses de exposición de las placas.

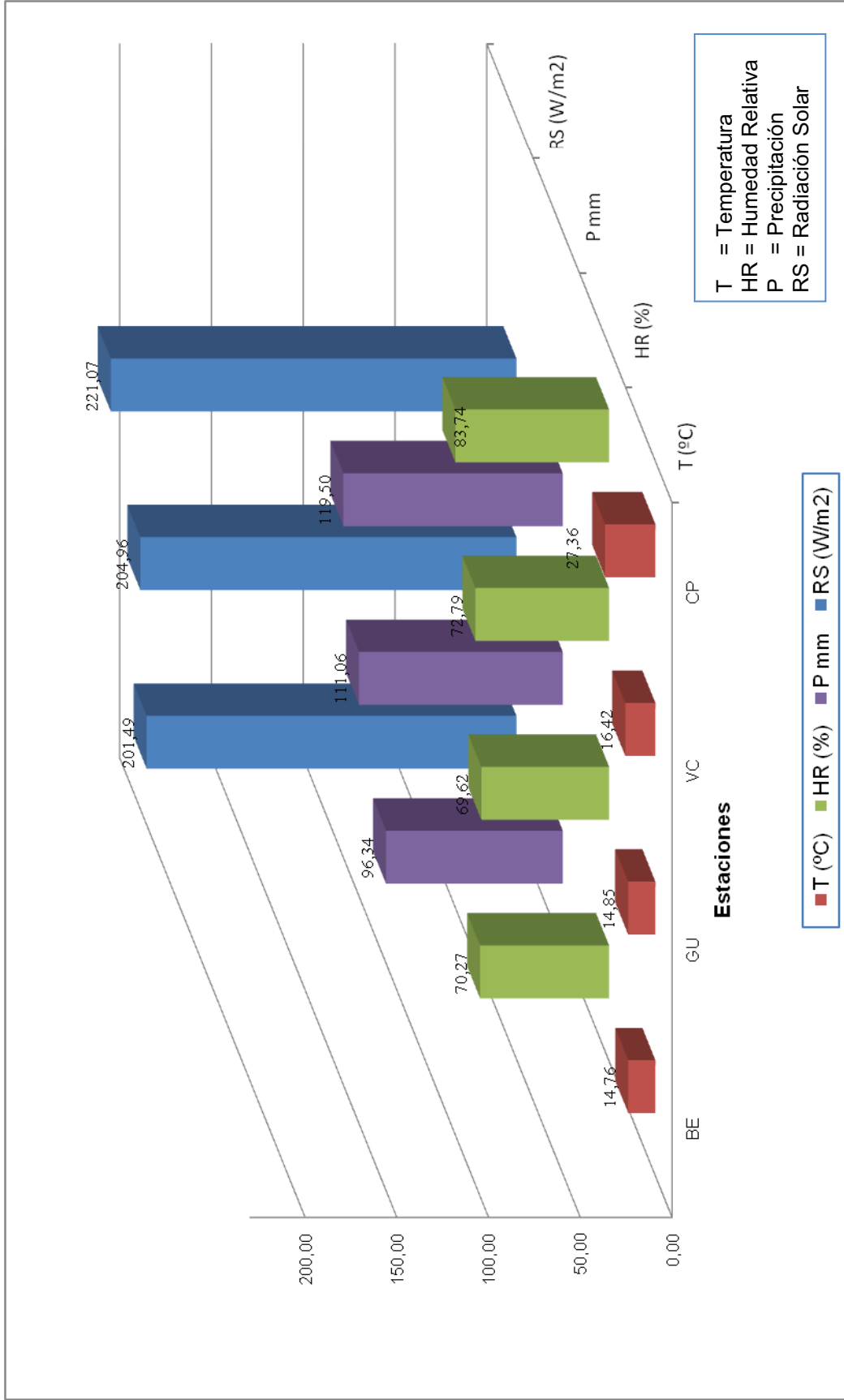
Los valores más elevados de los fenómenos analizados los tiene la estación Capitanía del Puerto, principalmente en lo que se refiere a Temperatura. Lamentablemente no se tienen los datos de precipitación y radiación solar de esta estación.

Respecto a las estaciones de Quito, la estación que tiene mayores valores promedio de los fenómenos atmosféricos es la ubicada en el Valle de los Chillos; no obstante, estas diferencias no son marcadas.

La estación que presenta menores valores promedio en todos los fenómenos estudiados es Belisario.

Los fenómenos atmosféricos de precipitación, radiación solar y humedad relativa están fuertemente relacionados entre sí debido a que si aumenta la cantidad de precipitaciones, las nubes impedirán el paso de la radiación solar y aumentará la cantidad de agua en la atmósfera, por ello se explica que todos los valores promedio de la estación Belisario sean menores que las otras estaciones.

Con lo dicho anteriormente y en el subcapítulo 3.1.2 se puede establecer que las estaciones con mayores posibilidades de promover la degradación de los revestimientos poliméricos serían la Estación Capitanía del Puerto, entre todas las estaciones, y la Estación Guajaló entre las estaciones Quito.



**Figura 3.12.** Promedio mensual de los datos meteorológicos durante los meses de exposición

### **3.3. RESULTADOS DEL DETERIORO DE LOS SISTEMAS DE PINTURA EXPUESTOS AL MEDIO AMBIENTE**

El deterioro de los dos sistemas de pintura debido a la exposición en atmósferas urbanas e industriales de las ciudades de Quito, Santo Domingo y Esmeraldas, se caracterizaron por dos fallas principales:

- Corrosión
- Pérdida de color ( Decoloración )

La evaluación de cada uno de los sistemas en las diferentes estaciones fue realizada con la norma ASTM D-610-01, que evalúa la corrosión de superficies de acero cubiertas con sistemas de pinturas. No se encontraron defectos por cuarteamiento, agrietamiento, erosión, ampollaje o escamas; por lo que no se evaluaron estos defectos con los respectivos estándares.

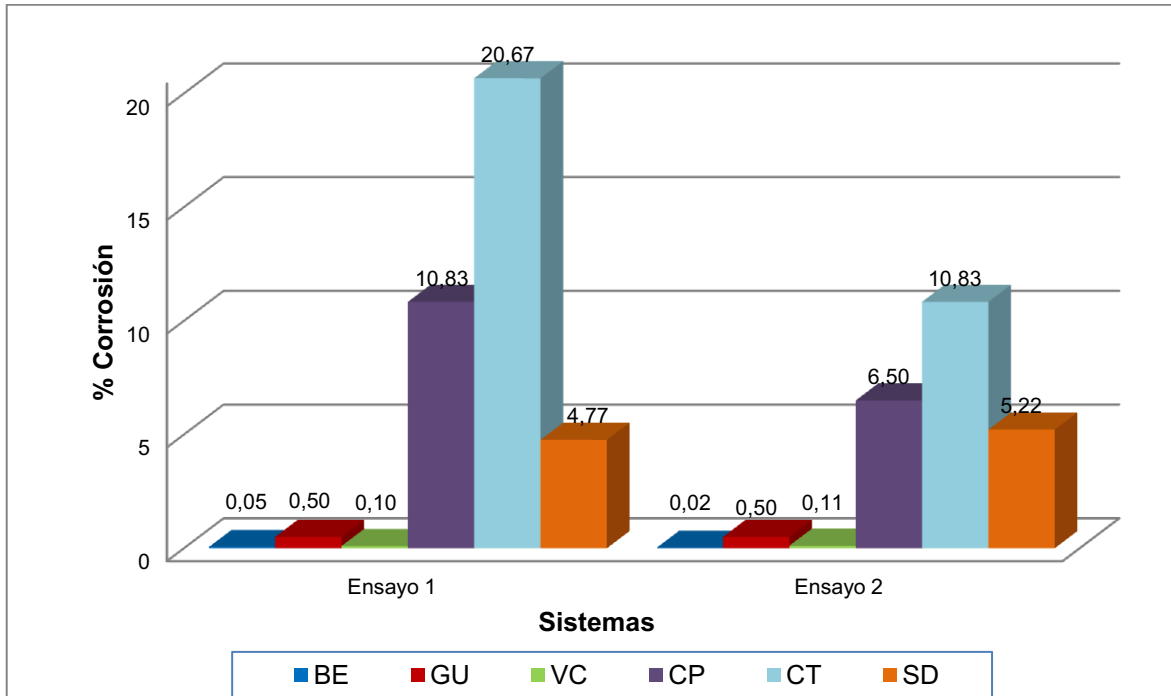
Los datos detallados de corrosión atmosférica de las tres muestras paralelas de cada ensayo, expuestas en las diferentes estaciones de las ciudades de Quito, Esmeraldas y Santo Domingo, se muestra en el Anexo I.

#### **3.3.1. RESULTADOS POR SISTEMA DE PINTURA**

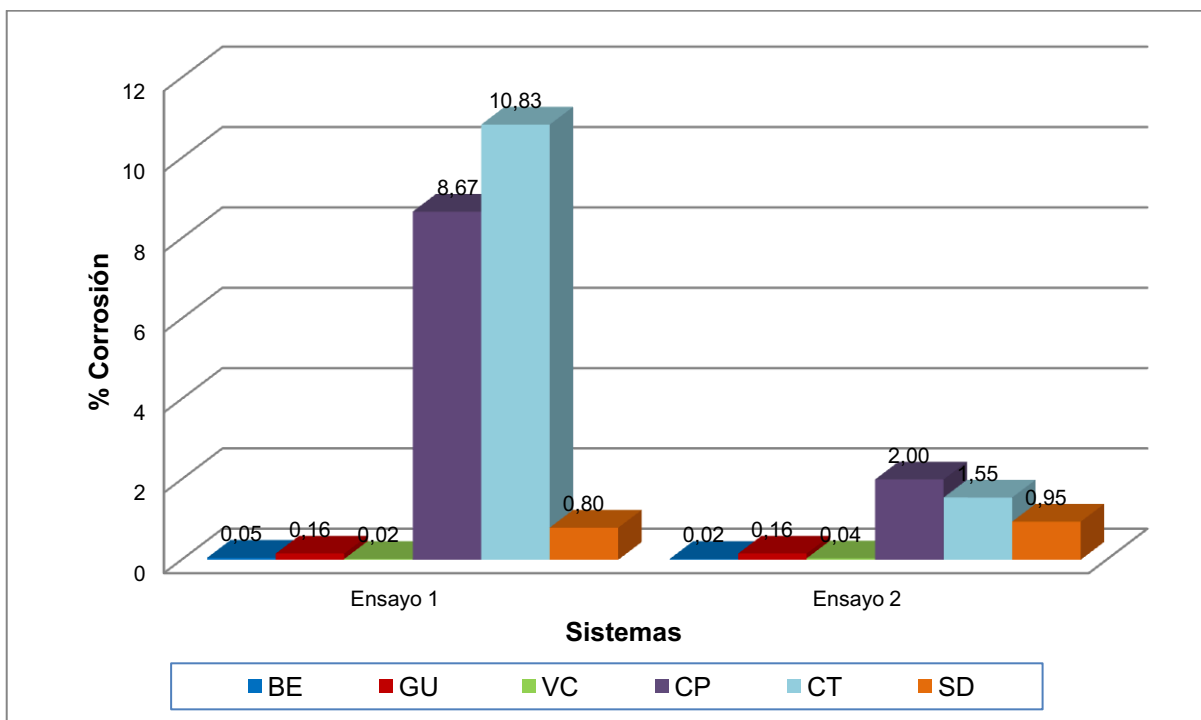
En la figura 3.13 y 3.14 se muestran los porcentajes de corrosión que tuvieron los dos ensayos en todas las estaciones, del lado anterior y lado posterior respectivamente.

La Figura 3.13 indica que, en general, el sistema de pintura alquídica que presenta mayor porcentaje de corrosión, al finalizar los seis meses de exposición en todas las estaciones, es el ensayo 1, que pertenece al sistema de pinturas con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro; mientras que el ensayo que

presenta menor corrosión y, por lo tanto mayor protección anticorrosiva, es el ensayo 2 que corresponde al grafito nanoparticulado.



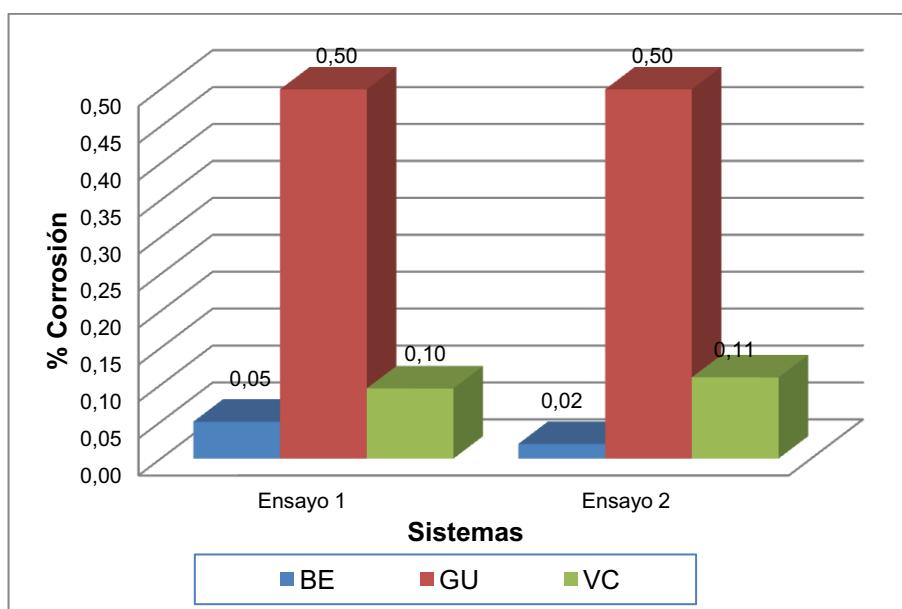
**Figura 3.13.** Comparación de porcentajes de corrosión entre sistemas - lado anterior



**Figura 3.14.** Comparación de porcentajes de corrosión entre sistemas - lado posterior

En la figura 3.14, que corresponde al resultado del porcentaje de corrosión del lado posterior de las placas expuestas, se observa el mismo comportamiento que en lado anterior, ya que el ensayo 1 tiene mayor porcentaje de corrosión que el ensayo 2.

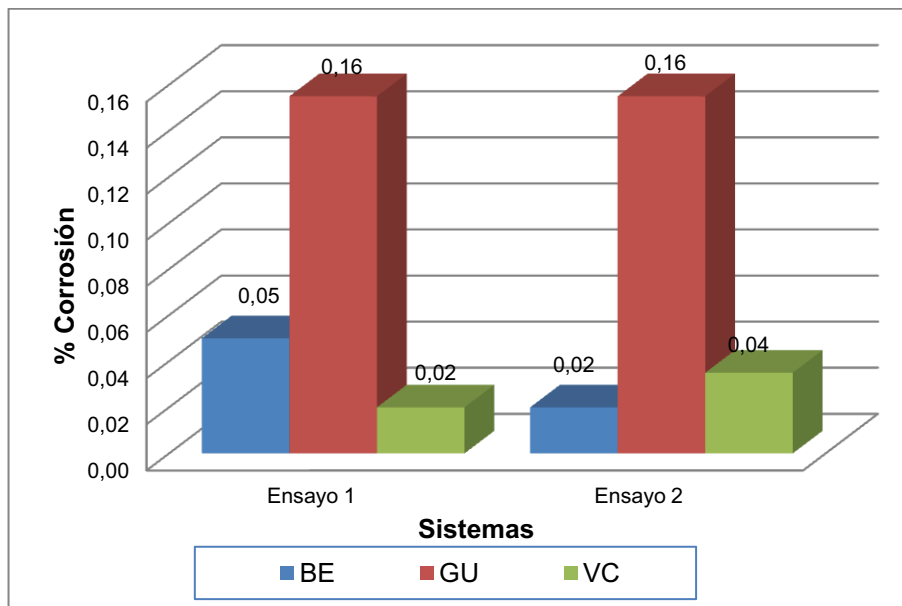
En las figuras 3.15 y 3.16 se hace una comparación de porcentaje de corrosión solamente entre las estaciones de Quito dado que, en la figura 3.14 no se aprecia la diferencia de porcentaje de corrosión existente entre las estaciones Belisario, Guajaló y Valle de los Chillos.



**Figura 3.15.** Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre sistemas para las estaciones de Quito - lado anterior

En esta comparación no existe mucha diferencia en porcentaje de corrosión entre el ensayo 1 y ensayo 2. En la estación Guajaló el porcentaje de corrosión es el mismo entre los dos ensayos, por lo que no existe diferencia en el comportamiento de los dos sistemas. En la estación Belisario el ensayo 2 tiene menor porcentaje de corrosión y, por lo tanto, mayor protección anticorrosiva que el ensayo 1, además el comportamiento entre el lado anterior y el lado posterior es el mismo. Sin embargo, en la estación Valle de los Chillos el ensayo 1 tiene menor corrosión (0,10%) que el ensayo 2 (0,11%), aunque esta diferencia no es

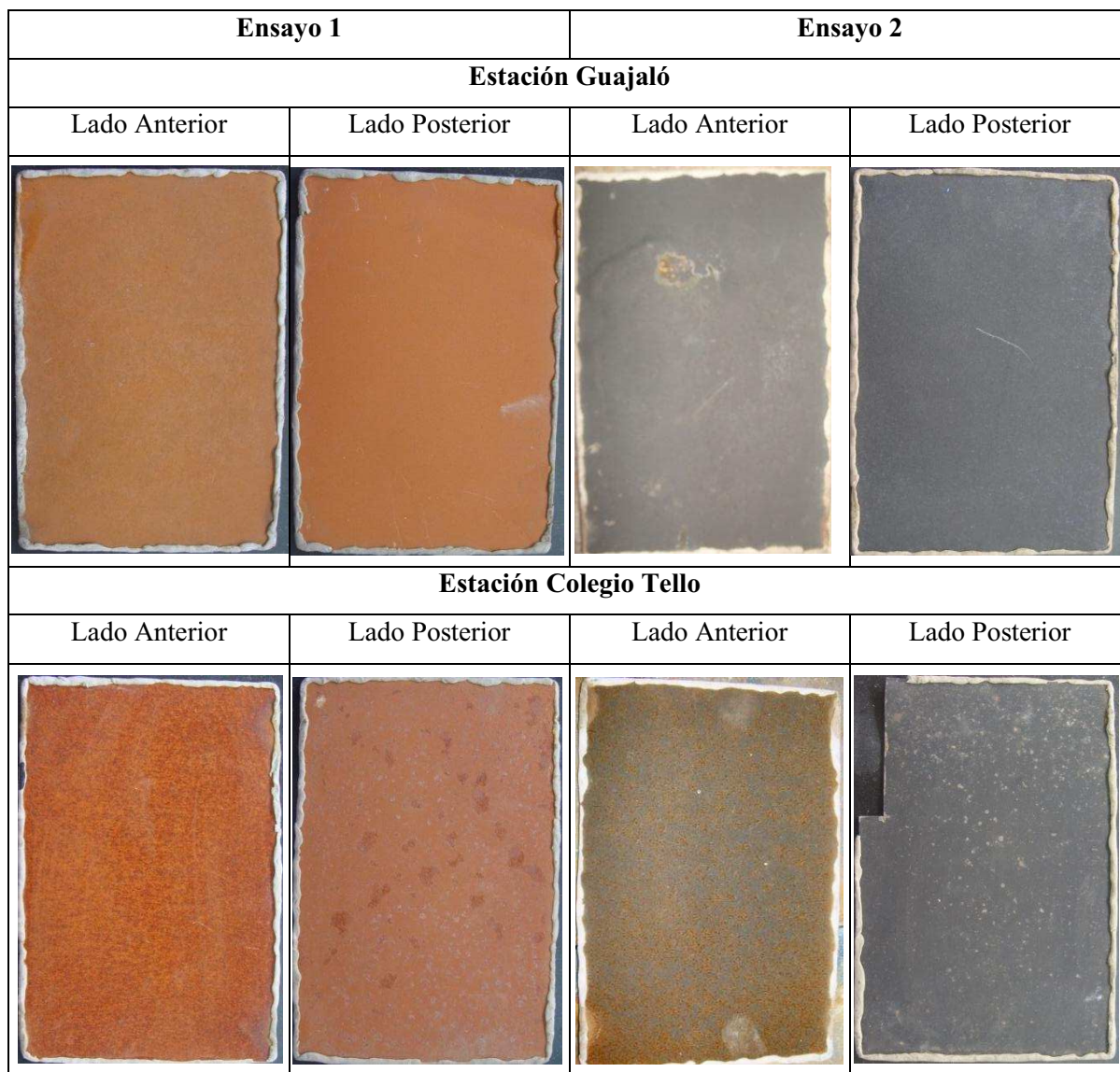
significativa. El mismo comportamiento se observa al comparar entre sistemas sus respectivos lados posteriores.



**Figura 3.16.** Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre sistemas para las estaciones de Quito - lado posterior

La figura 3.17 sirve para realizar una comparación visual de los dos sistemas de pintura para la estación Guajaló, la cual presenta el mayor porcentaje de corrosión en Quito, y la estación Colegio Tello, que tiene el mayor porcentaje de corrosión entre todas las estaciones. Además, como se observa en la figura 3.18, el lado posterior de las placas, está menos corroído que el lado anterior.

Debido a que las composiciones de las pinturas son las mismas, se descarta la posibilidad de que la diferencia en el comportamiento entre los dos sistemas sea dado por diferencias en cantidad de resina, cantidad de pigmento, cantidad de solvente o cantidad de cargas. La diferencia se sujetaría a las propiedades químicas y físicas de cada pigmento y como cada uno se comporta en las distintas estaciones de exposición con los fenómenos ambientales y los contaminantes.



**Figura 3.17.** Fotografías comparativas entre la estación de Guajaló y la estación de Colegio Tello a los 6 meses de exposición - lado anterior y posterior

Existe mayor decoloración en el lado anterior, es decir, el lado que está expuesto directamente a la atmósfera, en comparación con el lado posterior, en cada una de las placas expuestas, para todos los ensayos en todas las estaciones.

De igual manera si comparamos entre ensayos, el ensayo 1 con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro tiene mayor decoloración que el ensayo 2 que tiene pigmento nanoparticulado de grafito. Este comportamiento se puede observar en el resto de estaciones.



En las estaciones de Quito no existe gran diferencia entre el ensayo 1 y ensayo 2, debido a que los dos pigmentos, al ser nanoparticulados, presentan ventajas similares frente a los fenómenos atmosféricos y los contaminantes que se encuentran en estas estaciones. En cambio en las estaciones de Esmeraldas y Santo Domingo el ensayo con pigmento nanoparticulado de grafito presenta mejor comportamiento que el óxido de hierro.

Los dos tipos de pigmentos tienen alta resistencia a la radiación UV; pero se ha comprobado que el grafito nanoparticulado puede absorber hasta un 99,8% de la luz (tanto en el UV, visible y el IR), lo cual puede ser una ventaja en comparación con el óxido de hierro, lo que provoca un mejor comportamiento del grafito nanoparticulado (Giudice y Pereyra, 2009).

Además en las atmósferas de Esmeraldas existe mayor concentración de  $\text{SO}_3$  que, junto al cloruro presente en ambientes marinos, incrementa la corrosión ya que el óxido de hierro es químicamente más activo con el  $\text{SO}_3$  que el grafito (Shreir *et al.*, 1994).

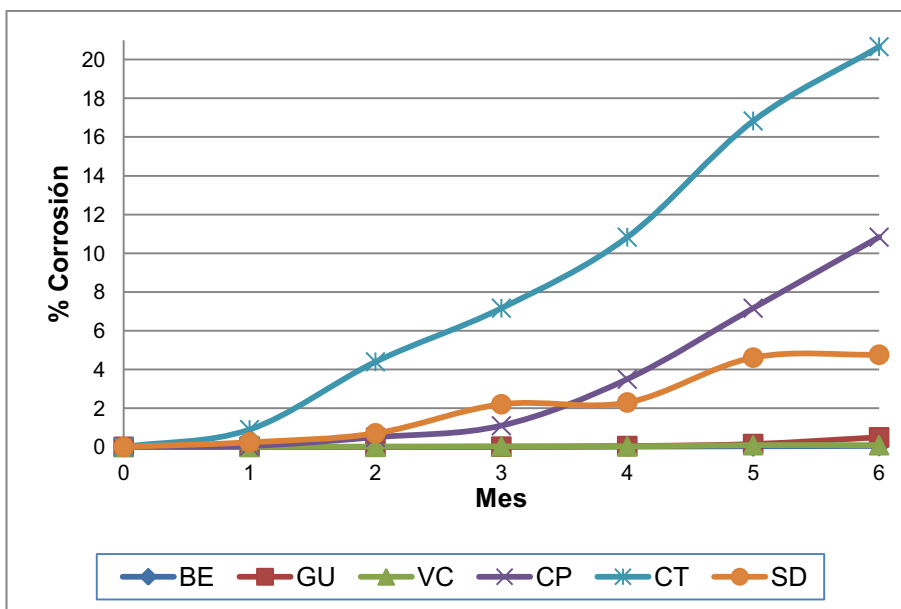
### **3.3.1.1. Ensayo 1**

En la figura 3.18 y 3.19 se observa el avance de la corrosión para el ensayo 1, del lado anterior y posterior respectivamente.

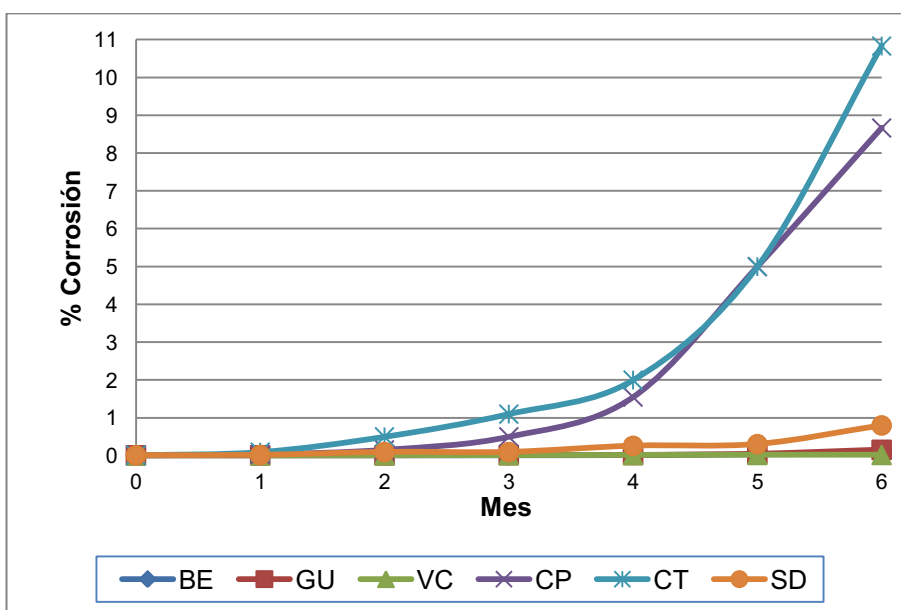
Se observa que la corrosión en la estación Colegio Tello inicia desde el primer mes de exposición, y supera al resto de estaciones; mantiene la misma tendencia durante los seis meses. Luego se ubican, con menor porcentaje de corrosión, las estaciones Capitanía del Puerto y Santo Domingo.

En la figura 3.19 se presenta la corrosión que tiene el lado posterior del ensayo 1 en las diferentes estaciones. Al igual que en el lado anterior la estación Colegio Tello tiene la atmósfera más corrosiva, el proceso corrosivo inicia desde el primer

mes, y se agrava en los últimos meses. Este comportamiento es seguido muy de cerca por la estación Capitanía del Puerto. La estación Santo Domingo en cambio sigue la tendencia de las estaciones de Quito.



**Figura 3.18.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 1 - lado anterior

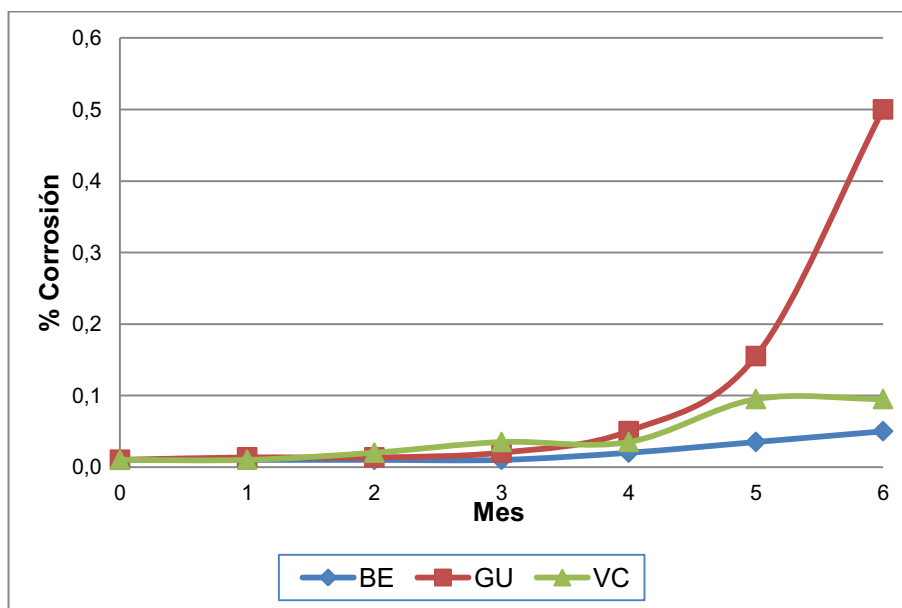


**Figura 3.19.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 1 - lado posterior

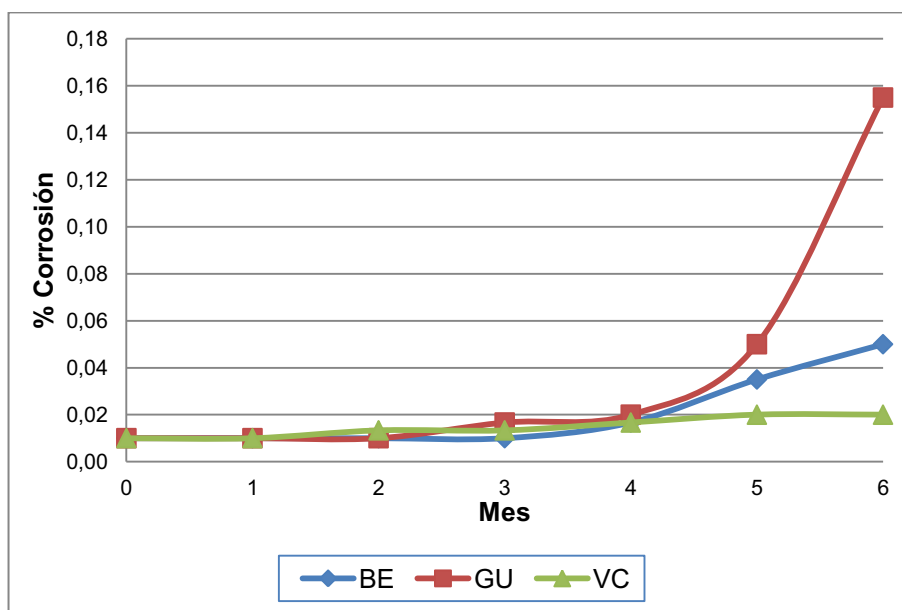
La estación Colegio Tello es un ambiente industrial, por lo que, se demuestra que para el ensayo 1 el ambiente industrial es el más destructivo.

En las figuras 3.20 y 3.21 se hace una comparación de porcentaje de corrosión, durante los seis meses de exposición, solamente entre las estaciones de Quito ya que en las figuras 3.19 y 3.20 no se aprecia la diferencia de porcentaje de corrosión existente entre las estaciones Belisario, Guajaló y Valle de los Chillos.

En esta comparación se observa que la estación con una atmósfera más degradante es Guajaló, ya que tiene un porcentaje de corrosión más alto, principalmente en los últimos meses; seguido por la estación Valle de los Chillos. La estación menos corrosiva es Belisario, excepto en el lado posterior, en la que la menos corrosiva es la estación Valle de los Chillos ya que tiene menor porcentaje de corrosión.



**Figura 3.20.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en las estaciones de Quito para el ensayo 1 - lado anterior



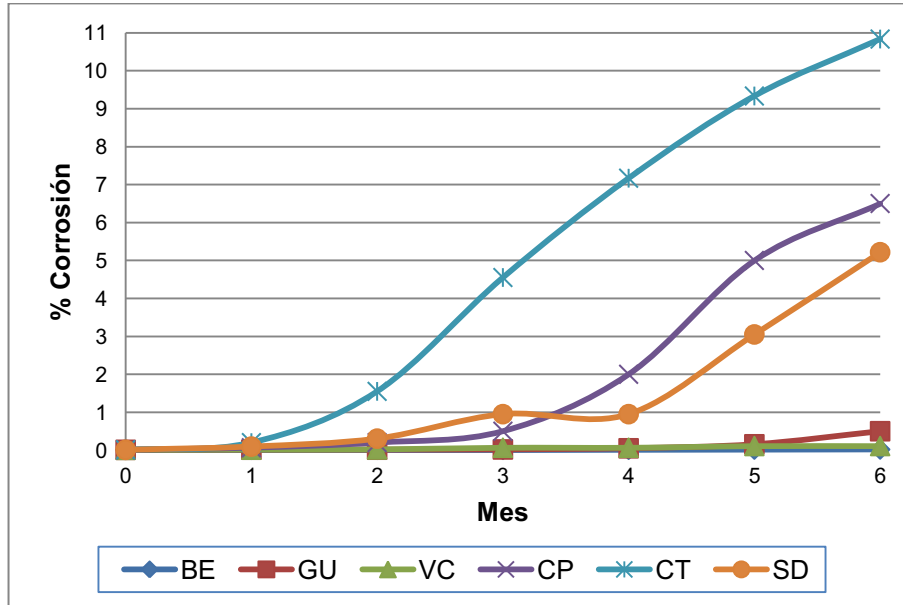
**Figura 3.21.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en las estaciones de Quito para el ensayo 1 - lado posterior

### 3.3.1.2. Ensayo 2

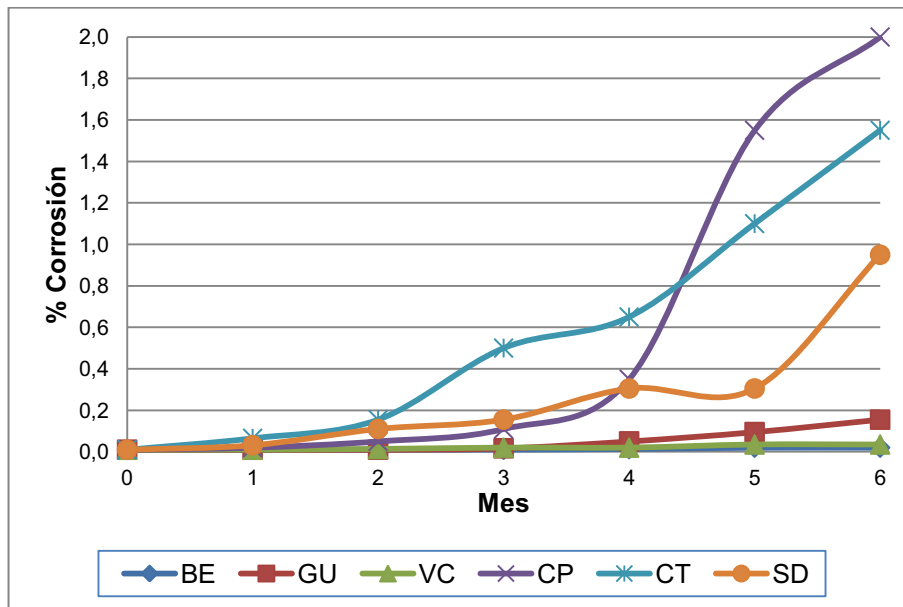
El ensayo 2 se corroe más rápido en la estación Colegio Tello que en el resto de estación; luego están las estaciones Capitanía del Puerto y Santo Domingo que tienen el mismo comportamiento, puesto que la diferencia de corrosión es de tan solo 1%, a continuación se encuentran las estaciones de Quito. Esto se puede apreciar en la figura 3.22.

El comportamiento del lado posterior del ensayo tiene ciertas diferencias con el lado anterior, dado que, a partir del cuarto mes la corrosión de la estación Capitanía del Puerto supera a la estación Colegio Tello, pero este aumento es de solamente 0,6%. Luego está la estación Santo Domingo. Las estaciones de Quito son las que presentan menor corrosión. Esto se puede observar en la figura 3.23.

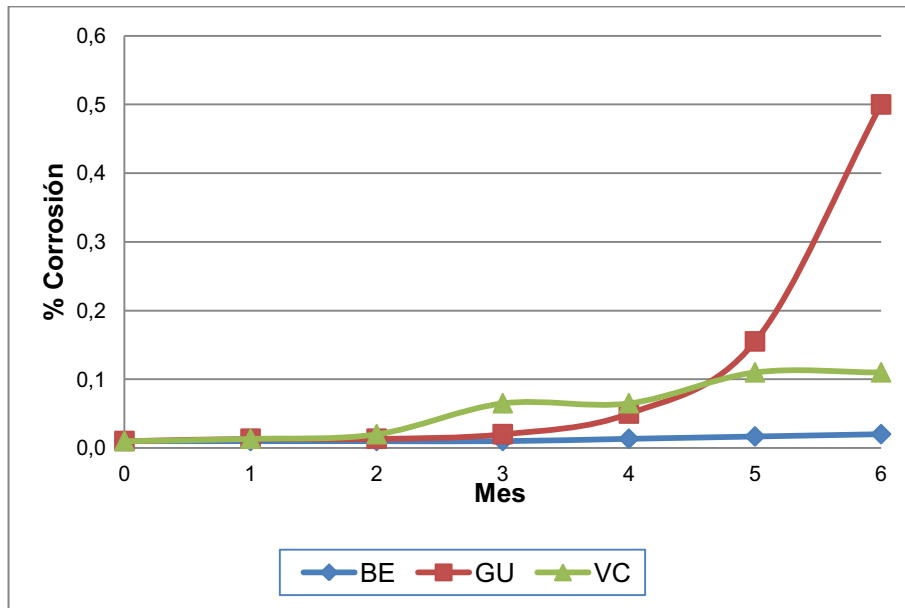
Para tener una mejor apreciación del comportamiento de las estaciones de Quito, es necesario hacer un gráfico que presente solo el porcentaje de corrosión de estas estaciones. Esto se observa en los figuras 3.24 y 3.25.



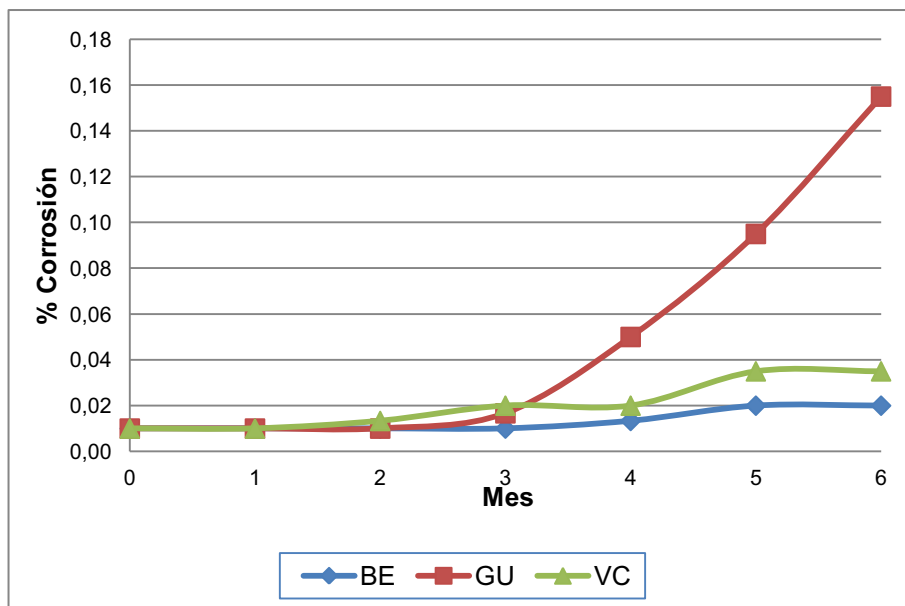
**Figura 3.22.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 2 - lado anterior



**Figura 3.23.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición en todas las estaciones para el ensayo 2 - lado posterior



**Figura 3.24.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición para las estaciones de Quito para el ensayo 2 - lado anterior

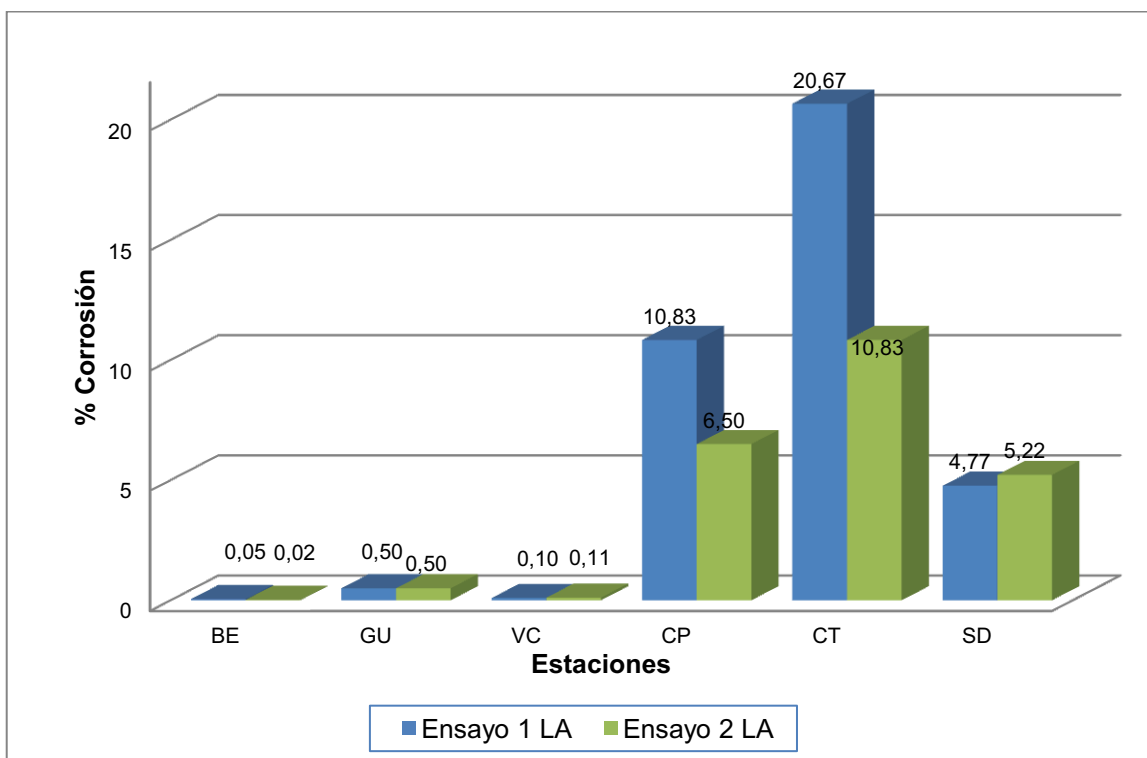


**Figura 3.25.** Porcentaje de corrosión durante los 6 meses de exposición para las estaciones de Quito para el ensayo 2 - lado posterior

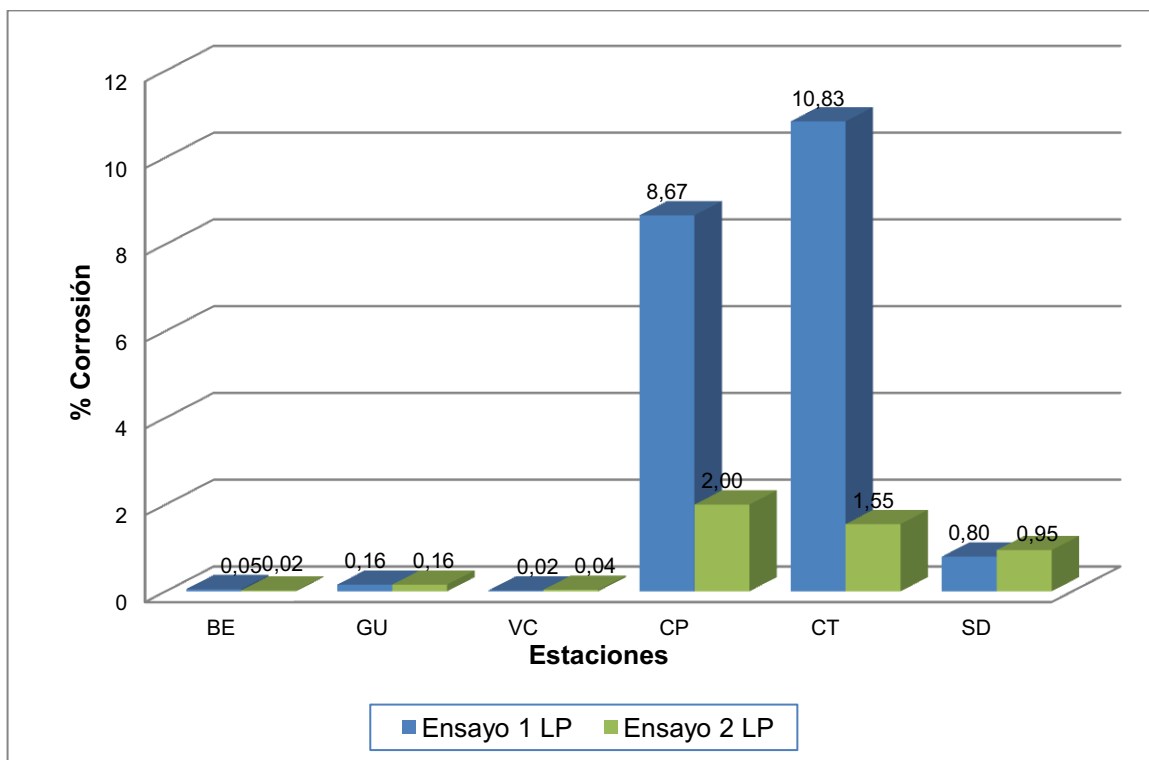
### 3.3.2. RESULTADOS POR ESTACIÓN

Como se observa en las figuras 3.26 y 3.27, en general, las estaciones que presentan mayor agresividad atmosférica sobre las placas de acero cubiertas con pinturas alquídicas, son las estaciones ubicadas en la costa (Colegio Tello, Capitanía del Puerto y Santo Domingo) en comparación con las de Quito.

Específicamente la estación Colegio Tello es en donde la agresividad atmosférica es superior, tanto para el ensayo 1 y ensayo 2 tanto del lado anterior y posterior; excepto en el lado posterior del ensayo 2, en el cual la estación Capitanía del Puerto tiene un aumento de solo 0,45 % comparada con la estación Colegio Tello. La estación en la Capitanía del Puerto es la segunda con mayor agresividad atmosférica, seguida por la estación en Santo Domingo y las estaciones ubicadas en Quito.



**Figura 3.26.** Evaluación comparativa de los porcentajes de corrosión entre estaciones - lado anterior



**Figura 3.27.** Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre estaciones - lado posterior

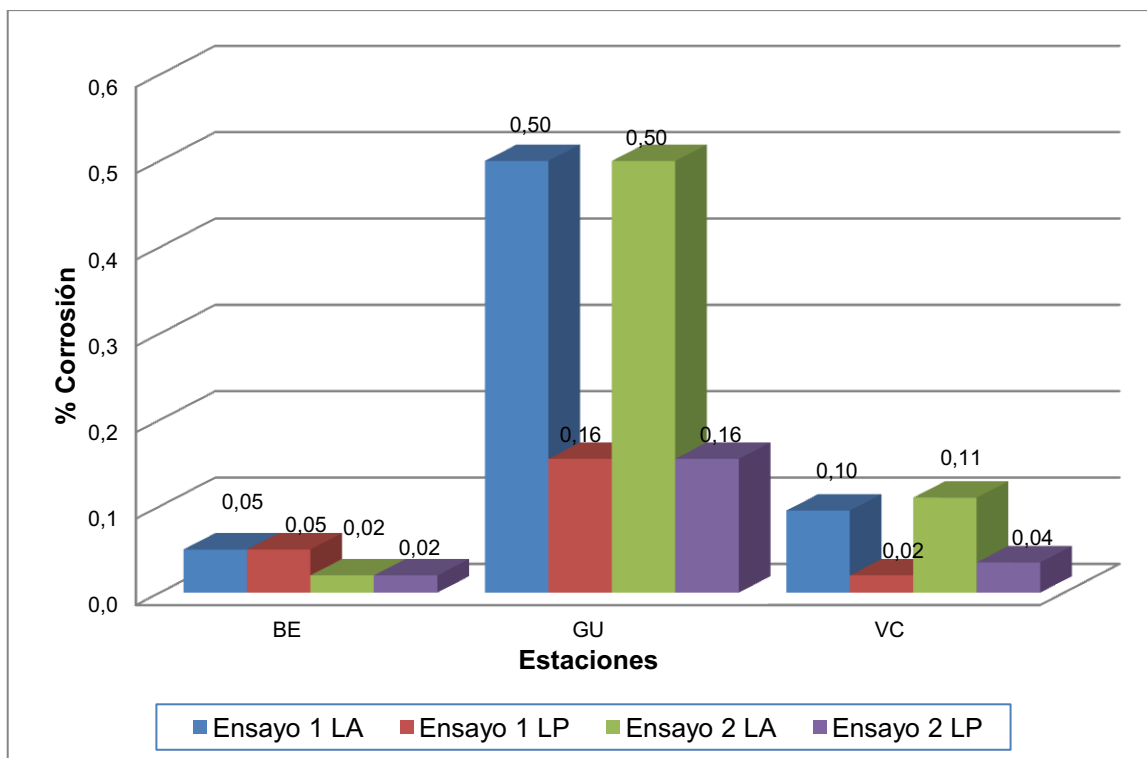
En la figura 3.28 solo se muestran los resultados de las estaciones de Quito, y se aprecia que la atmósfera con mayor agresividad es la estación de Guajaló, con una atmósfera urbana e industrial, ya que el porcentaje de corrosión es mayor que las otras estaciones. Luego está la estación Valle de los Chillos y la estación Belisario con atmósferas urbanas. El comportamiento del lado anterior es similar al lado posterior de las placas.

En la figura 3.29 se observa una comparación visual entre los blancos (probetas sin corrosión) de los dos sistemas de pintura y las placas de los dos sistemas de pintura expuestas en la estación Guajaló, la cual presenta el mayor porcentaje de corrosión en Quito, y la estación Colegio Tello, que tiene el mayor porcentaje de corrosión entre todas las estaciones.

El medio ambiente industrial con sus contaminantes atmosféricos presentes en la estación del Colegio Tello, como  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ , parecen ser los factores más



importantes en el fallo de los revestimientos, incluso más que el ambiente marino de la Capitanía del Puerto, la humedad de la estación de Santo Domingo y las atmósferas urbanas de Quito. La atmósfera con menor agresividad es la estación Belisario, cuyo principal contaminante es el CO, O<sub>3</sub> y material particulado.

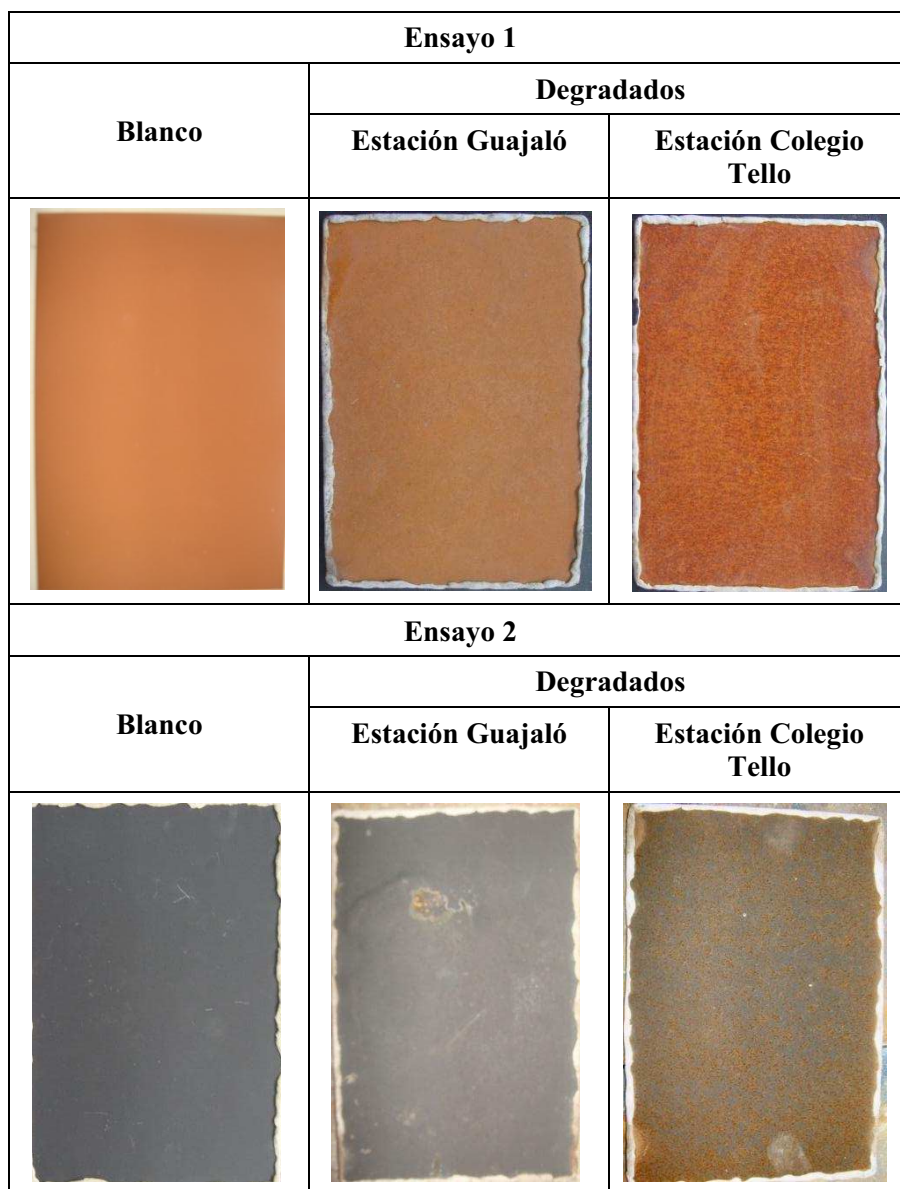


**Figura 3.28.** Evaluación comparativa de porcentajes de corrosión entre estaciones de la ciudad de Quito

Cabe señalar que, una característica clave del proceso electroquímico de la corrosión es la presencia de un electrolito, este electrolito se compone de lluvia que lleva iones que contaminan la superficie del revestimiento. El electrolito contiene material procedente de la contaminación atmosférica, tales como polvo, sales de cloruros y sulfatos soluble en agua, etc. Los cloruros y sulfatos son muy conocidos como estimuladores de la corrosión, que tienen una clara influencia sobre el curso de las reacciones de corrosión (Buxbaum y Pfaff, 2005).

Por lo tanto, el efecto barrera que estos pigmentos proporcionan a la pintura, se ve reducido por la presencia de contaminantes como los sulfatos, los cuales son

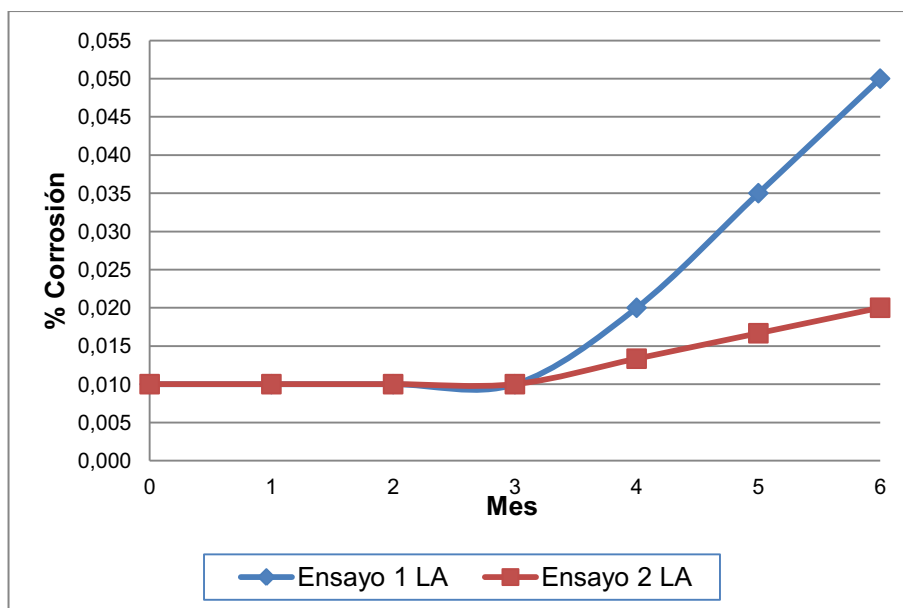
altos en las estaciones Colegio Tello y Capitanía del Puerto, que provocan una aceleración del proceso corrosivo en los revestimientos en comparación con el resto de estaciones en Santo Domingo y Quito.



**Figura 3.29.** Fotografías comparativas entre sistemas para las estaciones de Quito - lado anterior y 6 meses de exposición

### 3.3.2.1. Estación Belisario

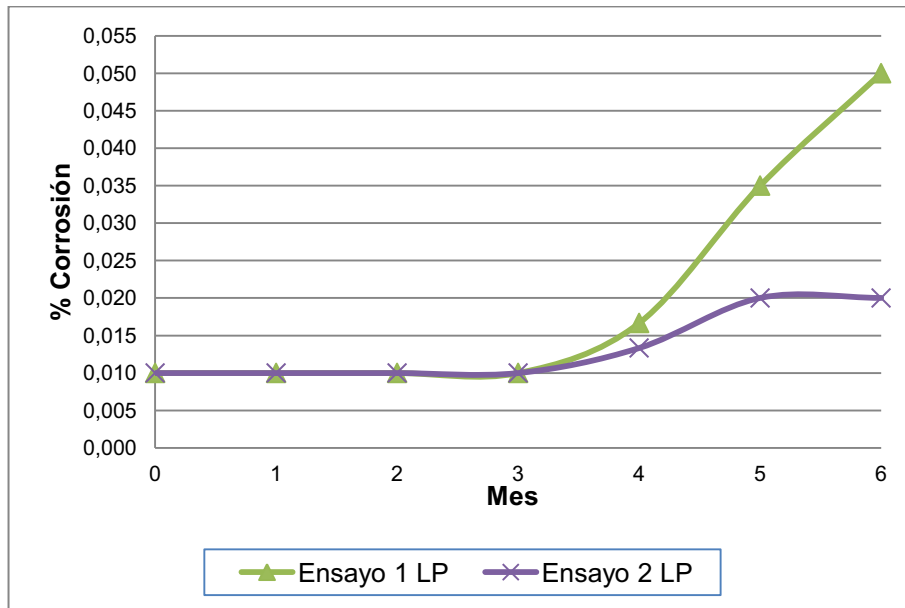
En la figura 3.30 se observa el comportamiento de los ensayos en la estación Belisario; la cual, como ya se mencionó anteriormente, es la estación que presenta menor corrosión.



**Figura 3.30.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Belisario - lado anterior

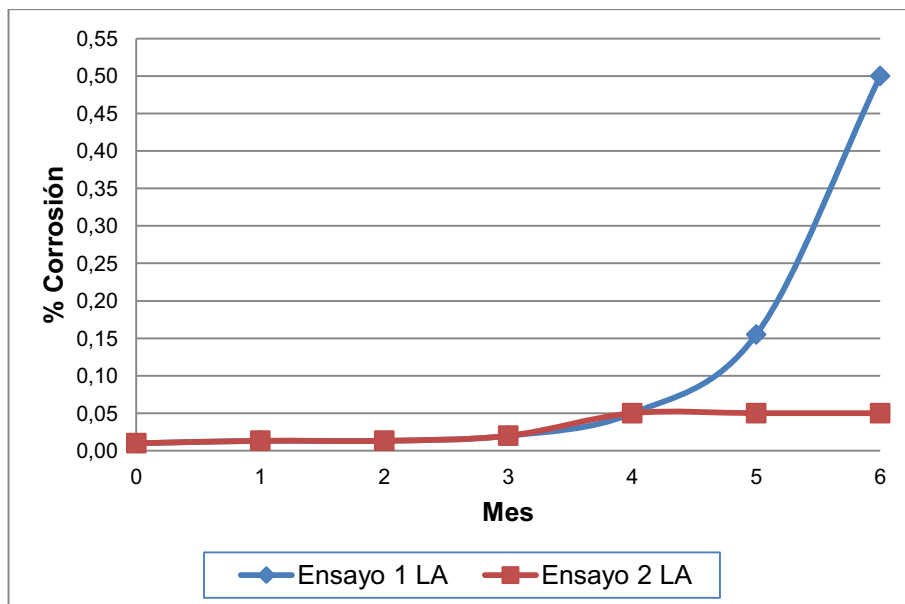
Como se ve en la figura 3.30 el ensayo 1 y el ensayo 2 tienen el mismo comportamiento hasta el mes 3 luego del cual, el ensayo 1 empieza a tener mayor degradación en comparación con el ensayo 2, aunque la diferencia de corrosión al sexto mes es de solamente 0,03%.

Existe la misma tendencia de porcentaje de corrosión entre el lado anterior y posterior de ambos ensayos expuestos en la estación Belisario de la ciudad de Quito, esto se aprecia en la figura 3.31.



**Figura 3.31.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Belisario - lado posterior

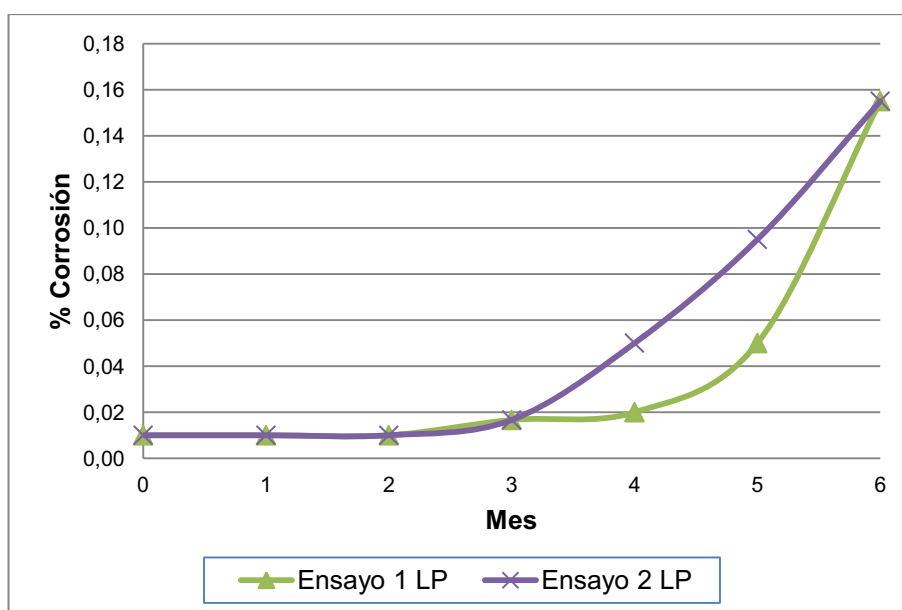
### 3.3.2.2. Estación Guajaló



**Figura 3.32.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Guajaló - lado anterior

Como se observa en la figura 3.32 recién en el cuarto mes se aprecia una diferencia entre los porcentajes de corrosión de los dos ensayos, y el más corroído es el ensayo 1.

En la figura 3.33 se mira la corrosión de los lados posteriores de los ensayos para esta estación, en este caso el ensayo 2 empieza a tener mayor ataque corrosivo a partir del tercer mes en comparación con el lado anterior; sin embargo, a pesar que la evolución de la corrosión es diferente, al sexto mes los dos tienen el mismo porcentaje de corrosión. La estación Guajaló al tener una atmósfera industrial y urbana es la que posee mayor ataque corrosivo con respecto a las otras estaciones de Quito.

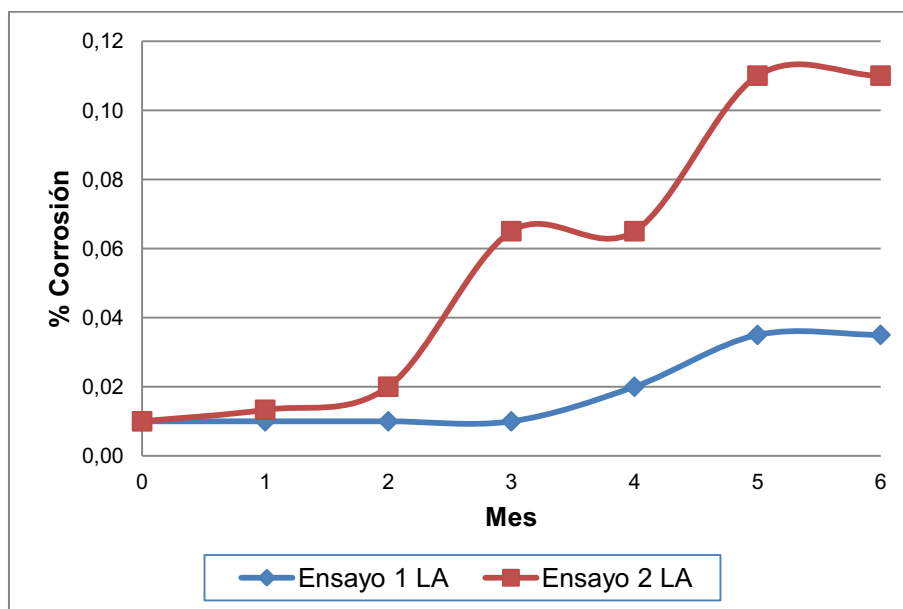


**Figura 3.33.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Guajaló - lado posterior

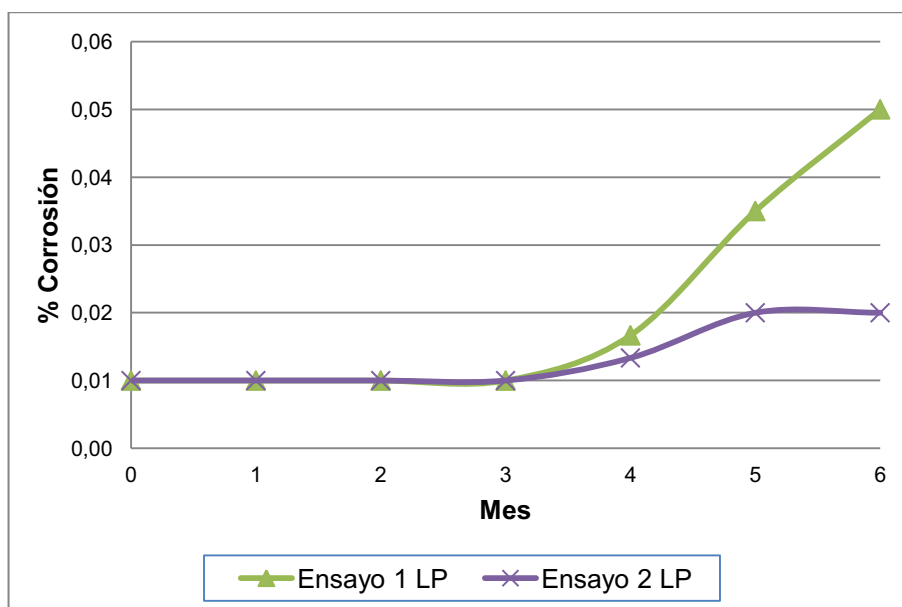
### 3.3.2.3. Estación Valle de los Chillos

Las figuras 3.34 y 3.35 presentan el avance de la corrosión de los dos ensayos para la estación Valle de los Chillos. El ensayo 1 se empieza a corroer a partir del segundo mes; mientras que el ensayo 2 se empieza a corroer a partir del mes 4;

nuevamente se comprueba que el ensayo 2 tiene mayor resistencia a la corrosión que el ensayo 1.



**Figura 3.34.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Valle de los Chillos – lado anterior



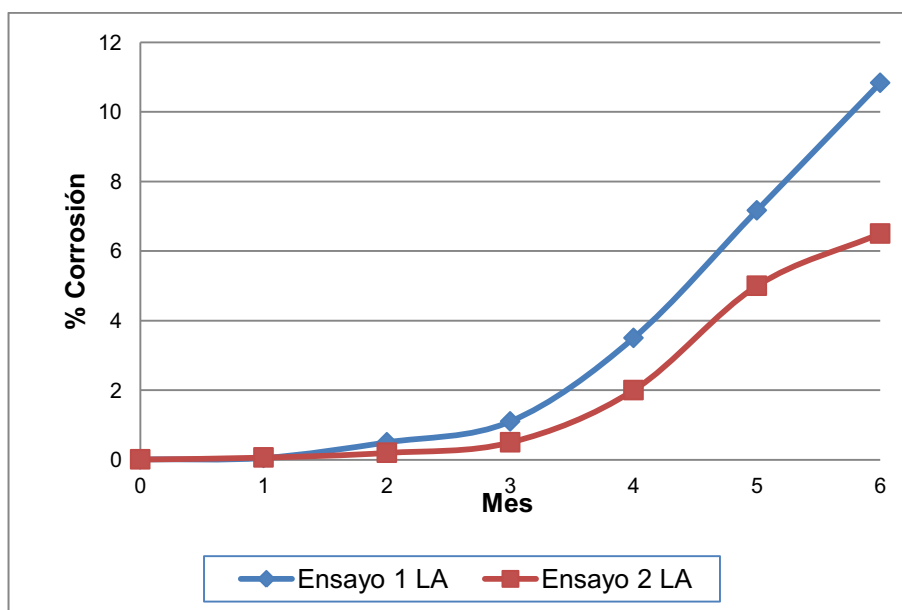
**Figura 3.35.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado posterior

En el lado posterior, al igual que en el lado anterior, el ensayo 2 tiene una menor degradación en comparación que el lado anterior; sin embargo, la diferencia del comportamiento de ambos ensayos se empieza a apreciar a partir del mes cuarto. Esto se observa en la figura 3.35.

#### 3.3.2.4. Estación Capitanía del Puerto

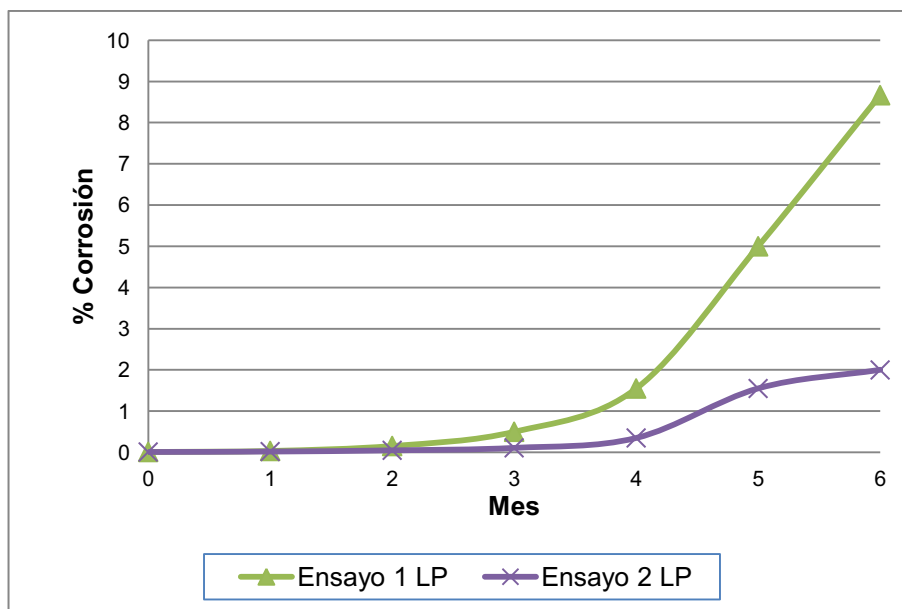
En la estación Capitanía del Puerto la tendencia existente entre el porcentaje de corrosión del ensayo 1 y el ensayo 2 es parecida, aunque al término del sexto mes la diferencia del porcentaje de corrosión es de 2%, esto se observa en la figura 3.36.

El proceso corrosivo es evidente en esta estación ya que el ambiente marino acelera el ataque de los agentes corrosivos a los sistemas de pintura, a esto también se suma la gran concentración del contaminante  $\text{SO}_2$  que es la mayor de todas las estaciones.



**Figura 3.36.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Capitanía del Puerto - lado anterior

En la figura 3.37 se grafican los datos de corrosión del lado posterior, los cuales tienen el mismo comportamiento que los lados expuestos, aunque la diferencia de corrosión al sexto mes es de aproximadamente un 6%.



**Figura 3.37.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Capitanía del Puerto - lado posterior

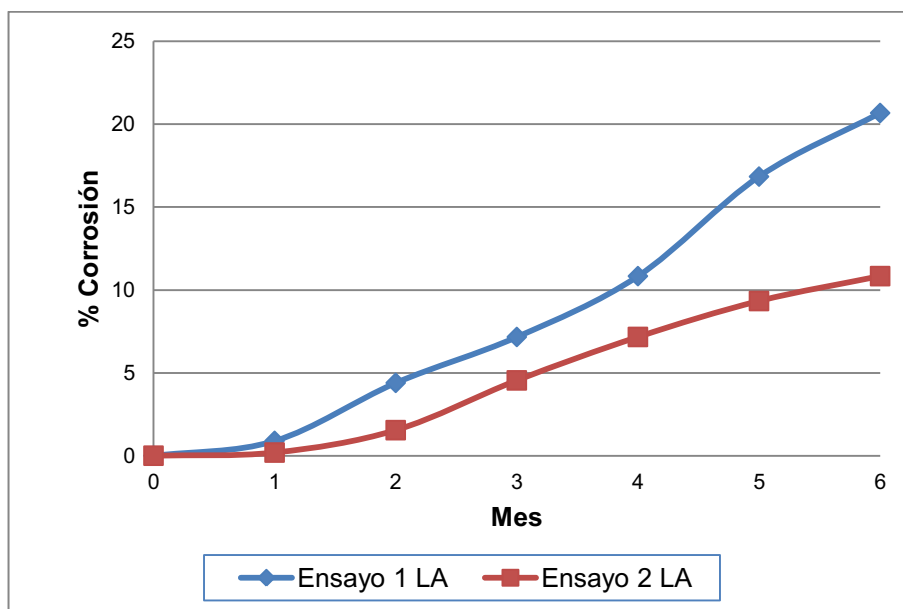
### 3.3.2.5. Estación Colegio Tello

Como se observa en la figura 3.38 la atmósfera contaminante del Colegio Tello provoca que la corrosión se manifieste de manera apreciable desde el segundo mes; el ensayo 1 es el que se empieza a corroer más rápido en comparación con el ensayo 2, al final del sexto mes la diferencia de corrosión es de aproximadamente 10 %, que es la más alta entre todas las estaciones. Esto demuestra que para el ensayo 1, las condiciones existentes en esta atmósfera afectan más el recubrimiento que en otras estaciones.

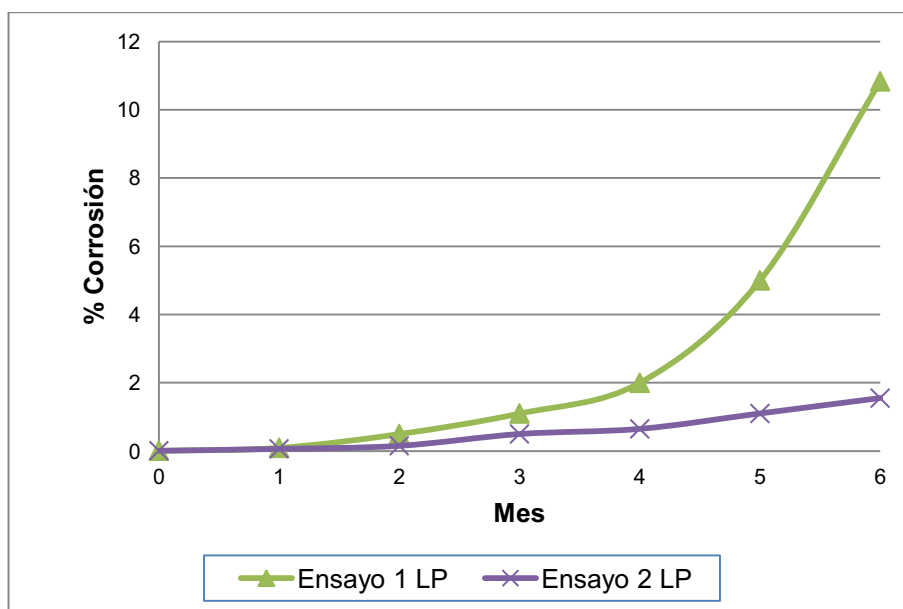
Esta estación tiene una atmósfera industrial, cuyos contaminantes provienen de la Refinería de Esmeraldas, entre ellos el  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ ; este es un factor importante



que provoca la aceleración del proceso corrosivo para los dos ensayos; pero principalmente para el ensayo 1.



**Figura 3.38.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado anterior

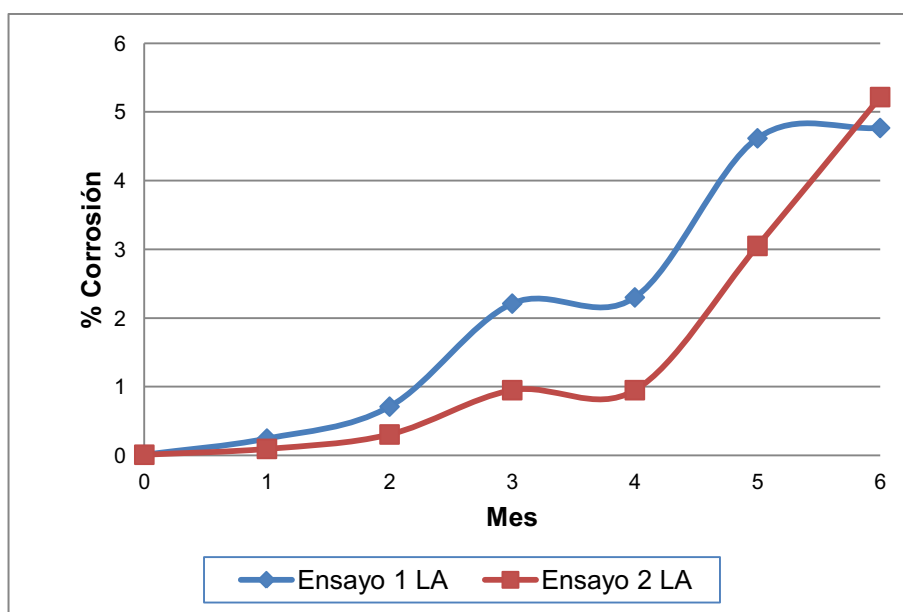


**Figura 3.39.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado posterior

En la figura 3.39 se aprecia que, el porcentaje de corrosión es mayor para el ensayo 1 que para el ensayo 2; estos comportamientos son para el lado posterior.

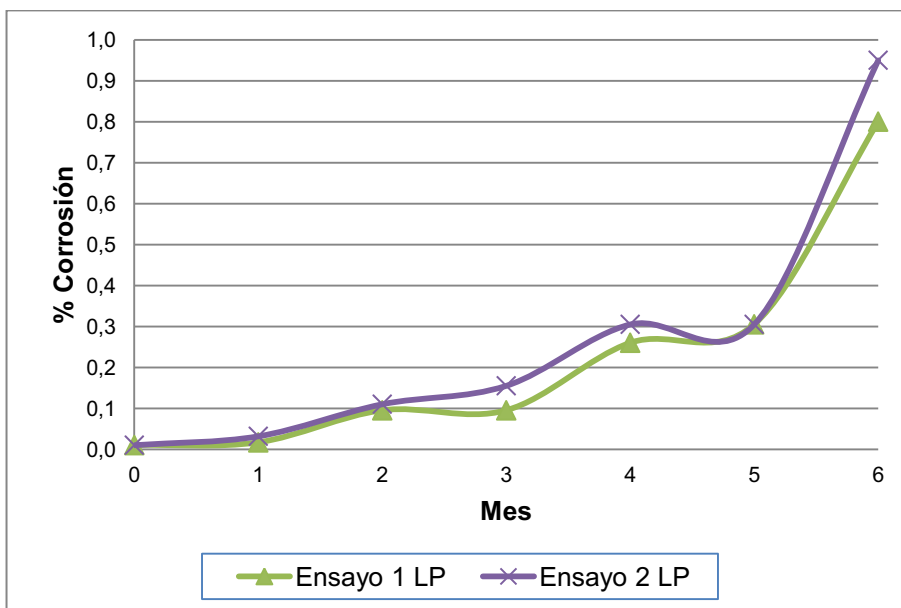
### 3.3.2.6. Estación Santo Domingo

En la figura 3.40 se observa el comportamiento de los dos sistemas de pintura expuestos en la estación Santo Domingo. En el segundo mes los ensayos empiezan a corroerse; el ensayo 1 se corroe con mayor rapidez que el ensayo 2; pero al término del sexto mes el ensayo 2 iguala en porcentaje de corrosión al ensayo 1.



**Figura 3.40.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado anterior

En la figura 3.41, que corresponde a los lados posteriores de las placas, se observa que los dos ensayos tienen el mismo comportamiento durante los seis meses de exposición, al final de los seis meses la diferencia entre los dos ensayos es de apenas 0,1%

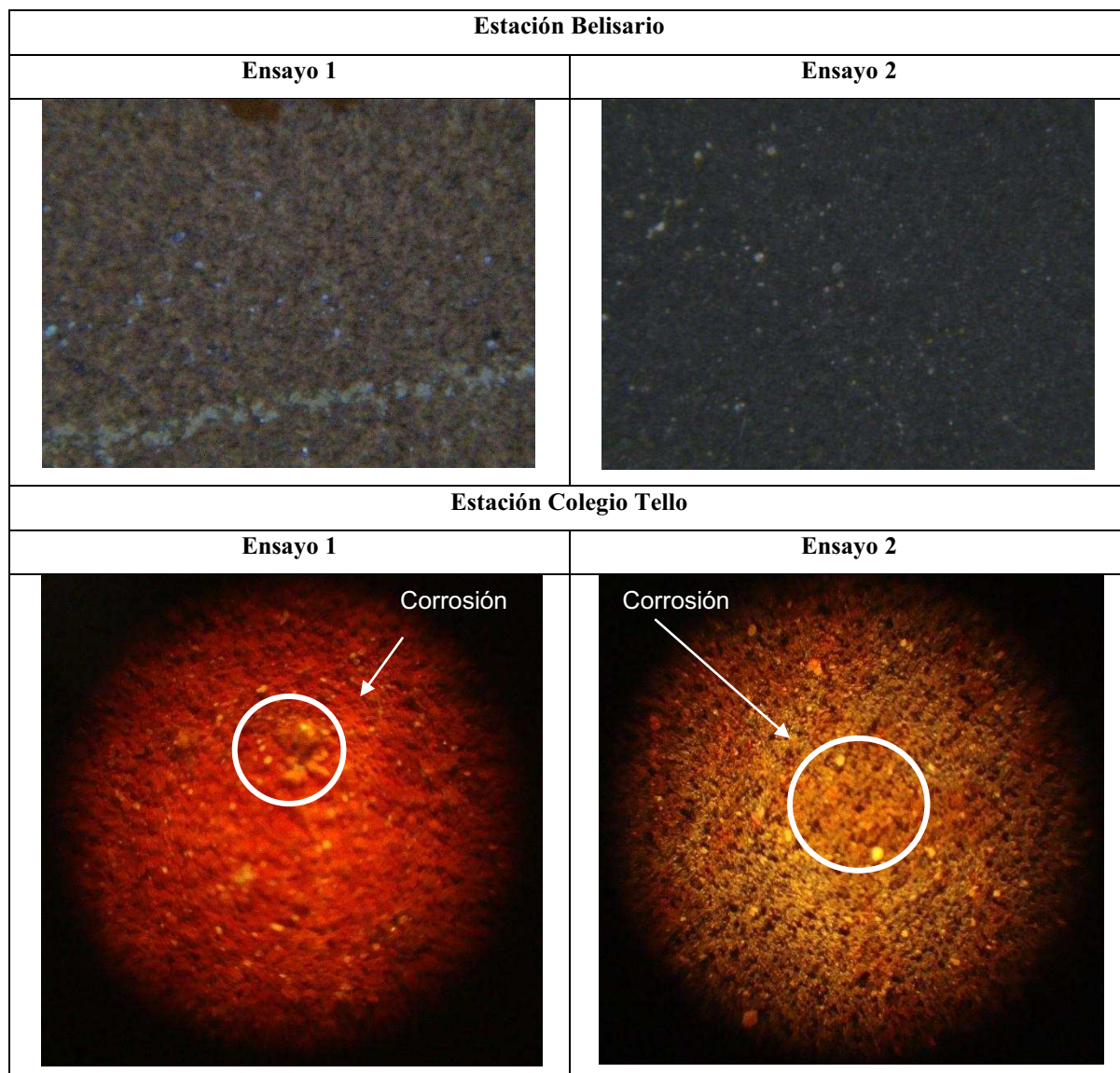


**Figura 3.41.** Porcentaje de corrosión de los dos ensayos durante los 6 meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado posterior

### 3.3.3. RESULTADOS MICROSCÓPICOS

Luego haber sido sometidos a seis meses de exposición atmosférica, los ensayos se evaluaron con observaciones al microscopio, lo cual determinó que el deterioro de las pinturas se produjo principalmente por corrosión y pérdida de color o decoloración.

En la figura 3.42 se observa la comparación microscópica entre la estación que tiene los ensayos más degradados que es la estación Colegio Tello en la ciudad de Esmeraldas y la estación Belisario en la ciudad de Quito, la cual presenta poco, o ningún punto de corrosión al término de los 6 meses de exposición al medio ambiente.



**Figura 3.42.** Fotografías microscópicas del ensayo 1 y ensayo correspondientes a las estaciones Belisario y Colegio Tello. Aumento 10X

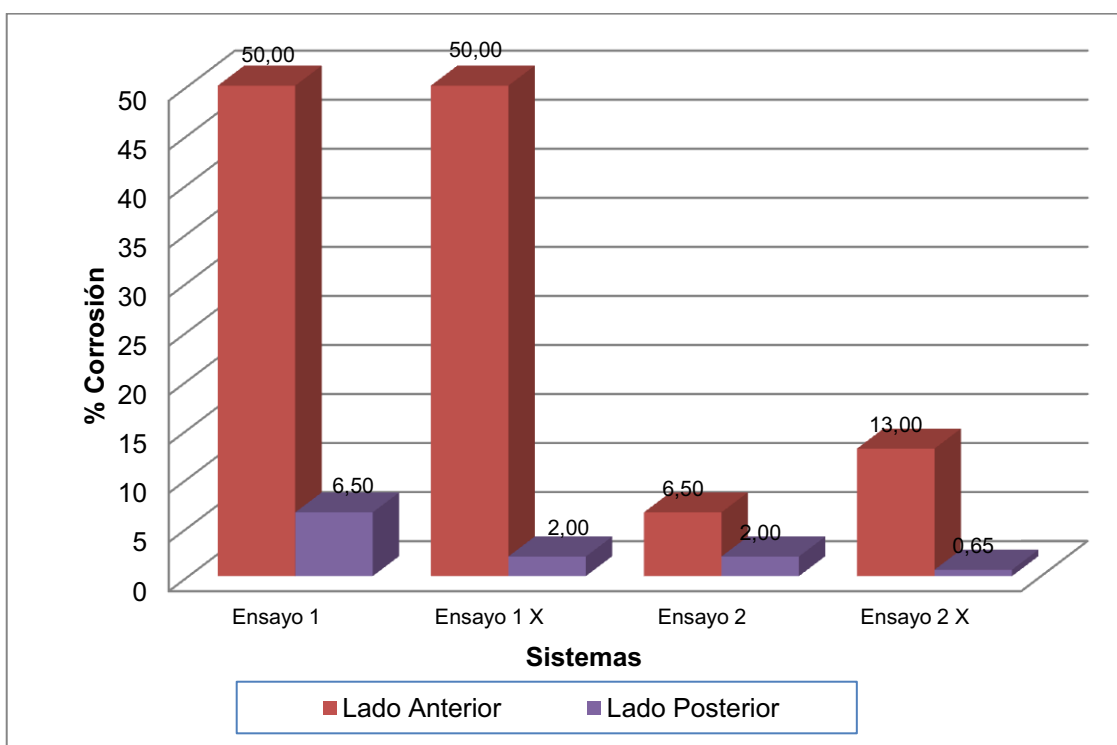
### 3.4. RESULTADOS DE LOS SISTEMAS EXPUESTOS A LOS ENSAYOS ACELERADOS EN LA CÁMARA SALINA

El sistema tipo 1 y sistema tipo 2 fueron sometidos a los ensayo según la norma ASTM G85-09 A.5 "Prohesion": Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing y la norma ASTM B117-07: Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

### 3.4.1. RESULTADOS SEGÚN LA NORMA ASTM G85-09 A.5 (“Prohesion”)

El tiempo que fueron sometidas las placas al ensayo Prohesion, en la Cámara de Niebla Salina, fue de 348 horas, debido a que al finalizar este tiempo se obtuvo una degradación drástica de las probetas.

En la figura 3.43 se observan que el revestimiento con mayor protección anticorrosiva es el ensayo 2, tanto para la probeta con corte en “X”, como la probeta sin corte en “X”.



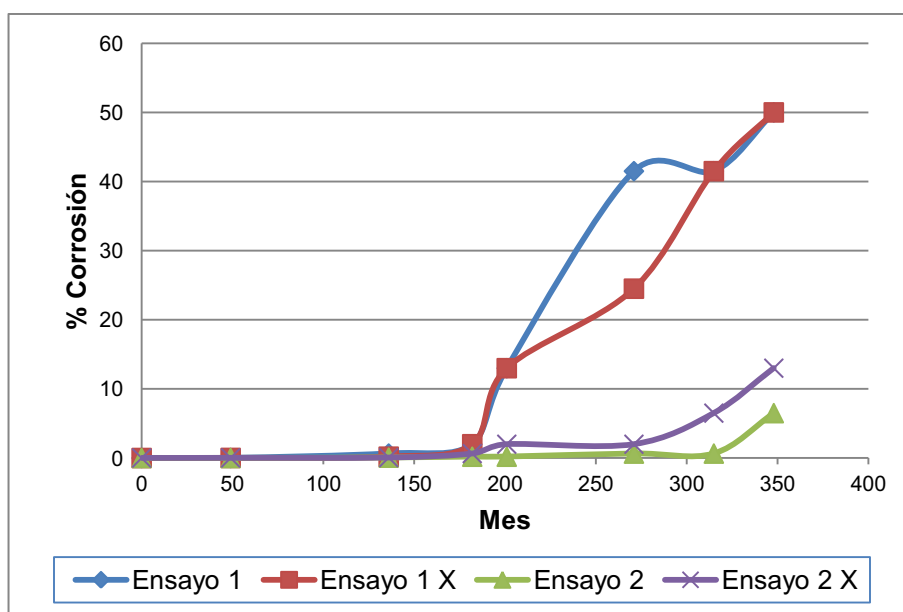
**Figura 3.43.** Porcentaje de corrosión en la Cámara Salina según el ensayo “Prohesion”

El grado de corrosión que presentan los lados posteriores de las probetas no es parecido al observado en las probetas expuestas a la intemperie, ya que estas probetas presentan una degradación menor a las probetas expuestas en la Cámara Salina; esto posiblemente se dé porque la niebla no tiene contacto directo

con el lado posterior de las placas, debido a la inclinación con la que son puestas las placas en el portamuestras.

En la figura 3.44 se indica el avance que tiene el desgaste de las pinturas según las horas de exposición a la niebla salina. Como se observa, aproximadamente a las 180 horas, el desgaste del ensayo 1 empieza a hacerse más evidente, y alcanza el desgaste máximo a las 350 horas.

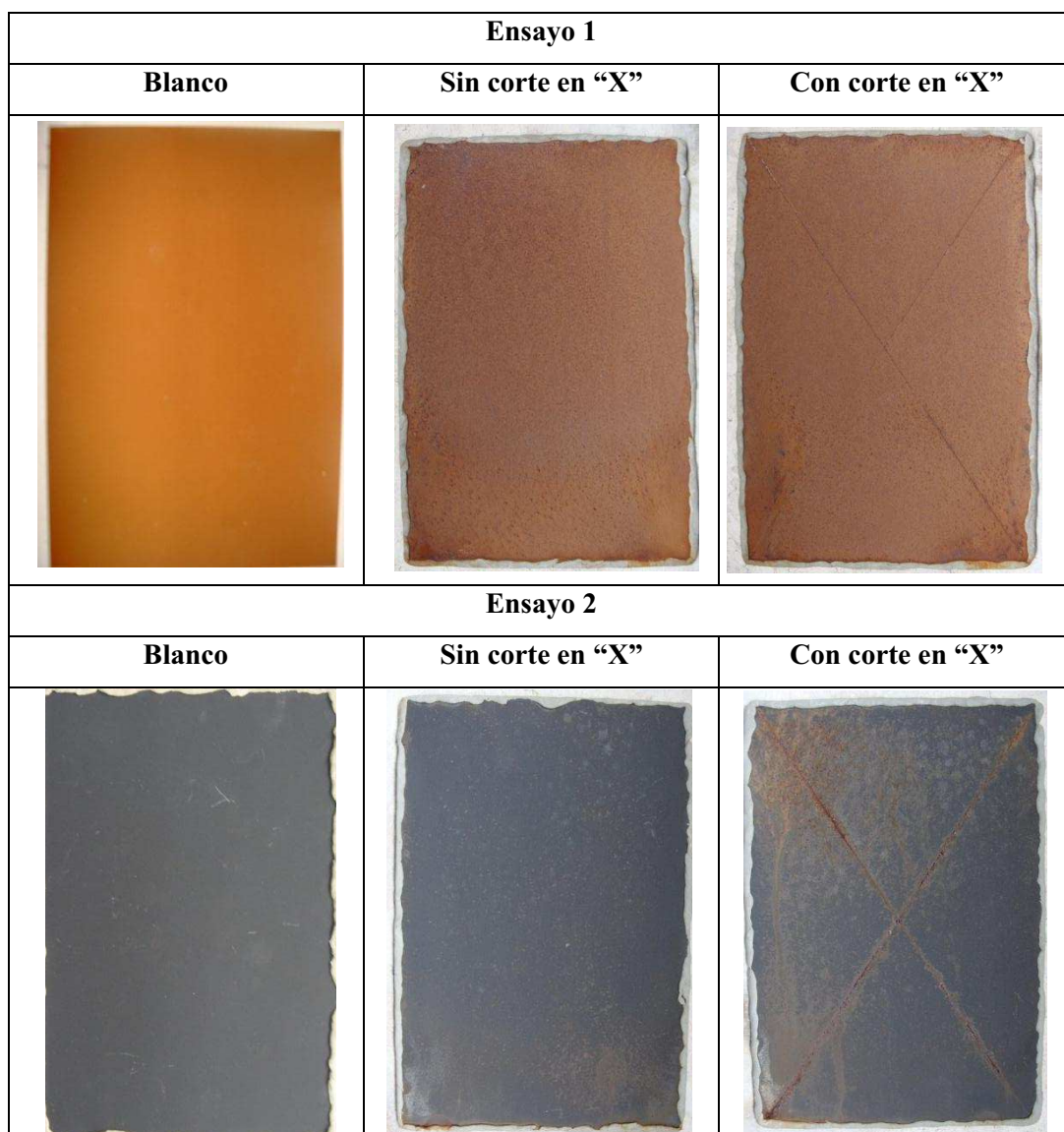
En cambio, para el ensayo 2, el desgaste se hace evidente a las 280 horas de exposición, y al finalizar el ensayo los porcentajes de corrosión son menores que el ensayo 1.



**Figura 3.44.** Avance del porcentaje de corrosión para los dos sistemas de pintura en el ensayo “Prohesion”

En la figura 3.45 se observan las fotografías que muestran los daños sufridos por los sistemas de pintura luego de 348 horas de exposición, en los que se aprecia la corrosión y la pérdida de color.

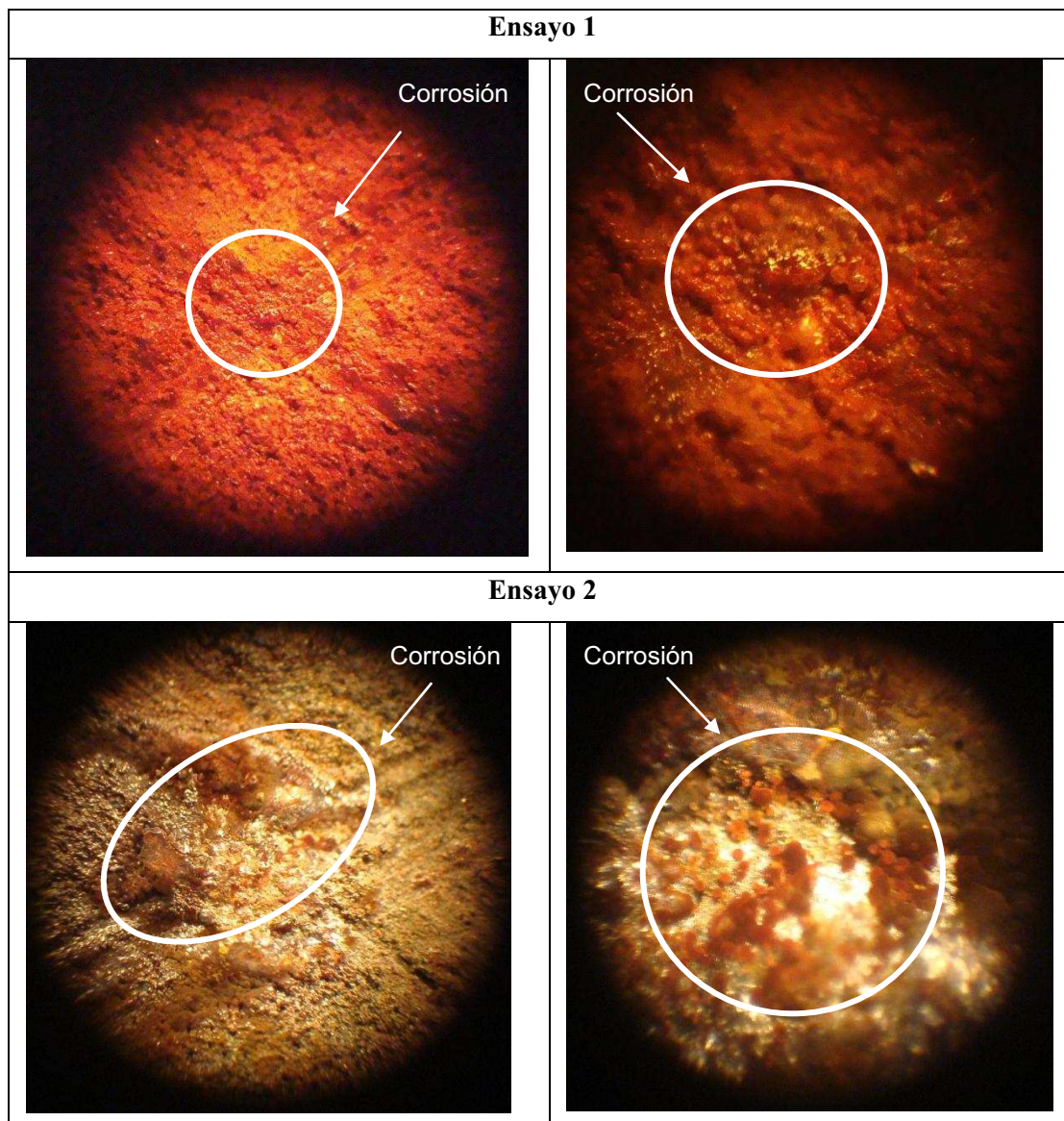
Los resultados obtenidos en la Cámara Salina coinciden con los resultados de los ensayos expuestos al medio ambiente, ya que el ensayo 2 es el que tiene mejor desempeño que el ensayo 1 al término de las respectivas exposiciones en la cámara.



**Figura 3.45.** Fotografías comparativas entre el blanco y las placas expuestas

Las probetas con corte en "X" ayudan a determinar la afinidad que poseen los sistemas de pintura con el sustrato, justamente en el corte se aprecia un avance notable de la corrosión en los dos sistemas de pintura. En la figura 3.46 se observan las fotografías al microscopio de los dos ensayos, aquí se puede ver

que la corrosión inicia por el corte y al final de exposición existe herrumbre a los lados del corte, principalmente en el ensayo 1.



**Figura 3.46.** Fotografías comparativas de los ensayos con corte en “X”. Aumentos de 4X y 10X respectivamente

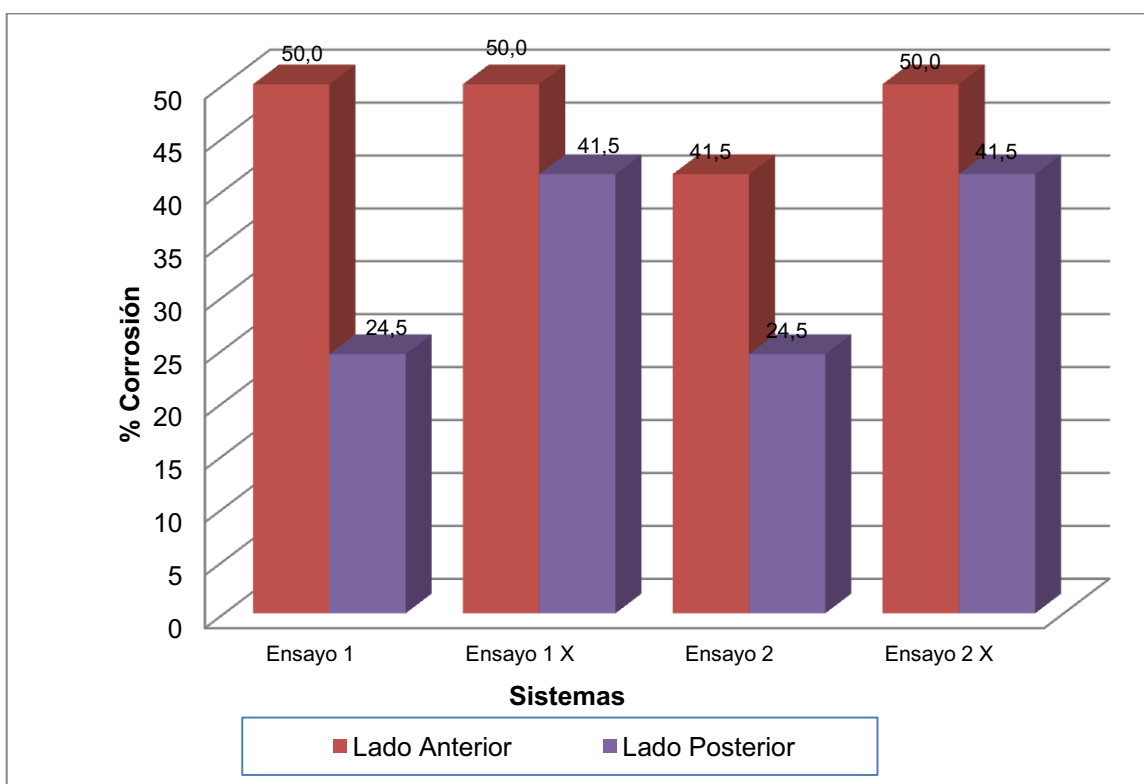
### 3.4.2. RESULTADOS SEGÚN LA NORMA ASTM B117-07

Las probetas de los dos tipos de sistemas de pintura fueron sometidas al ensayo ASTM B117 en la Cámara Salina durante 177 horas, ya que este tiempo fue



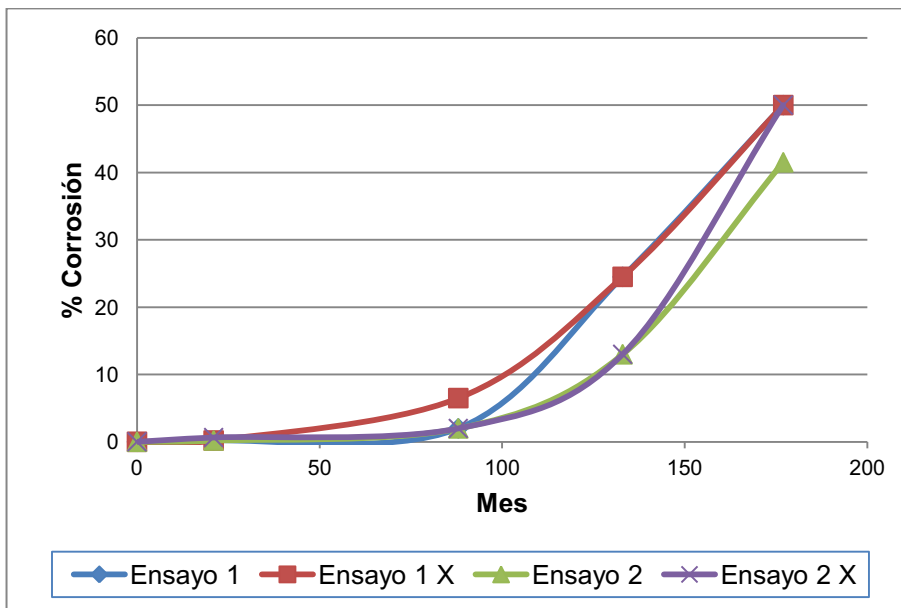
suficiente para que las placas hayan sufrido un gran deterioro en su superficie cubierta.

Como se aprecia en el gráfico 3.47. al término de las 177 horas el ensayo 1, tanto la probeta con corte y sin corte, presenta el mayor porcentaje de corrosión, de 50 %; el mismo comportamiento tiene el ensayo 2 con corte; aunque para el ensayo 2 sin corte el porcentaje de corrosión es menor de 41%-



**Figura 3.47.** Porcentaje de corrosión en la Cámara Salina según el ensayo B117

En la figura de 3.48 se aprecia el avance de la corrosión de los sistemas de pintura en la Cámara Salina. A las 80 horas se evidencia un aumento apreciable de la corrosión para el ensayo 1 con corte en "X", seguido por la placa del ensayo 1 sin corte en "X". El ensayo 2 con corte en "X" iguala el porcentaje de corrosión al término del tiempo de exposición. Con la norma B117 también se aprecia que el ensayo 2 tiene el mejor desempeño, en comparación con el ensayo 1.



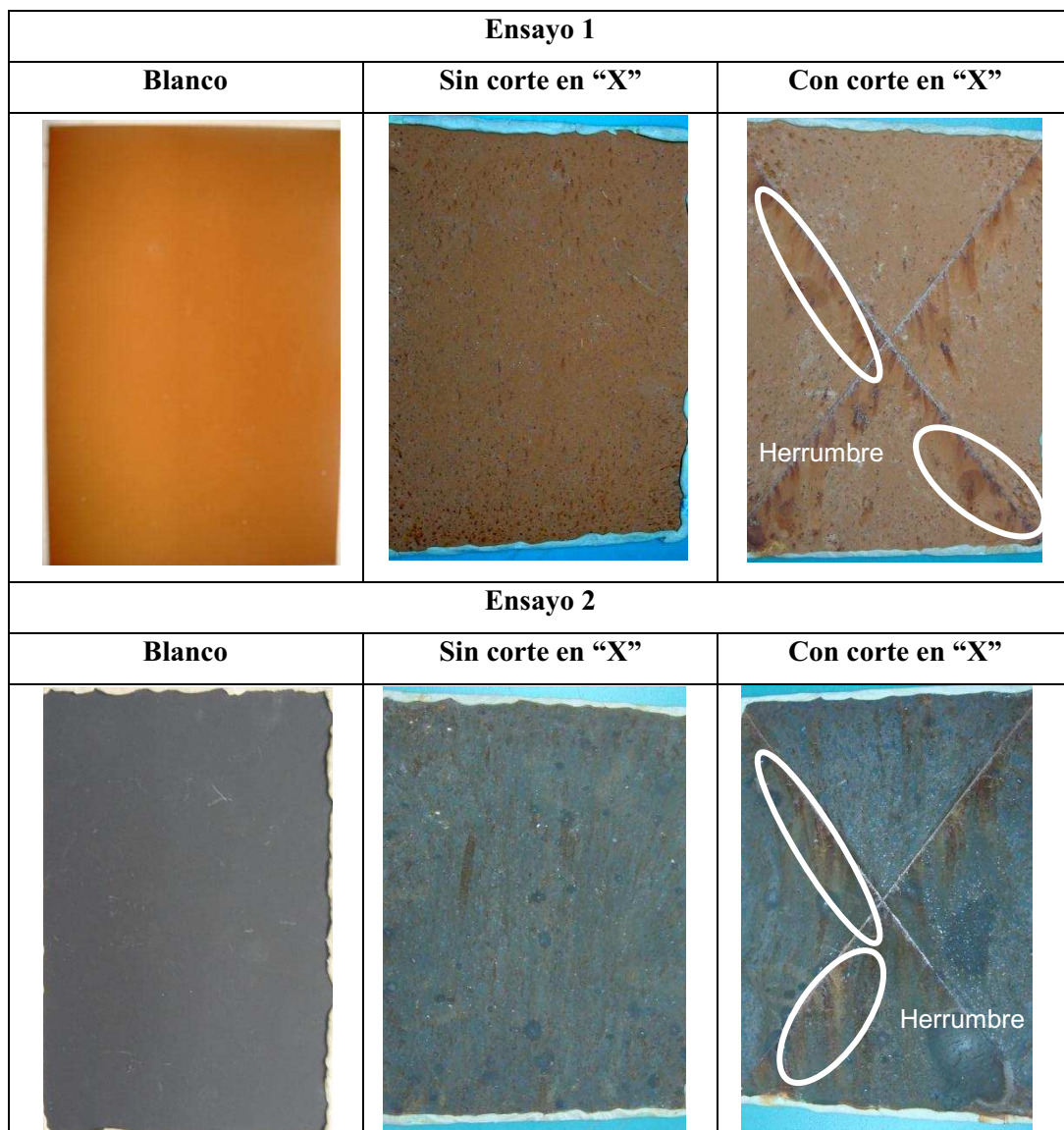
**Figura 3.48.** Avance del porcentaje de corrosión para los dos sistemas de pintura en el ensayo B117

Como se observa en la figura 3.49 a las 177 horas el desgaste que sufrieron las probetas es evidente, principalmente las probetas con corte en “X”; nuevamente se aprecia, en todas las muestras, pérdida de color y corrosión. Además las placas ya presentan varias zonas de corrosión.

En las probetas con corte en “X” se observa el lavado producido sobre la placa y como ésta lleva la herrumbre hacia la parte inferior de las placas expuestas.

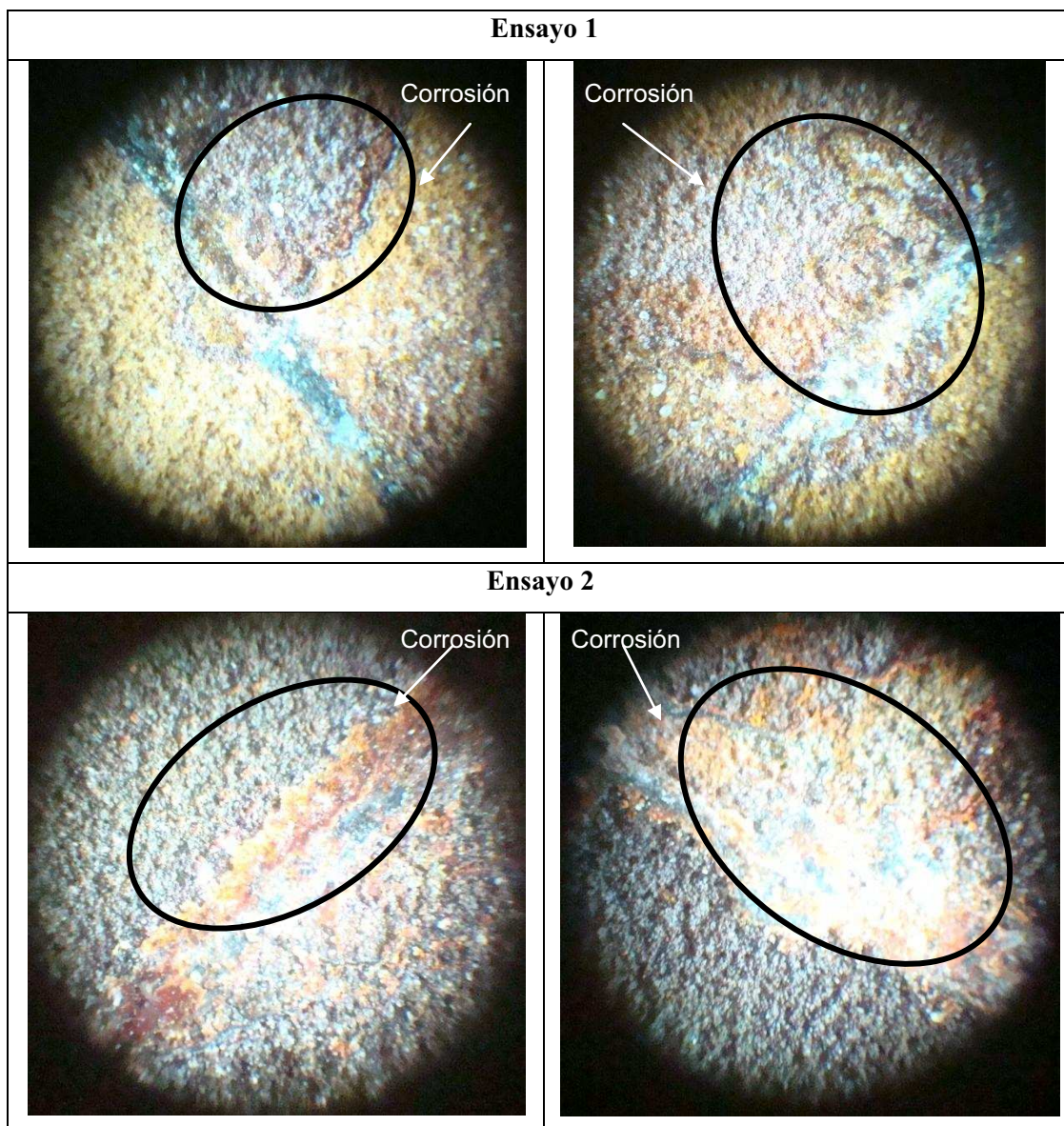
Los lados posteriores de las placas no tienen el mismo comportamiento que los lados posteriores que los ensayos expuestos; esto posiblemente se debe, a que el lado posterior de las placas no tiene contacto directo con la niebla salina.

Como ya se dijo anteriormente, por medio de los cortes en “X” en las placas, se puede determinar la adherencia entre el sustrato y la pintura. En la figura 3.50 se aprecia la corrosión que sufren los ensayos, justamente en el corte realizado, y como se forma herrumbre alrededor de los cortes. El corte en “X” de las placas se lo hace para acelerar la falla de la pintura al estar sometida al medio externo.



**Figura 3.49.** Fotografías comparativas entre el blanco y las placas expuestas

Con este ensayo el proceso corrosivo fue más rápido que con el ensayo "Prohesion", ya que con solo 177 horas las placas ya estuvieron corroídas en el 50 %. Esto se debe a que el ensayo ASTM B117 no es cíclico, tiene un solo ciclo y las probetas se mantienen constantemente mojadas, lo que provoca una corrosión más rápida; en cambio el ensayo "Prohesion" tiene ciclos húmedos y secos, que no provocan una corrosión tan drástica como la vista en el ensayo ASTM B117.



**Figura 3.50.** Fotografías comparativas de los ensayos con corte en “X” vistos al microscopio óptico, Aumentos 4X

### **3.5. RESULTADOS DE LOS SISTEMAS EXPUESTOS A LOS ENSAYOS ACELERADOS EN LA CÁMARA DE ARCO DE XENÓN**

Los sistemas de pinturas 1 y 2 fueron sometidos a la exposición en la Cámara de Arco de Xenón según la norma ASTM D6695-03, ciclo 1, durante 300 horas y las revisiones se realizaban cada 24 horas.

La valoración del color de cada probeta se realizó mediante la escala de grises, la cual es descrita en el subcapítulo 2.4.1.2.

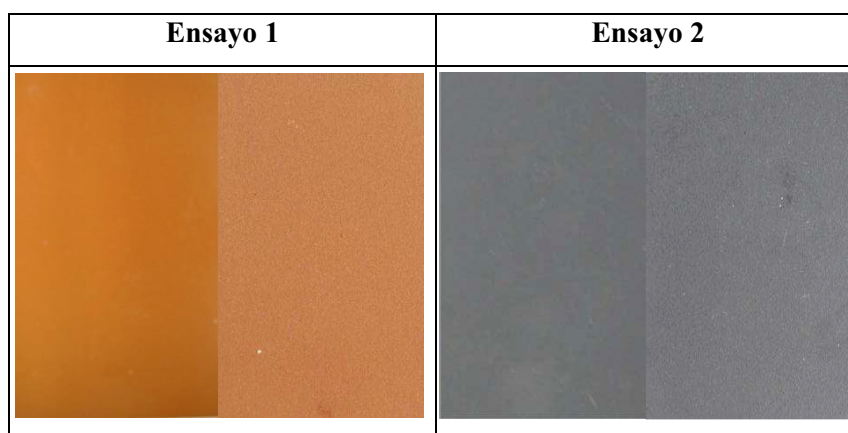
En la tabla 3.1 se enumeran los resultados que se obtuvieron de los 2 ensayos al finalizar las 300 horas de exposición; como se observa, los dos ensayos tuvieron la misma valoración.

**Tabla 3.1.** Resultado de la evaluación de las probetas a las 300 horas de exposición

Tipo de ensayo	Valoración de solidez
Ensayo 1	4
Ensayo 2	4

En la figura 3.51 se comparan los blancos y las placas expuestas a la Cámara de Arco de Xenón, en las cuales se aprecia la pérdida de color o decoloración que sufren los 2 ensayo luego de las 300 horas de exposición.

Los dos tipos de ensayo tuvieron la misma degradación, con la misma valoración de solidez. El grado 4, en una escala de 5, indica la buena resistencia a la radiación ultravioleta de los pigmentos nanoparticulado de los dos ensayos que son objeto de este estudio.



**Figura 3.51.** Fotografías comparativas entre el blanco (izquierda) y las placas expuestas a la Cámara de Arco de Xenón (derecha) por 300 horas

### **3.6. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LA EXPOSICIÓN ATMOSFÉRICA CON LOS ENSAYOS ACELERADOS**

En este subcapítulo se comparan los porcentajes de corrosión que se obtuvieron en los ensayos acelerados con los porcentajes de corrosión de las placas expuestas.

Las estaciones Colegio Tello y Capitanía del Puerto fueron comparadas con los resultados de las probetas expuestas al ensayo ASTM B117, que como ya se mencionó en el subcapítulo 1.3.2, se utiliza para simular ambientes marinos y costeros.

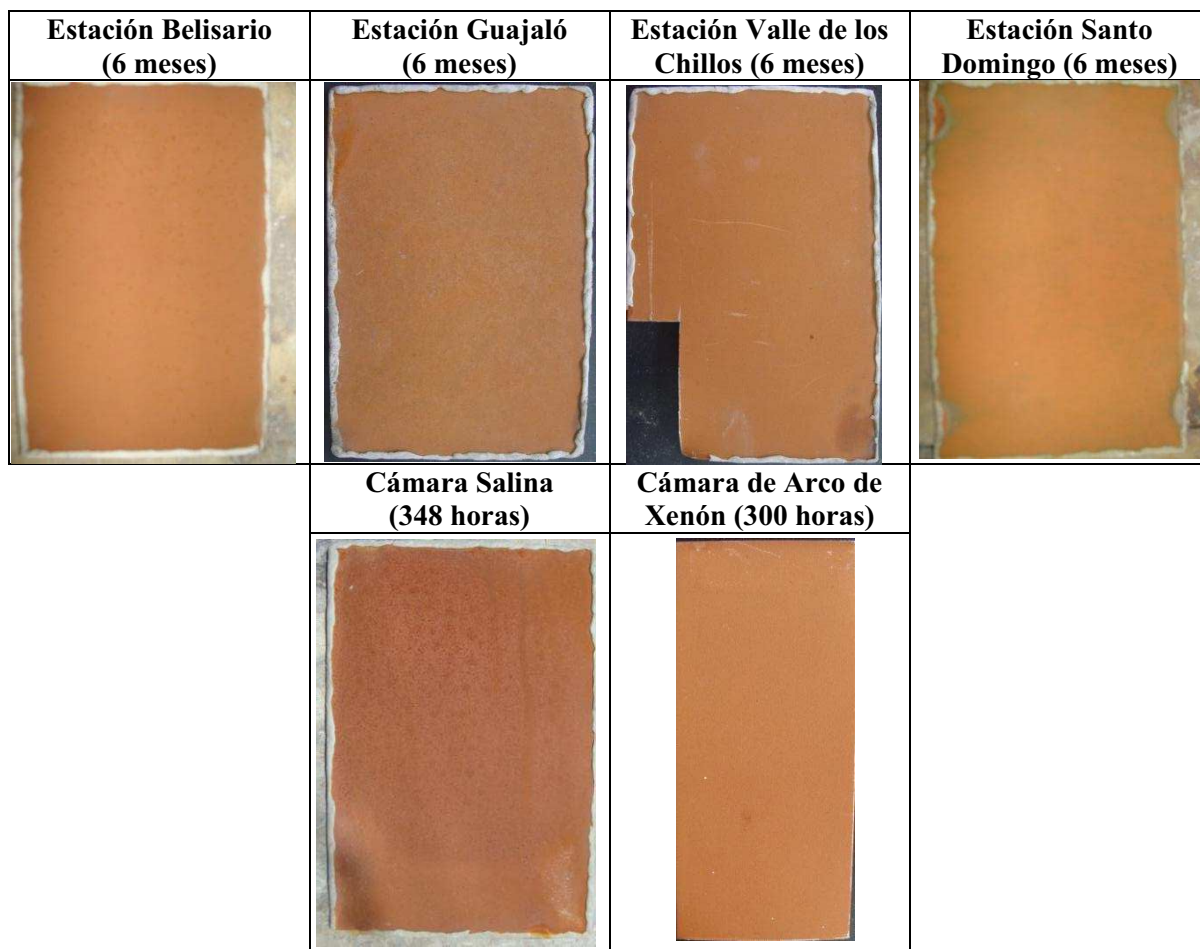
Las tres estaciones de Quito y la estación en Santo Domingo se compararon con los resultados del ensayo ASTM G85-02 de la Cámara Salina, ya que estos resultados son más reales cuando son comparados con las probetas expuestas a ambientes urbanos.

También se presentan fotografías en donde se comparan los ensayos expuestos a la atmósfera y los ensayos expuestos a los ensayos acelerados.

#### **3.6.1. COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE PLACAS EXPUESTAS A LA CÁMARA SALINA SEGÚN LA NORMA ASTM G85 “Prohesion” Y LA CÁMARA DE ARCO DE XENÓN CON LAS PLACAS EXPUESTAS AL MEDIO AMBIENTE**

##### **3.6.1.1. Ensayo 1 con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro**

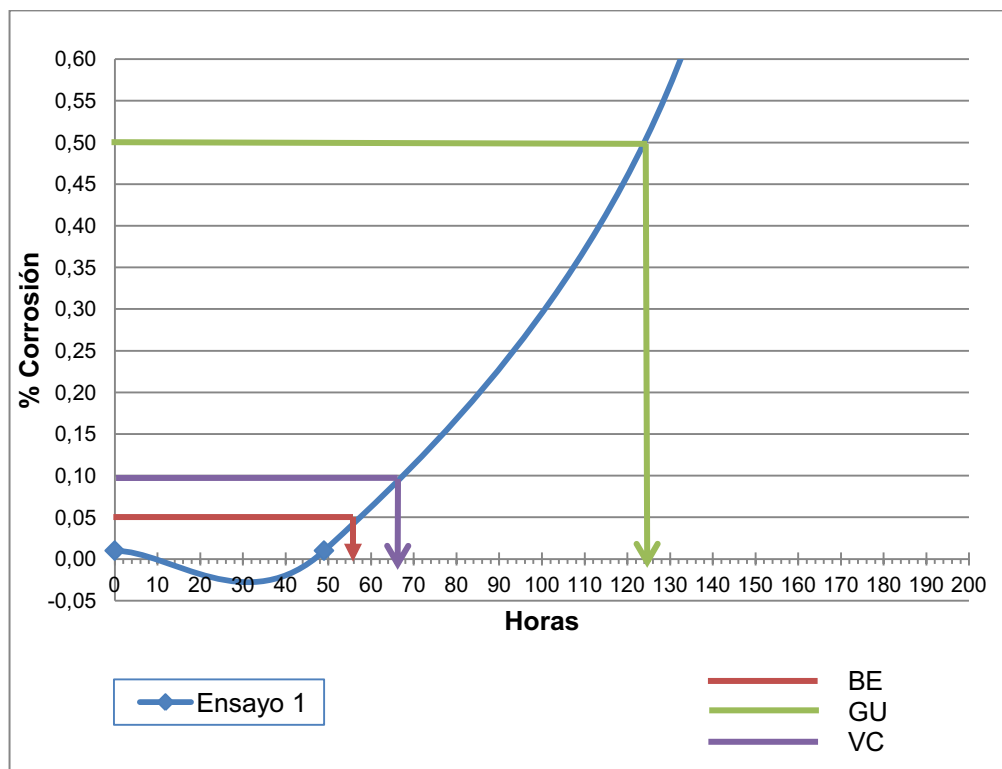
En la figura 3.52 se observan las comparaciones fotográficas de los ensayos expuestos a la intemperie al finalizar los seis meses y los ensayos acelerados en la Cámara Salina y para el sistema de pintura con pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro luego de 348 horas de exposición.



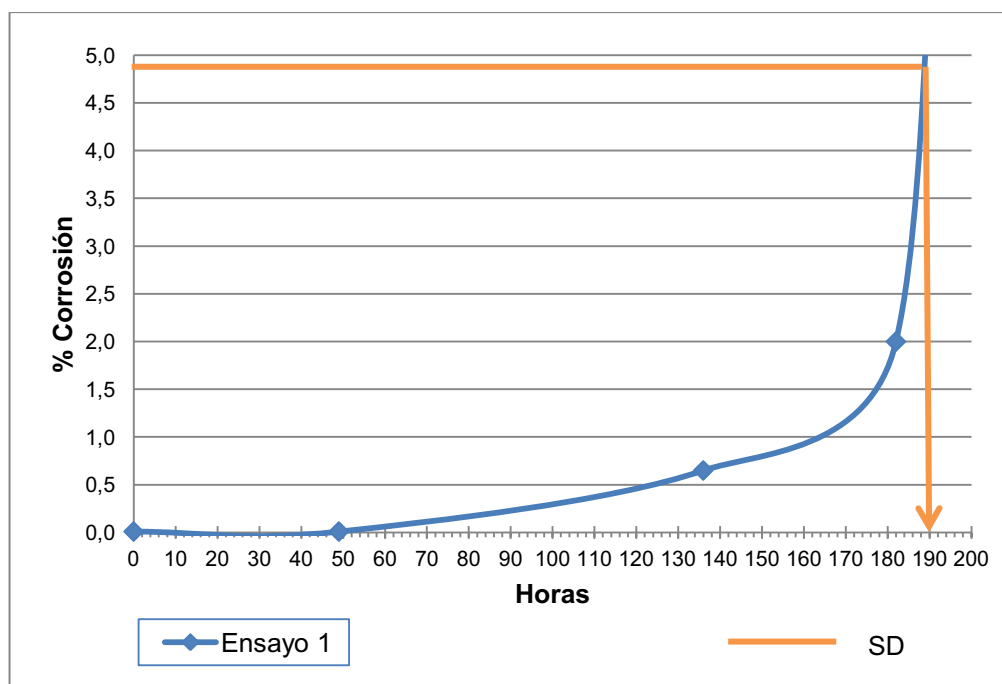
**Figura 3.52.** Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM G85-09 para el ensayo 1

Se observa que tienen comportamientos similares entre ellos, las placas han sufrido decoloraciones similares a las placas expuestas a la Cámara de Arco de Xenón y presentan puntos de corrosión como la Cámara Salina.

En las figuras 3.53 y 3.54 se hace una comparación entre el porcentaje de corrosión del ensayo 1 al final de los seis meses de exposición y el porcentaje de corrosión de la placa expuesta en la Cámara Salina al final de las 348 horas de exposición.



**Figura 3.53.** Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”






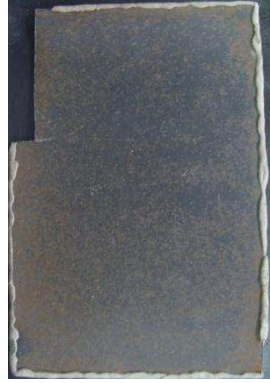


**Figura 3.54.** Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”



Para el ensayo expuesto en la estación Belisario el tiempo equivalente para que las placas sufran el mismo desgaste que en el medio ambiente, según la norma ASTM G85-09 "Prohesion", es de aproximadamente 56 horas. En cambio para la estación Guajaló es de 125 horas y para la estación Valle de los Chillos es de 66 horas aproximadamente.

En la figura 3.54 el tiempo equivalente entre la degradación sufrida por las probetas en la Cámara Salina y la atmósfera de Santo Domingo es de 190 horas a partir del inicio del ensayo.

### 3.6.1.2. Ensayo 2 con pigmento nanoparticulado de grafito

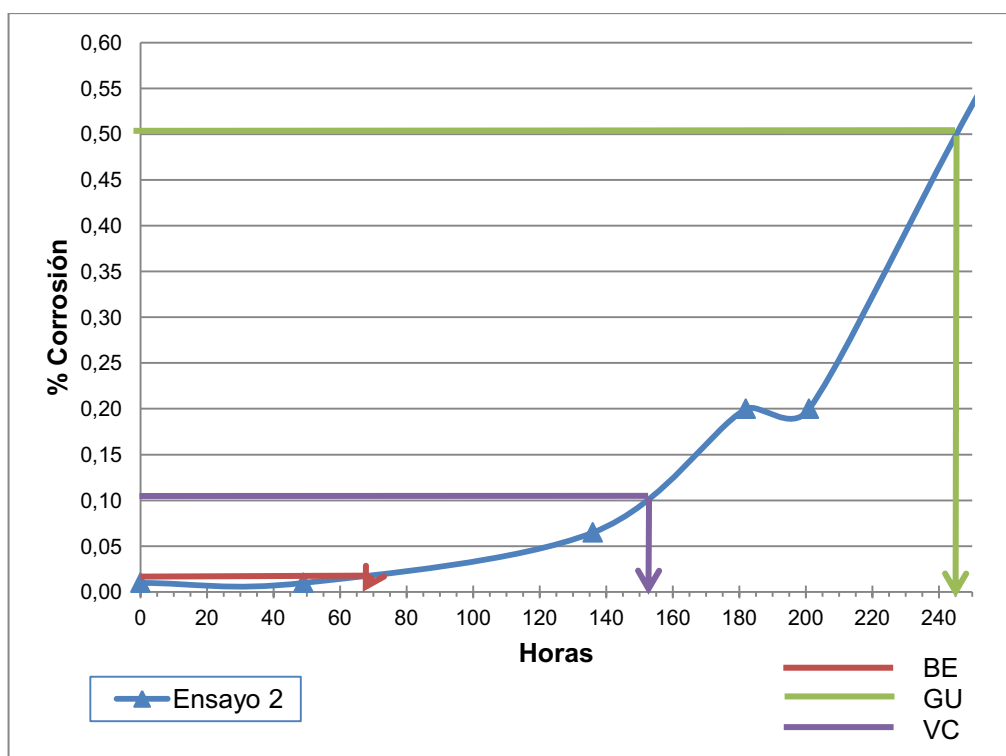
Estación Belisario (6 meses)	Estación Guajaló (6 meses)	Estación Valle de los Chillos (6 meses)	Estación Santo Domingo (6 meses)
			
	<b>Cámara Salina (348 horas)</b>	<b>Cámara de Arco de Xenón (300 horas)</b>	
			

**Figura 3.55.** Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM G85-09 para el ensayo 2

En la figura 3.55 se observa las fotografías de las estaciones Belisario, Guajaló, Valle de los Chillos y Santo Domingo, comparadas con las probetas de los sistemas de pintura expuestos a la Cámara Salina y Cámara de Arco de Xenón del sistemas de pinturas con pigmentos nanoparticulados de grafito.

Como se observa, existe pérdida de coloración similar a la experimentada por la placa expuesta a la Cámara de Arco de Xenón, así como también las manchas corrosivas sobre las placas.

En la figura 3.56 se compara el porcentaje de corrosión de las estaciones de Quito al finalizar los seis meses de exposición y el tiempo en horas del ensayo acelerado.

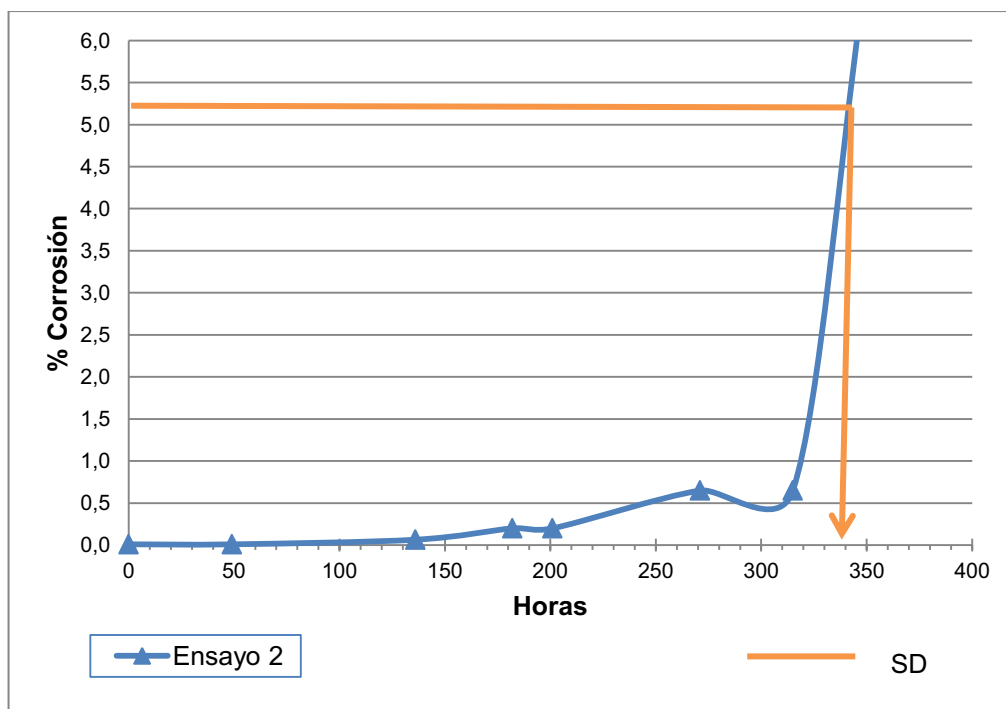


**Figura 3.56** Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”

Para la estación Belisario el tiempo de exposición a la intemperie durante los 6 meses es equivalente a 68 horas en la Cámara Salina según la norma ASTM

G85-09 “Prohesion”; mientras que para la estación Valle de los Chillos es 153 horas y para la estación Guajaló es de 245 horas.

Como se observa en la figura 3.57, para la estación de Santo Domingo el tiempo fue de 339 horas aproximadamente.



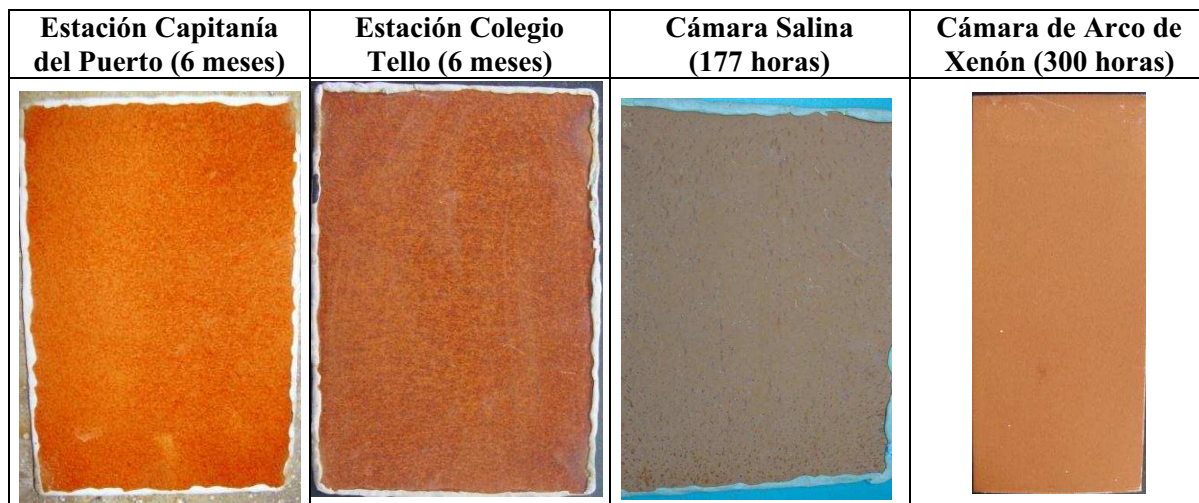
**Figura 3.57.** Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo “Prohesion”

### 3.6.2. COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE PLACAS EXPUESTAS A LA CÁMARA SALINA SEGÚN LA NORMA ASTM B117 Y LA CÁMARA DE ARCO DE XENÓN CON LAS PLACAS EXPUESTAS AL MEDIO AMBIENTE

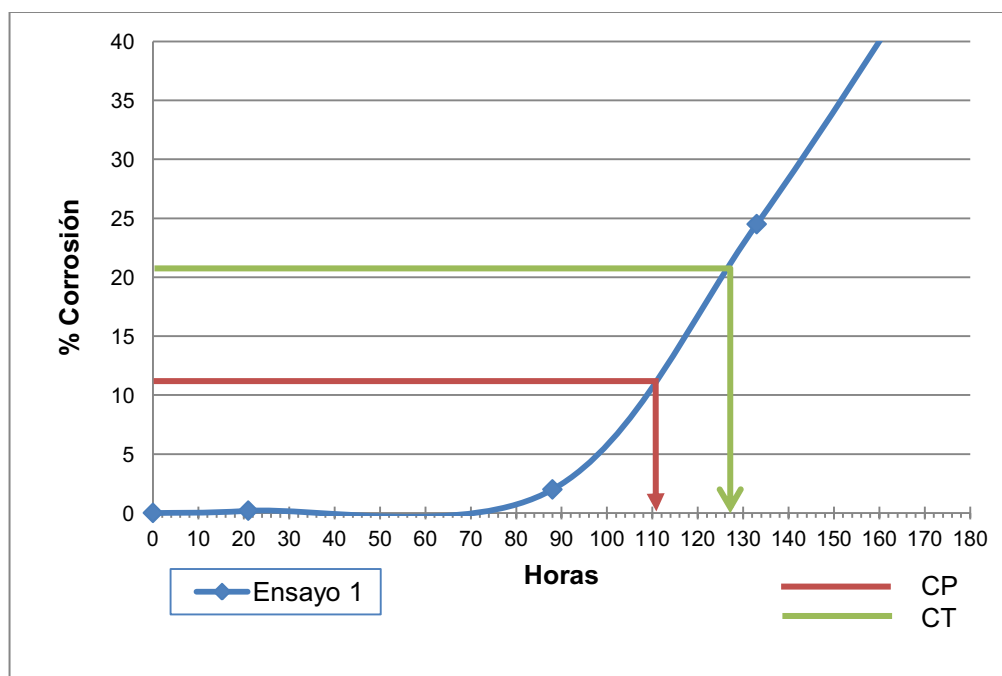
#### 3.6.2.1. Ensayo 1 con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro

Como se observa en la figura 3.58 las probetas tienen daños por corrosión y decoloración que coinciden con la degradación existente con los ensayos

acelerados luego de 177 horas de exposición según la norma ASTM B117. Esta norma es indicada para atmósferas que se encuentran cerca al mar.



**Figura 3.58.** Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM B117 para el ensayo 1

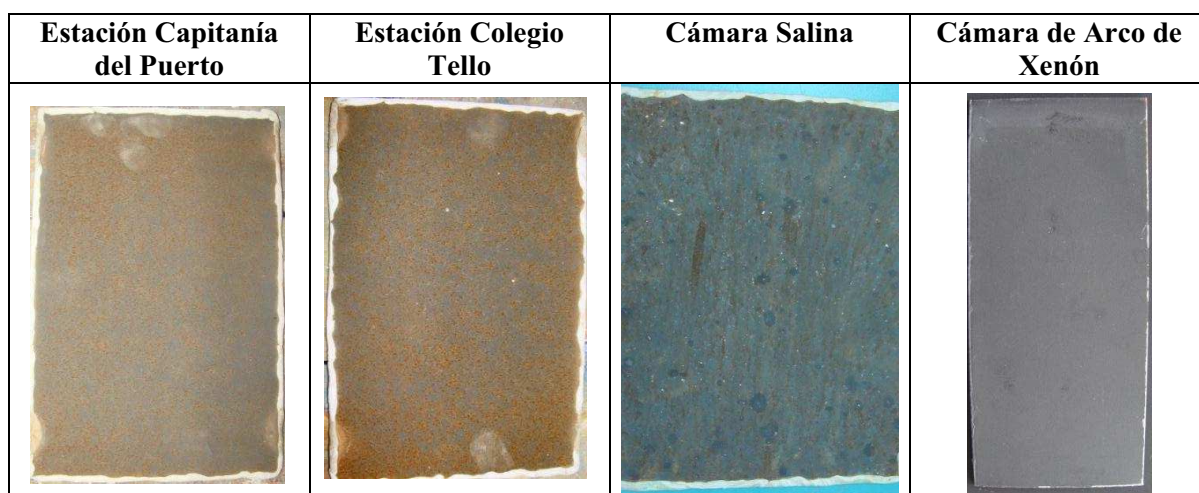


**Figura 3.59.** Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo ASTM B117 para el ensayo 1

En la figura 3.59 se observa la comparación entre los ensayos de los sistemas de pintura con pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y las placas expuestas a la Cámara Salina según la norma ASTM B117. Para la estación Capitanía del Puerto el tiempo equivalente es de 110 horas aproximadamente y para la estación Colegio Tello el tiempo equivalente es de 127 horas.

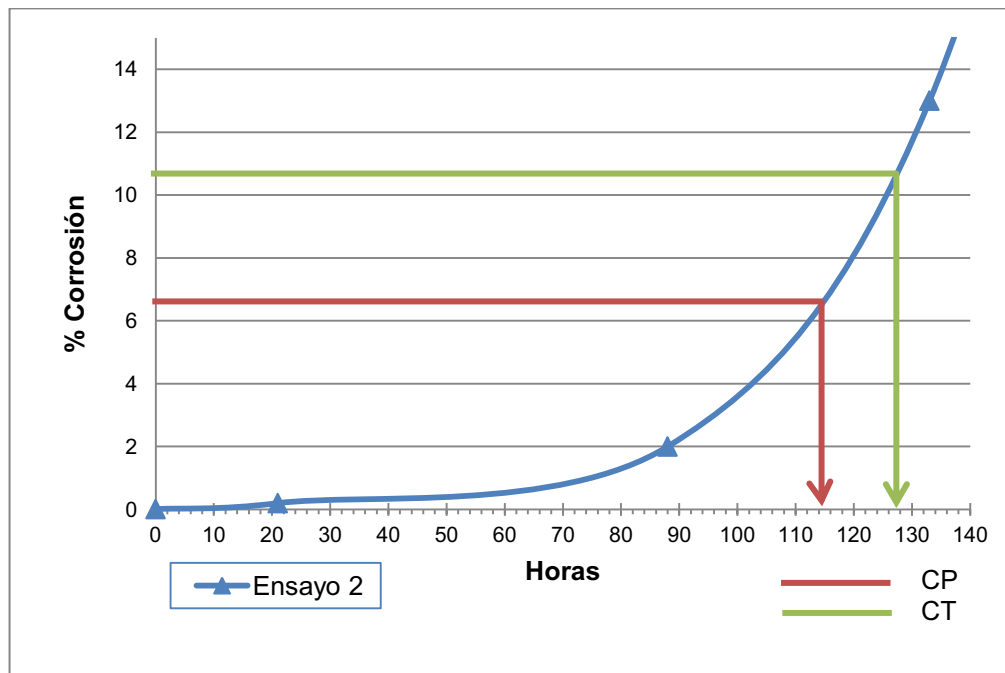
### 3.6.2.2. Ensayo 2 con pigmento nanoparticulado de grafito

En la figura 3.60 está la comparación entre las estaciones de Esmeraldas y los ensayos acelerados en la Cámara Salina y la Cámara de Arco de Xenón para el ensayo 2.



**Figura 3.60.** Fotografías comparativas entre los ensayos de campo y los ensayos acelerados según la norma ASTM B117 para el ensayo 2

En la figura 3.61 se observa que para el ensayo 2 el tiempo equivalente en la Cámara Salina, según la norma ASTM B117, es de 115 horas aproximadamente para la probeta expuesta en la estación Capitanía del Puerto, y 128 horas para la estación Colegio Tello.



**Figura 3.61.** Correspondencia del porcentaje de corrosión de los ensayos expuestos con el tiempo de exposición al ensayo ASTM B117 para el ensayo 2

### 3.7. RESULTADOS DEL ANÁLISIS EN ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

A continuación se presentan los resultados de los espectros infrarrojos obtenidos de los dos sistemas de pintura expuestos en las estaciones Valle de los Chillos, Capitanía del Puerto y Santo Domingo, ya que estas estaciones son representativas de las estaciones que se encuentran en estas ciudades.

En cada gráfico se compara entre el blanco y el revestimiento expuesto por los seis meses, tanto del lado anterior como posterior. Para ello se identifican las bandas de los grupos funcionales principales y se evalúa la degradación según el aumento o disminución de las intensidades de las bandas.

Los espectros presentan cierto ruido debido a que las muestras no tenían un buen contacto con el cristal del espectrofotómetro, principalmente a longitudes de onda

altas; pero esto no afecta en gran medida, debido a que si son visibles los picos de las bandas que se van a analizar.

### 3.7.1. ENSAYO 1

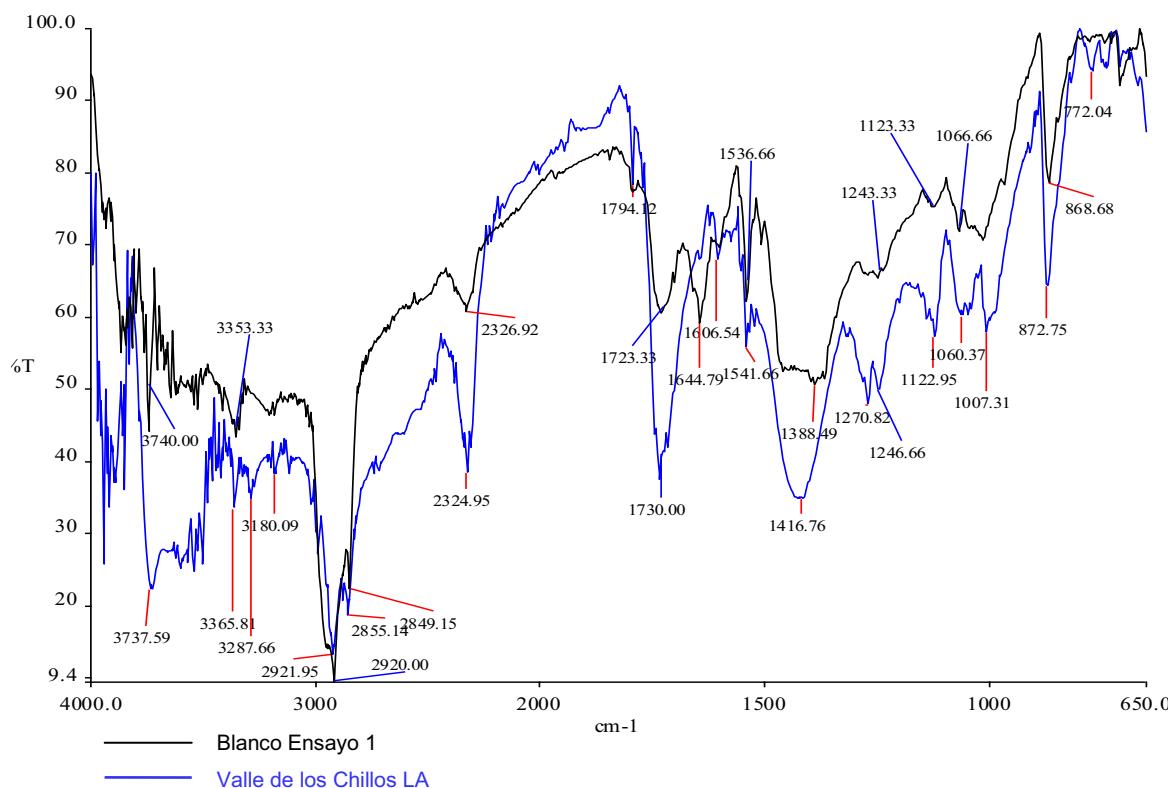
Los grupos que se van a analizar tienen las siguientes longitudes de onda:

- Grupo OH y COOH:  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$
- Grupo CH<sub>2</sub> :  $2849,15\text{ cm}^{-1}$
- Grupo CH<sub>3</sub> :  $2920,00\text{ cm}^{-1}$
- Grupo carbonilo de éster :  $1723,33\text{ cm}^{-1}$
- Grupo carbonato (CO<sub>3</sub>)-2 :  $1416,00\text{ cm}^{-1}$  y  $868,68\text{ cm}^{-1}$

#### 3.7.1.1. Estación Valle de los Chillos

En la figura 3.62 se observa el espectro del lado anterior del ensayo 1 expuesto en la estación Valle de los Chillos. El espectro presenta las siguientes bandas características:

- Aumento de la intensidad de banda del grupo OH y COOH a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , por la generación de nuevas especies debido a la degradación de la resina.
- Disminución de la intensidad de banda del grupo CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> que se ubican en la región de  $2849,15$  a  $2921,95\text{ cm}^{-1}$  que posiblemente se debe a una degradación de la resina por ruptura de las cadenas poliméricas.
- Aumento en la intensidad en la banda carbonilo éster  $1730\text{ cm}^{-1}$  provocado posiblemente por la formación de grupos carbonilos nuevos debido a la hidrólisis y oxidación de la resina.
- Aumento de la banda del carbonato a  $1416,76$  y  $872,75\text{ cm}^{-1}$ , debido a la migración de este compuesto desde la matriz polimérica hacia la superficie, ya que posiblemente hay carbonatos en la formulación.



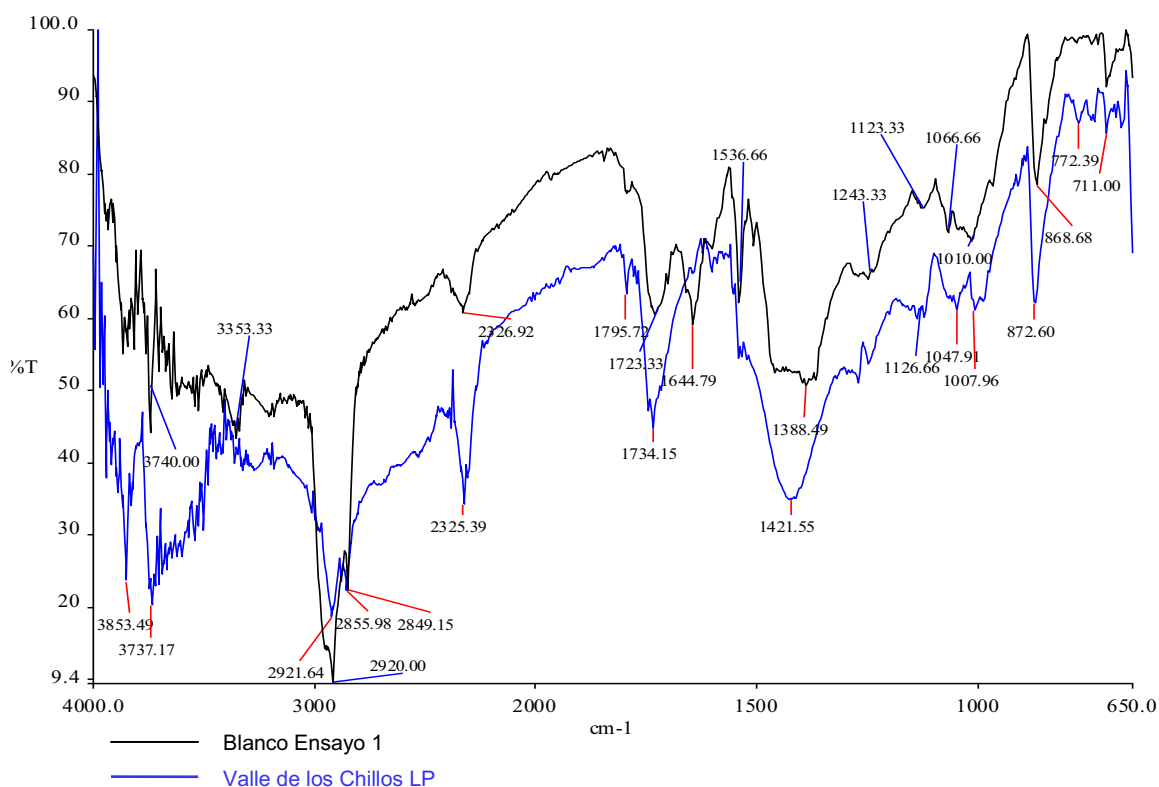
**Figura 3.62.** Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado anterior

En la figura 3.63 se presenta el lado posterior del ensayo 1 expuesto en la estación Valle de los Chillos, en el cual se obtuvieron los siguientes resultados respecto a las bandas de los principales grupos funcionales:

- Aumento de la intensidad de la banda en  $3500\text{ cm}^{-1}$  por aparición de los grupos OH y COOH debido a la degradación que sufre la resina al ser expuesta al medio ambiente.
- Disminución de la intensidad de la banda en  $2921\text{ cm}^{-1}$  y  $2855,98\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente; causada por la descomposición de la resina.
- Aumento de la intensidad de la banda del grupo carbonilo éster ( $1734,15\text{ cm}^{-1}$ ) debido a la formación de nuevos grupos carbonilo como resultado de las reacciones de hidrólisis y oxidación que sufre la resina.



- Aumento de la intensidad de banda en  $1421,55\text{ cm}^{-1}$  y  $871,60\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al carbonato de calcio que ha migrado hacia la superficie de la resina.



**Figura 3.63.** Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado posterior

En general, tanto del lado anterior como posterior, existe una disminución en las intensidades de bandas de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , lo cual confirma la degradación de la resina causada por la ruptura de las cadenas poliméricas.

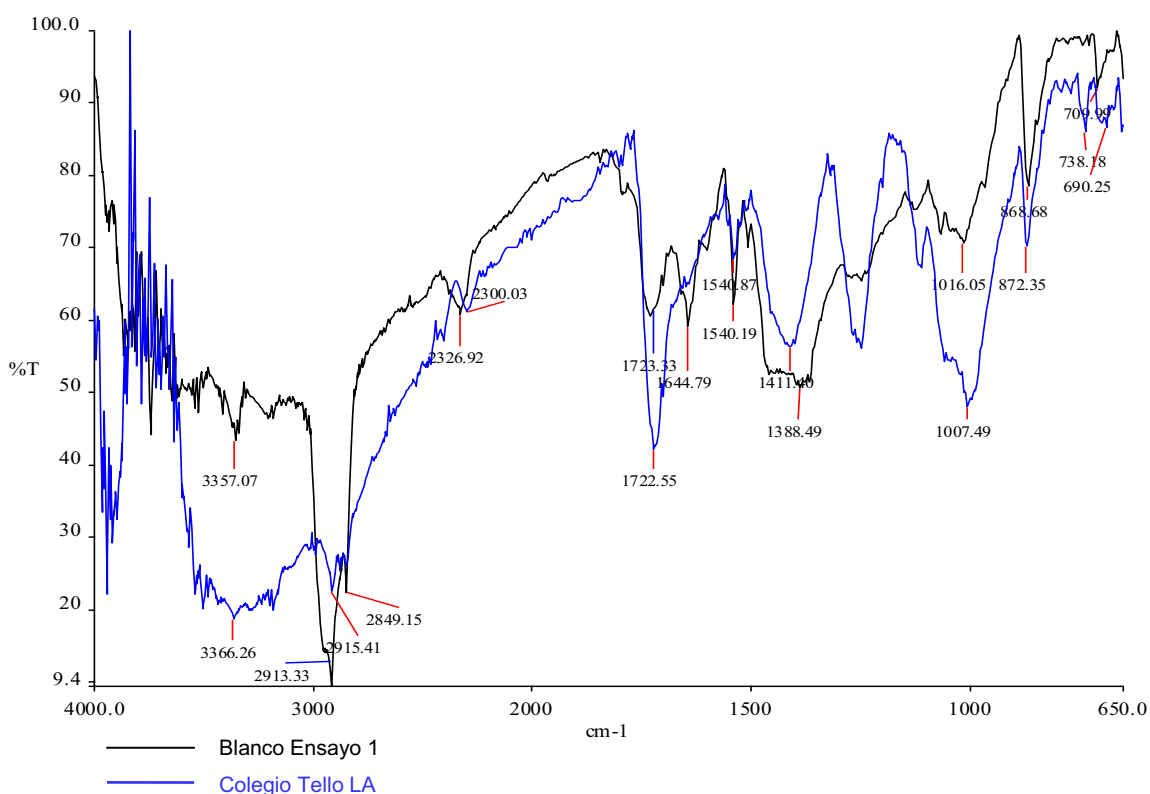
También existe un aumento de las bandas de OH y COOH provocado por la formación de nuevas especies como resultado de la degradación de la pintura.

Así también, existe un aumento en las intensidades de banda que corresponden al grupo carbonilo de éster, lo cual ratifica la formación de nuevos compuestos que contienen grupos carbonilo en su estructura, como resultado de la hidrólisis y oxidación que sufre la resina alquídica.

Finalmente, se observa que tanto en el lado anterior y posterior, existe un aumento de las intensidades de banda del carbonato de calcio debido a que la posible cantidad de carbonato añadida en la formulación de la pintura ha migrado desde la resina a la superficie, como resultado de la degradación de la resina, lo cual impide que las partículas de carbonato se mantengan recubiertas por la resina durante mayor tiempo y terminen por migrar a la superficie.

### 3.7.1.2. Estación Colegio Tello

Según la figura 3.64 se obtuvieron los siguientes resultados luego de analizar las intensidades de banda de los principales grupos funcionales del espectro para el lado anterior del ensayo 1:

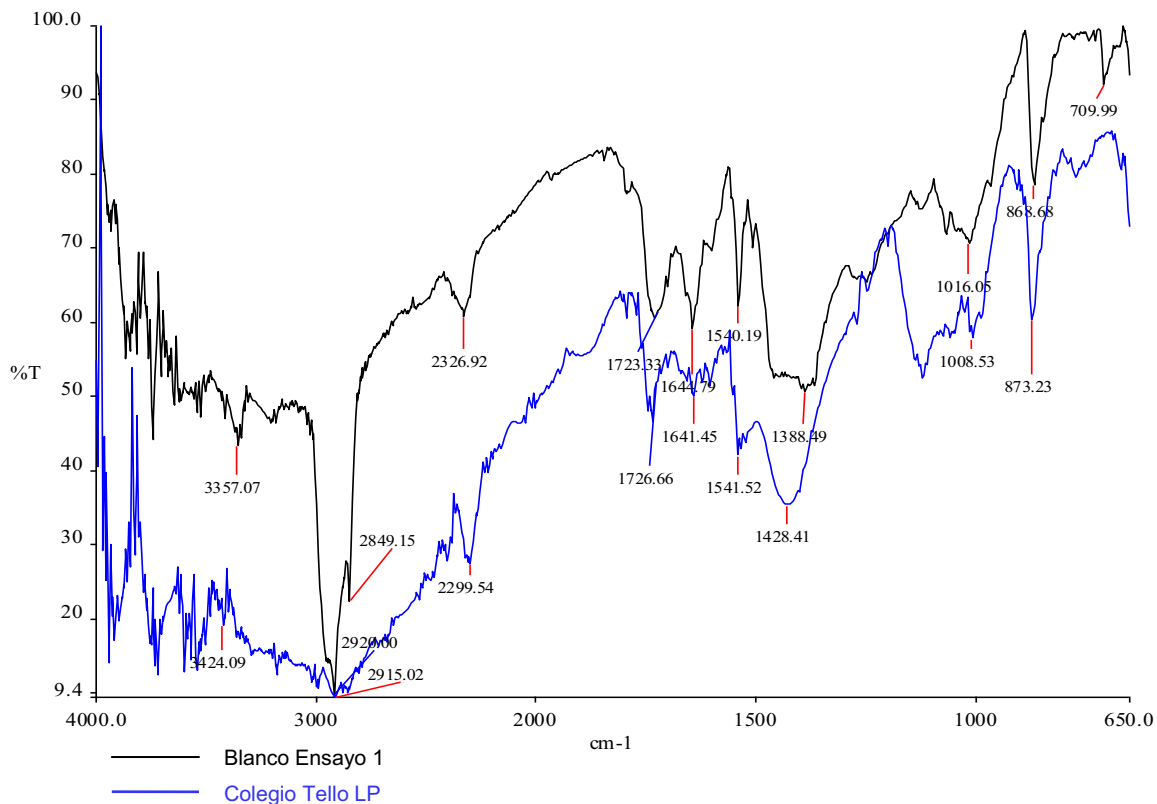


**Figura 3.64.** Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado anterior

- Aumento de las intensidades de banda de OH y COOH entre  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  por generación de nuevas especies como resultado de la degradación de la resina.
- Disminución de la intensidades de banda de  $\text{CH}_3$  ( $2915,41\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CH}_2$  ( $2849,15$ ), debido probablemente a la degradación de resina que provoca la ruptura de las cadenas poliméricas.
- Aumento de la intensidad de banda del carbonilo de éster ( $1722,53\text{ cm}^{-1}$ ) provocado por la formación de grupos carbonilo nuevos debido a la hidrólisis y oxidación que sufre la resina.
- Disminución de la intensidad de banda del carbonato ( $1411,40\text{ cm}^{-1}$ ), debido a la migración desde la matriz de la resina a la superficie y su posterior lavado por el agua de la lluvia.

En la figura 3.65 se observa el espectro correspondiente al lado anterior del ensayo 1 expuesto en la Estación Colegio Tello. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- No se aprecian las bandas características del  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , OH, COOH debido probablemente a la gran cantidad de ruido existente en el espectro en las longitudes de onda desde  $2500\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .
- Aumento en la intensidad de banda del carbonilo de éster en  $1726,66\text{ cm}^{-1}$  debido a que se forman nuevos compuestos que tienen grupos carbonilo de éster, esto se da como resultado de las reacciones de hidrólisis y oxidación que sufre la resina al desgastarse.
- Aumento de las intensidades de banda del carbonato en  $1428,41\text{ cm}^{-1}$  y  $873,23\text{ cm}^{-1}$ , como resultado de la migración del carbonato desde la matriz de la resina a la superficie.



**Figura 3.65.** Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado posterior

Según las figuras 3.64 y 3.65 se observa, tanto para el lado anterior y posterior, un aumento en los grupos carbonilo de éster, debido a la formación de nuevos compuestos que pueden tener en su estructura grupos carbonilos.

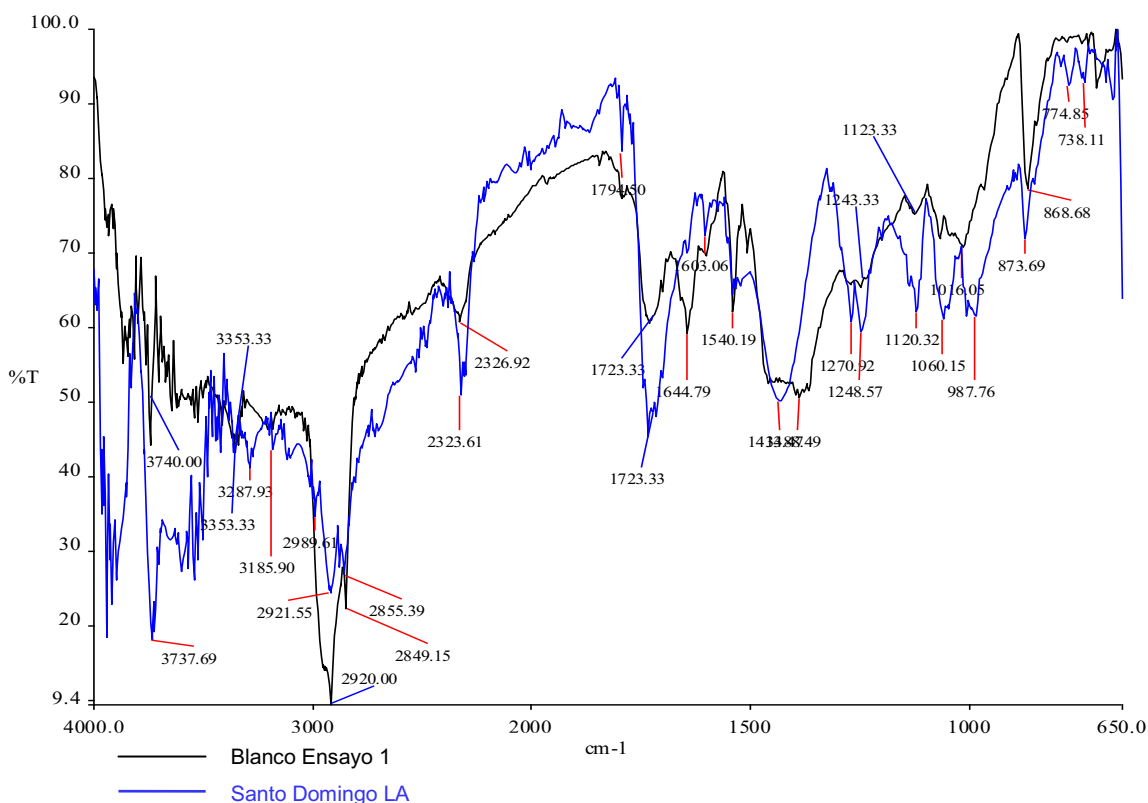
Además existe un aumento en la intensidad de banda característica del carbonato para el lado posterior debido a la migración del carbonato desde la resina a la superficie. En el lado anterior se observa una disminución de la intensidad; pero esto se debe a que este lado, al estar expuesto directamente a la atmósfera, puede ser lavado por el agua de lluvia que retira el carbonato de la superficie.

### 3.7.1.3. Estación Santo Domingo

En la figura 3.66 se observa el espectro del lado anterior del ensayo 1 expuesto al medio ambiente en la estación Santo Domingo. Luego de analizar las

intensidades de banda de los principales grupos funcionales, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Ligero aumento de las intensidades de banda a  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , debido a que se generan nuevas especies que tienen en su estructura COOH y OH como resultado de la degradación de la resina.
- Disminución de las intensidades de banda características de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  ( $2921,55\text{ cm}^{-1}$  y  $2855,39\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) que puede ser el resultado, como ya se ha mencionado anteriormente, de las rupturas de las cadenas poliméricas en la resina alquídica.
- Aumento de la intensidad de banda del grupo carbonilo de éster en  $1723,33\text{ cm}^{-1}$ , causado posiblemente por la formación de nuevos grupos carbonilo debido a que la resina sufre reacciones de hidrólisis y oxidación.

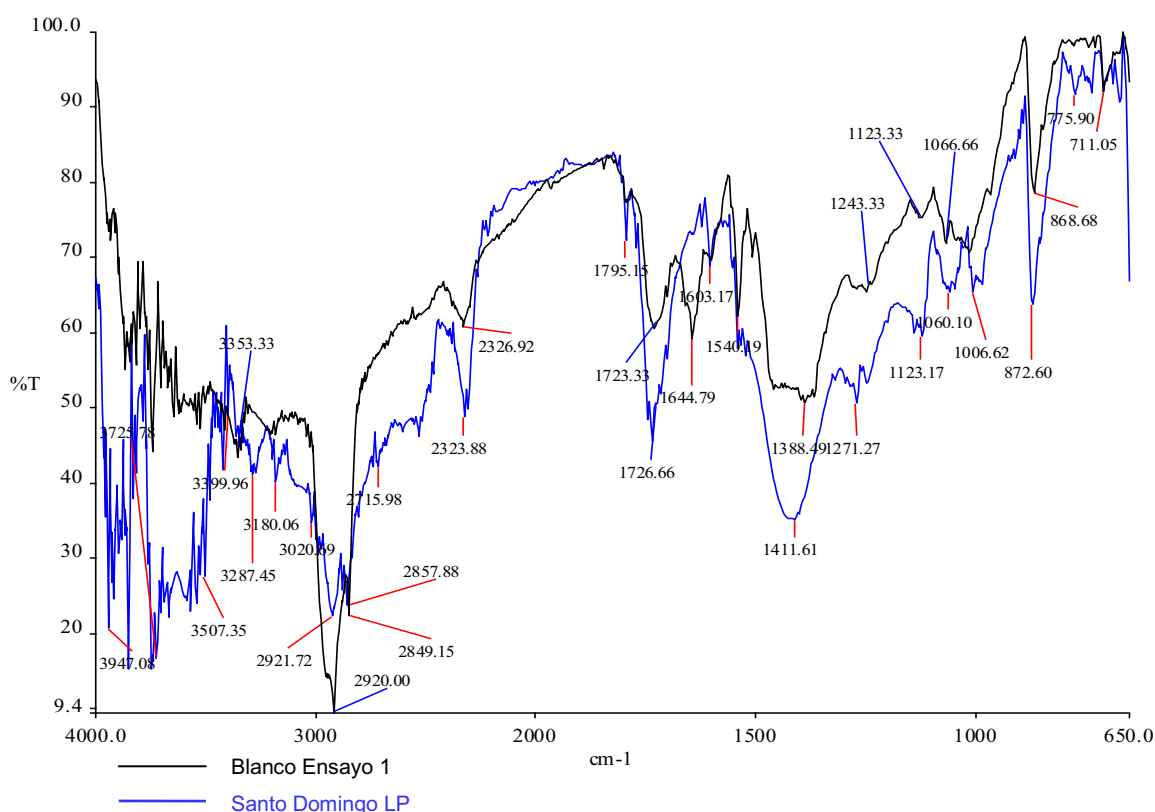


**Figura 3.66.** Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado anterior

- Ligero aumento de las intensidades de banda que corresponden al carbonato en  $1434,47\text{ cm}^{-1}$  y  $873,69\text{ cm}^{-1}$ , debido a la migración de la matriz de la resina a la superficie, este aumento es pequeño debido a que pudo haber sido lavado por la lluvia.

En la figura 3.67 se observa el espectro del ensayo 1, lado posterior, expuesto en la estación Santo Domingo. La variación de las intensidades de las bandas analizadas de la pintura degradada respecto al blanco se enumeran a continuación:

- Aumento de intensidad de banda del OH y COOH por generación de compuestos que tienen en su estructura estos grupos.
- Disminución de la intensidad de banda correspondiente a los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , que se ubican en  $2921,72\text{ cm}^{-1}$  y  $2857,88\text{ cm}^{-1}$ , por la ruptura de las cadenas poliméricas de la resina.



**Figura 3.67.** Espectro infrarrojo del ensayo 1 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado posterior

- Aumento de la intensidad de banda del carbonilo de éster en  $1723,33\text{ cm}^{-1}$ , por degradación de la resina por hidrólisis y oxidación que provoca la creación de nuevos compuestos con grupos carbonilo.
- Aumento de la intensidad de banda en  $1411,61\text{ cm}^{-1}$  y  $872,60\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al carbonato, causado por la migración del carbonato desde la matriz polimérica hacia la superficie.

En esta estación, tanto del lado anterior como posterior, se observa degradación por ruptura de cadenas poliméricas, formación de nuevos compuestos con grupos carbonilo y migración del carbonato desde la matriz de la resina a la superficie.

Finalmente, luego de observar los espectros de las tres estaciones, se puede apreciar que las placas sufren desgaste provocado por el medio ambiente y ello se comprueba al obtener una disminución de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , como resultado de la ruptura de las cadenas poliméricas de la resina. De igual manera, en las tres estaciones, aumenta el grupo carbonilo causado por la formación de nuevos compuestos como resultado de las reacciones de hidrólisis y oxidación de la resina. Así también, se comprueba que existe una migración del carbonato, que puede existir en la formulación de la pintura, desde la matriz polimérica a la superficie, que se manifiesta en manchas blancas sobre la superficie de la pintura degradada; en algunas estaciones (Santo Domingo y Colegio Tello) se produce un lavado de este carbonato debido a las precipitaciones de lluvia existentes en esa zona de la estación.

### 3.7.2. ENSAYO 2

Los grupos que a analizarse tienen las siguientes longitudes de onda:

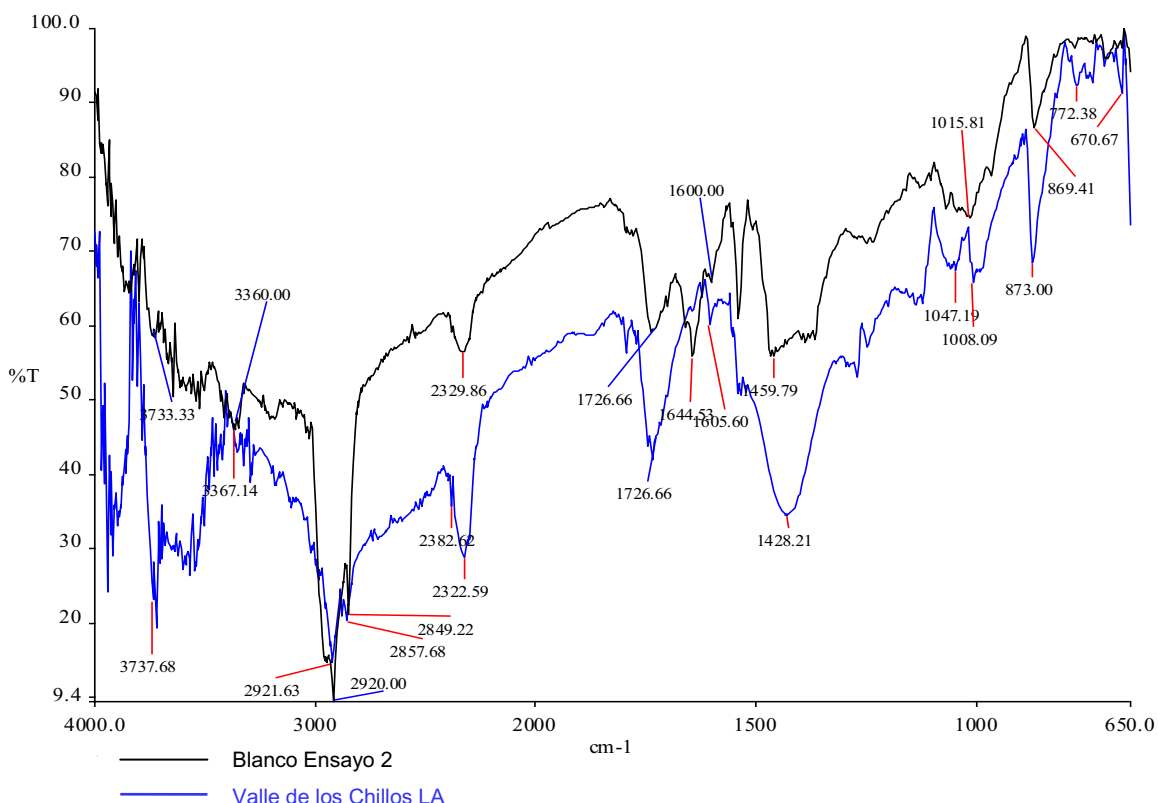
- Grupo OH y COOH:  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$
- Grupo  $\text{CH}_2$  :  $2849,22\text{ cm}^{-1}$
- Grupo  $\text{CH}_3$  :  $2920,00\text{ cm}^{-1}$

- Grupo carbonilo de éster :  $1726,66 \text{ cm}^{-1}$
- Grupo carbonato ( $\text{CO}_3$ )-2 :  $1425,00 \text{ cm}^{-1}$  y  $869,41 \text{ cm}^{-1}$

### 3.7.2.1. Estación Valle de los Chillos

En la figura 3.68 se presenta el lado anterior del ensayo 2 expuesto en la estación Valle de los Chillos, a partir del cual se obtuvieron los siguientes resultados respecto a las bandas de los principales grupos funcionales:

- Aumento de las intensidades de banda a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , debido a que se generan nuevas especies que tienen en su estructura  $\text{COOH}$  y  $\text{OH}$  como resultado de la degradación de la resina.

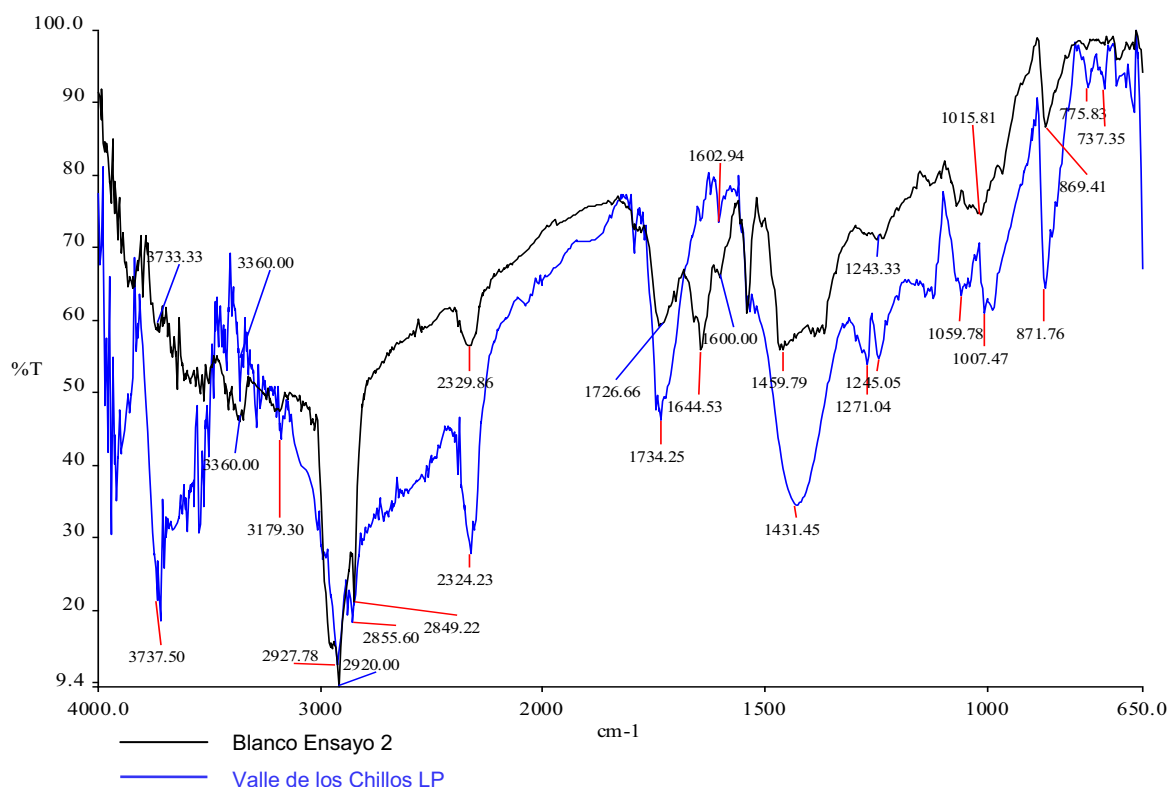


**Figura 3.68.** Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillo - lado anterior



- Disminución de la intensidad de la banda que corresponde al  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  ( $2921,63 \text{ cm}^{-1}$  y  $2857,68 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente); posiblemente causada por la ruptura de las cadenas poliméricas de la resina.
- Aumento de la intensidad de la banda del grupo carbonilo éster ( $1726,66 \text{ cm}^{-1}$ ) debido a la formación de nuevos grupos carbonilo como resultado de las reacciones de hidrólisis y oxidación que sufre la resina.
- Aumento de la intensidad de banda que corresponden al carbonato de calcio ( $1421,55 \text{ cm}^{-1}$  y  $871,60 \text{ cm}^{-1}$ ), el cual ha migrado hacia la superficie de la resina.

En la figura 3.69 se observa el espectro del ensayo 2 del lado posterior, luego de analizar las intensidades de banda de los principales grupos funcionales se apreciaron las siguientes variaciones:



**Figura 3.69.** Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Valle de los Chillos - lado posterior

- Aumento de las intensidades de banda de OH y COOH entre 3500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  porque se generan nuevas especies como resultado de la degradación de la resina.
- Ligera disminución de las bandas características del  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  (2927,78  $\text{cm}^{-1}$  y 2855,60  $\text{cm}^{-1}$ ), causado por la ruptura de cadenas poliméricas en la resina como efecto de la degradación atmosférica.
- Aumento en la intensidad de la banda del carbonilo de éster (1726,66  $\text{cm}^{-1}$ ) provocada por la formación de nuevos grupos carbonilos como resultado de la hidrólisis y oxidación de la resina.
- Aumento de las bandas correspondientes al carbonato de calcio (1431,45  $\text{cm}^{-1}$  y 871,76  $\text{cm}^{-1}$ ), debido a la migración del carbonato desde la matriz hacia la superficie de la resina.

En este ensayo, tal como se puede observar en las figuras 3.68 y 3.69, la disminución de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  no es tan pronunciada como en el ensayo 1, por lo que se evidencia un mejor comportamiento de este ensayo respecto al ensayo 1 frente a la ruptura de cadenas poliméricas de la resina.

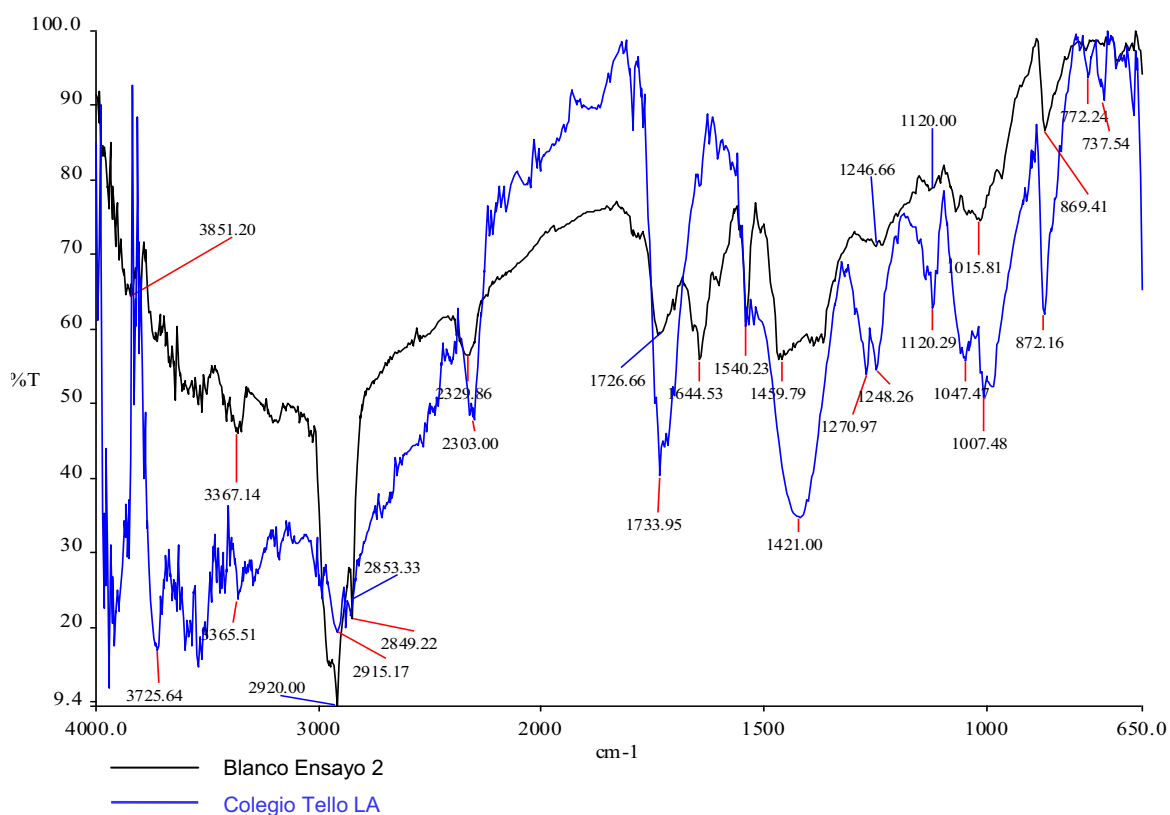
De igual manera, para el lado anterior y posterior, existe un aumento tanto del carbonilo de éster como del carbonato de calcio producido por la hidrólisis y oxidación y migración del carbonato, respectivamente, que afectan la resistencia de la pintura en general.

### 3.7.2.2. Estación Colegio Tello

En la figura 3.70 se mira el espectro del lado anterior de la probeta expuesta en la estación Colegio Tello. A continuación se enumeran las variaciones de las principales bandas:

- Aumento de las intensidades de banda en los 3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos OH y COOH.

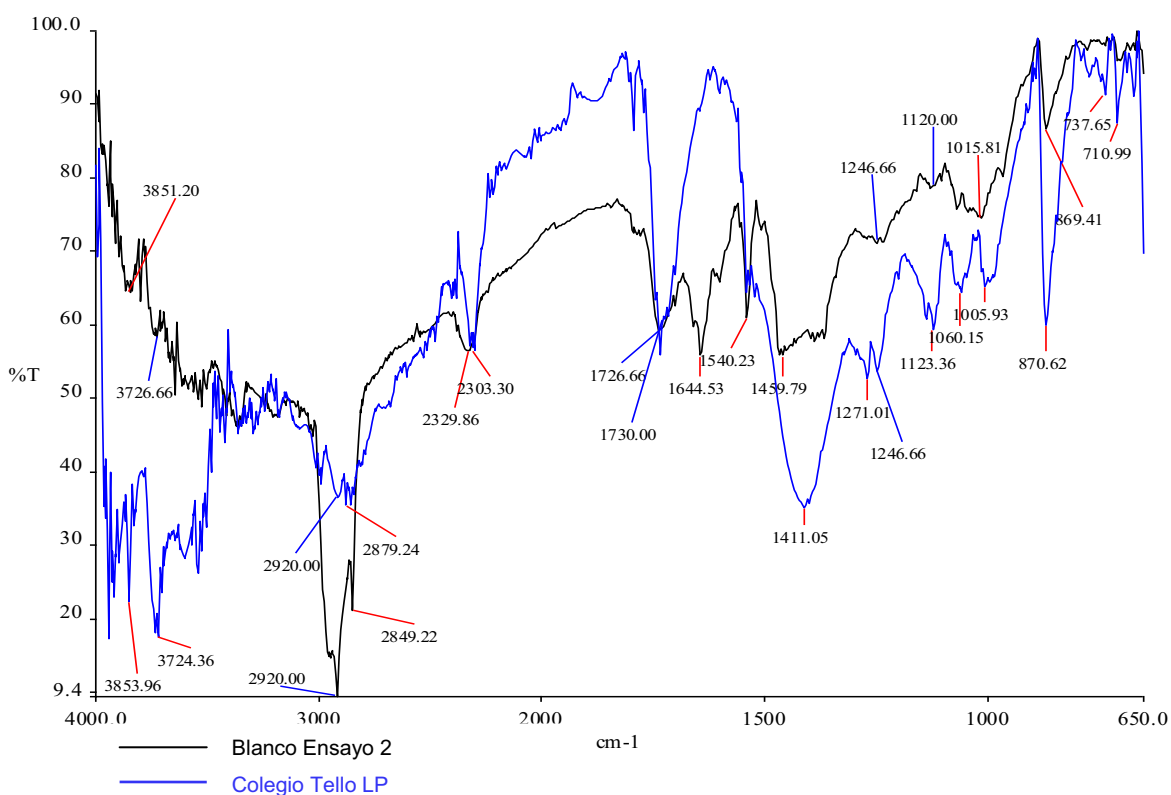
- Disminución de las intensidades de banda a los  $2915,17\text{ cm}^{-1}$  y  $2853,33\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , como consecuencia del rompimiento de las cadenas poliméricas de la resina.
- Aumento de la intensidad de banda a  $1733,95\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del grupo carbonilo de éster, provocado por las reacciones de hidrólisis y oxidación que tienen la resina.
- Aumento de las bandas en  $1421,00\text{ cm}^{-1}$  y  $872,16\text{ cm}^{-1}$ , debido a la migración del carbonato de calcio a la superficie de la resina.



**Figura 3.70.** Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado anterior

La figura 3.71 es el espectro obtenido del lado posterior del ensayo 2 de la estación Colegio Tello, se obtuvieron las siguientes variaciones en las intensidades de banda:

- Disminución de la intensidad de banda de  $\text{CH}_3$  ( $2920,00 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CH}_2$  ( $2879,24$ ), debido probablemente a la degradación de resina que provoca la ruptura de las cadenas poliméricas.
- Variación mínima de la intensidad de banda del carbonilo de éster ( $1730,00 \text{ cm}^{-1}$ ) provocado posiblemente por el inicio de la ruptura del doble enlace carbono-oxígeno de la resina.
- Aumento de las intensidades de banda del carbonato ( $1411,05 \text{ cm}^{-1}$  y  $870,62 \text{ cm}^{-1}$ ), debido a la migración desde la matriz de la resina a la superficie.



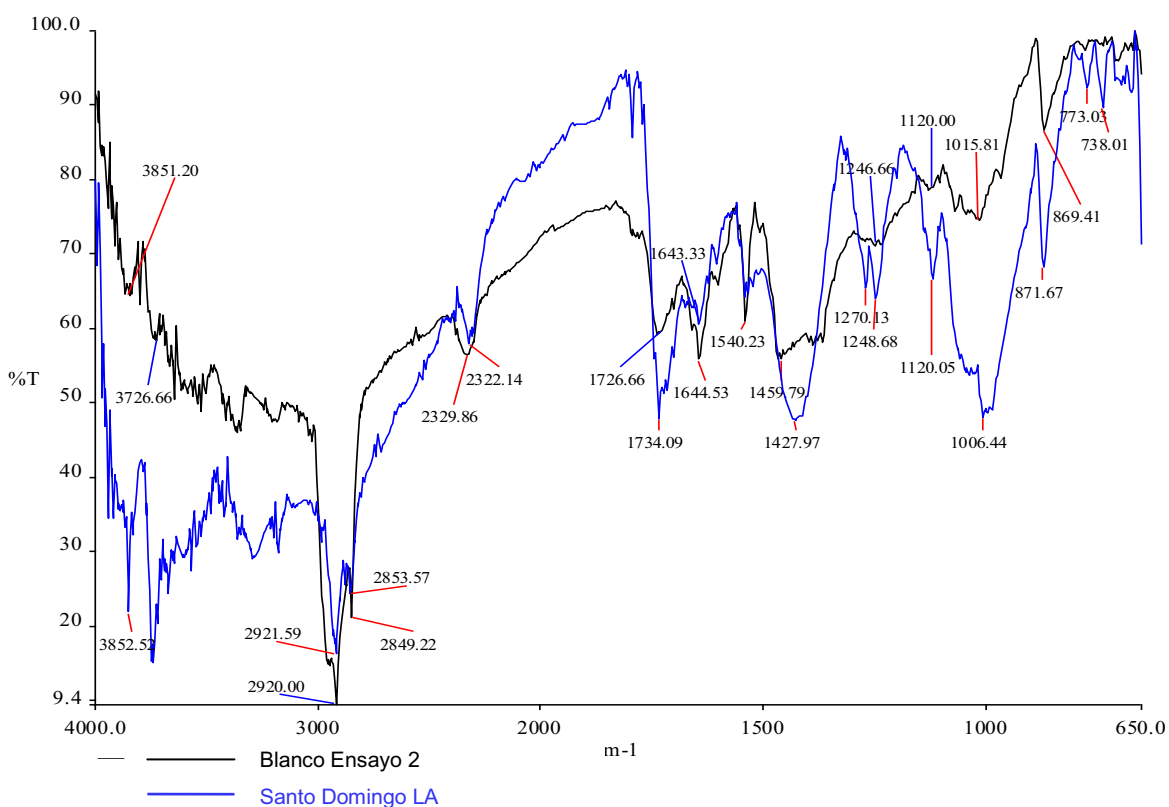
**Figura 3.71.** Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Colegio Tello - lado posterior

### 3.7.2.3. Estación Santo Domingo

En la figura 3.72 se presenta el lado anterior del ensayo 2 expuesto al medio ambiente de la estación de Santo Domingo, en la cual se obtuvieron los siguientes

resultados respecto a las diferentes intensidades de banda de los principales grupos funcionales:

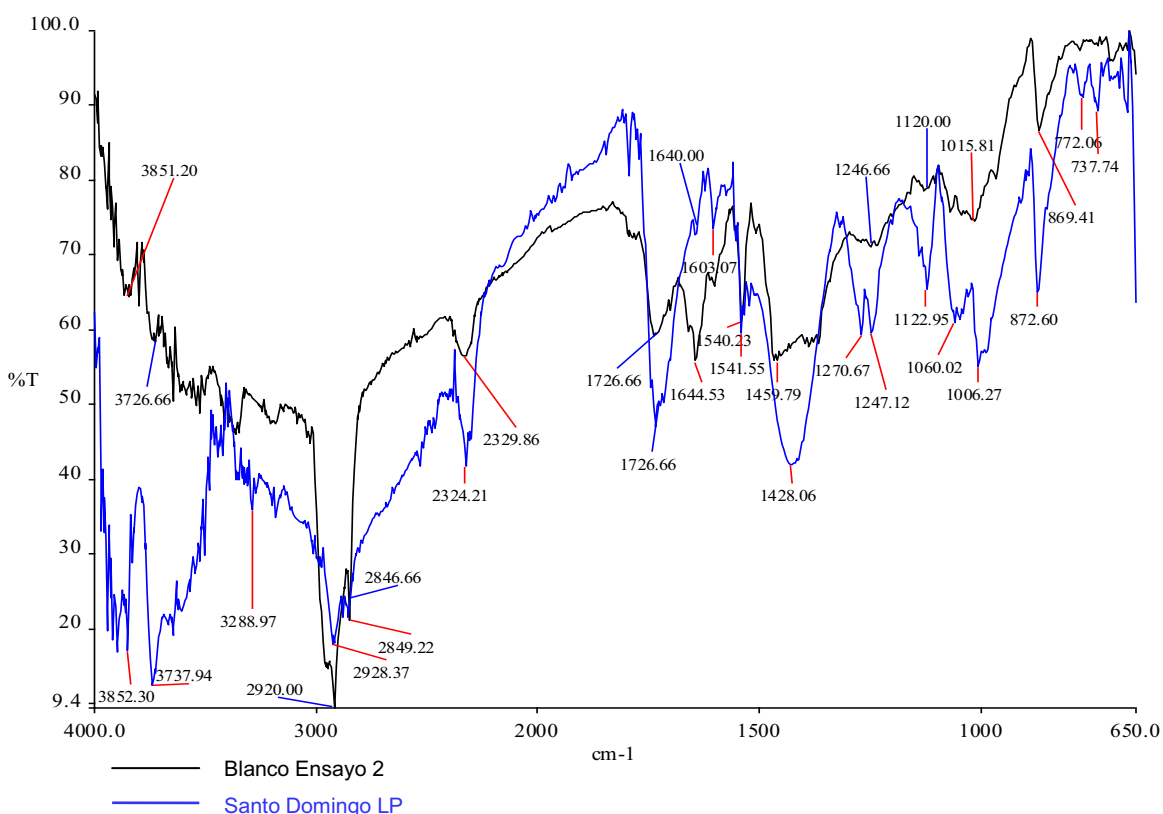
- Ligera disminución de la intensidad de la banda en  $2921,59\text{ cm}^{-1}$  y  $2853,57\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente; causada por la descomposición de la resina.
- Aumento de la intensidad de la banda del grupo carbonilo éster en  $1734,09\text{ cm}^{-1}$ , debido a la formación de nuevos grupos carbonilo como resultado de las reacciones de hidrólisis y oxidación que sufre la resina.
- Aumento de la intensidad de banda en  $1427,97\text{ cm}^{-1}$  y  $871,67\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al carbonato de calcio que ha migrado hacia la superficie de la resina.



**Figura 3.72.** Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado anterior

En la figura 3.73 se observa el espectro del lado posterior del ensayo 1 expuesto en la estación Santo Domingo. El espectro presenta las siguientes bandas características:

- Ligera disminución de la intensidad de banda del grupo  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  que se ubican en la región de  $2846,66$  a  $2928,37 \text{ cm}^{-1}$  que posiblemente se debe a una degradación de la resina por ruptura de las cadenas poliméricas.
- Aumento en la intensidad en la banda carbonilo éster  $1726,66 \text{ cm}^{-1}$  provocado posiblemente por la formación de grupos carbonilos nuevos debido a la hidrólisis y oxidación de la resina.
- Aumento de la banda del carbonato a  $1428,06 \text{ cm}^{-1}$  y  $872,60 \text{ cm}^{-1}$ , debido a la posible migración de este compuesto desde la matriz polimérica hacia la superficie.



**Figura 3.73.** Espectro infrarrojo del ensayo 2 a los seis meses de exposición para la estación Santo Domingo - lado posterior

Luego de presentar los resultados se confirma que el ensayo 2 tiene menor degradación ya que las bandas características del  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  disminuyen en menor grado que las bandas del ensayo 1, lo que conlleva que el ensayo 2 tenga una menor ruptura de cadenas poliméricas en la resina y su resistencia sea mayor.

También en los dos ensayos se observa en general un incremento en las bandas características del carbonato como resultado de la migración del mismo desde la matriz hasta la superficie de la resina, sin que haya demasiada diferencia entre los espectros del ensayo 1 y ensayo 2.

De igual manera, existe un incremento en la intensidad de banda del carbonilo de éster en los dos ensayos, como resultado de la formación de nuevos compuestos que contienen carbonilo, tampoco existe demasiada diferencia entre el ensayo 1 y ensayo 2.

### **3.8. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE PINTURAS CON PIGMENTOS NANOPARTICULADOS Y PINTURAS CON PIGMENTOS CONVENCIONALES**

En la presente sección se realiza una comparación aproximada de costos de una pintura con pigmento anticorrosivo nanoparticulado, y otra pintura con anticorrosivo convencional, como por ejemplo el fosfato de zinc.

Los costos por kilogramo de óxido de hierro nanoparticulado, grafito nanoparticulado, y fosfato de zinc se observan en la tabla 3.1.

En el presente proyecto de titulación se utilizó sistemas de pinturas con la misma composición, en los que únicamente se varió el tipo de pigmento anticorrosivo añadido. De esta manera es suficiente hacer una comparación de costos entre

pigmentos para analizar la relación económica entre pinturas con pigmento anticorrosivo nanoparticulados y pinturas con fosfato de zinc.

**Tabla 3.1.** Costos aproximados de diferentes pigmentos anticorrosivos

Anticorrosivo	Costo ( \$/kg)
Óxido de hierro (hematita)	225
Grafito	225
Fosfato de zinc	7

Reade, 2011

De los datos que se tienen en la tabla 3.1, una pintura que utiliza nanopartículas de óxido de hierro o grafito costaría aproximadamente unas 32 veces más que una pintura que utiliza fosfato de zinc; pero como se observa en la figura 3.13 el sistema con óxido de hierro ya tiene el 20,67% de su área corroída en la estación Colegio Tello solamente en los 6 meses de exposición, por lo que no es económicamente favorable producir sistemas de pinturas con estos pigmentos y con estas formulaciones ya que su costo es excesivo en comparación con la resistencia a la corrosión que se obtiene.

El sistema de pintura con grafito tampoco es factible económicamente, ya que a los seis meses de exposición se tiene un 10,83% de área corroída, y su alto costo no compensa la resistencia a la corrosión que se obtiene.

En las estaciones de Quito los porcentajes de corrosión son menores al 1% luego de 6 meses de exposición, en este caso la pintura si cumple con su función de resistencia de corrosión; pero sería necesario tener datos de una exposición más prolongada de las placas a la intemperie para saber si es factible, por sus alto costo, utilizar las pinturas con nanopartículas para estas atmósferas.

En el proyecto de titulación de Aldás y Rivas, que hacen un estudio de 4 sistemas de pinturas con pigmentos anticorrosivos de fosfato de zinc, para la estación



Colegio Tello obtienen un porcentaje de corrosión, para los sistemas oxifin ensayo y antiox ensayo, de 22,75% y 49,00% a los 6 meses de exposición. Si se compara con los sistemas con nanopartículas de óxido de hierro y grafito (20,67% y 10,83%) se diría que si mejora la resistencia a la corrosión; pero para obtener esa ventaja, como ya se explicó anteriormente, la pintura costaría 32 veces más que la pintura con fosfato de zinc.

En el mismo proyecto de Aldás y Rivas también se hace un estudio de otros dos sistemas con fosfato de zinc, que son oxifin estándar y antiox estándar, los cuales tienen un porcentaje de corrosión de 2,08% y 1,25% respectivamente. En este caso se nota claramente que existiría una desventaja económica ya que las pinturas con nanopartículas, las cuales tienen mayor costo, tendrían menor resistencia de corrosión que los sistemas oxifin estándar y antiox estándar (Aldás y Rivas, 2008).

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

- Los sistemas de pintura con pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y grafito, expuestos tanto al medio ambiente como a los ensayos acelerados, tuvieron una degradación caracterizada por dos fallas principales: corrosión y pérdida de color.
- Las estaciones cuyas atmósferas tienen mayores posibilidades de promover la degradación de los revestimientos poliméricos, debido a sus contaminantes y condiciones meteorológicas, serían la Estación Capitanía del Puerto y Estación Colegio Tello, entre todas las seis estaciones, y la Estación Guajaló entre las estaciones de Quito.
- La estación ubicada en el Colegio Tello en la ciudad de Esmeraldas, con una atmósfera industrial que contiene valores altos de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>, al igual que mayor temperatura y humedad relativa, presenta mayor agresividad en la degradación de los sistemas de pintura, en comparación con: el ambiente marino de la estación Capitanía del Puerto, la humedad de la estación de Santo Domingo y las atmósferas urbanas de Quito.
- En la ciudad de Quito, la estación Guajaló que posee una atmósfera industrial con altos valores de material particulado y ozono, presenta una agresividad que provoca una mayor degradación de los sistemas de pinturas, seguida por la estación Valle de los Chillos, aunque no existen grandes diferencia entre ellas. La atmósfera con menor agresividad es la estación Belisario.
- El lado anterior de todas las placas expuestas al medio ambiente presenta mayor corrosión y pérdida de color en comparación con el lado posterior, debido a que sobre el lado anterior afecta directamente la radiación

ultravioleta, por lo que este parámetro atmosférico es uno de los más influyentes para la degradación.

- En las estaciones de Esmeraldas y Santo Domingo el ensayo con pigmento nanoparticulado de grafito presenta mejor comportamiento al ataque ambiental que el ensayo con pigmento nanoparticulado de óxido de hierro, luego de seis meses de exposición al medio ambiente.
- En las estaciones de Quito no existe gran diferencia entre los dos tipos de ensayo al finalizar los seis meses de exposición, debido a que los dos pigmentos, al ser nanoparticulados, presentan ventajas similares frente a los fenómenos atmosféricos y los contaminantes de esta zona.
- El mejor comportamiento del grafito nanoparticulado en comparación con el óxido de hierro se debe probablemente a que el grafito nanoparticulado puede absorber mayor porcentaje de la luz (tanto en el UV, visible y el IR), lo cual puede ser una ventaja en comparación con el óxido de hierro.
- Los ensayos acelerados en la Cámara Salina según las normas ASTM G85-02 y ASTM B117 provocaron una degradación, de los dos sistemas de pinturas, con similares características y fallas a las presentadas por los ensayos realizados en campo.
- A 339 horas de exposición en la Cámara Salina, de los dos sistemas de pintura, según la norma ASTM G85-09 "Prohesion" se tienen los mismos porcentajes de corrosión que las placas expuestas a los seis meses de exposición en las estaciones Belisario, Guajaló, Valle de los Chillos y Santo Domingo.
- En las 177 horas de exposición en la Cámara Salina de los dos sistemas de pintura, según la norma ASTM B117, en la Cámara Salina se tienen los mismos porcentajes de corrosión que las placas expuestas en las estaciones Colegio Tello y Capitanía del Puerto al finalizar los seis meses de exposición.

- Mediante las placas con corte en “X” sometidas a los ensayos acelerados en la Cámara Salina según las normas ASTM G85-09 Y ASTM B117 se observó que no hubo delaminación en la pintura, por lo que se estableció que los dos sistemas de pintura tienen buena adherencia al sustrato.
- Con el análisis en el microscopio óptico se comprobó que para los dos sistemas de pintura las fallas se dan por corrosión y por pérdida de color. Para las placas con corte en “X” se observó que la corrosión inicia por el corte, aunque no existe delaminación en ninguno de los sistemas de pintura.
- El ensayo acelerado en la Cámara de Arco de Xenón según la norma ASTM D6695-03b durante 300 horas permitió establecer la misma decoloración que las placas expuestas al medio ambiente durante 6 meses para los dos sistemas de pintura en todas las estaciones
- Con la comparación de los espectros obtenidos por Espectroscopia de Infrarrojos, entre los sistemas sin degradación y los sistemas de pintura expuestos, se evidenció la degradación de la resina alquídica de los sistemas de pintura por el aumento o disminución de los grupos  $-CH_2$ ,  $-CH_3$  y carbonilo de éster.

#### **4.2. RECOMENDACIONES**

- Se deben instalar equipos que midan CO, O<sub>3</sub>, radiación solar y precipitación en las estaciones ubicadas en las ciudades de Esmeraldas y la estación en Santo Domingo, dado que, es necesario hacer una comparación entre estos contaminantes y fenómenos meteorológicos con la degradación de las pinturas.
- Realizar otros proyectos de investigación que comparen sistemas de pinturas con pigmentos nanoparticulados y sistemas de pintura con pigmentos

micronizados, con el fin de saber cuál de estos tipos de pigmentos mejora las propiedades de los sistemas de pintura.

- Realizar un estudio comparativo de los pigmentos nanoparticulados de óxido de hierro y grafito nanoparticulado con sus semejantes de mayor tamaño de partícula, y así determinar cual tiene un mayor beneficio para elaborar sistemas de pinturas.
- Analizar sistemas de pinturas con diferentes concentraciones de pigmentos nanoparticulados y determinar una formulación con concentración óptima de pigmento.
- Exponer los dos sistemas de pinturas durante un tiempo mayor a 6 meses en la ciudad de Quito, para determinar el tiempo máximo de vida útil de estos tipos de sistemas de pintura.
- Tener mayor cuidado en la limpieza y aplicación de las pinturas en todas las probetas que van a ser sometidas a los ensayos para obtener mayor uniformidad en las propiedades y evitar que algunas placas sufran mayores velocidades de corrosión que las otras placas.
- Realizar los mantenimientos correspondientes a la Cámara Salina y Cámara de Arco de Xenón antes de iniciar los ensayos para evitar interrupciones en la mitad de los mismos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Aldás, M. y Rivas, J., 2008, "Determinación de la influencia de la corrosividad atmosférica de los ambientes industriales, marino, urbano y urbano húmedo, sobre sistemas de pinturas con pigmentos anticorrosivos en base a fosfatos", Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, p.89.
2. Allen, N., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liaw, C., Verran, J., Stratton, J., McIntyre, R., 2004, "Degradation and stabilization of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles", *Polymer Degradation and Stability*, 85, 930.
3. Almeida, C., 2011, "Estudio del comportamiento de sistemas de pinturas alquídicas con pigmentos nanoparticulados de óxido de zinc y dióxido de titanio en atmósferas urbanas e industriales de la ciudad de Quito", Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, pp.10,36.
4. Almeida, M., 2005, "Minimisation of steel atmospheric corrosion: Updated structure of intervention", *Progress in Organic Coatings*, 54, 81.
5. Ambler, H. y Bain, A., 1955, "Corrosion of metals in the tropics", *Journal of Applied Chemistry*, 5, 437.
6. Appold, H., 2005, "Tecnología de los Metales", Reverté, Barcelona, España, p. 83.
7. Ávila, J. y Genescá, J., 1996, "Más Allá de la Herrumbre I", [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/mas\\_alla.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/mas_alla.htm), (Julio, 2011).

8. ASTM D610, 2008, "Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces", American Society for Testing and Materials.
9. ASTM D660, 1995, "Standard Practice for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints", American Society for Testing and Materials.
10. ASTM D661, 1993, "Standard Practice for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints", American Society for Testing and Materials.
11. ASTM D714, 2002, "Standard Practice for Evaluating Degree of Cracking Blistering of Paints", American Society for Testing and Materials.
12. ASTM D6695, 2008, "Standard Practice for Xenon-Arc Exposures of Paint and Related Coatings", American Society for Testing and Materials.
13. ASTM G85, 2009, "Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing", American Society for Testing and Materials.
14. ASTM B117, 2007, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus", American Society for Testing and Materials
15. Bedoya, F., Calderón, J., Bermúdez, A., Castaño, J., Echeverría, F., Maya, J., 2011, "Análisis de los factores de mayor influencia en la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos mediante ensayos acelerados y espectroscopia de impedancia electroquímica", Ing. Univ. Bogotá, 15, (1), 245.
16. Buxbaum, G. y Pfaff, G., 2005, "Industrial Inorganic Pigments", Tercera Edición, Wiley-Vch, Weinheim, Germany. pp.209.
17. Corpaire, 2011, " Informe calidad del aire 2010", <http://remmaq.corpaire.org/>, (Marzo 2011).

18. Davis, A. y Sims, D., 1986, "Weathering of Polymers". Elsevier Applied Science Publisher, Essex, England, p. 15.
19. Del Angel-Meraz, E., Veleza, L., Acosta-Alejandro, M., 2009, "Agresividad atmosférica basada en el tiempo de humectación del clima tropical húmedo del estado de Tabasco", *Universidad y Ciencia Trópico Húmedo*, 25, (2), 111.
20. Dhoke, S. y Khanna, A., 2009, "Effect of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings", *Corrosion Science*, 51, 6.
21. Diario Hoy, 2009, "La refinería de Esmeraldas suspenderá sus operaciones", <http://www.hoy.com.ec/noticias-ecuador/la-refineria-de-esmeraldas-suspendera-sus-operaciones-380280.html>, (Agosto, 2011).
22. Diario Expreso, 2010, "La Refinería de Esmeraldas entrará en mantenimiento", <http://ediciones.expreso.ec/ediciones/2010/03/11/econom%C3%ADa/la-refineria-de-esmeraldas-entrara-en-mantenimiento/>, (Septiembre, 2011).
23. Efe, 2009, "Quedan 20 años para detener el cambio climático", <http://www.elmundo.es/elmundo/2009/04/29/ciencia/1241024834.html>. (Marzo, 2012).
24. Expocolor, 2007, "Problemas y soluciones. Línea Metalmecánica", [http://www.expocolor.com.ec/productos/metal\\_problemas.php](http://www.expocolor.com.ec/productos/metal_problemas.php). (Agosto, 2011).
25. Forsgren, A., 2006, "Control Through Organic Coatings", Taylor & Francis, Boca Raton, United States, pp 11-12, 27
26. Farhat, M., 2005, "Paints, Pigments and Industrial Coatings" en Farhat, M. *et al.*, "Handbook of Industrial Chemistry", McGrawHill, New York, Estados Unidos, pp. 201-256.



27. Feliu, S., 1984, "Principios de corrosión electroquímica y tipos de ataque", en González, J., "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España, pp 9-13.
28. Giudice, C. y Pereyra, A., 2009, "Tecnología de Pinturas y Recubrimientos: Componentes, formulación, manufactura y calidad", Primera Edición, Edutecne, Buenos Aires, Argentina, pp.23-35, 56-65, 132-133, 175-206. 244.
29. Google Maps, 2011, "Mapa de Quito", <http://maps.google.com.ec/maps/ms?vpsrc=6&ctz=180&ie=UTF8&t=m&oe=UTF8&msa=0&msid=216761223279653765182.0004b09fec5f703377542>, (Agosto, 2011),
30. Gowri, S. y Balakrishnan K, 1994, "The effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coating", Progress in Organic Coating, 23, 363.
31. Hare, C., 1994, "Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition", Technology Publishing Company, Pittsburg, United States, pp. 28-34
32. Hare, C., 2006, "Corrosion and Its Control by Coatings" en Tracton, A., "Coatings Technology Handbook", Tercera Edición, Taylor & Francis, Boca Raton, United States, p.102.
33. Hicks, L. y Crewdson, M., 1995, "Paint and Coating Testing Manual", 14<sup>va</sup> Edición, ASTM, United States, pp.1337-1361.
34. Heumann, M., 2009, "Ambientes Marinos", <http://www.plusformacion.com/Recursos/r/>, (Julio, 2011).
35. Hodson, J. y Lander, J., 1987, "The analysis of cured paint media and study of weathering of alkyd paints by FTi.r./PAS", Polymer, 28, 251.

36. Jacques, L. 2000, "Accelerated and outdoor / natural exposure testing of coatings", *Progress in Polymer Science*, 25, 1337.
37. Lambourne, R., 1993, "Paint and Surface Coatings. Theory and Practice", Ellis Horwood Limited, England, p. 23.
38. Leygraf, C. y Graedel, T., 2000, "Atmospheric Corrosion", *Electrochemical Society Series*, John Wiley & sons, United States, p.235.
39. Massey, L. 2000, "The effects of UV light and weather on plastics and elastomers", Segunda Edición, William Andrew Publishing, Norwich, United States, pp 2,3.
40. Morcillo, M., 1984, "Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva" en González, J., "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España, pp.423-446.
41. Morcillo, M., Almeida, E., Fragata, F. y Panossian, Z., 1998, "Corrosion y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte I", Gráficas Salué S.A., Madrid, España, pp. 243-267.
42. Multimedios, "Quito", [http://www.multimedios106.com/nota\\_ind.aspx?id\\_modulo=53](http://www.multimedios106.com/nota_ind.aspx?id_modulo=53), (Marzo, 2011).
43. Nagarajan, R. 2008, "Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology", Molecular Sciences and Engineering Team, Natick Soldier Research, p. 2.
44. Otero, E., 2001 "Corrosión y Degradación de Materiales", Síntesis, Madrid, España, p.57.

45. Q-LAB Corporation, 2006, "Q-Fog Cyclic Corrosion Tester. Operating Manual (LF – 8151", Cleveland, Estados Unidos.
46. Q-LAB Corporation, "Q-Fog Cyclic Corrosion Testers", <http://www.q-lab.com/Q-Fog.html>, (Julio, 2011).
47. Querol, X., 2006, "Congreso Nacional del Medio Ambiente. El Material Particulado Atmosférico", [http://www.conama8.org/modulodocumentos/documentosAEs/AE9/AE9\\_doc\\_XavierQuerol.pdf](http://www.conama8.org/modulodocumentos/documentosAEs/AE9/AE9_doc_XavierQuerol.pdf), (Marzo 2011)
48. Rabek, I., 1995, "Polymer photo degradation mechanisms and experimental methods", Primera Edición, London, United Kingdom, pp.569, 570.
49. Reade, 2011, "Nanoparticles / Nanopowders", <http://www.reade.com/products/112-nanoparticle-nanocrystal-nanopowder-nanocluster/>, (Diciembre, 2011).
50. Rivero, S., Chico, B., De la Fuente, D. y Morcillo, M., 2007, "Corrosión atmosférica del acero bajo en carbono en un ambiente marino polar. Estudio del efecto del régimen de vientos", *Revista de Metalurgia*, **43**, (5), 370.
51. Rodríguez, L., Genescá, J., Uruchurtu, J., Hernández, L., 1999, "Corrosividad Atmosférica (MICAT-México)", Plaza y Valdés, México DF, México, pp. 34-37.
52. Profmarco, 2009, "La Contaminación Atmosférica", [http://clavero2009.blogspot.com/2009\\_10\\_01\\_archive.html](http://clavero2009.blogspot.com/2009_10_01_archive.html), (Agosto, 2011)
53. Sherwin-Williams Company, 2005, "Preparación de superficies", <http://www.sherwin.com.ar/estructura.asp?intSec=28>, (Julio 2011).
54. Shreir, L., Burstein, G., Jarman, R., 1994, "Corrosion, Volume 1: Metal / Environment Reactions" Tercera Edición, Butterworth – Heinemann, Oxford, Inglaterra, pp. 4-5, 124-126.

55. Spedding, J., 1981, "Contaminación atmosférica", Reverte, Barcelona, España, p. 33.
56. Stoye, D. y Freitag, W., 1996, "Resins for Coatings: Chemistry, Properties and Applications", Hanser, Munich, Alemania, 1996, pp. 61-62.
57. Zhang, S., Li Wang, H., Ong, S., Sun, D., Lam, X., 2007, "Hard yet Tough Nanocomposite Coatings – Present Status and Future Trends", *Plasma Process and Polymers*, 4, 219.
58. Zhang, W., Li, L., Yao, S., Zheng, G., 2007, "Corrosion protection properties of lacquer coatings on steel modified by carbon black nanoparticles in NaCl solution", *Corrosion Science*, 49, 654.

## **ANEXOS**

## ANEXO I

## RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE CORROSIVIDAD DE LOS DOS SISTEMAS DE PINTURA EN CADA ESTACIÓN

Para tener un valor puntual de porcentaje que represente la corrosión de las placas, se obtuvo un valor promedio entre el límite inferior y superior de la escala según la norma ASTM D610-01. La escala se observa en la tabla 2.4.1.

Este valor promedio se obtuvo de la siguiente manera: por ejemplo, si se asigna un grado de corrosión 8, el porcentaje de corrosión será el promedio entre 0,03 y 0,01, que da un valor de 0,02.

$$\% \text{ Corrosión} = \frac{0,03+0,01}{2} = 0,02$$

A continuación se muestran los porcentajes de corrosión por estación.

**Tabla I.1.** Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Belisario

Sistema de Pintura	No. de Placa	Tiempo de Exposición (meses)														
		Mes 0		Mes 1		Mes 2		Mes 3		Mes 4		Mes 5		Mes 6		
		LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	
Ensayo 1	1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020
	2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020	0,065	0,065	
	3	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,065	0,065	0,065	0,065	
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,017	0,035	0,035	0,050	0,050	
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,026	0,026	0,026	0,026	
Ensayo 2	1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	
	2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020	
	3	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,020	
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,013	0,013	0,017	0,020	0,020	0,020	
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,006	0,006	0,000	0,000	0,000	

**Tabla I.2.** Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Guajaló

Sistema de Pintura	No. de Placa	Tiempo de Exposición (meses)													
		Mes 0		Mes 1		Mes 2		Mes 3		Mes 4		Mes 5		Mes 6	
		LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
Ensayo 1	1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,065	0,020	0,200	0,065	0,650	0,200
	2	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020	0,065	0,020	0,200	0,065
	3	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,065	0,020	0,200	0,065	0,650	0,200
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,013	0,010	0,013	0,010	0,020	0,017	0,050	0,020	0,155	0,050	0,500	0,155
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,006	0,000	0,006	0,000	0,000	0,006	0,026	0,000	0,078	0,026	0,260	0,078
Ensayo 2	1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	0,065	0,020	0,650	0,065
	2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,065	0,065	0,200	0,200	0,200	0,200
	3	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	0,065	0,065	0,200	0,065	0,650	0,200
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,013	0,010	0,013	0,010	0,020	0,017	0,050	0,050	0,155	0,095	0,500	0,155
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,006	0,000	0,006	0,000	0,000	0,006	0,026	0,026	0,078	0,094	0,260	0,078

**Tabla I.3.** Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Valle de los Chillos

Sistema de Pintura	No. de Placa	Tiempo de Exposición (meses)													
		Mes 0		Mes 1		Mes 2		Mes 3		Mes 4		Mes 5		Mes 6	
		LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
Ensayo 1	1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020
	2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	0,065	0,020	0,065	0,020
	3	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,065	0,020	0,065	0,020	0,200	0,020	0,200	0,020
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,013	0,035	0,013	0,035	0,017	0,095	0,020	0,095	0,020
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,026	0,006	0,026	0,006	0,094	0,000	0,094	0,000
Ensayo 2	1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,020	0,065	0,020	0,065	0,020	0,065	0,065	0,065	0,065
	2	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,065	0,020	0,065	0,020	0,200	0,020	0,200	0,020
	3	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,065	0,020	0,065	0,020	0,065	0,020	0,065	0,020
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,013	0,010	0,020	0,013	0,065	0,020	0,065	0,020	0,110	0,035	0,110	0,035
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,078	0,026	0,078	0,026

**Tabla I.4.** Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Capitanía del Puerto

Sistema de Pintura	No. de Placa	Tiempo de Exposición (meses)													
		0		1		2		3		4		5		6	
		LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
Ensayo 1	1	0,010	0,010	0,065	0,065	0,650	0,200	2,000	0,650	6,500	2,000	13,000	6,500	13,000	6,500
	2	0,010	0,010	0,020	0,020	0,200	0,065	0,650	0,200	2,000	0,650	2,000	2,000	6,500	6,500
	3	0,010	0,010	0,065	0,020	0,650	0,200	0,650	0,650	2,000	2,000	6,500	6,500	13,000	13,000
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,050	0,035	0,500	0,155	1,100	0,500	3,500	1,550	7,167	5,000	10,833	8,667
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,026	0,026	0,260	0,078	0,779	0,260	2,598	0,779	5,530	2,598	3,753	3,753
Ensayo 2	1	0,010	0,010	0,065	0,020	0,200	0,020	0,200	0,065	2,000	0,200	6,500	0,650	6,500	2,000
	2	0,010	0,010	0,065	0,020	0,200	0,065	0,650	0,065	2,000	0,200	2,000	2,000	6,500	2,000
	3	0,010	0,010	0,065	0,020	0,200	0,065	0,650	0,200	2,000	0,650	6,500	2,000	6,500	2,000
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,065	0,020	0,200	0,050	0,500	0,110	2,000	0,350	5,000	1,550	6,500	2,000
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,260	0,078	0,000	0,260	2,598	0,779	0,000	0,000

**Tabla I.5.** Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Colegio Tello

Sistema de Pintura	No. de Placa	Tiempo de Exposición (meses)													
		Mes 0		Mes 1		Mes 2		Mes 3		Mes 4		Mes 5		Mes 6	
		LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
Ensayo 1	1	0,010	0,010	0,650	0,065	6,500	0,650	13,000	2,000	13,000	2,000	13,000	6,500	24,500	13,000
	2	0,010	0,010	0,065	0,020	0,200	0,200	2,000	0,650	6,500	2,000	13,000	2,000	13,000	6,500
	3	0,010	0,010	2,000	0,200	6,500	0,650	6,500	0,650	13,000	2,000	24,500	6,500	24,500	13,000
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,905	0,095	4,400	0,500	7,167	1,100	10,833	2,000	16,833	5,000	20,667	10,833
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,992	0,094	3,637	0,260	5,530	0,779	3,753	0,000	6,640	2,598	6,640	3,753
Ensayo 2	1	0,010	0,010	0,200	0,065	2,000	0,200	6,500	0,650	6,500	0,650	13,000	2,000	13,000	2,000
	2	0,010	0,010	0,200	0,065	0,650	0,065	0,650	0,200	2,000	0,650	2,000	0,650	6,500	0,650
	3	0,010	0,010	0,200	0,065	2,000	0,200	6,500	0,650	13,000	0,650	13,000	0,650	13,000	2,000
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,200	0,065	1,550	0,155	4,550	0,500	7,167	0,650	9,333	1,100	10,833	1,550
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,000	0,000	0,779	0,078	3,377	0,260	5,530	0,000	6,351	0,779	3,753	0,779

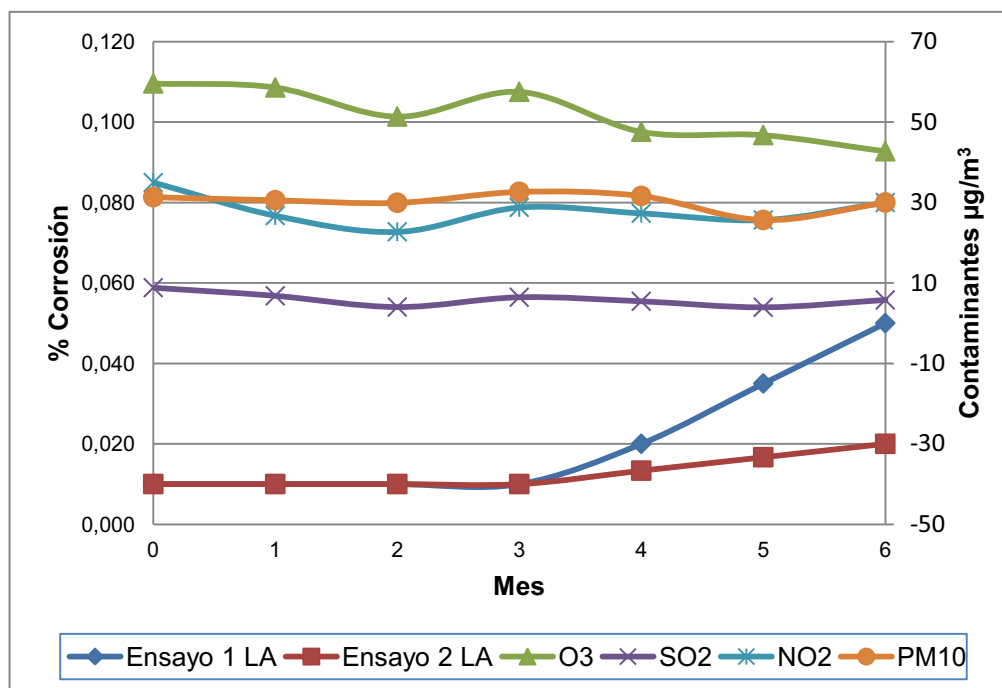


**Tabla I.6.** Resultados del porcentaje de corrosión para la estación Santo Domingo

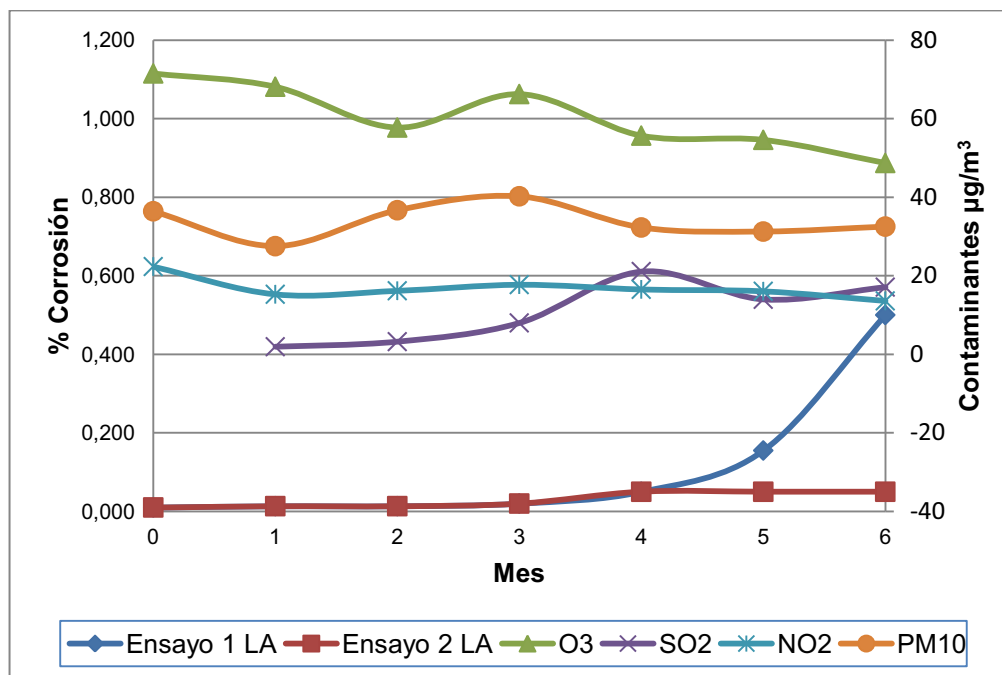
Sistema de Pintura	No. de Placa	Tiempo de Exposición (meses)													
		Mes 0		Mes 1		Mes 2		Mes 3		Mes 4		Mes 5		Mes 6	
		LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP	LA	LP
Ensayo 1	1	0,010	0,010	0,020	0,010	0,065	0,020	0,065	0,020	0,200	0,065	0,200	0,065	0,650	0,200
	2	0,010	0,010	0,065	0,020	0,065	0,065	0,065	0,065	0,200	0,065	0,650	0,200	0,650	0,200
	3	0,010	0,010	0,650	0,020	2,000	0,200	6,500	0,200	6,500	0,650	13,000	0,650	13,000	2,000
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,245	0,017	0,710	0,095	2,210	0,095	2,300	0,260	4,617	0,305	4,767	0,800
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,351	0,006	1,117	0,094	3,715	0,094	3,637	0,338	7,264	0,306	7,130	1,039
Ensayo 2	1	0,010	0,010	0,065	0,020	0,200	0,065	0,650	0,200	0,650	0,200	2,000	0,200	2,000	0,650
	2	0,010	0,010	0,020	0,010	0,065	0,065	0,200	0,065	0,200	0,065	0,650	0,065	0,650	0,200
	3	0,010	0,010	0,200	0,065	0,650	0,200	2,000	0,200	2,000	0,650	6,500	0,650	13,000	2,000
<b>Promedio</b>		0,010	0,010	0,095	0,032	0,305	0,110	0,950	0,155	0,950	0,305	3,050	0,305	5,217	0,950
<b>Desviación</b>		0,000	0,000	0,094	0,029	0,306	0,078	0,937	0,078	0,937	0,306	3,063	0,306	6,774	0,937

## ANEXO II

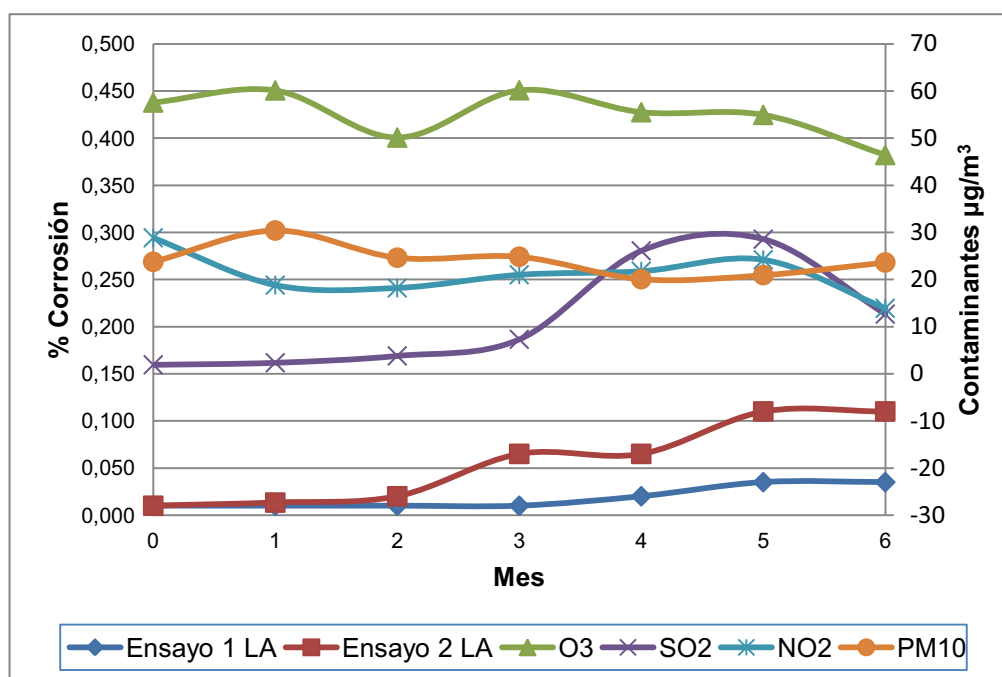
**GRÁFICOS DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS Y EL  
PORCENTAJE DE CORROSIÓN DE LAS PLACAS EXPUESTAS AL  
MEDIO AMBIENTE**



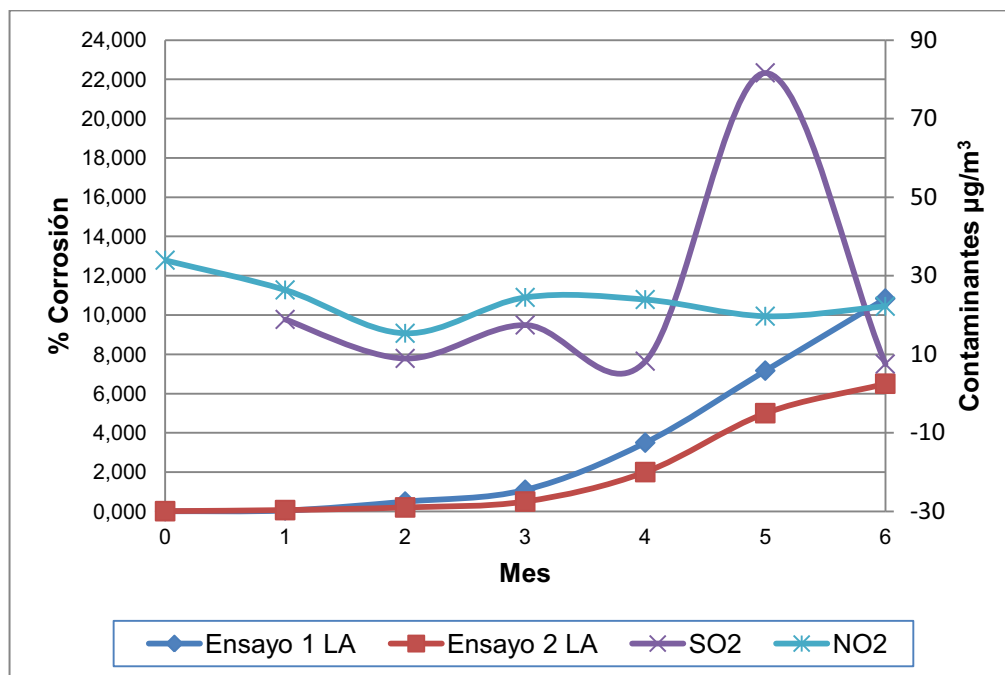
**Figura II.1.** Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Belisario



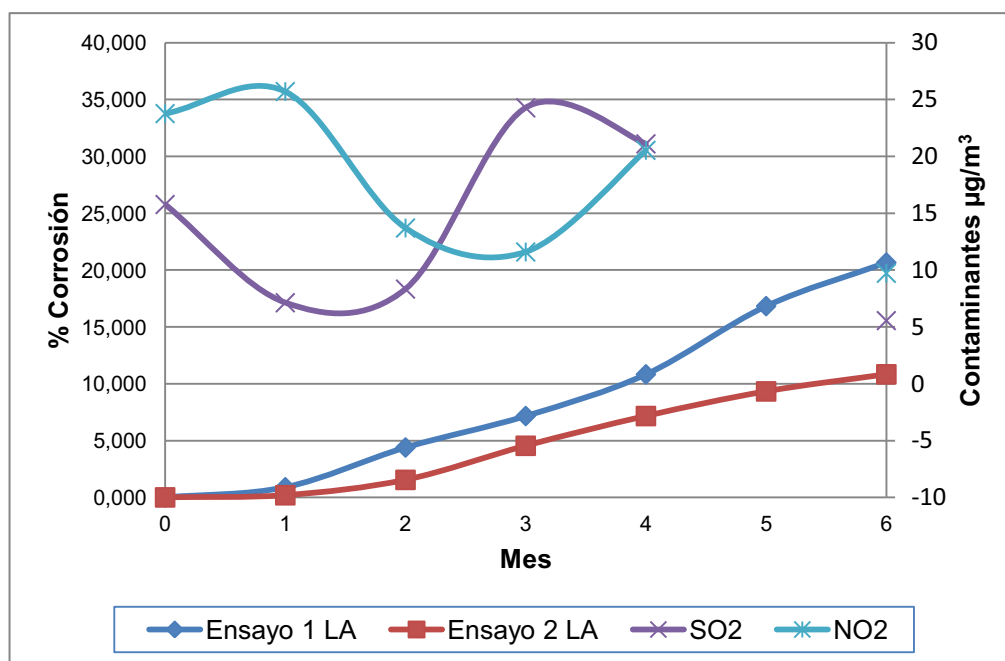
**Figura II.2.** Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Guajaló



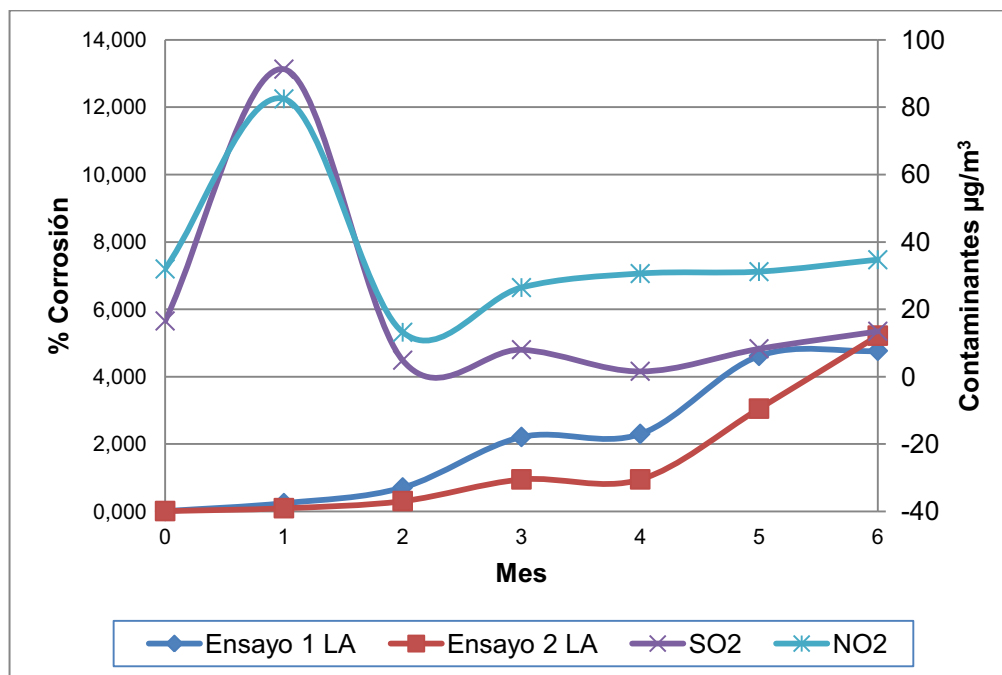
**Figura II.3.** Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Valle de los Chillos



**Figura II.4.** Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Capitania del Puerto



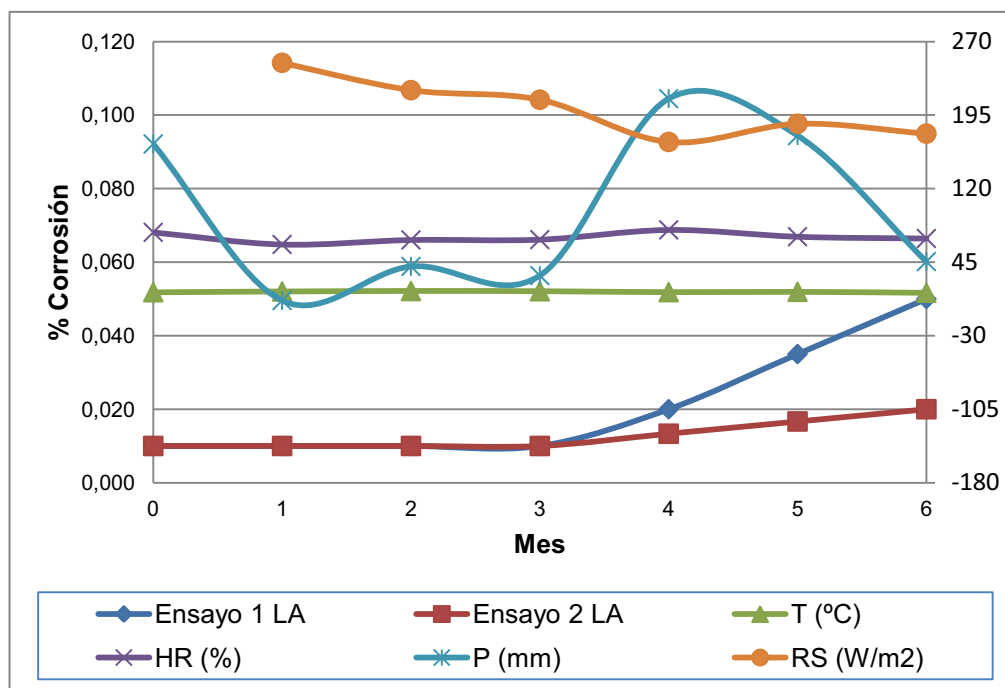
**Figura II.5.** Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Colegio Tello



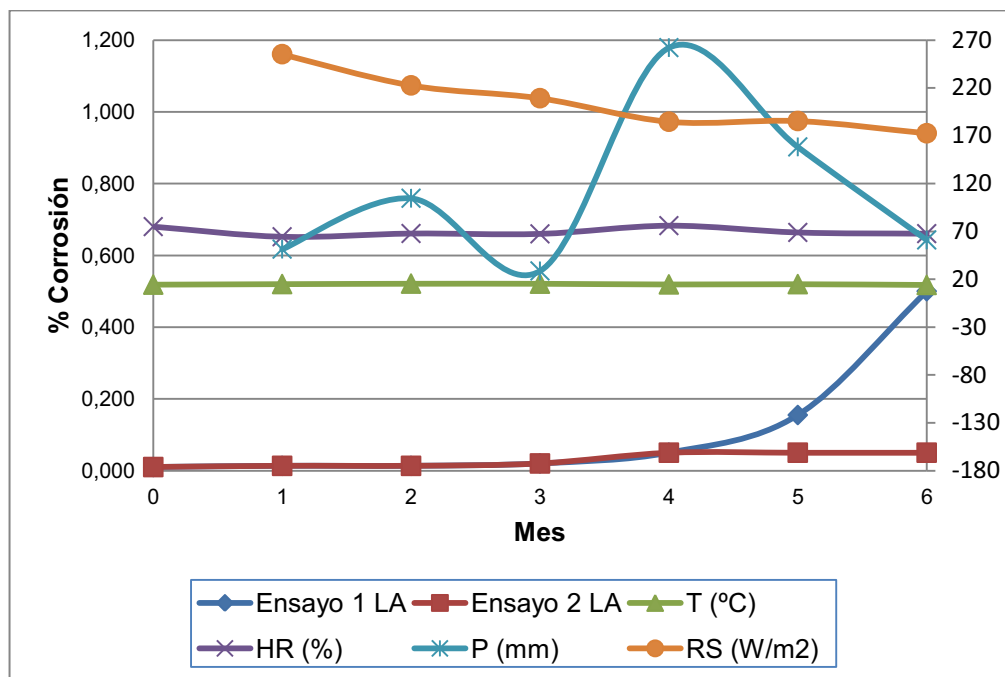
**Figura II.6.** Resultados de los contaminantes atmosféricos y el porcentaje de corrosión para la estación Santo Domingo

## ANEXO III

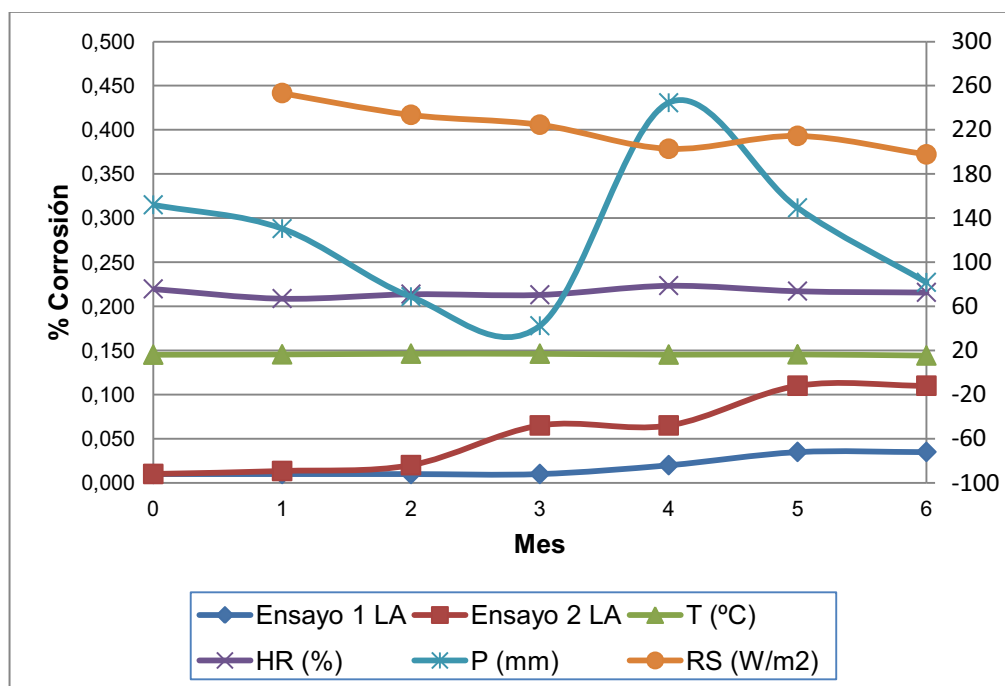
**GRÁFICOS DE LOS PARÁMETROS METEOROLÓGICOS Y EL  
PORCENTAJE DE CORROSIÓN DE LAS PLACAS EXPUESTAS AL  
MEDIO AMBIENTE**



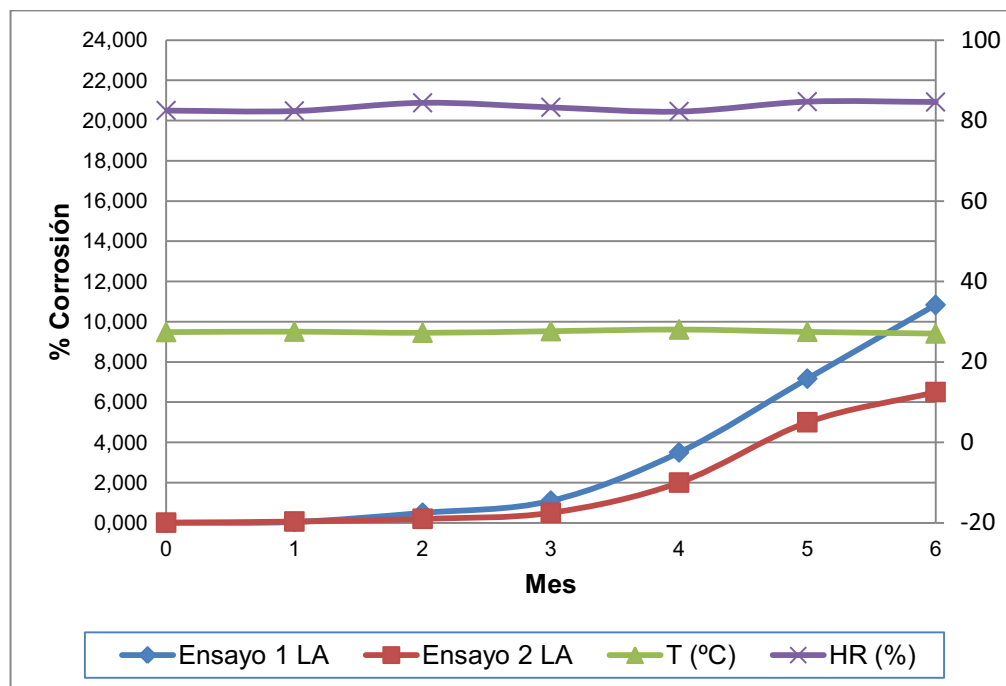
**Figura III.1.** Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Belisario



**Figura III.2.** Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Guajaló



**Figura III.3.** Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Valle de los Chillos



**Figura III.4.** Resultados de los parámetros meteorológicos y el porcentaje de corrosión para la estación Capitanía del Puerto